Rutheniumaluminid - Herstellung durch Laserauftragschweißen und der Einfluss von Eisen auf die Phasenbildung

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von
Benjamin Bax

Saarbrücken
2015

Tag des Kolloquiums:	30.07.2015
Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich
	Prof. Dr. mont. Christian Motz
Vorsitz:	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Akad. Mitarbeiter:	Dr.-Ing. Frank Aubertin

Kurzfassung

Die intermetallische B2-Phase RuAl (Rutheniumaluminid) weist eine herausragende Kombination von Eigenschaften auf, die sie zu einem vielversprechenden Kandidaten für neuartige Werkstoffe für Einsatztemperaturen jenseits derer konventioneller Nickelbasis-Superlegierungen machen. Zu diesen Eigenschaften zählen unter anderem ein Schmelzpunkt von über 2300 K, Duktilität bei Raumtemperatur sowie hohe Resistenz gegenüber Oxidation und Korrosion.
Die industrielle Anwendung von RuAl gestaltete sich in der Vergangenheit hauptsächlich aufgrund der problematischen Herstellung als schwierig. Daher befasst sich diese Arbeit mit neuen Herstellungsverfahren für diese intermetallische Phase. Es zeigt sich, dass es durch systematische Optimierung der Prozessparameter möglich ist, Rutheniumaluminid mittels *in situ* Laserauftragschweißen auf verschiedene Substratwerkstoffe, genauer Stahl und Nickel, aufzubringen. Gleiches gilt für das Vergleichsmaterial Eisenaluminid, welches mittels der dargestellten Methode sogar einphasig aufgeschweißt werden kann. Beide Beschichtungswerkstoffe haben das Potential, Bauteile vor Korrosion, Oxidation und Verschleiß zu schützen. Es zeigt sich außerdem, dass der ohnehin sehr vielseitige Laserauftragschweißprozess unter Umständen durch das Verwenden von mechanisch legiertem Pulver optimiert werden kann.
Weiterhin wird erstmals komplett einphasiges B2-RuAl über die schmelzmetallurgische Route hergestellt. Die in der Literatur beschriebene Bildung einer für die Anwendung nachteiligen Zweitphase kann durch Hinzulegieren von Eisen umgangen werden. Dies wird durch einen stark ausgedehnten Bereich der B2-Phase im ternären Ru-Fe-Al-Phasendiagramm ermöglicht, dessen experimentelle Bestimmung für eine Temperatur von 1473 K in dieser Arbeit ebenfalls beschrieben wird.

Abstract

The intermetallic B2-phase RuAl (ruthenium aluminide) possesses an outstanding combination of properties. It can therefore be regarded as a promissing candidate for novel materials which can operate at much higher temperatures than nickel-based superalloys. These properties include a very high melting point above 2300 K, ductility at room temperature, as well as high resistence against oxidation and corrosion.
Its industrial application has been hindered so far by processing difficulties. Therefore, this work is concerned with novel processing routes for this intermetallic phase. It is shown that it is possible to apply ruthenium aluminide by *in situ* laser cladding on different substrate materials, namely steel and nickel, by systematically optimising the process parameters. This is also true for iron aluminide which can even be applied as single-phase coatings. Both coating materials have the potential to protect construction parts from corrosion, oxidation and wear. It is shown that the versatile laser cladding process can in some cases be optimised by the use of mechanically alloyed powder.
Furthermore, completely single-phase RuAl is produced via a melting route for the first time. The formation of a detrimental secondary phase which is reported in literature can be circumvented by the addition of iron. This is enabled by a broad single-phase B2 region in the ternary Ru-Fe-Al phase diagram which is evaluated for a temperature of 1473 K.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung vii
Abkürzungsverzeichnis viii

1 Einleitung **1**
1.1 Motivation 1
1.2 Zielsetzung 3
1.3 Gliederung 4

I Theoretischer Teil **5**

2 Die intermetallische B2-Phase Rutheniumaluminid **6**
2.1 Intermetallische Phasen 6
2.2 B2-RuAl 8

3 Methodik **16**
3.1 Laserauftragschweißen 16
3.2 Mechanisches Legieren 22
3.3 Experimentelle Bestimmung ternärer Phasendiagramme 23
3.4 Röntgenbeugung 26
3.5 Rasterelektronenmikroskopie 31
3.6 Transmissionselektronenmikroskopie 31
3.7 Atomsondentomographie 33

II Experimenteller Teil **34**

4 Systematische Untersuchung des Laserauftragschweißprozesses **35**
4.1 Material und Methode 36
4.2 Ergebnisse und Diskussion 37
4.3 Fazit 47

5 Laserauftragschweißen mit Eisenaluminid **48**
5.1 Material und Methode 48
5.2 Ergebnisse und Diskussion 50
5.3 Fazit 59

6 Laserauftragschweißen mit Rutheniumaluminid **61**
6.1 Material und Methode 62
6.2 Ergebnisse und Diskussion 63
6.3 Fazit 83

7 Das System Ru-Fe-Al bei 1473 K **85**
7.1 Material und Methode 86
7.2 Ergebnisse und Diskussion 89
7.3 Fazit 100

8 Einphasige, auf RuAl basierende Legierungen **101**
8.1 Material und Methode 102
8.2 Ergebnisse und Diskussion 103
8.3 Fazit 111

9 Zusammenfassung und Ausblick **112**
9.1 Zusammenfassung 112
9.2 Ausblick 113

Literaturverzeichnis **116**

Abbildungsverzeichnis **131**

Tabellenverzeichnis **137**

A Anhang **138**
A.1 Probenpräparation und Charakterisierungsmethoden 138
A.2 Programm für die additive Fertigung 140
A.3 Ermittlung der Eigenspannungswerte 143

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich bedanken, ohne den diese Doktorarbeit nicht möglich gewesen wäre. Die Arbeit an seinem Lehrstuhl war aus wissenschaftlicher und persönlicher Sicht stets äußerst angenehm und ich werde sie immer in positiver Erinnerung behalten.

Ich möchte außerdem Prof. Dr. mont. Christian Motz für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Ausdrücklich möchte ich auch der DFG danken, die das Projekt finanziell unterstützt hat (Projektnummer: MU 959/28-1).

Zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre haben die Mitarbeiter am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe beigetragen. Ich möchte allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern, die ich in der Zeit am Lehrstuhl kennenlernen durfte, für eine nette Zusammenarbeit danken. Drei Personen seien an dieser Stelle hervorgehoben. Da wäre zum einen Christoph Pauly, der nicht nur die Atomsondenmessungen für diese Arbeit durchgeführt hat, sondern mich in produktiven Gesprächen immer wieder auf neue Ideen gebracht hat. Bei Michael Schäfer bedanke ich mich für die Übernahme vieler praktischer Arbeiten. Weiterhin danke ich Peter Leibenguth für die Geräteeinweisungen am XRD und am TEM.

Die Korrektoren dieser Arbeit, Michael, Christoph, Nadine, Moritz, Dominik und Eva dürfen selbstverständlich auch nicht ungenannt bleiben, da sie maßgeblich zur Qualität der Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin bedanke ich mich bei Dipl.-Ing. Gerhard Backes vom ILT Aachen, der mir viele wertvolle Tipps zum Thema Laserauftragschweißen gegeben und mehrmals die Pulverdüse nachjustiert hat.

Als letztes möchte ich mich den Personen, die mir im Leben am wichtigsten sind, für ihr Vertrauen und ihre Unterstützung danken: meiner Familie und meiner Freundin.

Abkürzungsverzeichnis

Symbole

A	Anisotropiefaktor
A_c	Querschnittsfläche einer Auftragschweißspur
A_m	Querschnittsfläche eines Schmelzpools
a, c	Gitterparameter
c_{ij}	Komponenten des Elastizitätstensors
$c(i)$, X_i	Konzentration einer Komponente i
D	Grad der Vermischung
d_B	Dicke der Beschichtung
d_{hkl}	Netzebenenabstand
d_0	Netzebenenabstand des spannungsfreien Gitters
d_L	Durchmesser eines Laserstrahls
d_S	Dicke des Substrats
E	Elastizitätsmodul
F	Strukturfaktor
f	Atomformfaktor
f_b	Binominalverteilung
G	Schubmodul
G_T	Temperaturgradient
h, k, l	Millersche Indizes der Netzebenen
h_c	Höhe einer Auftragschweißspur
K	Kompressionsmodul
M	Molare Masse
$\dot{m}_P$	Pulvermassestrom
N,n	Natürliche Zahl
N_A	Avogadro-Konstante

P_L	Laserleistung
R^2	Bestimmtheitsmaß
s_1, $\frac{1}{2}s_2$	Röntgenographische Elastizitätskonstanten
T	Temperatur
T_m	Schmelztemperatur
V	Geschwindigkeit einer Erstarrungsfront
$\dot{V}_{CG}$	Fördergasfluss
$\dot{V}_{SG}$	Schutzgasfluss
v_S	Vorschubgeschwindigkeit
w_c	Breite einer Auftragschweißspur
x, y, z	Raumkoordinaten
z_n	Abstand zwischen Düse und Substrat
α	Schweißspurwinkel einer Auftragschweißspur
α_x	Wärmeausdehnungskoeffizient eines Materials x
Δ	Differenz
ϵ	Dehnung
η_P	Pulververwertung
θ	Beugungswinkel
θ_{hkl}	Beugungswinkel der Netzebenenschar {hkl}
ϑ_p	Vorheiztemperatur
λ	Wellenlänge
μ	Pearson-Koeffizient
ν	Querkontraktionszahl
ρ	Dichte
ρ_P	Pulverdichte
ρ_{theo}	Theoretische Dichte
σ_{ij}	Komponenten des Spannungstensors
σ_{ij}^S	Komponenten des Hauptspannungstensors

τ	Einwirkungszeit
φ	Azimutwinkel der Messrichtung
φ^S	Azimutwinkel zwischen Probenkoordinatensystem und dem Hauptspannungssystem
χ^2	Statistische Prüfgröße
ψ	Polwinkel der Messrichtung

Abkürzungen

at.%	Atomare Prozent
CNC	Rechnerunterstützte numerische Steuerung
CPL	*Customer programming language*
EBSD	Rückstreuelektronenbeugung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Fokussierter Ionenstrahl
kfz	Kubisch-flächenzentriert
krz	Kubisch-raumzentriert
hdp	Hexagonal dichtest gepackt
HVR	Hauptverfahrrichtung
NR	Richtung der Probennormalen
M	Metall
QR	Querrichtung
R	Metall seltener Erden
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
SAD	Feinbereichsbeugung
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop(ie)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung

1

Einleitung

1.1 Motivation

Erhöhte Einsatztemperaturen sind in vielen industriellen Bereichen, wie der Luft- und Raumfahrt, der Energieerzeugung, der Chemietechnik und der Werkstoffproduktion, von herausragender Wichtigkeit, da die Effizienz vieler Prozesse mit steigender Einsatztemperatur zunimmt [1]. Eines der prominentesten Beispiele ist die Effizienz von Strahltriebwerken, die maßgeblich von der Temperatur innerhalb der Hochdruckturbine abhängt [2, 3, 4]. Damit erhöhte Temperaturen realisiert werden können, ist es ein wichtiges Ziel der Materialwissenschaft, neue Hochtemperaturwerkstoffe zu entwickeln, deren Einsatztemperaturen jenseits derer konventioneller Nickelbasis-Superlegierungen liegen [2, 3, 4, 5].
So wird aktuell zum Beispiel an MoSiB-Legierungen geforscht, welche aus Molybdän-Mischkristallen und mehreren intermetallischen Phasen zusammengesetzt sind. Diese Legierungen sind jedoch spröde und anfällig gegenüber Oxidation bei hohen Temperaturen [5]. Ein weiteres Problem, die hohe Dichte, kann durch Hinzulegieren von circa 30 at.% Titan behoben werden [6]. Weitere vielversprechende Legierungssysteme sind Nb-Ti-Si-Cr-B-Hf-Al [4] und Co-Re-Cr, die aber ebenfalls keine guten Oxidationseigenschaften aufweisen [5].
Allgemeiner gesehen stellen drei Werkstoffklassen mögliche Alternativen zu Nickelbasis-Superlegierungen als zukünftige Hochtemperaturwerkstoffe dar: Refraktärmetalle, intermetallische Phasen und Verbundwerkstoffe, zu denen auch die oben genannten MoSiB-Legierungen gehören. Refraktärmetalle kommen aufgrund ihrer schlechten Oxidationsbeständigkeit in der Regel nicht in Frage [3]. Hingegen zeigt die Werkstoffklas-

se der intermetallischen Phasen aufgrund ihrer Vielfältigkeit ein breites Spektrum an positiven Eigenschaften. Ende der 1980er Jahre haben Fleischer *et al.* [7] ein Eigenschaftsprofil für anwendungsrelevante intermetallische Phasen zusammengestellt. Demnach sollten Hochtemperaturphasen folgende Charakteristika zeigen, wobei einige davon nur für Bauteile relevant sind, die rotierenden Bewegungen ausgesetzt sind:

- hoher Schmelzpunkt
- geringe Kriechraten bei hohen Temperaturen
- Beständigkeit gegenüber Oxidation und anderer Umwelteinflüsse
- Existenz über einen breiten Zusammensetzungsbereich
- Duktilität
- geringe Dichte
- hohe spezifische Steifigkeit
- hohe spezifische Festigkeit
- Erhalt der Eigenschaften beim Vorhandensein von Fremdatomen
- kleine Elementarzellen von hoher Symmetrie

Besonders die Duktilität stellt in zahlreichen Fällen ein Ausschlusskriterium dar, da die meisten intermetallischen Phasen nur geringe oder gar keine plastische Verformbarkeit bei Raumtemperatur zeigen [7]. Eine der Ausnahmen dazu bildet die B2-Phase Rutheniumaluminid (RuAl), bei der in Kompressionsversuchen und in sogenannten „Meißelversuchen“ Duktilität nachgewiesen werden konnte [8, 9]. RuAl zeigt auch für die anderen geforderten Eigenschaften gute bis sehr gute Werte. Besonders hervorzuheben ist der hohe Schmelzpunkt von über 2300 K [10], der somit deutlich über dem der Nickelbasis-Superlegierungen ($<$1750 K) liegt [11]. Im Gegensatz zu den oben genannten alternativen Legierungssystemen zeigt RuAl als α-Al_2O_3-Bildner auch bei mittleren und hohen Temperaturen gute Oxidationsbeständigkeit [12].
Die Herstellung von B2-RuAl stellt sich jedoch als problematisch dar, weshalb diese intermetallische Phase bisher noch keine industrielle Anwendung gefunden hat und weshalb das wissenschaftliche Interesse nach anfänglichem Enthusiasmus in den 1990er Jahren etwas abgeflacht ist. Bei der schmelzmetallurgischen Herstellung von RuAl wird nämlich ϵ-Ru als Zweitphase auf den Korngrenzen gebildet [10], welches die Oxidationsbeständigkeit deutlich herabsetzt [13]. Um die Anwendbarkeit von Rutheniumaluminid zu erhöhen, wurden am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe mehrere Doktorarbeiten durchgeführt, um alternative Prozessrouten zur Herstellung von einphasigem RuAl zu

etablieren. Der erste erfolgreiche Ansatz war dabei die Herstellung einphasigen RuAl-Nanopulvers mittels Hochenergie-Kugelmahlen elementarer Pulvermischungen [14]. In einer weiteren Arbeit konnten zwar einphasige, jedoch kleine ($\oslash$ = 8 mm x 5 mm) zylindrische Proben mit einer Restporosität von 5,6 % mittels Pulvermetallurgie hergestellt werden [15]. In den aktuellsten Arbeiten wurden Dünnschichten durch Anlassen [16, 17] und Zünden [16] von Ru/Al-Multilagen erreicht. Die vorliegende Arbeit soll die Suche nach alternativen Herstellungsrouten für B2-RuAl weiterführen. Herausragende Zielsetzungen sind dabei die Etablierung technisch relevanter Verfahren sowie die Herstellung von Vollmaterialproben.

1.2 Zielsetzung

Am Anfang des Projektes wurden die folgenden Zielsetzungen definiert:

- Es soll getestet werden, ob RuAl-Schutzschichten mittels Laserauftragschweißen auf unterschiedliche Substratwerkstoffe aufgebracht werden können, welche in Zukunft konventionelle, preisgünstige Legierungen resistent gegenüber Verschleiß und Oxidation bei erhöhten Einsatztemperaturen machen könnten.
- Die Möglichkeit der additiven Fertigung von RuAl-Vollmaterialproben soll ebenfalls untersucht werden, um bei Gelingen standardisierte Zugversuche durchzuführen und die Duktilität von RuAl endgültig zu verifizieren.
- Laserauftragschweißversuche sollen außerdem mit B2-FeAl als Vergleichsmaterial durchgeführt werden, um die Ergebnisse von RuAl einordnen zu können. Auch diese Schutzbeschichtungen hätten bei Gelingen Anwendungspotential.

Im Verlauf des Projektes traten Fragestellungen auf, die zur Formulierung weiterer wichtiger Zielsetzung führten, deren Motivationen sich in späteren Kapiteln dieser Arbeit ergeben werden:

- Das ternäre System Ru-Al-Fe soll untersucht werden.
- Es soll getestet werden, ob die schmelzmetallurgische Herstellung von einphasigem RuAl durch das Hinzulegieren von Eisen ermöglicht werden kann, um somit das Hauptproblem dieser herausragenden intermetallischen Phase zu lösen und die Basis für zukünftige Hochtemperatur-Legierungen zu legen.
- Erstmals überhaupt soll mechanisch legiertes Pulver als Zusatzwerkstoff für den Laserauftragschweißprozess verwendet werden.

- Der Zusammenhang der inneren Spannungen in den durch Laserauftragschweißen aufgebrachten Schichten und der verwendeten Vorheiztemperatur soll untersucht werden.

1.3 Gliederung

Die Arbeit ist in zwei Teile gegliedert, wobei im ersten Teil die theoretischen Hintergründe zusammengefasst werden, die zum Verständnis des zweiten Teils, der die eigenen Forschungsarbeiten darstellt, notwendig sind.
In Kapitel 2 wird nach einer kurzen Einleitung zum Thema intermetallische Phasen eine Literaturübersicht über Arbeiten zum Thema B2-Rutheniumaluminid gegeben. Da keine eindeutigen experimentellen Beweise zur Duktilität der Phase vorliegen, wird dabei die Frage, welche theoretischen Grundlagen die Duktilität von RuAl erklären, in einem Abschnitt genauer erörtert. Das dritte Kapitel befasst sich mit den Grundlagen zu den im Projekt verwendeten Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden. Dabei werden Methoden, welche in vorherigen Arbeiten am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe bereits thematisiert wurden und daher etabliert sind, weniger umfangreich dargestellt als neue Methoden, wie zum Beispiel das Laserauftragschweißen.
Die Gliederung der Kapitel wird im gesamten experimentellen Teil einheitlich gehalten: nach einer kurzen Motivation werden zuerst die Herstellungsmethoden beschrieben und anschließend die Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Kapitel 4 verdeutlicht den Einfluss der Verfahrensparameter beim Laserauftragschweißen anhand des in der Fachliteratur oft verwendeten Beschichtungswerkstoffes Stellite 6. Im fünften Kapitel wird Laserauftragschweißen mit dem Vergleichsmaterial Eisenaluminid behandelt, worüber es bisher nur sehr wenige Veröffentlichungen gibt. Nachdem durch diese beiden Kapitel der Prozess besser verstanden ist, wird im sechsten Kapitel schließlich der Hauptwerkstoff dieser Arbeit, Rutheniumaluminid, erstmals überhaupt als Beschichtungsmaterial untersucht. In Kapitel 7 wird das ternäre Phasendiagramm Ru-Fe-Al untersucht. Der Einfluss von Eisen auf B2-RuAl ist schließlich das Thema des achten Kapitels.

Teil I

Theoretischer Teil

2

Die intermetallische B2-Phase Rutheniumaluminid

2.1 Intermetallische Phasen

Intermetallische Phasen sind geordnete Phasen aus zwei oder mehr Komponenten, deren Existenzbereich sich im Gegensatz zu dem von Mischkristallen nicht bis zu den reinen Komponenten fortsetzt [18]. Sie bilden sich beim Mischen bestimmter Elemente, wenn die Bindungen zwischen ungleichen Atomen stärker sind als zwischen gleichen, wodurch jedes Atom bestrebt ist, von möglichst vielen Atomen der anderen Atomsorte umgeben zu sein [19, 18]. Liegen die Komponenten in einem einfachen, ganzzahligem Verhältnis wie zum Beispiel 1:1 vor, kann es somit zur Bildung von Überstrukturen kommen. Intermetallische Phasen bilden sich besonders in Systemen, in denen eine oder mehrere Hume-Rothery-Regeln für die Bildung von Mischkristallen nicht erfüllt sind [18]. Die Kristallstruktur der Phasen hängt vom Bindungscharakter ab, der nicht rein metallisch und ungerichtet ist, sondern auch kovalente und ionische Anteile aufweist und wiederum von der resultierenden Elektronenkonfiguration innerhalb des Kristalls abhängt. Sowohl die Kristallstruktur als auch der Bindungscharakter beeinflussen die Eigenschaften der intermetallischen Phasen [19].
Unter den Werkstoffeigenschaften spielt die Schmelztemperatur eine gesonderte Rolle, da diese nicht nur als Maß für die Phasenstabilität angesehen werden kann, sondern auch mit dem Verformungsverhalten, den elastischen Eigenschaften und den Diffusionskoeffizienten korreliert. Letztere beeinflussen unter anderem das Kriechverhalten, welches ein sehr wichtiger Parameter für Hochtemperatureigenschaften darstellt. Da

die möglichen Einsatztemperaturen von Materialien mit deren Schmelzpunkt skalieren [19, 20], sind Werkstoffe mit hohen Schmelztemperaturen, jenseits derer von kommerziellen Nickelbasis-Superlegierungen, von hohem wissenschaftlichen Wert [2, 3, 4, 5, 19]. Eine weitere wichtige, für Anwendungen relevante Eigenschaft, die viele intermetallische Phasen besitzen, die zum Beispiel Al, Ti, Mg oder Si enthalten, ist eine geringe Dichte respektive hohe spezifische Eigenschaften, wie zum Beispiel spezifische Festigkeit. Phasen, die einen hohen Anteil an Elementen wie Cr, Si und insbesondere Al enthalten, die stabile Oxide bilden, zeigen sehr gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit [19].
Einer der größten Nachteile intermetallischer Phasen ist jedoch deren sprödes Versagensverhalten bei Raumtemperatur, welches die Herstellung und Anwendung schwierig bis unmöglich macht. Allerdings sind die meisten Phasen duktiler als keramische Werkstoffe [19] und es gibt Ausnahmen, wie zum Beispiel B2-YAg [21], die ein hohes Maß an Plastizität bei Raumtemperatur zeigen. Die Gründe hierfür werden in Abschnitt 2.2.3 erörtert.

2.1.1 Anwendungen intermetallischer Phasen als Strukturwerkstoffe

Anfangs fanden intermetallische Phasen ausschließlich Anwendung als Funktionswerkstoffe, speziell die Phasen, welche besondere magnetische, supraleitende, ferroelektrische oder Formgedächtnis-Eigenschaften aufweisen. In Strukturwerkstoffen wurden intermetallische Phasen aufgrund ihrer Sprödigkeit hauptsächlich als Verstärkungsphasen oder als Beschichtungsmaterial eingesetzt. Mittlerweile bilden auf intermetallischen Phasen basierende Legierungen auch eine vielversprechende Werkstoffgruppe für Strukturwerkstoffe für Hochtemperaturanwendungen [19].
Ni_3Al-Legierungen mit Zusätzen aus Cr, Zr, Mo und B werden zum Beispiel industriell als Werkstoff in Rollkörpern in Öfen zum Härten von Stahlblechen verwendet [22]. Die bedeutendste Rolle spielen jedoch bisher Titanaluminidlegierungen. Diese zeichnen sich vor allem durch ihre niedrige Dichte, hohe spezifische Dehngrenze und hohe spezifische Steifigkeit aus und können mittlerweile über unterschiedliche Prozessrouten hergestellt werden. 1999 wurden erstmals TiAl-Legierungen als Turbinenwerkstoff in Turboladern in einem kommerziellen Automobil verwendet. Seit wenigen Jahren werden TiAl-Legierungen ebenfalls in der Flugzeugindustrie als Schaufelwerkstoff für Niedrigdruckturbinen eingesetzt [23].

2.2 B2-RuAl

Ruthenium und Aluminium bilden in äquiatomarer Zusammensetzung eine intermetallische Phase mit B2-Struktur (CsCl-Struktur) [24], welche in Abbildung 2.1 skizziert ist. Der Gitterparameter der Phase beträgt bei Raumtemperatur 0,2989 nm [25]. Das große wissenschaftliche Interesse an dieser Phase wurde 1990 durch eine umfassende Studie von Fleischer und Zabala [8] geweckt, in der 29 binäre Phasen, die sich laut vorherigen Studien [7] aufgrund einer hohen Schmelztemperatur T_m über 1723 K und eines akzeptablen Kompromisses aus T_m und Dichte ρ durch hohes Anwendungspotential auszeichnen, auf ihre mechanischen Eigenschaften getestet wurden. Dabei zeigten nur B2-RuAl, B2-RuSc und $L1_0$-IrNb Duktilität bei Raumtemperatur [8]. Von diesen Phasen ist RuAl die vielversprechendste und preisgünstigste [26].

2.2.1 Das System Ru-Al

Das aktuelle binäre Gleichgewichtsphasendiagramm der Elemente Aluminium und Ruthenium wurde von Mücklich und Ilic [10] veröffentlicht und ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Beide Metalle, insbesondere Aluminium, zeigen eine geringe Löslichkeit der jeweils anderen Komponente. Neben B2-RuAl existieren fünf weitere Al-reiche intermetallische Phasen, welche einen kleinen Existenzbereich aufweisen. Der Existenzbereich von RuAl erstreckt sich hingegen von 46,6 at.% bis 50,1 at.% Ru. Die bestimmende Gitterfehlerart, die zur Ausdehnung des Existenzbereichs zu einem höheren Al-Gehalt führt, ist Substitution von Ru auf dessen Gitterplätze durch Al-Atome [25].

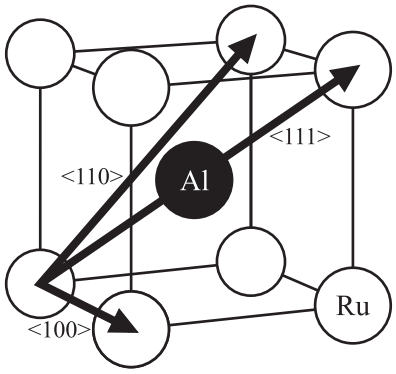


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der B2-Elementarzelle; die Pfeile markieren die ⟨100⟩-, ⟨110⟩- und ⟨111⟩-Gitterrichtungen auf der $(0\bar{1}1)$-Ebene [10].

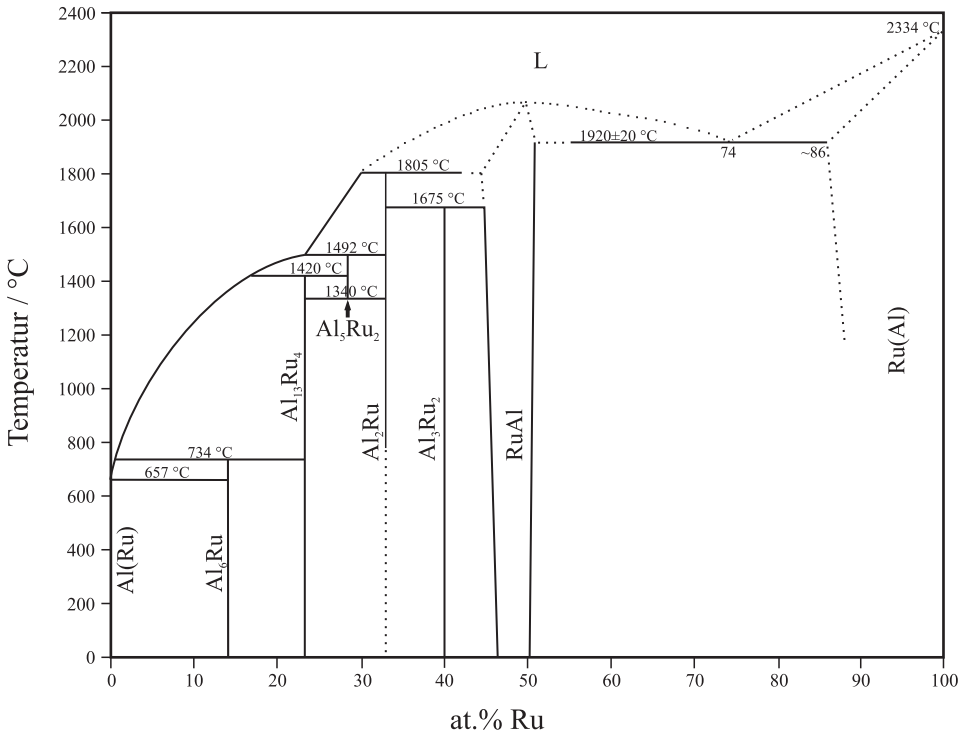


Abbildung 2.2: Das Ru-Al-Gleichgewichtsphasendiagramm nach [10]; die gestrichelten Linien repräsentieren vermutete Phasengrenzen.

2.2.2 Eigenschaften

Die ersten positiven Eigenschaften von B2-RuAl erschließen sich schon bei der Betrachtung des Gleichgewichtsphasendiagramms: der ausgedehnte Existenzbereich der Phase ermöglicht bei der Herstellung eine gewisse Toleranz beim Einstellen der Zusammensetzung. Noch bedeutender ist jedoch die Phasenstabilität: die Phase unterläuft bis zum Schmelzpunkt, der mit über 2300 K auch für intermetallische Phasen recht hoch liegt, keine Phasenübergänge im festen Zustand. Ein hoher Schmelzpunkt lässt auf gute Kriechbeständigkeit, eine hohe Steifigkeit und eine hohe mögliche Einsatztemperatur schließen [20]. Die elastischen Eigenschaften wurden sowohl experimentell mittels Ultraschall (Elastizitätsmodul $E = 267$ GPa; Schermodul $G = 104$ GPa, Kompressionsmodul $K = 207$ GPa, Querkontraktionszahl $\nu = 0{,}286$ [9]) als auch theoretisch mittels *ab initio*-Berechnungen ($E = 232$ GPa; $K = 202$ GPa; $\nu = 0{,}309$ [27]) ermittelt. B2-RuAl zeigt auch bei hohen Testtemperaturen von 1573 K eine hohe Druckfestigkeit [28]. Der Wert für die Vickershärte verändert sich zwischen Raumtemperatur (circa 2,2 GPa) und 1273 K (2,0 GPa) nur geringfügig [9]. Allerdings liegen die in der Li-

teratur veröffentlichten Werte sehr weit auseinander. So haben Povarova *et al.* einen Wert von 5,8 GPa bei Raumtemperatur beschrieben [29].
Die industrielle Anwendung vieler potentieller metallischer Hochtemperaturwerkstoffe scheitert aufgrund der Empfindlichkeit gegenüber Oxidation. Einphasiges B2-Rutheniumaluminid zeigt hingegen sowohl in isothermen Oxidationsversuchen bei 1273 K [12] als auch in zyklischen Versuchen bei 1473 K [30] exzellente Oxidationseigenschaften. Diese begründen sich durch ein parabolisches Wachstum einer durchgehenden und stabilen α-Al_2O_3-Passivierungsschicht [12]. Da diese Oxidphase einen ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzt wie B2-RuAl [31], herrschen in diesen Schichten geringere innere Druckspannungen als in den natürlichen Oxidschichten vergleichbarer intermetallischer Phasen, was eine geringere Tendenz zur Ablation nach sich zieht [30]. Rutheniumaluminid zeigt nicht nur hohe Beständigkeit gegenüber Hochtemperaturoxidation, sondern auch gegenüber sehr aggressiven Medien wie Königswasser, konzentrierter Salpetersäure und Eisenchloridlösung [32].
Da die Duktilität RuAl zu einem unter den intermetallischen Phasen herausragenden Werkstoff macht, jedoch aufgrund unzureichender experimenteller Befunde in der Literatur umstritten ist [33], wird diese Eigenschaft im Folgenden unter verschiedenen theoretischen Gesichtspunkten ausführlicher erörtert.

2.2.3 Duktilität

Plastische Verformbarkeit bei Raumtemperatur ist für intermetallische Phasen generell ungewöhnlich. Fast alle versagen spröde, was die Anwendbarkeit von auf intermetallischen Phasen basierenden Legierung trotz ansonsten vielversprechender Eigenschaften zunichte macht [19]. Daher erregen Ausnahmefälle, wie B2-Rutheniumaluminid, großes wissenschaftliches Interesse. Allerdings wurde die Duktilität von RuAl bisher noch nicht mittels standardisierter Zugversuche nachgewiesen. Die experimentellen Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften beschränken sich auf Meißeltests, Härtetests [8] und Kompressionsversuche [9]. Daher wird im Folgenden theoretisch der Frage nachgegangen, wie sich die Ausnahmephasen von gewöhnlichen intermetallischen Phasen unterscheiden, sodass Duktilität ermöglicht wird. In der Literatur gibt es verschiedene Bedingungen und Erklärungsversuche, um die Möglichkeit der plastischen Verformbarkeit von intermetallischen Phasen einzuordnen:

- die Elektronenkonfiguration und die daraus resultierende Bindungsart [33]
- die elastische Anisotropie [21]
- die aktiven Gleitsysteme [34]

Da in intermetallischen Kristallen keine reine metallische, kovalente oder ionische Bindungsart vorliegt, sondern eine Mischbindungsart, ist eine gängige Vermutung, dass Phasen eher zu Duktilität neigen, wenn deren Bindungscharakter einen hohen metallischen Anteil aufweist [19]. Gschneider *et al.* [33] haben diese Bedingung für B2-Strukturen verdeutlicht und so formuliert, dass Phasen, in denen d-Elektronen an der Bindung im Kristall beteiligt sind, spröde sind. Dies führt generell zu gerichteten Bindungen. Diese Bedingung ist nicht gegeben, wenn die d-Bänder der Übergangsmetalle des Kristalls einen möglichst großen Abstand vom Fermi-Niveau zeigen, wie es bei den duktilen B2-RM-Phasen (R= Metall seltener Erden, M= Übergangsmetall der 10. oder 11. Nebengruppe) der Fall ist. Laut dieser Bedingung sollte B2-RuAl nicht duktil sein [33], da das Ru-d-Band das Fermi-Niveau schneidet [33, 35].
Gschneider *et al.* [21] haben außerdem aufgrund empirischer Befunde die Vermutung geäußert, dass eine geringe elastische Isotropie in Verbindung mit einer Querkontraktionszahl ν von circa 0,3 der Grund für die Duktiltät von B2-RM-Legierungen sein könnte. Da die Werte für ν und $A^{-1/2}$ dieser Phasen eher denen kubisch-raumzentrierter (krz) Metalle ähneln als denen konventioneller B2-Legierungen, wie aus Abbildung 2.3a) ersichtlich wird, ließe sich auf deren Duktilität schließen. A ist dabei der elastische Anisotropiefaktor, der sich mittels $A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$ aus den elastischen Konstanten c_{ij} berechnen lässt [21]. Trägt man die Werte für B2-RuAl in das Diagramm ein, die sich aus den theoretisch ermittelten elastischen Konstanten [27] berechnen lassen, wird ersichtlich, dass sich Rutheniumaluminid ebenfalls im Bereich der duktilen Phasen befindet.
Eine empirische Unterteilung in spröde und duktile Werkstoffe wurde von Niu *et al.* [36] durchgeführt, die zeigt, dass die Werte für den Quotienten aus Cauchy-Druck und Elastizitätsmodul $(c_{12} - c_{44})/E$, aufgetragen gegen das Pugh-Verhältnis, das wiederum ein Quotient aus Schermodul und Kompressionsmodul darstellt, für 332 kubische Phasen eine Hyperbel beschreiben. Dabei liegen Diamant als härtestes Material und Gold als duktilstes Material an den äußeren Punkten dieser Kurve [36]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Abbildung 2.3b) nur einige Reinelemente und B2-Phasen aufgetragen. Es lässt sich mit den Pugh- und Pettifor-Kriterien, welche in der Abbildung dargestellt sind, argumentieren, dass B2-RuAl duktil ist [35]. Allerdings ist zu beachten, dass die spröde Phase NiAl ebenfalls diese Kriterien erfüllt und in Abbildung 2.3b) im Bereich der deutlich duktileren Phasen YAg und YCu liegt.
Eine der offensichtlichsten Bedingung zum Bewerten der Plastizität intermetallischer Phasen ist die Möglichkeit der Versetzungsbewegungen. Versetzungen können sich in der Regel nicht auf die gleiche Art durch intermetallische Phasen bewegen wie durch entsprechende ungeordnete Strukturen. Klassisch wurde davon ausgegangen, dass An-

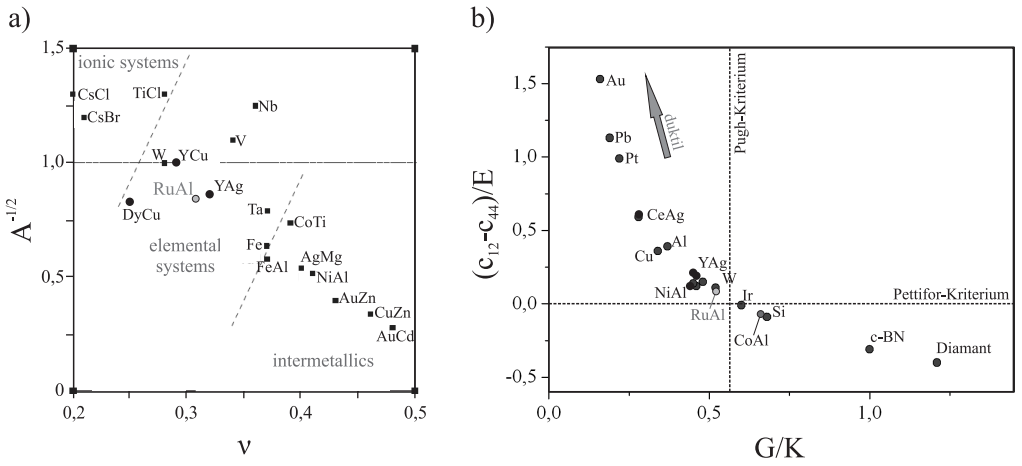


Abbildung 2.3: a) Anisotropiefaktor gegen Querkontraktionszahl für verschiedene geordnete und ungeordnete krz Phasen [21]. Die Werte für RuAl stammen aus Quelle [27] und liegen im gleichen Bereich wie die der duktilen B2-RM-Phasen und der krz Phasen aus nur einer Komponente. b) Normalisierter Cauchy-Druck gegen Pugh-Verhältnis einiger Phasen [35, 36]. RuAl liegt auch in dieser Abbildung im Bereich der duktilen Phasen.

tiphasengrenzen in B2-Strukturen für das spröde Verhalten verantwortlich sind. Eine einfache Erklärung lautet, dass die üblichen Gleitsysteme kubisch-raumzentrierter Kristalle ($1/2\langle\bar{1}11\rangle\{110\}$, $1/2\langle\bar{1}11\rangle\{211\}$ und $1/2\langle\bar{1}11\rangle\{321\}$) zum Beispiel in B2-NiAl nicht aktiv seien, da solche Versetzungsbewegungen zur Bildung von Antiphasengrenzen hoher Energie führen würden. Die aktiven Gleitsysteme in B2-NiAl bei Raumtemperatur seien daher $\langle 010\rangle\{100\}$ und $\langle 010\rangle\{101\}$. Da die Bewegung und Bildung von Versetzungen in diesen Gleitsystemen aufgrund der Länge des Burgers-Vektors viel Energie kosteten und da $\langle 100\rangle$-Gleitung keine fünf unabhängige Gleitsysteme ermöglichten, die für die plastische Verformung über Korngrenzen hinweg nötig sind, seien NiAl und die meisten anderen B2-Phasen fest und spröde [37]. Der Sachverhalt stellt sich allerdings als deutlich komplizierter dar. Zum einen bilden sich nicht in allen B2-Phasen die oben beschriebenen Antiphasengrenzen mit einer Verschiebung um $1/2\langle 111\rangle$ zwischen zwei $\{110\}$-Ebenen als metastabile Gitterfehler. Die bevorzugte Verschiebung beträgt stattdessen $1/2\langle\alpha\alpha 1\rangle$, wobei α Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann und von der Elektronenkonfiguration der Phasen abhängt [34]. Zum anderen findet die Aufspaltung von Schraubenversetzungen in Partialversetzungen in krz Gittern nicht unbedingt auf einer einzelnen Ebene statt, wie es bei kfz (kubisch-flächenzentrierten) Gittern der Fall ist [34, 38]. Die Möglichkeit der Gleitung in eine bestimmte Kristallrichtung wird durch die mögliche Aufspaltung in Partialversetzungen

in einer einzigen Gleitebene sowie der elastischen Energie der Versetzungen bestimmt. Diese Faktoren werden wiederum durch die elastische Anisotropie der Phase, den Verschiebungsvektor und die Energie der möglichen metastabilen Stapelfehler bestimmt [34]. Die dominanten Gleitsysteme für B2-RuAl wurden in diesem Zusammenhang bisher noch nicht mittels *ab initio*-Methoden berechnet. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnten Lu *et al.* [39] jedoch zeigen, dass B2-RuAl Gleitung in ⟨100⟩-, ⟨110⟩ und vereinzelt in ⟨111⟩-Richtung zeigt. Das Vorhandensein von fünf unabhängigen Gleitsystemen erklärt demnach das duktile Verhalten von RuAl unter Druck und in Meißeltests [39]. Der Anteil der ⟨111⟩-Versetzungen kann durch Hinzulegieren von Platin zusätzlich erhöht werden [40].
Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bisherige Arbeiten ein intrinsisch duktiles Verhalten von B2-Rutheniumaluminid wahrscheinlich erscheinen lassen. Allerdings wird aus der Diskussion auch deutlich, dass viele theoretische Vorhersagen nicht hinreichend sind, um das plastische Verhalten intermetallischer Phasen eindeutig vorherzusagen. Standardisierte mechanische Test sind unumgänglich, um die Duktilität der Phase endgültig zu verifizieren.

2.2.4 Herstellung

Trotz der außergewöhnlichen Kombination von hervorragenden Eigenschaften gibt es bis zu diesem Zeitpunkt keine industrielle Anwendung von Rutheniumaluminid. Dies hat zwei auf die Praxis bezogene Gründe: zum einen ist der Preis des Edelmetalls Ruthenium mit 1,54 Euro pro Gramm (Stand: 06.01.2015 [41]) relativ hoch. Zum anderen stellt sich die Herstellung von einphasigem B2-RuAl aufgrund der stark unterschiedlichen Schmelzpunkte der reinen Komponenten ($\Delta T_m = 1674$ K) und aufgrund des hohen Dampfdrucks des Aluminiums als problematisch dar. Dadurch verschiebt sich beim Versuch, einphasiges B2-RuAl über die schmelzmetallurgische Route herzustellen, die chemische Zusammensetzung der Legierungen stets zu geringeren Al-Gehalten. Daraus resultiert eine nur annähernd einphasige Mikrostruktur mit hexagonal dichtest gepacktem (hdp) ϵ-Ru als Zweitphase auf den Korngrenzen [10]. Es sei darauf hingewiesen, dass in vereinzelten Veröffentlichungen mittels Schmelzmetallurgie hergestellte Proben als einphasig beschrieben werden. Allerdings sind in diesen keine mikroskopischen Abbildungen zu sehen, die das Nichtvorhandensein der Zweitphase beweisen [8, 9, 28]. In den meisten Veröffentlichungen wird jedoch beschrieben, dass sich die Bildung von ϵ-Ru nicht vermeiden lässt (siehe zum Beispiel [42, 29, 10]), was sich mit der eigenen Erfahrung deckt.
Das Hauptproblem beim Vorhandensein von ϵ-Ru ist die drastische Verschlechterung

der Oxidationsbeständigkeit der Legierungen [13, 43]. Während sich auf einphasigen Rutheniumaluminid-Proben ausschließlich stabiles Aluminiumoxid bildet [12], bilden sich in zweiphasigen Proben zusätzlich flüchtige Rutheniumoxide, die eine unvollständige Oxidschicht nach sich ziehen, die das Metall nicht vor weiterer Oxidation schützt [13]. Die Zweitphase auf den Korngrenzen hat außerdem einen Einfluss auf die Duktilität. Dieser ist allerdings kontraintuitiv: reines hdp Ruthenium ist bei Raumtemperatur mit einer maximalen Dehnung von 3% spröde [44]. Dies legt die Vermutung nahe, dass ϵ-Ru die Duktilität von B2-RuAl stark herabsetzt und zu interkristallinem Bruch führt. Jedoch wurde vielfach berichtet, dass die Duktilität durch die Zweitphase erhöht wird [9, 45, 29]. Wolff und Sauthoff erklären dieses Phänomen damit, dass ϵ-Ru als „nachgiebige Phase“ (englisch: *compliant phase*) die Rissbildung und Deformation an den Grenzflächen positiv beeinflusst; trotz der Tatsache, dass ϵ-Ru eigentlich härter ist als B2-RuAl [46].
Um die Bildung der Zweitphase zu vermeiden, werden in der Literatur alternative Methoden zur Herstellung von einphasigem B2-Rutheniumalumind beschrieben. So ist es möglich, einphasiges Nanopulver mittels Hochenergie-Kugelmahlen herzustellen [47, 14]. Durch Optimieren der Prozessparameter kann einphasiges RuAl ebenfalls mittels Pulvermetallurgie aus elementaren Pulvermischungen erzeugt werden. Bei dieser Prozessroute ist allerdings trotz kleiner Probengeometrien ($\oslash$ 8 mm x 5 mm) eine Restporosität von $>$5% nicht zu vermeiden [48]. Dünnschichten aus einphasigem RuAl können sowohl durch Anlassen [49, 50] als auch durch Zünden [16] gesputterter, reaktiver Multilagenschichten aus Aluminium und Ruthenium hergestellt und als Schutzschicht gegenüber Hochtemperaturoxidation verwendet werden [51].

2.2.5 Eisen in B2-RuAl

Da der Einfluss von Eisen auf Rutheniumaluminid in dieser Arbeit von zentraler Bedeutung ist, wird im Folgenden ein Überblick über die bestehende Forschungsliteratur zu diesem Thema gegeben.
Laut statistischer Auswertung ist es generell wahrscheinlich, dass eine Komponente C in einer intermetallischen Phase A_xB_y auf den Gitterplätzen der Komponente B löslich ist, wenn eine Phase A_xC_y mit der gleichen Gitterstruktur wie A_xB_y existiert [52]. Daher ist Fleischer [53] davon ausgegangen, dass Eisen in B2-RuAl die Gitterplätze von Ruthenium einnimmt, da, wie in Abbildung 2.4 gezeigt wird, im binären System Fe-Al die B2-Phase FeAl existiert, während im System Fe-Ru keine intermetallische Phase vorkommt. Das Hinzulegieren von bis zu 5 at.% Eisen verursacht eine Reduzierung des Gitterparameters von RuAl [53], was auf Löslichkeit schließen lässt. Bleskov

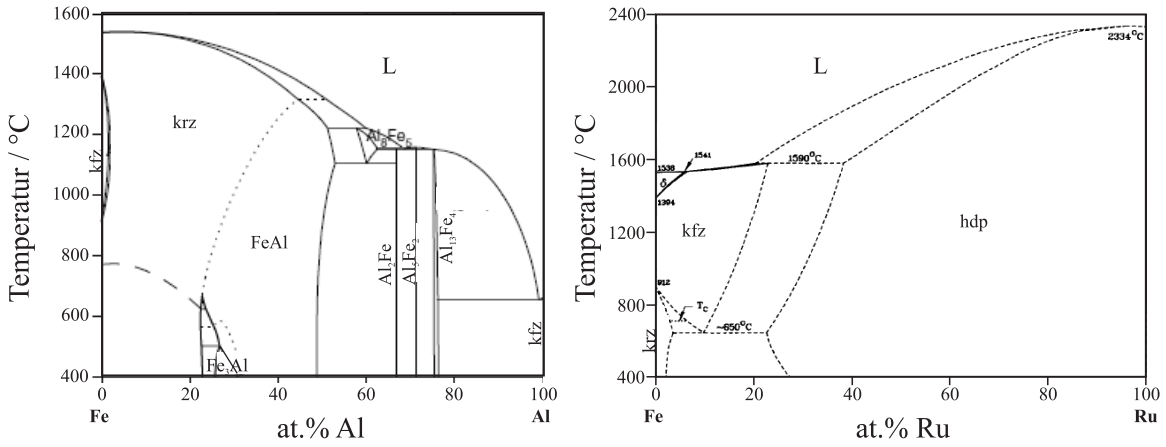


Abbildung 2.4: Das Fe-Al-Gleichgewichtsphasendiagramm nach [55] und das Fe-Ru-Gleichgewichtsphasendiagramm nach [56]; die gestrichelten Linien repräsentieren vermutete Phasengrenzen.

et al. [54] konnten mittels *ab initio*-Berechnungen diese Beobachtung bestätigen. Die Untersuchungen ergaben außerdem, dass zwischen B2-RuAl und B2-FeAl ein durchgehender Einphasenbereich vorliegt, wobei die kovalente Komponente der Mischbindung in B2-(Ru,Fe)Al ab einem Eisengehalt von 25 at.% deutlich zunimmt [54], was sich wahrscheinlich negativ auf die Duktilität auswirkt.
Durch Hochenergie-Kugelmahlen kann einphasiges RuAl mit einem Eisengehalt von bis zu 35 at.% bei ungefähr gleichen Anteilen von Ru und Al generiert werden [47]. Trotz der Tatsache, dass es sich hierbei um ein Verfahren handelt, bei dem die Produkte nicht unbedingt im Gleichgewicht vorliegen, stellt sich die Frage, ob Eisen ausschließlich Ru-Gitterplätze einnehmen kann, oder ebenfalls Al-Gitterplätze. Es gibt zwei auf *ab initio*-Berechnungen basierenden Arbeiten, die sich mit dem Thema beschäftigen. Diese kommen allerdings zu unterschiedlichen Ergebnissen. Laut Bozzolo *et al.* [57] ist es energetisch günstiger, wenn Fe die Ru-Gitterplätze besetzt, selbst in Ru-reichen Kristallen. In einer aktuelleren Studie kommen Huang *et al.* [35] zu dem Bozzolo widersprechenden Schluss, dass Eisen beide Gitterplätze einnehmen kann.
Die Verwendung eines ternären Ru-Al-Fe-Phasendiagramms wäre an dieser Stelle hilfreich. Jedoch basieren alle veröffentlichten Ru-Al-Fe-Diagramme auf zwei Arbeiten aus den 1980er Jahren der gleichen Arbeitsgruppe, die stark widersprüchliche Ergebnisse zeigen. Dabei werden in der zweiten Veröffentlichung die Ergebnisse der ersten komplett verschwiegen [58]. Da dies die Verlässlichkeit dieser Quellen zumindest zweifelhaft erscheinen lässt, werden die ternären Phasendiagramme hier nicht weiter diskutiert.

3

Methodik

3.1 Laserauftragschweißen

Laserauftragschweißen ist eine Methode, bei der ein Zusatzwerkstoff auf ein Substrat aufgebracht wird, wobei ein Laser als Wärmequelle dient [59]. Es gibt verschiedene Arten des Laserauftragschweißens. Ihnen allen ist gemein, dass mit Hilfe eines relativ zum Substrat verfahrenden Laserstrahls das Beschichtungsmaterial und die Substratoberfläche aufgeschmolzen werden, sodass nach der Erstarrung eine feste Haftung zwischen diesen entsteht. Man unterscheidet zwischen der Einschritt- und der Zweischrittmethode. Bei letzterer wird der Zusatzwerkstoff vor dem eigentlichen Laserschmelzprozess auf das Substrat aufgebracht. Bei der Einschrittmethode wird der Beschichtungswerkstoff in Form von Pulver oder Draht dem Schmelzpool direkt während des Aufschmelzens zugeführt [59, 60]. Laserauftragschweißen mittels Pulverzuführung ist die effektivste und verbreitetste der Methoden und hat die größte praktische Relevanz [60, 61]. Allgemein hat sich die Verwendung einer koaxialen Pulverdüse etabliert [62], da diese die Prozessergebnisse unabhängig von der Verfahrrichtung macht und dreidimensionales (3D) Auftragschweißen ermöglicht [63].
Diese effektivste Methode des Laserauftragschweißens wird in Abbildung 3.1 anhand einer Fotografie und einer Skizze verdeutlicht: die Laserstrahlung, welche durch Optiken wenige Millimeter über der Substratoberfläche fokussiert wird, schmilzt sowohl diese, als auch den kegelförmigen Pulverstrahl, der über die äußeren Öffnungen der Düse zugeführt wird. So entsteht eine Schweißspur mit fester Haftung, wie sie beispielhaft im Querschnitt in Abbildung 3.2 dargestellt wird.
Trägt man mehrerer überlappende Einzelspuren nebeneinander auf, erhält man eine

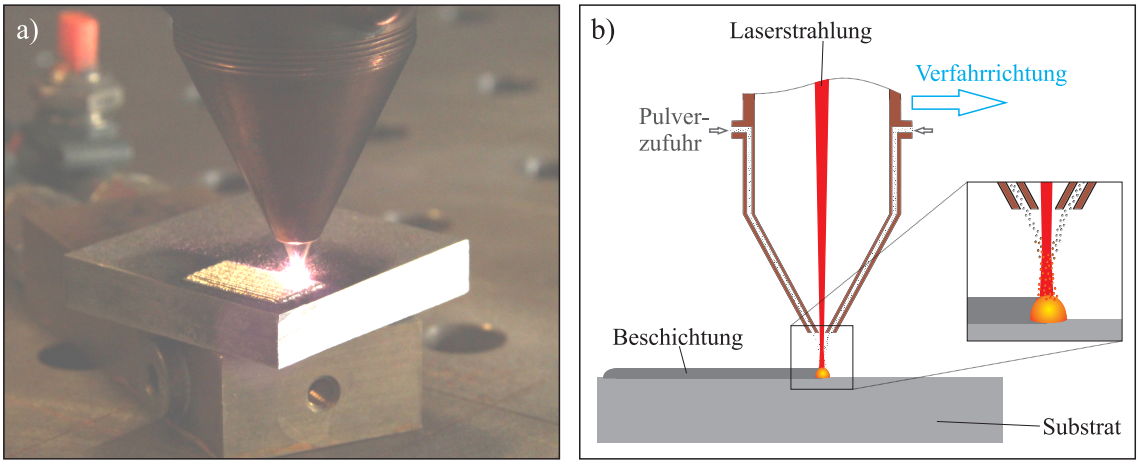


Abbildung 3.1: Fotografie (a) und Skizze (b) des Laserauftragschweißprozesses mit koaxialer Pulverdüse.

komplette Beschichtung [60] (s. Abb. 3.1a)). Durch Aufbringen übereinander liegender Schichten, können 3D-Strukturen additiv gefertigt werden [59, 64, 65]. Dadurch ergeben sich drei wichtige Anwendungsgebiete für das Laserauftragschweißen:

- Beschichtung
- Additive Fertigung
- Reparatur

[59, 61]. Das Reparieren wird industriell hauptsächlich bei Bauteilen angewendet, die teuer in der Anschaffung sind, wie zum Beispiel Turbinenschaufeln [59]. Beschichtungen werden im Allgemeinen eingesetzt, da die Anforderungen an das Innere eines Bauteils, wie Zähigkeit oder Formbarkeit, oftmals nicht mit den Anforderungen an die Oberfläche, wie Härte, Verschleiß-, Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit, vereinbar sind [60]. Außerdem kann durch Beschichten die Verwendung von teuren, aber nur an der Oberfläche vorteilhaften Elementen auf die relevanten Stellen eines Bauteils beschränkt werden [66]. Verglichen mit anderen Beschichtungsverfahren, die zum Applizieren von Schichten vergleichbarer Dicke verwendet werden, beispielsweise dem Plasmaspritzen oder dem Lichtbogenauftragschweißen, hat der Laserauftragschweißprozess wichtige Vorteile. So führt der Prozess zu geringer Vermischung mit dem Substratmaterial bei gleichzeitig guter Anbindung, zu guter Oberflächenqualität und zu sehr lokaler thermischer Belastung, was den Verzug des Bauteils minimiert [59].
Sowohl das industrielle, als auch das wissenschaftliche Interesse am Prozess des Laserauftragschweißens steigt kontinuierlich. Das industrielle Interesse lässt sich anhand

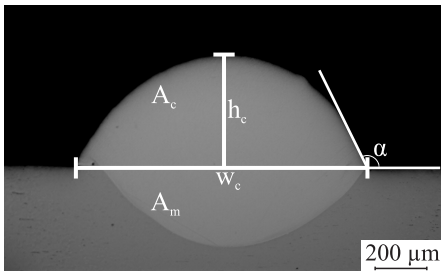


Abbildung 3.2: Dimensionen einer Einzelspur im Querschnitt nach [67] mit eigener Nomenklatur; h_c: Höhe der Auftragschweißspur; w_c: Breite der Spur; A_c: Querschnitt des Auftragschweißvolumens; A_m: Querschnitt des Schmelzpools; α: Schweißspurwinkel.

internationaler Patente abschätzen und geht hauptsächlich von Automobil- und Turbinenherstellern aus. Das wissenschaftliche Interesse spiegelt sich in der Zahl der Veröffentlichungen zu diesem Thema wider. Diese ist seit Mitte der 1980er Jahre bis 2007 exponentiell gestiegen [61] und bis Ende 2009 wurden insgesamt über 2000 englischsprachige Artikel publiziert. Besonders aus materialwissenschaftlicher Sicht ist der Prozess sehr interessant. Zum einen können die hohen Abkühlgeschwindigkeiten von 10^3 bis 10^5 K/s [62] zu erhöhter Löslichkeit von Fremdatomen [60, 62], zu feinkörnigen Gefügen [68] und sogar zu amorphen Metallstrukturen [69] führen. Zum anderen kann eine große Bandbreite an Werkstoffen mit der Methode appliziert, beziehungsweise generiert werden. Das wiederum erlaubt eine hohe Anzahl an Möglichkeiten für die Anwendungen, wobei sowohl der Prozess, als auch der Werkstoff an das jeweilige Bauteil und dessen Anforderungen angepasst werden können. Die in der Literatur am häufigsten verwendeten Werkstoffe sind gängige auf Kobalt, Eisen oder Nickel basierende Aufschweißlegierungen, welche oft keramische Verstärkungsphasen enthalten [62], wie zum Beispiel Stellite 6 (s. z.B. [70, 68, 71]).
Eine interessante Option stellt die „*in situ*“-Synthese gewünschter Phasen innerhalb der aufgeschweißten Beschichtungen dar. Das bedeutet, dass die Phasen ursprünglich weder im Substrat-, noch im Zusatzwerkstoff vorhanden sind, sondern durch Mischen dieser oder durch Mischen verschiedener Pulversorten im Schmelzpool bei der Erstarrung entstehen [62]. So können beispielsweise Metallmatrix-Verbundwerkstoffe mit TiC-Ausscheidungen durch Laserauftragschweißen mit Pulvermischungen aus Graphit, Titan und eventuell weiteren Metallen generiert werden [72, 73]. Die Vorteile des *in situ*-Laserauftragschweißens sind das Wegfallen des Vorlegierens des Beschichtungswerkstoffs und die Möglichkeit der Herstellung von Gradientenwerkstoffen [74].
Aluminide als Beschichtungswerkstoff, welche einer der Schwerpunkte dieser Arbeit bilden, sind in der Literatur nur wenig thematisiert, trotz der Tatsache, dass sie gerade für Oberflächen relevante Eigenschaften, wie gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit und hohe Härte, aufweisen [19]. Die bisherigen Arbeiten sind im folgenden Abschnitt zusammengefasst.

3.1.1 Laserauftragschweißen mit Aluminiden

Die bereits veröffentlichten Arbeiten zum Thema Aluminide als Beschichtungsmaterialien sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Innerhalb der Zweistoffsysteme sind die Veröffentlichungen chronologisch sortiert und es sind jeweils die verwendeten Substrat- und Zusatzwerkstoffe angegeben.
Es wird ersichtlich, dass die Liste der Arbeiten relativ kurz ist, besonders unter dem Gesichtspunkt, dass der erste Artikel vor über 20 Jahren veröffentlicht wurde [75]. Das in dieser Arbeit untersuchte Rutheniumaluminid wurde bisher noch nicht als Beschichtungswerkstoff verwendet. Weiterhin gibt es nur spärliche Veröffentlichungen zum Laserauftragschweißen mit Eisenaluminid, was ebenfalls Gegenstand des experimentellen Teils sein wird.
Von höchster Relevanz sind die Veröffentlichungen, in denen die resultierenden Aluminid-Beschichtungen, beziehungsweise -Strukturen frei von Rissen sind, sowie die, in welchen die Einschrittmethode verwendet wird, bei der die Zufuhr des Zusatzwerkstoffs über eine Pulverdüse erfolgt. Daher sind jene Arbeiten in Tabelle 3.1 entsprechend mit Häkchen markiert. Von Interesse ist zudem, ob die intermetallischen Phasen jeweils *in situ* aus Pulvermischungen generiert wurden, was in der Tabelle durch mehrere durch Komma getrennte Pulversorten erkennbar ist. Unter diesen Aspekten sind die Experimente von Liu und Dupont [74] beachtlich, die durch Variieren der Prozessparameter eine rissfreie Struktur aus elementaren Pulvermischungen gefertigt haben, die im oberen Bereich ausschließlich aus B2-NiAl besteht. Ebenfalls hervorzuheben ist die Arbeit von Qu und Wang [76], die zwar vorlegiertes Pulver verwendet haben, es allerdings geschafft haben, Ti-47Al-2,5V-1Cr additiv zu fertigen und aus den so entstandenen Strukturen Zugproben herzustellen.
In der Tabelle sind aufgrund der Relevanz zu dieser Arbeit ausschließlich Veröffentlichungen zum Thema Laserauftragschweißen von Aluminiden zusammengefasst. Artikel zu ähnliche Themen, wie Laserauftragschweißen mit anderen intermetallischen Phasen (s. z.B. [77]), Laserauftragschweißen mit auf Aluminiden basierenden Metallmatrix-Verbundwerkstoffen (s. z.B. [78]), durch Laseroberflächenlegieren generierte Aluminid-Schichten (s. z.B. [79]) oder selektives Laserschmelzen (s. z.B. [80]), sind aber ebenfalls in der Literatur vorhanden.

Tabelle 3.1: Literaturüberblick zum Thema Laserauftragschweißen mit Aluminiden, jeweils mit den verwendeten Pulversorten und Substraten sowie den resultierenden Phasen; bei Arbeiten, die unter „1S." mit einem Häkchen markiert sind, wurde die Einschrittmethode verwendet. Bei den unter „rf." markierten war die resultierende Beschichtung rissfrei; Leg.: Legierung; A.: Angabe.

System	Pulver	Substrat	Phasen	Form	1S.	rf.	Qu.
Fe-Al	Fe, Al	Stahl	keine A.(FeAl)	3 Spuren	✓	✓	[81]
	Fe, Al	Al-Leg.	ungenaue A.	Beschichtung			[82]
	Fe, Al	Stahl	FeAl, Fe_3Al u.w.	3D-Struktur	✓		[83]
	Fe-28Al	Stahl	keine A. (Fe_3Al)	3D-Struktur	✓	✓	[84]
Ni-Al	Ni, Al	Ni-Leg.	NiAl	3 Spuren	✓	✓	[81]
	Ni, Al	Ni	NiAl	3D-Struktur	✓	✓	[74]
	Ni auf Al	Stahl	NiAl, wenig γ-Ni	Einzelspur	✓	✓	[85]
	Ni-Leg.	Ni-Leg.	Ni_3Al, Ni_5Zr, γ-Ni	3D-Struktur	✓	✓	[86]
	Ni, Al	Stahl	Ni_3Al, wenig γ-Ni	Einzelspuren		✓	[78]
	Ni-18Al	Stahl	Ni_3Al, NiAl, Fe_3Al	Beschichtung	✓	✓	[87]
	Ni, Al	Stahl	Ni_3Al	Beschichtung		✓	[88]
	Ni-Leg., Al	Stahl	Ni_3Al, NiAl	Beschichtung		✓	[89]
	Ni, Al	Stahl	NiAl	Beschichtung		✓	[90]
Ti-Al	Ti-Leg., Al	Ti	Ti_3Al, TiAl	3 Schichten	✓		[75]
	Ti, Al	Al-Leg.	Ti_3Al	Beschichtung			[91]
	TiAl-Leg.	Ti-Leg.	Ti_3Al, TiAl	3D-Struktur	✓		[92]
	TiAl-Leg.	Stahl	Ti_3Al, TiAl	3D-Struktur	✓		[93]
	Ti, Al	Ti	Ti_3Al	Einzelspur			[94]
	TiAl-Leg.	Ti-Leg.	Ti_3Al, TiAl	3D-Struktur	✓	✓	[76]
	TiAl-Leg.	Ti-Leg.	Ti_3Al, TiAl	3D-Structure	✓		[95]
	Ti, Al	Ti-Leg.	Ti, TiAl u.w.	4 Schichten	✓	✓	[96]

3.1.2 Einfluss der unterschiedlichen Parameter

Da es diverse Parameter gibt, die den Laserauftragschweißprozess maßgeblich beeinflussen, müssen diese korrekt eingestellt und kombiniert werden, um erfolgreiche Ergebnisse zu erzielen. In fast allen Veröffentlichungen zum Thema Laserauftragschweißen wird thematisiert, welchen Einfluss unterschiedliche Parameter auf die resultierenden Einzelspuren, Beschichtungen oder dreidimensionalen Strukturen haben. Die wich-

tigsten Parameter werden im Folgenden genannt und in drei Kategorien unterteilt: Anlagenparameter, Materialparameter und Prozessparameter.

- Anlagenparameter:
  - Laserparameter (Art, Wellenlänge, maximale Leistung)
  - Art und Bauform der Pulverdüse (z.B. koaxial, schleppend, Abstand zwischen Laserfokus und Pulverfokus)
  - Verfahrsystem (Genauigkeit, Anzahl der Freiheitsgrade)
  - Peripherie (z.B. Temperaturkontrolle)
- Materialparameter:
  - Materialintrinsische Eigenschaften (Absorptionsvermögen bei gegebener Wellenlänge, Phasenumwandlungstemperaturen, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität)
  - Pulvereigenschaften (chemische Zusammensetzung, Form, Partikelgröße)
  - Substrateigenschaften (chemische Zusammensetzung, Form, Größe, Oberflächenrauheit, Oxidation der Oberfläche)
- Prozessparameter:
  - Laserleistung
  - Vorschubgeschwindigkeit
  - Defokussierung (Abstand zwischen Laser- und Pulverfokus und dem Substrat)
  - Pulvermassestrom
  - Art des Träger- und Schutzgases
  - Volumenfluss des Träger- und Schutzgases
  - Vorheiztemperatur des Substrats
  - Grad der Überlappung der Einzelspuren
  - Abstand von Einzelschichten in z-Richtung
  - Abkühlzeit zwischen Einzelspuren bzw. Einzelschichten

[59, 67, 97]. Als Ergebnis äußern sich Prozessveränderungen in den Dimensionen und der Qualität der Einzelspuren oder Strukturen. Die wichtigsten Dimensionen einer Einzelspur nach de Oliveira [67] sind in Abbildung 3.2 skizziert. Die Qualität der Resultate äußert sich hauptsächlich in der Anzahl der vorhandenen Poren und Risse, der

Phasenzusammensetzung, der Haftung am Substrat und der Oberflächenbeschaffenheit. Besonders die Rissbildung ist, wie schon im vorigen Abschnitt angedeutet, ein kritischer Faktor, der über den Einsatz einer Struktur oder Beschichtung entscheiden kann. Als ein probates Mittel zur Vermeidung von Rissen hat sich in der Literatur das Vorheizen des Substrats erwiesen (s. z.B. [98])
Ein weiteres Qualitätsmerkmal ist der Grad der Vermischung[1] des geschmolzenen Substrates mit dem Beschichtungswerkstoff D, welcher entweder über die Geometrie, oder über die Metallurgie definiert werden kann [59]. Im Weiteren wird die geometrische Definition verwendet:

$$D = \frac{A_m}{A_c + A_m} \tag{3.1}$$

Hierbei ist A_m der Querschnitt des Schmelzpools und A_c der des Auftragschweißvolumens (vergleiche Abbildung 3.2). Mit steigendem D erhöht sich die Haftung zum Substrat; allerdings erhöht sich auch die Menge der chemischen Elemente aus dem Substrat in der Schicht. Damit verschiebt sich die resultierende Phasenzusammensetzung, womit sich wiederum die mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften der Schicht verändern. Daher sollte ein Kompromiss für den Grad der Vermischung erreicht werden. Sinnvolle Werte liegen zwischen 5% und 30% [67]. Deutlich höhere Werte von D treten beim Prozess des Laseroberflächenlegierens auf.
Ein wichtiges Maß für die Effektivität des Laserauftragschweißens, der von den Parametern beeinflusst wird, ist die Pulververwertung η_P. Sie gibt an, wie viel Prozent des zugeführten Zusatzmaterials tatsächlich in die Beschichtung gelangt, und wird folgendermaßen berechnet:

$$\eta_P = \frac{A_c v_S \rho_P}{\dot{m}_P} \tag{3.2}$$

Dabei ist v_S die Vorschubgeschwindigkeit, ρ_P die Pulverdichte und $\dot{m}_P$ der Pulvermassestrom ([67], eigene Nomenklatur).

3.2 Mechanisches Legieren

Der Prozess des mechanischen Legierens ist definiert als die Herstellung von Pulver mit definierter Mikrostruktur durch sich wiederholende Verschweiß- und Bruchprozesse während eines trockenen Kugelmahlvorgangs. Dabei bleiben die Partikelgrößen nach einer materialabhängigen Mahlzeit quasi konstant, da sich die beiden Prozesse danach

[1] Der in der englischsprachigen Literatur verwendete Begriff „*dilution*“ bedeutet eigentlich „Verdünnung“. Da der Begriff in dieser Arbeit meistens geometrisch interpretiert wird, wird er etwas freier mit „Vermischungsgrad“ oder „Grad der Vermischung“ übersetzt. Die Vermischung führt im Endeffekt zur Verdünnung des Beschichtungsmaterials.

nivellieren[2] [101]. Die im resultierenden Pulver vorhandenen Phasen und das Gefüge hängen sowohl von den Edukten, als auch von den Prozessparametern ab [102, 103]. Der Prozess wurde ursprünglich zum Dispergieren von Oxidpartikeln in Nickelbasis-Superlegierungen entwickelt [100, 102]. Mittlerweile hat sich der Prozess jedoch für eine große Bandbreite an Materialien etabliert [102, 103].
Ein Beispiel ist das mechanische Legieren von zwei Komponenten, deren Anteil an Phasengrenzflächen durch den Mahlprozess stark vergrößert wird und die in einem anschließenden Prozess durch eine selbstfortschreitende Reaktion intermetallische Phasen bilden [102]. So haben zum Beispiel Hadjiafxenti *et al.* [104] durch niedrigenergetisches Kugelmahlen aus reinem Nickel und Aluminium Pulver hergestellt, in welchem die beiden Metalle lamellenförmig vorlagen. Kaltgepresste Pellets aus diesem Pulver reagierten durch Anzünden selbstfortschreitend zu Ni_3Al.

3.3 Experimentelle Bestimmung ternärer Phasendiagramme

3.3.1 Glühen und Abschrecken

Die traditionelle Methode zum Bestimmen der Phasengebiete in isothermen Schnitten ternärer Phasendiagramme ist das Glühen vieler Proben unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung bei der betreffenden Temperatur, bis die Gleichgewichtsphasenzusammensetzung erreicht ist. Diese werden anschließend abgeschreckt, um den Gleichgewichtszustand einzufrieren [105]. Mittels einer Kombination aus Mikroskopie und Röntgenbeugung kann die Phasenzusammensetzung der Proben daraufhin ermittelt werden. Röntgendiffraktometrie alleine ist in der Regel nicht ausreichend, da etwaige Phasenumwandlungen, die beim Abschrecken vorkommen können, nicht detektiert werden können. Zwischen zwei Proben, die Gleichgewichte aus einer unterschiedlichen Anzahl an Phasen aufweisen, können Phasengrenzen angenommen werden. Je mehr Proben verwendet werden, desto genauer können die Phasengrenzen bestimmt werden [105].
Die Erfindung und Verbreitung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDX) hat diese Methode deutlich vereinfacht. Beim Messen von Proben im Mehrphasengleichgewicht, können bei ausreichender Größe (≥ 1 μm) der Körner und Ausscheidungen die chemischen

[2] In manchen Veröffentlichungen impliziert der Begriff „mechanisches Legieren“, dass eine Reaktion zu neuen Phasen stattfindet (s. z.B. [99]). In dieser Arbeit wird die gängige Definition aus vielzitierter Literatur [100, 101, 102, 103] zu Grunde gelegt, welche eine Reaktion nicht unbedingt voraussetzt.

Zusammensetzungen dieser direkt bestimmt werden. Die Messpunkte liegen dabei auf den Grenzen der Einphasengebiete und sind über Konoden (englisch: *tie lines*) miteinander verbunden [106] (siehe Punkt Y in Abb. 3.3). Dadurch reduziert sich die Anzahl der benötigten Proben drastisch, da der genaue Punkt auf der Phasengrenze nicht sukzessive eingegrenzt werden muss. Dies wird in Abbildung 3.3 anhand der Legierungen W und X verdeutlicht: hat man die Phasenzusammensetzung der Legierungen ermittelt, kann man trotzdem keine genaue Aussage über die Position der $\sigma/\sigma+\alpha$-Phasengrenze zwischen den beiden Punkten tätigen. Zur genauen Bestimmung bedarf es der Untersuchung weiterer Legierungen, deren chemische Zusammensetzungen näher an der Phasengrenze liegen.
Weiterhin lassen sich mittels EDX und WDX etwaige Verschiebungen der integralen chemischen Zusammensetzung während des Glühprozesses detektieren. Aktuelle Veröffentlichungen in Fachzeitschriften, wie dem „*Journal of Phase Equilibria and Diffusion*“ oder „*Intermetallics*“, zeigen, dass diese Methode auch heute noch zur Bestimmung oder zur Verfeinerung von Phasendiagrammen verwendet wird.

3.3.2 Diffusionsmethoden

Eine weitere Methode zur Bestimmung von Phasendiagrammen wurde von van Loo und dessen Mitarbeitern in zwei Review-Artikeln zusammengefasst [107, 108]: die Diffusionspaarmethode basiert darauf, polierte Flächen zweier Metallproben unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung in direkten physischen Kontakt zu bringen und diese bei einer festen Temperatur zu halten, sodass die Komponenten der beiden Metallproben senkrecht zur Kontaktfläche ineinander diffundieren. Dies führt zum Abflachen der Gradienten der chemischen Zusammensetzung und des chemischen Potentials. Es wird bei der Interpretation der resultierenden Mikrostruktur davon ausgegangen, dass sich innerhalb der Diffusionszone jede unendlich dünne Schicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit den benachbarten Schichten befindet. Das Gleichgewicht muss wie in den zuvor beschriebenen Methoden durch Abschrecken des Diffusionspaares eingefroren werden.
Im Fall von binären Systemen resultiert der Diffusionsvorgang in Schichten einzelner Phasen, die durch parallele Grenzflächen voneinander getrennt sind. Wenn in dem entsprechenden Phasendiagramm Zwischenphasen im Zusammensetzungsbereich zwischen den ursprünglichen Proben vorhanden sind, entstehen diese während der Wärmebehandlung bei der jeweiligen Glühtemperatur in der Reihenfolge, in der sie im Phasendiagramm vorkommen [107, 108]. Wie aus Abbildung 3.3 deutlich wird, können in ternären Diffusionspaare aufgrund des zusätzlichen Freiheitsgrades auch Zweiphasen-

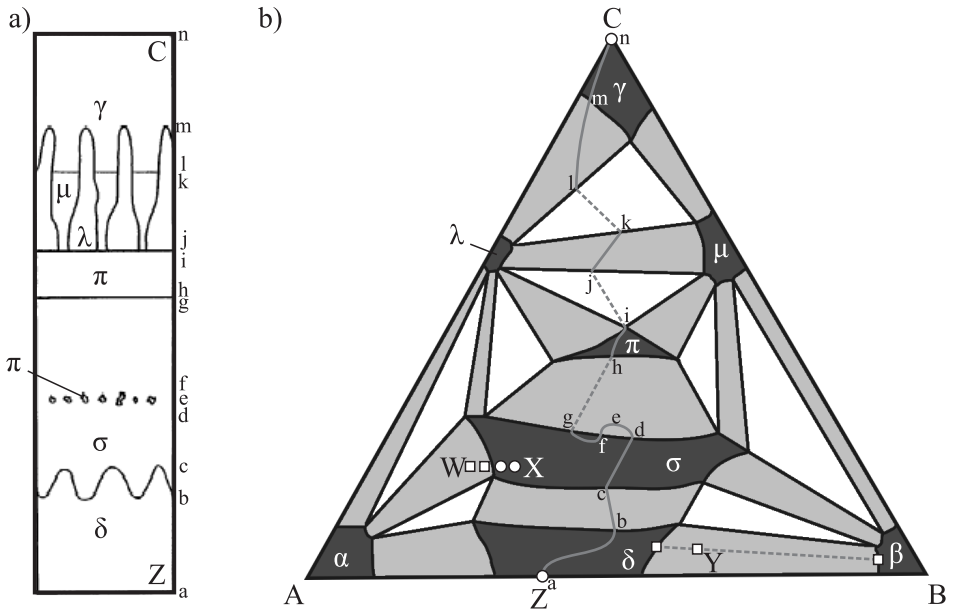


Abbildung 3.3: a) Mikrostruktur eines hypothetischen Diffusionspaares aus zwei Legierungen C und Z; b) Diffusionspfad dieser Probe in einen isothermen Schnitt eines ebenfalls hypothetischen, ternären Phasendiagramms der Komponenten A, B und C; die Buchstaben entlang des Diffusionspfades markieren die beobachteten Mikrostrukturen in der linken Abbildung (aus [108], verändert). Zusätzlich sind anhand der Legierungen W, X und Y die beiden Konzepte aus Abschnitt 3.3.1 illustriert.

gebiete senkrecht zur Diffusionsrichtung existieren. In der Abbildung ist außerdem der Diffusionspfad, das heißt die Verbindungslinien der chemischen Zusammensetzungen parallel zur Diffusionsrichtung, in einem isothermen Schnitt abgebildet. An Stellen, die weit genug von der Grenzfläche entfernt sind (a und n), liegt weiterhin die ursprüngliche Zusammensetzung der beiden Diffusionspartner (C und Z) vor. Beim Übergang g/h in dem imaginären Diffusionspaar kommt es zu einer sprunghaften Änderung der Konzentration zwischen den beiden reinen Phasen, was wie bei binären Diffusionspaaren auf das Vorhandensein eines Zweiphasengleichgewichts schließen lässt. Die Übergänge i/j und k/l zeigen Dreiphasengleichgewichte, die in binären Diffusionspaaren natürlich nicht vorhanden sein können [108].

Zhaos Arbeitsgruppe [109, 110] hat eine Methode etabliert, bei der drei oder mehr Metallblöcke für die Diffusionsexperimente in Kontakt gebracht werden. Das Prinzip dieser sogenannten "Diffusion Multiples“[3] ist ähnlich dem der Diffusionspaare. Sie sind zwar mit etwas höherem experimentellen Aufwand verbunden, führen jedoch zu einem deutlich erhöhten Durchsatz. So konnte zum Beispiel das System Nb-Cr-Si mit nur

[3]Der englische Name wird auch in der deutschsprachigen Literatur verwendet [111].

jeweils einer Probe pro isothermen Schnitt untersucht werden [109].

3.3.3 Regeln bei der Bestimmung von Phasengebieten

Bei der Bestimmung von Phasengebieten sind einige Gesetzmäßigkeiten zu beachten, die sich aus thermodynamischen Grundprinzipien ergeben und von Prince [112] zusammengefasst wurden: demnach ist zu berücksichtigen, dass ein Zustandsgebiet nur an andere Zustandsgebiete angrenzen kann, deren Anzahl an Phasen entweder um eins höher oder eins niedriger sind als die eigene. So kann ein Einphasengebiet im ternären über Grenzflächen (Linien im binären und im isothermen Schnitt) nur mit einem Zweiphasengebiet verbunden sein, nicht aber mit einem Dreiphasengebiet. Dreiphasengebiete grenzen nur über Linien (Punkte im isothermen Schnitt) an Einphasengebieten an. Für diese Regel müssen invariante Punkte, wie Schmelzpunkte der reinen Komponenten oder die eutektische Umwandlung, als degenerierte Phasengebiete, das heißt Phasengebiete, deren Dimensionen eigentlich um den Wert eins zu niedrig dargestellt werden, angesehen werden.
Durch konsequente Anwendung dieser ersten Regel auf alle möglichen Fallbeispiele ergibt sich eine weitere Regel die besagt, dass ein Punkt in einem zweidimensionalen Schnitt immer durch Zusammenlaufen von genau vier Linien entstehen muss. Bei den dadurch abgegrenzten vier Zustandsgebieten liegt nach der Kreuzregel das Gebiet mit der geringsten Anzahl an Phasen gegenüber dem mit der höchsten.
Weiterhin ist zu beachten, dass sich zwei Konoden in Zweiphasengebieten eines isothermen Schnitts niemals überschneiden können [112].

3.4 Röntgenbeugung

Beugung beschreibt die Wechselwirkung einer Welle mit einem Objekt [113]. Mit Hilfe von Röntgenbeugung können die periodischen Strukturen der Kristalle in Werkstoffen untersucht werden [114]. Die einfachste geometrische Interpretation der Röntgenbeugung liefert die Braggsche Gleichung: stellt man sich einen Kristall vor, dessen Netzebenenschar mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} parallel zur Oberfläche des Kristalls liegt, so interferieren die von den parallelen Netzebenen der Schar reflektierten Wellen genau dann positiv, wenn für den einfallenden, und damit auch ausfallenden Winkel θ, folgende Beziehung gilt:

$$sin\theta_{hkl} = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \tag{3.3}$$

Dabei ist n die Beugungsordnung (eine natürliche Zahl) und λ die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung. Bei allen anderen Einfallswinkeln liegt eine Phasenverschiebung zwischen den reflektierten Strahlen vor, welche sich somit auslöschen oder sich lediglich schwach verstärken [114, 115].
Mit Hilfe der Röntgenbeugung lassen sich zahlreiche Charakteristika und Größen von Kristalliten innerhalb eines Materials bestimmen. Die Grundlagen für diejenigen Methoden, welche im experimentellen Teil verwendet werden, werden im Folgenden knapp präsentiert.

3.4.1 Qualitative Phasenanalyse

Eine konventionelle Art, um die Phasen in einer Probe zu identifizieren, ist die Aufnahme eines Diffraktogramms mit Hilfe eines Diffraktometers, bei dem die Probe, die Röntgenquelle und der Detektor in Bragg-Bretano-Geometrie zueinander ausgerichtet sind. Das heißt, dass der Detektor und die Quelle gleichzeitig spiegelsymmetrisch auf einem Halbkreis bewegt werden, wobei beide auf den gleichen Punkt der Probenoberfläche gerichtet sind und die direkten Verbindungen zu diesem Punkt jeweils den gleichen Winkel θ zur Probenoberfläche haben. Bei der Aufnahme der vom Detektor gemessenen Intensität zeigt diese Maxima bei den Winkeln θ_{hkl}, bei denen charakteristische Ebenenscharen mit dem Abstand d_{hkl} bestrahlter Kristallite parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Der Verlauf der Intensität gegen d respektive θ wird als Diffraktogramm bezeichnet, welche als „Fingerabdrücke“ für Phasen angesehen werden. Durch Abgleichen der eigenen Ergebnisse mit Datenbanken können unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung die in der Probe vorliegenden Phasen im Idealfall identifiziert werden. Abweichungen vom Idealfall können zustande kommen, wenn nicht ausreichend statistisch orientierte Kristallite im bestrahlten Volumen vorhanden sind, was zu Verschiebungen in den Intensitätsverhältnissen führt. Außerdem zeigen Mischkristalle abweichende Netzebenenabstände in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung [114, 115].
Es ist im Zusammenhang mit intermetallischen Phasen oft von Interesse, wie sich Diffraktogramme von einkomponentigen Strukturen von denen mehrkomponentiger Überstrukturen unterscheiden. Dazu sei erklärt, dass der Strukturfaktor F_{hkl} in die Berechnung der Intensität von Reflexen, das heißt der Intensitätsmaxima, eingeht. Dieser berechnet sich aus den Positionen aller Atome in einer Einheitszelle (x_j,y_j,z_j)

und deren Atomformfaktoren f_j:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} \tag{3.4}$$

[113, 114, 115]. Für B2-Strukturen, wie zum Beispiel RuAl, ist die Berechnung recht einfach. Wird die Einheitszelle so definiert, dass sich Ru auf der Position (0,0,0) und Al auf der Posistion (1/2,1/2,1/2) befindet, so ergibt sich:

$$F = f_{Ru} + f_{Al} \qquad \text{, wenn } h{+}k{+}l \text{ gerade ist} \tag{3.5}$$

$$F = f_{Ru} - f_{Al} \qquad \text{, wenn } h{+}k{+}l \text{ ungerade ist} \tag{3.6}$$

Hieraus wird ersichtlich, dass für den Fall dass beide Gitterplätze von der gleichen Atomsorte besetzt sind, F bei ungeraden Werten der Summe $h{+}k{+}l$ gleich 0 wird. In diesem Fall liegt natürlich ein einfaches krz Gitter vor. Da F^2 als Faktor in die Intensität der Reflexe eingeht, wird somit auch diese gleich 0. Ähnliche Betrachtungen können für alle Strukturen und deren Überstrukturen angestellt werden. Daher zeigen intermetallische Phasen generell mehr Beugungsreflexe, sogenannte Überstrukturreflexe, als vergleichbare ungeordnete Phasen [113], was eine Unterscheidung bei der qualitativen Phasenanalyse ermöglicht.

3.4.2 Präzisionsgitterparameterbestimmung

Der Gitterparameter a einer kubischen Phase ist proportional zu dem Netzebenenabstand d_{hkl} einer beliebigen Ebenenschar $\{hkl\}$. Allerdings führen Gitterparametermessungen mit einzelnen Reflexen nur zu einer Genauigkeit von höchstens 0,001 nm, selbst bei der Verwendung von Reflexen mit hohen Beugungswinkeln θ. Die Präzision der Messung kann durch Messung einer Extrapolationsfunktion deutlich verbessert werden. Dazu werden alle Gitterparameter a_{hkl}, die sich aus den einzelnen Reflexen ergeben, gegen einen bestimmten von θ abhängigen Term aufgetragen und diese durch lineare Regression nach $\theta = 90°$ extrapoliert, wo der Gitterparameter a abgelesen werden kann. Der Term, gegen welchen die Einzelwerte aufgetragen werden sollten, hängt von den wahrscheinlichsten Messfehlern ab [115]. Gobran [15, 25] hat für die Präzisionsgitterparameterbestimmung von RuAl als Term die Nelson-Riley-Funktion $(cos^2\theta/sin\theta + cos^2\theta/\theta)$ verwendet.

3.4.3 Texturanalyse

Eine gängige Art der Analyse der Textur, das heißt der Vorzugsorientierung der Kristallite, mittels Röntgenbeugung ist die Vermessung der Oberfläche einer Probe in äquidistanten Kippwinkeln φ und ψ mit Hilfe einer Euler-Wiege. Als Bezugskoordinatensystem wird allgemein ein solches verwendet, das am Probenkoordinatensystem fixiert ist und möglichst im Zusammenhang mit der Entstehungsgeschichte der Probe steht [114]. In dieser Arbeit wird das Koordinatensystem stets, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, an den Haupt- und Nebenverfahrrichtungen des Laserauftragschweißprozesses orientiert. Bei jeder φ/ψ-Orientierung wird die reflektierte Intensität in einem kleinen Winkelbereich um einen für die zu untersuchende Phasen charakteristischen θ_{hkl}-Reflex gemessen. Die Intensitätswerte sind dabei repräsentativ für die Menge und Größe der Kristallite, die so ausgerichtet sind, dass sie bei dem gegebenen Kippwinkel die Bragg-Bedingung für die Ebenenschar $\{hkl\}$ erfüllen. Die Intensitäten für jeden Schritt können in sogenannten Polfiguren dargestellt werden. Somit wird für jede Kombination der beiden Winkelkoordinaten die Intensität aufgetragen. In einer Polfigur werden somit die Orientierungen einer einzelnen $\{hkl\}$-Netzebenenschar dargestellt [114].

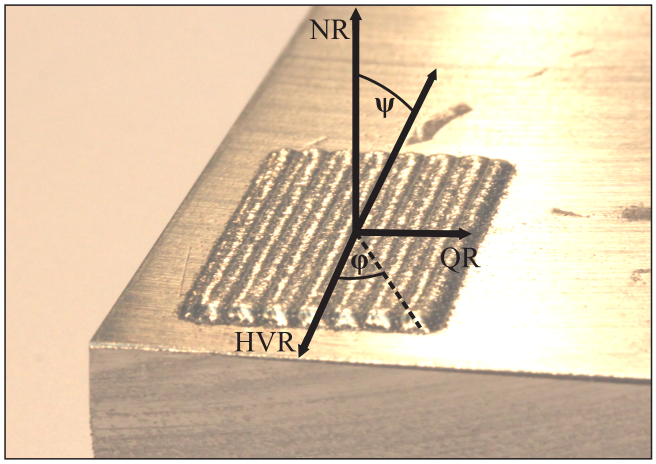


Abbildung 3.4: Darstellung des Probensystems und der Winkel φ und ψ (nach [114]); HVR: Hauptverfahrrichtung; QR: Querrichtung; NR: Richtung der Probennormalen.

3.4.4 Eigenspannungsanalyse

Da man mittels XRD Netzebenenabstände äußerst genau bestimmen kann, können kleinste Dehnungen detektiert werden, die wiederum über elastische Konstanten mit den Eigenspannungen von Werkstoffen verknüpft sind [114]. Man hat durch röntge-

nographische Spannungsanalyse Zugriff auf Eigenspannungen I. Art, das heißt Makroeigenspannungen, deren Wert sich aus gemittelten Mikroeigenspannungen eines repräsentativen Volumens zusammensetzt. Dazu wird die Position eines ausgewählten 2θ-Reflexes und damit der Netzebenenabstand der vorliegenden Phase über das zu untersuchende Volumen bei mehreren Kombinationen aus festen φ- und ψ-Winkeln (s. Abb. 3.4) gemessen, in der Regel in äquidistanten $sin^2\psi$ Schritten. Bei Proben ohne ausgeprägter Textur zeigen $sin^2\psi$ und $d(\varphi,\psi)$ einen annähernd linearen Zusammenhang, sodass durch lineare Regression für jeden Wert von φ ein Dehnungswert $\epsilon(\varphi,\psi)$ ermittelt werden kann. Aus den so erhaltenen Dehnungswerten können über die röntgenographischen Elastizitätskonstanten s_1 und $\frac{1}{2}s_2$ die Komponenten des Spannungstensors σ_{ij} ermittelt werden:

$$\begin{aligned}\epsilon(\varphi,\psi) &= \tfrac{d(\varphi,\psi)-d_0}{d_0} \\ &= s_1[\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33}]+\tfrac{1}{2}s_2\sigma_{33} \\ &\quad +\tfrac{1}{2}s_2[(\sigma_{11}-\sigma_{33})cos^2\varphi sin^2\psi+(\sigma_{22}-\sigma_{33})sin^2\varphi sin^2\psi] \\ &\quad +\tfrac{1}{2}s_2[\sigma_{12}sin2\varphi sin^2\psi+\sigma_{13}cos\varphi sin2\psi+\sigma_{23}sin\varphi sin2\psi]\end{aligned} \tag{3.7}$$

Dabei ist d_0 der Netzebenenabstand des spannungsfreien Gitters. Da aufgrund der geringen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung nur die Oberfläche einer Probe untersucht wird, ist davon auszugehen, dass in den untersuchten Probenvolumen die Spannungen senkrecht zur Oberfläche entlastet werden und somit ein vollständig zweiachsiger Spannungszustand vorliegt, wodurch Gleichung 3.7 deutlich vereinfacht wird:

$$\begin{aligned}\epsilon(\varphi,\psi) &= \tfrac{d(\varphi,\psi)-d_0}{d_0} \\ &= s_1[\sigma_{11}+\sigma_{22}]+\tfrac{1}{2}s_2[\sigma_{11}cos^2\varphi+\sigma_{22}sin^2\varphi+\sigma_{12}sin2\varphi]sin^2\psi\end{aligned} \tag{3.8}$$

Der Azimutwinkel zwischen dem Probenkoordinatensystem und dem Hauptspannungssystem, also die Ausrichtung, in der keine Schubspannungen vorliegen, sowie die Komponenten des Hauptspannungstensors lassen sich mit folgenden Formeln berechnen:

$$\varphi^S = \frac{1}{2}arctan(\frac{2\sigma_{12}}{\sigma_{11}-\sigma_{22}}) \tag{3.9}$$

$$\sigma_{11}^S = \sigma_{11}cos^2\varphi+\sigma_{22}sin^2\varphi+\sigma_{12}2sin\varphi cos\varphi \tag{3.10}$$

$$\sigma_{22}^S = \sigma_{11}sin^2\varphi+\sigma_{22}cos^2\varphi-\sigma_{12}2sin\varphi cos\varphi \tag{3.11}$$

[114].

3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) erlaubt die Abbildung von Materialien mit einer Auflösung von bis zu 1-5 nm bei gleichzeitig hoher Tiefenschärfe [116]. Dazu wird in einer evakuierten Kammer von einer Elektronenquelle ein primärer Elektronenstrahl generiert, der von einem System aus elektromagnetischen Linsen fokussiert und über die Oberfläche der darunterliegenden Probe gerastert wird. Aus der Interaktion des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche entstehen unterschiedliche Signale, wie Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen und charakteristische Röntgenstrahlung, die aus unterschiedlich großen Volumina emittiert werden und zur Untersuchung verschiedener Charakteristika der Probe, wie Oberflächentopographie, Kristallographie und chemischer Zusammensetzung, verwendet werden können. Dabei werden die Signale der einzelnen Punkte des Rasters zu einem Bild zusammengefügt.
Rückstreuelektronen sind Elektronen, welche aufgrund eines oder mehrerer elastischer Streuvorgänge die Probenoberfläche geradlinig wieder verlassen. Die Menge dieser Elektronen hängt unter anderem von der Ordnungszahl der bestrahlten Atome ab. Daher sind im Rückstreuelektronenkontrast Abstufungen in der chemischen Zusammensetzung qualitativ zu erkennen. Elektronen, die durch inelastische Streuung aus dem Material gelöst werden und die Probe verlassen, haben eine geringere Energie als die Rückstreuelektronen (< 50 eV) und werden als Sekundärelektronen bezeichnet. Sowohl mit Hilfe von Sekundärelektronen, als auch mittels Rückstreuelektronen können Topographien der Probenoberfläche kontrastiert werden.
Die bereits in Abschnitt 3.3.1 erwähnte EDX erlaubt die quantitative chemische Analyse eines Bereiches von circa 1 μm Durchmesser und 1 μm Tiefe. Die Analyse erfolgt durch die Bestimmung der charakteristischen Energien der Röntgenstrahlen der durch den Elektronenstrahl angeregten Elemente [116].

3.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden möglichst dünne Proben (< 100 nm) von einem Elektronenstrahl durchleuchtet [113]. Dadurch lassen sich im Vergleich zur REM weitere Signale, wie beispielsweise vorwärts gestreute Elektronen, detektieren. Ein weiterer Unterschied ist, dass die Probe für die Basisoperationen im TEM nicht mit einem fokussiertem Strahl beleuchtet wird, sondern mit einem quasi parallelen.
Aufgrund der Wellennatur der Elektronen werden diese ebenso wie Röntgenstrahlen

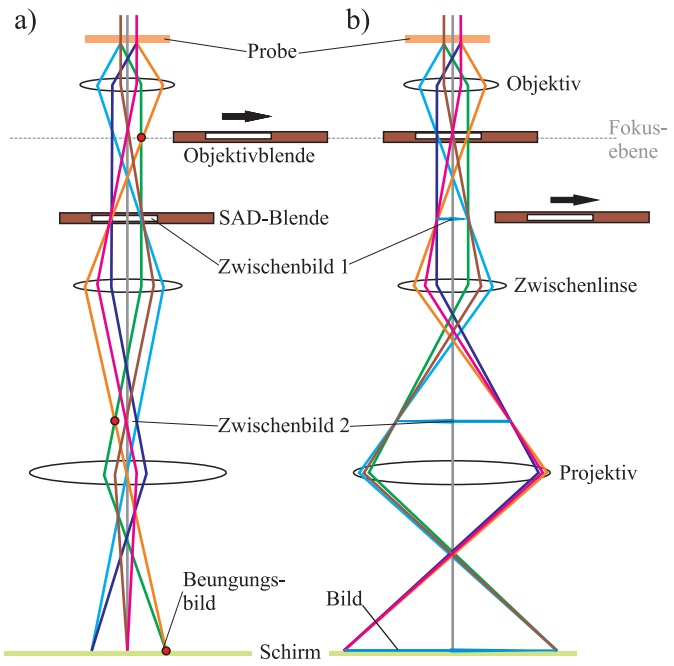


Abbildung 3.5: Stark vereinfachte Skizze des Strahlengangs im Transmissionselektronenmikroskop nach dem Durchlaufen der Probe (nach [113]); die Skizze stellt die beiden Basisoperationen im TEM dar. Durch Wechseln der Blenden und Einstellen der Zwischenlinse, verwendet diese entweder die hintere Fokusebene (a) oder die hintere Bildebene (b) als Objekt. Dadurch wird entweder ein Beugungsbild (a) oder ein Realbild (b) auf den Detektor projiziert.

an den Netzebenen von Kristalliten in TEM-Proben gebeugt. Darauf basiert eine der beiden Basisoperationen: die Feinbereichsbeugung (SAD, englisch: *selected area diffraction*). Dabei wird die Zwischenlinse im sekundären Linsensystem so eingestellt, dass das Beugungsbild der Probe, welches in der hinteren Fokusebene der Objektivlinse vorliegt, auf dem Detektor abgebildet wird. Man beachte hierzu die Positionen des roten Punktes in Abbildung 3.5a). Um einen Bereich von Interesse auszuwählen und um die Intensität des Primärstrahls zu verkleinern, wird eine sogenannte SAD-Blende in die Abbildungsebene der Objektivlinse eingebracht. So entstehende Beugungsbilder stellen, wie Röntgendiffraktogramme, „Fingerabdrücke“ der untersuchten Kristallite dar und können beispielsweise zur Phasenanalyse verwendet werden. Die zweite Basisoperation ist der Abbildungsmodus. Hierbei wird durch Einstellen der Zwischenlinse die Abbildungsebene der Objektivlinse auf dem Detektor abgebildet (Pfeil in Abbildung 3.5b)). Das Einfügen einer Objektivblende in die hintere Fokusebene bewirkt, dass nur der direkte Strahl abgebildet wird und die gebeugten Strahlen sowie die stark gestreuten Elektronen nicht zur Abbildung beitragen. Der Kontrast in einer so generierten

Hellfeldaufnahme resultiert aus elastischer Streuung der Elektronen, die wiederum von der lokalen Probendicke und der Masse der Atome abhängt.
Wird der direkte Strahl durch die Objektivblende abgeschirmt und tragen nur gestreute beziehungsweise gebeugte Elektronen zur Abbildung bei, spricht man von einer Dunkelfeldaufnahme. Besonders interessant ist diese Option, wenn die Blende so eingestellt wird, dass sie von einem scharfen Beugungsreflex passiert wird. In diesem Fall erscheinen alle Bereiche hell, für die bei gegebenen Winkel die Beugungsbedingung erfüllt ist [113].

3.7 Atomsondentomographie

Bei der Atomsondentomographie wird das Prinzip der Feldevaporation verwendet, um Atome aus der Oberfläche einer sehr kleinen, nadelförmigen Probe zu entfernen [117]. Das bedeutet, dass die Atome ionisiert werden und mit Hilfe eines elektrischen Feldes aus der Oberfläche gelöst und in Richtung eines Detektors beschleunigt werden. Die Ionisierung erfolgt bei modernen Geräten durch die Kombination aus einem elektrischen Feld und einem Laserpuls. Atome können somit quasi einzeln abgetragen werden. Die Prozesse werden dabei durch thermische oder elektrische Pulse zu definierten Zeitpunkten induziert. Die Flugzeit der Ionen, das heißt die Dauer zwischen einem Puls und dem Auftreffen auf dem Detektor, hängt direkt von deren kinetischer Energie ab. Diese ist gleich der potentiellen Energie, die das Ion aufgrund des elektrischen Feldes erfährt. Daher ist die Flugzeit eines Ions proportional zur Wurzel aus dessen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses, welches Aufschluss über das vorliegende Element gibt. Mittels des 2D-Detektors wird nicht nur die Flugzeit, sondern auch der Ort des Auftreffens bestimmt, aus welchem wiederum die ursprüngliche Position des Ions innerhalb der Probe geschlossen werden kann.
Die Messungen finden in der Regel bei niedrigen Temperaturen im Ultrahochvakuum statt. Um eine Probe zu untersuchen, wird diese wie oben beschrieben sukzessive abgetragen, wobei für alle detektierten Ionen die chemischen Informationen und die Ortsinformation ermittelt werden. Der so erhaltene Datensatz kann anschließend mit Hilfe einer Rekonstruktionssoftware aufbereitet werden, um die Probe dreidimensional zu analysieren [117].

Teil II

Experimenteller Teil

4

Systematische Untersuchung des Laserauftragschweißprozesses

Es ist unter anderem Ziel dieser Arbeit, zu untersuchen, ob Eisen- und insbesondere Rutheniumaluminid als Beschichtungsmaterial für den Laserauftragschweißprozess verwendet werden können. Vor der Durchführung der Experimente an bisher nicht untersuchten Materialsystemen an der neuen Anlage muss jedoch zuerst der Einfluss der Prozessparameter auf resultierende Einzelschweißspuren und Beschichtungen anhand eines etablierten Zusatzwerkstoffes erarbeitet werden. Wie in Abschnitt 3.1.2 bereits beschrieben, sind diese sehr stark von einer großen Anzahl von Anlagen-, Material- und Prozessparametern abhängig. In diesem Kapitel werden lediglich Prozessparameter und Substratwerkstoffe diskutiert. Der Einfluss der Beschichtungsmaterialien ist unter Anderem Gegenstand der nächsten beiden Kapitel. Die Anlagenparameter werden nicht weiter optimiert, da die Experimente für diese Arbeit alle an derselben Anlage durchgeführt werden. Als Modellbeschichtungsmaterial wird die Kobaltlegierung Stellite 6 verwendet, die schon seit den 1980er Jahren als Werkstoff zum Laserauftragschweißen zum Einsatz kommt und aufgrund ihres hohen Verschleiß-, Korrosions- und Oxidationswiderstandes bei erhöhten Temperaturen industriell verwendet wird [70].

4.1 Material und Methode

4.1.1 Material

Als Modellsubstratwerkstoff wurde aus zwei Gründen niedriglegiertem Stahl (St235JR) verwendet. Diese Wahl leitet sich erstens aus der Tatsache ab, dass es sich hierbei um ein technisch relevantes Grundmaterial mit wenigen Legierungselementen handelt, sodass der Einfluss des Substrats aufgrund von Vermischung (s. 3.1.2) möglichst leicht zu erfassen ist. Zum Zweiten hat sich die Ankopplung des Laserstrahls an dieses Material als unproblematisch erwiesen. Als weitere Werkstoffe wurden eine Aluminiumknetlegierung (AW-2007) sowie reines Nickel (99,5 Masse-%) verwendet. Die Oberfläche der Substratmaterialien wurden vor sämtlichen in dieser Arbeit beschriebenen Laserauftragschweißexperimenten mit Siliziumkarbidpapier der Körnung 500 Mesh geschliffen und anschließend mit Isopropanol gereinigt, um Verunreinigungen zu entfernen und die Oberflächenrauheiten, welche die Absorption von Laserstrahlung von Metallen beeinflussen [118], reproduzierbar zu halten.
Sphärisches Stellite 6-Pulver, dessen chemische Zusammensetzung in Tabelle 4.1 zu entnehmen ist, wurde als Modellbeschichtungsmaterial verwendet. Die maximale Pulverpartikelgröße betrug 44 μm.

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung von Stellite 6 in Masse-%

Element	Cr	W	C	Ni	Mo	Fe	Si	Co
Gehalt	28,5	4,6	1,2	$< 2{,}0$	$< 1{,}0$	$< 2{,}0$	$< 1{,}0$	Rest

4.1.2 Laserauftragschweißen

Das Herzstück der Anlage, die für die Auftagsschweißprozesse verwendet wurde, ist ein Diodenlaser der Firma Laserline GmbH (Typ: LDM 500-20) mit einer nominellen Maximalleistung von 530 W, welcher Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 800 nm und 980 nm emittiert (primäre Wellenlänge: 940 $\pm$10 nm). Die Laserstrahlung wird mittels eines Lichtleitkabels (HIGHYAG Lasertechnologie) in die Optik des Bearbeitungskopfes, bestehend aus einer Kollimationslinse und einer Fokussierlinse mit einer Brennweite von 200 mm, eingekoppelt. Unter dieser ist eine koaxiale Pulverdüse aus Kupfer und Messing (Fraunhofer ILT) befestigt, die von einem Pulverförderer (Sulzer Metco Europe) gespeist wird. Der Bearbeitungskopf kann mittels eines Dreiachs-Verfahrsystem (Bosch-Rexroth) bewegt werden. Der Laser, der Pulverförderer und das

Verfahrsystem werden über einen Schaltschrank gesteuert.
Die Optimierungsstrategie für alle in dieser Arbeit beschriebenen Materialsysteme beinhaltete zunächst die Variation der wichtigsten Prozessparameter zur Optimierung von Einzelschweißspuren und anschließend die Ausweitung auf Schichten, die durch überlappende Einzelspuren erreicht wurden, sowie dreidimensionalen Strukturen, die durch Stapeln von Schichten gefertigt wurden. Für die Optimierung eines einzelnen Prozessparameters wurde dieser variiert, während alle anderen konstant gehalten wurden. Für die Grundparameter für das Schweißen von Stellite 6 auf Stahl galten folgende Einstellungen:

- Nominelle Laserleistung P_L: 530 W
- Pulvermassestrom $\dot{m}_P$: 1,23 g/min
- Vorschubgeschwindigkeit v_S: 300 mm/min
- Abstand zwischen Düse und Substrat z_N: 8 mm
- Fördergasfluss $\dot{V}_{CG}$: 5,0 Nl/min Helium
- Schutzgasfluss $\dot{V}_{SG}$: 5,8 Nl/min Helium

Im Ergebnisteil werden die Einflüsse einzelner Parameter auf Einzelschweißspuren bei ansonsten gleichbleibenden Grundparametern diskutiert.

4.1.3 Charakterisierung

Die Probenpräparations- und Charakterisierungsmethoden für dieses und die folgenden Kapitel sind in Anhang A.1 zu finden.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Schutzgasfluss

Neben der Beschaffenheit der Pulverdüse, den Eigenschaften des Pulvers (Masse, Korngröße, Form) und dem Trägergasfluss spielt der Schutzgasfluss eine maßgebliche Rolle bei der Form des Pulverstrahls und der Position des Pulverfokus. Bei der eingesetzten Düse wird das Schutzgas durch deren Mitte zugeführt, wodurch der Pulverfokus bei steigendem Stutzgasfluss nach unten verschoben wird. In Abbildung 4.1 ist zu erkennen, dass der Pulverfokus ungefähr 7 mm unter der Düsenspitze liegt, wenn kein

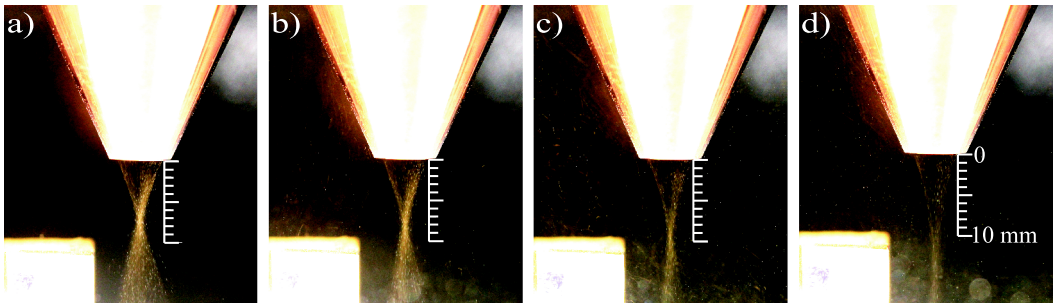


Abbildung 4.1: Einfluss des Schutzgasflusses auf die Form des Pulverstrahls bei einem Fördergasfluss von 5 Nl/min; Schutzgas: a) 0 Nl/min; b) 5,8 Nl/min; c) 11,6 Nl/min; d) 24,1 Nl/min.

Schutzgas verwendet wird, während er bei einem Schutzgasfluss von 11,6 Nl/min circa 2,5 mm tiefer liegt. Bei einem Fluss von 24,1 Nl/min ist der definierte Fokus nicht mehr vorhanden. Daraus lässt sich ableiten, dass der Pulverfokus höher liegt und definierter ist, je weniger Schutzgas verwendet wird. Dadurch wird die Pulververwertung verbessert. Allerdings steigt bei sinkendem Schutzgasfluss der Grad der Oxidation. 5 bis 6 Nl/min (s. Abb. 4.1b) stellen hierbei einen guten Kompromiss dar. Um die Pulverdüse möglichst optimal zu nutzen, sollte der Pulverfokus etwas über den zu beschichtenden Proben liegen (persönliche Kommunikation mit Gerhard Backes, ILT Aachen, April 2012). Das bedeutet, dass ein Verändern der Schutzgasmenge mit einer Veränderung des Abstandes zwischen Pulverdüse und Substratoberfläche einhergehen muss, welcher im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

4.2.2 Abstand zwischen Pulverdüsenaustritt und Substratoberfläche

Der Abstand zwischen dem Pulverdüsenaustritt und der Subtratoberfläche beeinflusst sowohl die Defokussierung des Laserstrahls als auch die des Pulverstrahls. In der gegebenen Anordnung liegt der Fokus des Laserstrahls stets 3 mm unterhalb des Düsenaustritts. Ein Abstand von 8 mm führt daher zu einer Defokussierung von 5 mm. Die Defokussierung beeinflusst den Durchmesser des Laserstrahls auf der Substratoberfläche, welcher wiederum die Leistungsdichte verändert. Der Durchmesser liegt bei der beschriebenen Anordnung bei circa 1 mm. Die in dieser Arbeit beschriebenen Laserauftragschweißversuche werden, wie auch allgemein üblich [59], mit defokussiertem Laserstrahl durchgeführt. Die Pulverstrahldefokussierung resultiert, wie bereits beschrieben, aus dem Abstand zwischen Düse und Substratoberfläche und dem verwendeten Schutzgasfluss.
Vergleiche von Einzelspuren, die mit unterschiedlichem Abstand geschweißt wurden

(s. Abb. 4.2), zeigen, dass bereits geringe Variationen einen sehr starken Einfluss auf die Geometrie der Schweißspuren haben. Um dies zu erklären, kann Abbildung 4.1b) hinzugezogen werden. Bei einem Abstand von 6 mm schneidet ein flaches Substrat die Kegeloberfläche des Pulverstrahls in einem Kreis, dessen Radius größer ist als der des geschnittenen Laserstrahls. Da der größte Teil des Pulvers bei koaxialen Düsen über die Kegeloberfläche transportiert wird, kann in diesem Fall kaum Pulver aufgeschmolzen werden und in die Prozesszone gelangen, was zu kleinen Auftragschweißspuren führt (s. Abb. 4.2a)). Wird der Abstand hingegen zu groß gewählt, resultiert dies aufgrund der Divergenz des Pulverstrahls ebenfalls in wenig aufgebrachtem Volumen (s. Abb. 4.1b) und 4.2e)). Ein Abstand zwischen Pulverdüsenaustritt und Substratoberfläche von 8 mm führt im dargelegten Fall zum besten Resultat und zur höchsten Pulververwertung (s. Abb. 4.2c). Hierbei liegt der Pulverfokus circa 0,5 mm oberhalb der Werkstückoberfläche und die Durchmesser des Pulver- und Laserstrahls sind auf dieser ungefähr gleich groß.

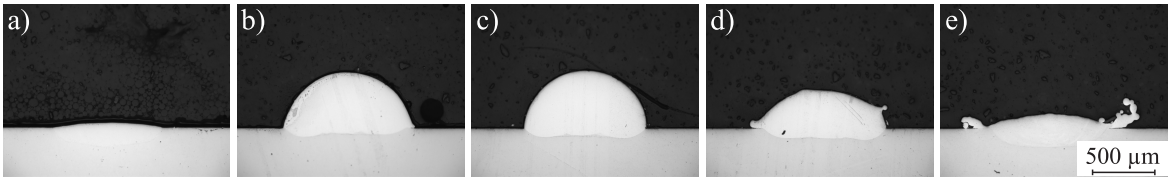


Abbildung 4.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte von Einzelschweißspuren in Abhängigkeit des Abstandes zwischen dem Pulverdüsenaustritt und der Substratoberfläche: a) 6 mm; b) 7 mm; c) 8 mm; d) 9 mm; e) 10 mm.

4.2.3 Laserleistung

Die Laserleistung ist ein wichtiger Parameter, da sie den in das System eingekoppelten Energiebetrag beeinflusst. Der Energieintrag E_L ist mit der Leistung P_L über die Einwirkungszeit $\tau = d_L/v_S$ [119] gekoppelt, wobei d_L der Durchmesser des Lasersstrahls auf der Substratoberfläche und v_S die Vorschubgeschwindigkeit sind:

$$E_L = \frac{P_L d_L}{v_S} \tag{4.1}$$

Die Laserleistung ist somit einer der Parameter, der bestimmt, ob und zu welchem Grad beide Materialien aufgeschmolzen werden. Dies kann man in Abbildung 4.3 erkennen: Abnahme der Leistung führt sowohl zu kleineren Auftragschweißspuren als auch zu kleineren Schmelzzonen (vgl. Abb. 3.2). Ersteres zieht eine schlechtere Pulverver-

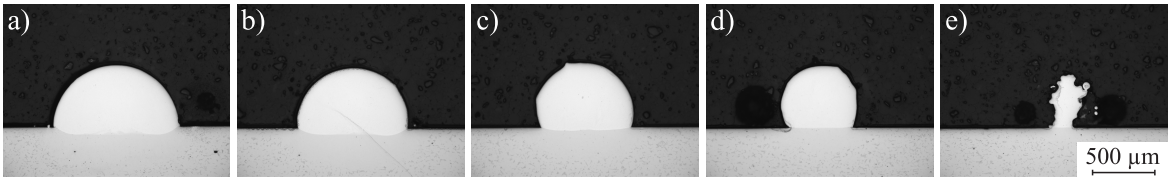


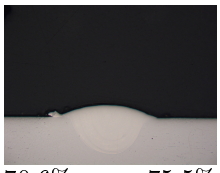
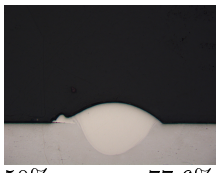
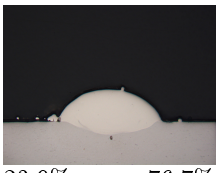
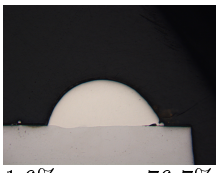
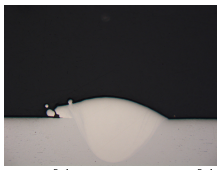
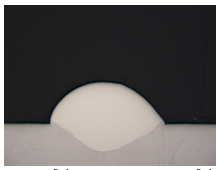
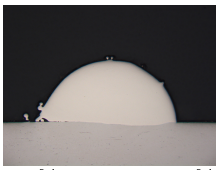
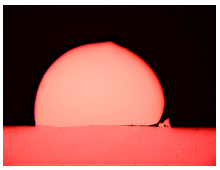
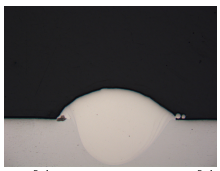
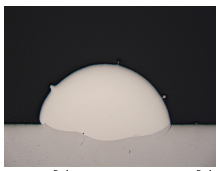
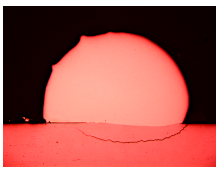
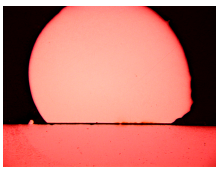
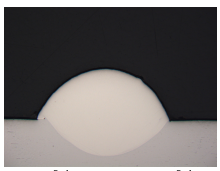
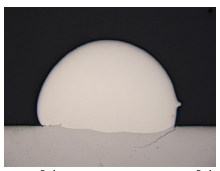
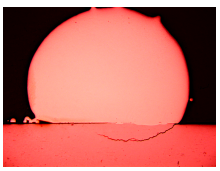
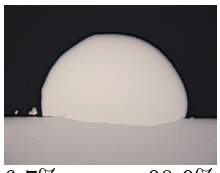
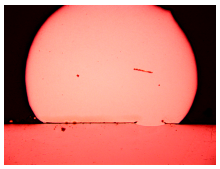
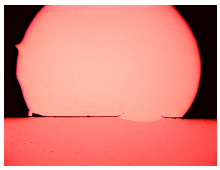
Abbildung 4.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte von Einzelschweißspuren in Abhängigkeit der nominellen Laserleistung: a) 530 W; b) 424 W; c) 318 W; d) 212 W; e) 106 W.

wertung nach sich und Zweiteres einen geringeren geometrischen Vermischungsgrad. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Parametern, bei denen Optimalfälle durch schlechtere Schweißspuren bei niedrigeren und höheren Werten nach beiden Seiten abgesteckt waren, ist die Suche nach einem optimalen Wert durch die maximale Leistung des Diodenlasers eingeschränkt. Die maximale Leistung führt in diesem Fall in Bezug auf Pulverauswertung bei angemessenem Vermischungsgrad und Schweißspurwinkel zur besten Schweißspur. Es sei angemerkt, dass an dieser Stelle und im Folgenden meistens die nominelle Laserleistung angegeben ist, da sich diese wesentlich präziser ansteuern lässt. Die tatsächliche Laserleistung, die am Substrat gemessen werden kann, beträgt 419 W bei einer nominellen Leistung von 530 W.

4.2.4 Vorschubgeschwindigkeit und Pulvermassestrom

In vielen wissenschaftlichen Veröffentlichungen werden Einzelspuren systematisch durch die Prozessparameter Laserleistung, Vorschubgeschwindigkeit und Pulvermassestrom optimert (s. z.B. [119, 120, 67]). Da die beiden letzten Parameter bei der verwendeten Anlage den meisten Optimierungsspielraum lassen, werden sie an dieser Stelle gesondert behandelt.
Die Vorschubgeschwindigkeit beeinflusst nicht nur, wie durch Formel 4.1 beschrieben, den Energieeintrag in Abhängigkeit der Leistung, sondern auch die Masse an eingebrachtem Beschichtungsmaterial pro Länge in Abhängigkeit des Pulvermassestroms. Diese beeinflusst wiederum den Lasereintrag in das Substrat, da Pulver zwar absorbierte Energie in den Schmelzpool abgeben kann, aber das Substrat teilweise vom Laserstrahl abschirmt [121], was mittels Tabelle 4.2 nachvollzogen werden kann. Es wird zum einen deutlich, dass das Volumen der Schweißspur mit zunehmendem Pulverstrom und abnehmender Geschwindigkeit zunimmt. Zum anderen wird das Schmelzpoolvolumen mit zunehmendem Pulverstrom aufgrund des Abschirmeffektes kleiner. Eine klare Korrelation zwischen der Vorschubgeschwindigkeit und dem Schmelzpoolvolumen ist

Tabelle 4.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte von Einzelschweißspuren in Abhängigkeit des Pulvermassestroms und der Vorschubgeschwindigkeit. Die Schweißspuren, die rot unterlegt sind, können aufgrund von unzureichender Anbindung, Rissbildung oder zu kleinem Schweißspurwinkel verworfen werden. Die leeren Tabellenfelder markieren Prozessparameter, bei denen sich die Schweißspur komplett abgelöst hat. Für jede intakte Einzelspur sind jeweils der Grad der Vermischung (links) nach Formel 3.1 sowie die Pulververwertung (rechts) nach Formel 3.2 angegeben.

v_S \ $\dot{m}_P$	0,66 $\frac{g}{min}$	1,23 $\frac{g}{min}$	1,99 $\frac{g}{min}$	3,31 $\frac{g}{min}$
1000 $\frac{mm}{min}$	 70,6% 75,5%	 50% 77,6%	 23,9% 76,7%	 1,6% 76,7%
500 $\frac{mm}{min}$	 60,9% 77,3%	 32,4% 91,4%	 3,7% 89,9%	
300 $\frac{mm}{min}$	 56% 68,7%	 16,3% 91,7%		
200 $\frac{mm}{min}$	 37,5% 88%	 6,1% 95,4%		
100 $\frac{mm}{min}$	 6,7% 90,9%			
50 $\frac{mm}{min}$				

500 µm

hingegen nicht zu erkennen, da zwei Phänomene gleichzeitig greifen. Zwar steigt der Gesamtenergieeintrag, aber der Abschirmeffekt und Energieeintrag durch das Pulver verändert sich mit sinkender Geschwindigkeit auch. Bei niedriger Geschwindigkeit bei gleichzeitig hohem Pulverfluss ist die Anbindung an das Substrat so schlecht, dass sich die aufgebrachte Schweißspur direkt ablöst. Im umgekehrten Fall ist hingegen der geometrische Vermischungsgrad sehr hoch. Generell ist ein Vermischungsgrad zwischen 5% and 30% als Kompromiss anzustreben [67]. Drei Schweißspuren in Tabelle 4.2 liegen in diesem Bereich und haben gleichzeitig eine Pulververwertung von über 90%. Die Parameter dieser Spuren sind daher für die verwendete Werkstoffkombination die optimalen und können für das Aufbringen von Schichten verwendet werden.

4.2.5 Kombinierte Parameter

Es wurde mehrfach beschrieben, dass einfache mathematische Zusammenhänge zwischen Kombinationen aus den drei wichtigsten Prozessparametern und den charakteristischen Größen der resultierenden Einzelspuren bestehen. Zu diesen Größen zählen die Höhe der Auftragschweißspur h_c, die Breite der Schweißspur w_c, der Querschnitt des Auftragschweißvolumens A_c, der Querschnitt des Schmelzpools A_m, der Schweißspurwinkel α, der geometrischem Vermischungsgrad D und die Pulververwertung η_P [119, 120, 67]. Die ausführlichste Untersuchung dieser Zusammenhängen wurde von de Oliveira *et al.* [67] durchgeführt, die mittels koaxialem Laserauftragschweißen Einzelspuren einer kommerzielle Nickel-Chrom-Legierung auf niedriglegierten Stahl applizierten. Sie haben für diese Materialkombination herausgefunden, dass jeweils ein linearer Zusammenhang zwischen einer Kombination von mehreren Prozessparametern und einer charakteristischen Größe der intakten Spuren besteht. So gilt zum Beispiel für die Höhe der Einzelschweißspur [67]:

$$h_c = a + b\frac{\dot{m}_P}{v_S} \tag{4.2}$$

Hierbei ist b die Steigung der Geraden und a der y-Achsenabschnitt. Beide Werte müssen empirisch ermittelt werden. Im Folgenden soll überprüft werden, ob diese semiempirischen Formeln auf die in diesem Kapitel verwendete Materialkombination und Laserauftragschweißanlage angewendet werden können. Dazu werden die geometrischen Größen sämtlicher intakter Einzelspuren jeweils gegen den vorgeschlagenen kombinierten Parameter aufgetragen und das Bestimmtheitsmaß R^2 ermittelt. Die Auswertungen ergeben, dass einige Größen, wie zum Beispiel A_c, sehr gut korrelieren (s. Abb. 4.4a)) und andere, wie zum Beispiel A_m, nicht (s. Abb. 4.4b)).

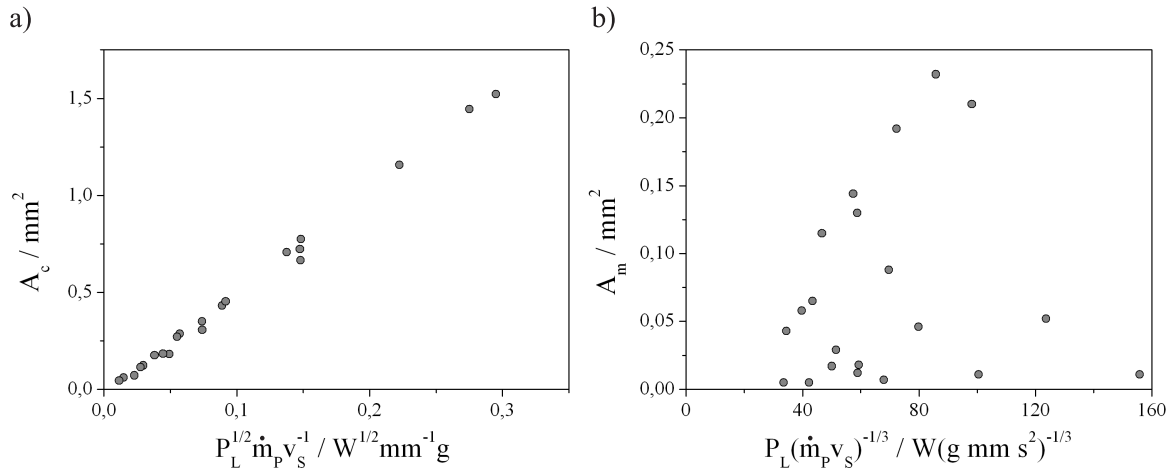


Abbildung 4.4: Messwerte für die Querschnittsfläche des aufgeschweißten Volumens A_c (a) und die der Schmelzzone A_m (b) von Einzelspuren, aufgetragen gegen die von de Oliveira [67] vorgeschlagenen kombinierten Prozessparameter.

Die kombinierten Parameter aller geometrischen Größen sowie die ermittelten Bestimmtheitsmaße sind in Tabelle 4.3 gelistet. Es ist zu erkennen, dass ein fast perfekter linearer Zusammenhang zwischen den Größen Höhe h_c sowie Querschnitt des Auftragschweißvolumens A_c und den dazugehörigen kombinierten Prozessparameter besteht. Damit kann für h_c und A_c mit diesen Messungen nicht widerlegt werden, dass sich die semiempirischen Gesetzmäßigkeiten von de Oliveira *et al.* [67] verallgemeinern lassen. Bei den Größen w_c, α, D und η_P liegen mit R^2-Werten zwischen 0,69 und 0,78 höchstens vage lineare Zusammenhänge zu den vorgeschlagenen Parameterkombinationen

Tabelle 4.3: Semiempirischer Zusammenhang zwischen den geometrischen Größen und den von de Oliveira [67] vorgeschlagenen kombinierten Prozessparametern sowie die ermittelten Bestimmtheitsmaße R^2.

Größe	kombinierter Parameter	R^2
h_c	$\dot{m}_P/v_S$	0,98
w_c	$P_L/\sqrt{v_S}$	0,71
A_c	$\sqrt{P_L}\dot{m}_P/v_L$	0,99
A_m	$P_L/\sqrt[3]{\dot{m}_P v_S}$	0,18
α	$v_S/\dot{m}_P$	0,78
D	$P_L v_S/\dot{m}_P$	0,74
η_P	$P_L\sqrt{\dot{m}_P/v_L}$	0,69

vor. Dennoch können aus dieser Studie grobe Anhaltspunkte zur Optimierung von Auftragschweißspuren durch Variation einzelner oder mehrerer Prozessparameter abgeleitet werden. Im Fall von A_m lässt sich die Allgemeingültigkeit der Regeln eindeutig widerlegen, was schon Abbildung 4.4b vermuten ließ.
Bei der Betrachtung der Tabelle fällt auf, dass nur die kombinierten Parameter für h_c und α greifbare Größen darstellen. Der Quotient aus Pulvermassestrom und Vorschubsgeschwindigkeit entspricht der pro Längeneinheit eingebrachten Pulvermenge. Die Wurzelterme in den übrigen kombinierten Parametern machen den semiempirischen Charakter der Gesetzmäßigkeiten deutlich, lassen aber keine physikalisch Interpretation der Zusammenhänge zu. Bei kritischer Betrachtung der Angaben fällt allerdings auf, dass keine Abhängigkeit zwischen α und P_L angenommen wurde, obwohl die Breite w_c, welche in die Berechnung von $\alpha = 180° - arctan(2h_c/w_c)$ eingeht, von P_L abhängig sein sollte [67]. Dies kann unter Anderem als Erklärung für das recht geringe Bestimmtheitsmaß dienen. Wieso es schwierig ist, einen allgemeingültigen Zusammenhang zwischen den Prozessparametern und der Größe des A_m (und somit auch D) zu erfassen, kann durch den Einfluss des Zusatzmaterials erklärt werden. Verglichen mit einem Umschmelzprozess wird beim Auftragschweißen die Energieabsorption des Schmelzpools neben Größen wie Laserlesistung, Verfahrgeschwindigkeit und Absorptionskoeffizient zusätzlich durch den Abschirmeffekt des Pulvers, den Eintrag der vom Pulver absorbierten Energie in den Schmelzpool und der komplexen Geometrie der Auftragschweißspur beeinflusst [121].

4.2.6 Substratwerkstoff

Die Verwendung anderer Substratwerkstoffe als Stahl führen zu unterschiedlichen Ergebnissen. So ist es zum Beispiel mit der gegebenen Anlage nicht möglich, Stellite 6 auf Aluminiumsubstrat zu schweißen. Eine Einzelspur auf Nickel kann hingegen aufgebracht werden. Allerdings ist in diesem Fall die Spannweite der Prozessparameterkombinationen, die für das erfolgreiche Auftragen verwendet werden kann, deutlich kleiner als beim Stahlsubstrat. Ferner führen die optimierten Parameter (s. Abb. 4.5; P_L: 530 W; $\dot{m}_P$: 0,66 g/min; v_S: 300 mm/min) zu einem ungenügenden Vermischungsgrad und zu einer geringen Pulververwertung.

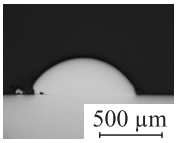


Abbildung 4.5: Querschnitt einer Stellite-Einzelspur auf Nickelsubstrat mit optimierten Prozessparametern.

Der Substratwerkstoff hat aus mehreren Gründen Einfluss auf den Laserauftragschweißprozess. Zum einen kann Auftragschweißen und Schweißen von ungleichen Metallen je nach Kombination zu spröden intermetallischen Phasen in der Schmelzzone führen [122]. Diese können beim Abkühlvorgang oder bei mechanischer Beanspruchung die Verbindung zum Versagen bringen. Das Hauptlegierungselement des Beschichtungswerkstoffes ist im vorliegendem Fall Kobalt, welches mit Aluminium verschiedene intermetallische Phasen bildet, jedoch nicht mit Eisen und Nickel [123]. Die letzten beiden Materialkombination gelten daher als sehr gut schweißbar [122].
Der zweite Einfluss resultiert aus der Differenz zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Beschichtung α_B und des Substrats α_S, welche bei einer Abkühlung um ΔT zu thermischen Spannungen σ_{th} führt, die einen wesentlichen Anteil der inneren Spannungen der Beschichtungen darstellen:

$$\sigma_{th} = \frac{E_B E_S d_S (\alpha_B - \alpha_S) \Delta T}{(1 - \nu_B)(E_S d_S + E_B d_B)} \tag{4.3}$$

Hierbei ist E der Elastizitätsmodul, d die Dicke und ν die Querkontraktionszahl des Substrats (S) und der Beschichtung (B) [124]. Übersteigen die inneren Spannungen die Festigkeit des Werkstoffes, kann es zur Rissbildung kommen [125]. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ist zwar temperaturabhängig, aber die Werte von Co, Fe, und Ni sind bei gleichen Temperaturen ungefähr gleich, während der von Al circa um den Faktor 2 größer ist [123].
Einen sehr wichtigen Einfluss hat der Reflexionsgrad des Substrates bei der gegebenen Wellenlänge. Dieser liegt bei senkrechtem Strahleinfall und Raumtemperatur für Eisen bei 63%, für Nickel bei 71% und für Aluminium bei 93% (da die Werte für die gegebene Wellenlänge von 940 nm nicht vorliegen, werden die für 954 nm angegeben [126]). Daraus resultiert, dass die Laserstrahlung von Aluminiumsubstraten fast komplett reflektiert wird und nur wenig Energie absorbiert werden kann, was ein Aufschmelzen erschwert.

4.2.7 Verfahrensstrategie

Wenn für eine Kombination aus Substrat- und Beschichtungswerkstoff die optimierten Parameter für Einzelauftragschweißspuren gefunden sind, muss die richtige Verfahrensstrategie entwickelt werden, um deckende Beschichtungen oder dreidimensionale Strukturen zu entwickeln. Beschichtungen sind relativ einfach durch Überlappung von Einzelspuren zu erreichen. Der Abstand zwischen den Einzelspuren muss allerdings gezielt eingestellt werden, da der Grad der Überlappung sich auf die Qualität der

Beschichtung auswirkt. Die Höhe vergrößert sich mit abnehmenden Abstand, während sich der Grad der Vermischung reduziert, da weniger Substrat und mehr von der vorherigen Spur aufgeschmolzen wird [127]. Bei parabelförmigen Querschnitten von Einzelspuren nimmt die Rauheit mit deren Abstand oszillatorisch zu [128]. Ähneln die Querschnitte eher Kreissegmenten, kann es zu Poren zwischen den Auftragschweißspuren kommen. Um dies zu vermeiden, muss α groß genug sein [67].
In den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen führt ein mäanderförmiger Verfahrweg mit einem Überlappungsgrad von 50% unter Verwendung von für Einzelspuren optimierten Prozessparametern in der Regel zu Beschichtungen von sehr guter Qualität, was in diesem Fall eine gute Anbindung an das Substrat, relativ geringe Rauheit und keine Poren zwischen den Spuren bedeutet.
Deutlich komplizierter als das Beschichten gestaltet sich die additive Fertigung dreidimensionaler Strukturen. Einfaches Übereinanderstapeln von Einzelschichten führt beim Erstellen von Quadern zu Abrundungen an den Ecken und Kanten. Um dies zu vermeiden, wird die Verfahrensstrategie von Kelbassa [129] als Grundlage verwendet, bei der vor der mäanderförmigen Flächenfahrt zwei Konturfahrten mit geringerer Laserleistung erfolgen. Es wurde ein Programm aus CNC und CPL-Befehlen geschrieben (s. Anhang A.2), um den Vorgang stark zu automatisieren und wesentlich zu vereinfachen. Abbildung 4.6a) zeigt als Beispiel zwei Quader aus 29 Einzelschichten mit einer Höhe von circa 35 mm, die mit den gleichen Prozessparametern erstellt wurden. Der einzige Unterschied bei der Herstellung lag darin, dass beim linken nur eine Konturfahrt pro Schicht erfolgte und bei der rechten zwei (außer in jeder vierten Schicht).

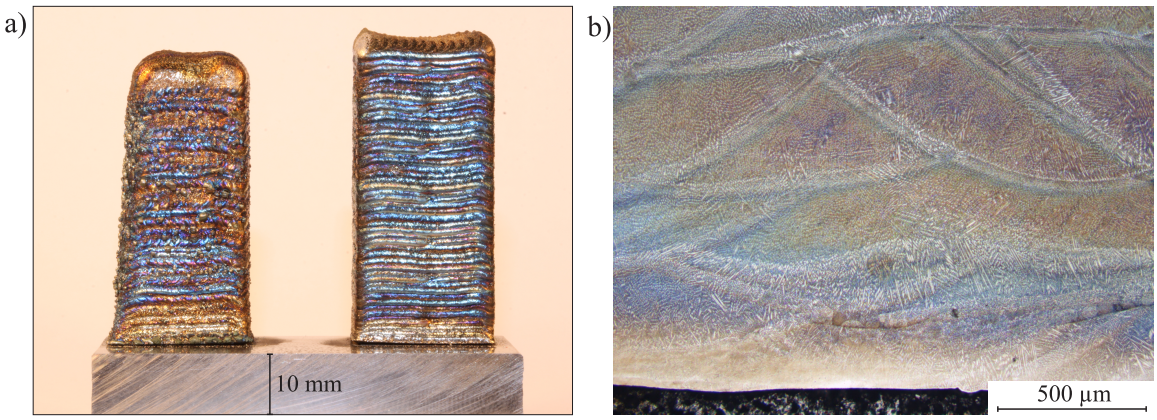


Abbildung 4.6: a) Quaderstrukturen, welche durch Übereinanderstapeln von 29 Einzelschichten gefertigt wurden; b) Lichtmikrokopische Aufnahme eines Querschnittes einer solchen Struktur im Differenzialinterferenzkontrast.

Es ist zu erkennen, dass bei einfacher Konturfahrt noch leichte Kanten- und Eckenabrundungen auftreten. Die Oberfläche der Quader erscheint oxidiert. Im Querschliff der Quader können allerdings keine Oxide nachgewiesen werden. Dies könnte damit erklärt werden, dass beim Aufbringen einer Einzelschicht die Oxidschicht der vorherigen Schicht beim Aufschmelzen dieser abgelöst oder ebenfalls aufgeschmolzen wird und an die Oberfläche des Schmelzpools gelangen. Im Querschliff wird außerdem eine sehr geringe Porosität deutlich.
Aus dem linken Quader wurde mittels Drahterosion und anschließender Politur eine Flachprobe mit einer Gesamtlänge von 29 mm und einem Testbereich von 17 mm x 3 mm x 0,95 mm (nicht proportional nach DIN 50125) gefertigt, an der ein Zugversuch mit einer Dehnrate von 0,001 mm/min durchgeführt wurde. Der ermittelte Wert für die Streckgrenze (566 MPa) liegt etwas unter der von gegossenem Stellite 6 und die Zugfestigkeit (1106 MPa) etwas über der Herstellerangabe [130]. Dass die mechanischen Eigenschaften durch Laserauftragschweißen additiv gefertigten Proben zum Teil denen von konventionell gefertigten Proben überlegen sein können, ist ein aus der Literatur bekanntes Phänomen [65] und kann auf feinere Körner und Partikel und auf innere Spannungen zurückgeführt werden.

4.3 Fazit

Es hat sich gezeigt, dass es mit der gegebenen Anlage möglich ist, Stellite 6 auf niedriglegierten Stahl und bedingt auch auf Nickel aufzutragen. Ebenso hat sich die additive Fertigung von dreidimensionalen Strukturen als machbar herausgestellt. Diese ersten erfolgreichen Ergebnisse sind eine essenzielle Voraussetzung für die Untersuchungen weitgehend beziehungsweise komplett unerforschter Beschichtungswerkstoffe, welche in den nächsten beiden Kapiteln beschrieben werden.
Eine Optimierung der Prozessparameter ist unbedingt notwendig, um Einzelschweißspuren, Beschichtungen und Quader riss- und weitgehend porenfrei und mit einem angemessenem Grad an Durchmischung zu erhalten. Diese Tatsache kann mit Hilfe des verwendeten Modellwerkstoffes Stellite 6 verdeutlicht werden. Der Optimierungsvorgang muss jedoch für jeden Substrat- und Beschichtungswerkstoff neu vorgenommen werden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen allerdings schon Tendenzen auf, die für die Optimierung in den beiden folgenden Kapiteln hilfreich sind. Der Versuch, den Zusammenhang zwischen den Prozessparametern und den resultierenden Schweißspurgeometrien zu quantifizieren ist nur teilweise gelungen, da sich die Gesetzmäßigkeiten von de Oilveira *et al.* [67] nur bedingt auf das vorliegende System übertragen lassen.

5

Laserauftragschweißen mit Eisenaluminid

Nachdem der Umgang der Laserauftragschweißanlage beim Verwenden von kommerziellem Stellite 6-Pulver untersucht und weitgehend erfasst ist, kann die Anlage für aus materialwissenschaftlicher Sicht interessanteren Aufgaben, in diesem Fall das *in situ*-Beschichten mit Aluminiden, verwendet werden.
Als Referenzmaterial für Rutheniumaluminid wird in diesem Kapitel Eisenaluminid als Zusatzwerkstoff verwendet, da dieses ebenfalls B2-Struktur annehmen kann. Dieser Werkstoff wurde im Gegensatz zu Rutheniumaluminid schon vereinzelt für den Laserauftragschweißprozess verwendet (s. Abschnitt 3.1.1), was einen Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten erlaubt.
Das Beschichten von duktilen Strukturwerkstoffen mit Eisenaluminid stellt eine Methode zur Verbesserung der Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit dar, wobei die Sprödigkeit der Phase kein ausschließendes Kriterium darstellt, wie es bei der Verwendung als Strukturwerkstoffe der Fall ist [131].
Teile der in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse wurden in [132] veröffentlicht.

5.1 Material und Methode

5.1.1 Material

Als Substrate wurden die gleichen Werkstoffe verwendet wie in Kapitel 4. Die Oberflächenbehandlung vor dem Laserauftragschweißen wurde ebenfalls beibehalten. Um Eisenaluminid *in situ* als Beschichtung zu generieren, wurden elementares Eisen- (99% Reinheit) und Aluminiumpulver (99,5% Reinheit) als Beschichtungsmaterial verwen-

det. Die Pulverpartikelgrößen lagen ursprünglich bei unter 74 μm respektive 44 μm. Es hat sich bei ersten Versuchen herausgestellt, dass die breite Partikelgrößenverteilung und insbesondere die kleineren Kornfraktionen zu Verstopfungen im Pulverförderer und damit zu ungleichmäßiger Pulverförderate führen. Daher wurden die elementaren Pulver mittels einer Vibrations-Siebmaschine (Fritsch) in mehrere Partikelgrößenintervalle geteilt und für die Hauptversuche Pulver mit einer Größe von 20 μm bis 50 μm (bzw. 44 μm) verwendet. Die Rieselfähigkeit des Pulvers verbesserte sich dadurch und die oben beschriebenen Probleme traten nicht mehr auf. Das elementare Pulver der genannten Partikelgrößen wurde abgewogen und für eine Stunde rotatorisch in einem zylindrischen Behältnis aus rostfreiem Stahl (50 mm x ⌀52 mm) gemischt. Es hat sich herausgestellt, dass sich die Homogenität der Durchmischung optisch problemlos bestimmen lässt. Wenn das Pulver noch unzureichend durchmischt ist, können farbliche Abstufungen im Pulver ausgemacht werden. Es wurde ein Mischverhältnis eingestellt, welches in einer nominellen Zusammensetzung von 55 at.% Eisen und 45 at.% Aluminium resultierte. Dieses wurde ausgewählt, da im Phasendiagramm bei dieser Zusammensetzung kein Übergang zwischen zwei festen Phasen vorliegt und der Einphasenbereich von B2-FeAl bei niedrigen bis hohen Temperaturen zu beiden Seiten ausgedehnt ist (s. Abb. 2.4) [55], wodurch eine Verschiebungen der Zusammensetzung während des Herstellungsprozesses nicht zum Verlassen des Einphasenbereichs führt.

5.1.2 Laserauftragschweißen

Für die Kombinationen aus Fe-Al-Pulvermischungen und unterschiedlichen Substratwerkstoffen wurden wie im vorherigen Kapitel eine große Anzahl an Einzelauftragschweißspuren, Einzelschichten und gestapelten Schichten ausprobiert, um die jeweils optimierten Prozessparameter zu ermitteln. Dieser Optimierungsvorgang wird allerdings im Folgenden nicht so ausführlich dokumentiert wie beim Beispielbeschichtungsmaterial Stellite 6. Weiterhin sei angemerkt, dass für die rissfreie Beschichtung durch überlappende Einzelspuren zusätzlich Vorheizen des Substrates notwendig war. Dies wurde mit Hilfe einer selbstgebauten Heizplatte umgesetzt, wobei die Vorheiztemperatur ϑ_p durch Heizpatronen (RS Components), ein Thermoelement und einen PID-Regler (Eurotherm) eingestellt und stabilisiert wurde. Die optimierten Prozessparameter für ganze Beschichtungen sind in Tabelle 5.1 gelistet. Die übrigen Prozessparameter entsprachen den Grundparametern aus Abschnitt 4.1.2 und die Einzelspurüberlappung 50%.

Tabelle 5.1: Proben- bzw. Verfahrensbezeichnung und optimierte Prozessparameter für Fe-Al-Beschichtungen und Strukturen; A.S.: Anzahl der übereinander aufgebrachten Schichten.

Probe	Substrat	P_L	v_S	$\dot{m}_P$	ϑ_p	A.S.
L-EA-01	St235JR	318 W	200 mm/min	0,37 g/min	300°C	1
L-EA-02	Nickel	530 W	150 mm/min	0,37 g/min	500°C	1
L-EA-03	AW-2007	530 W	200 mm/min	0,73 g/min	500°C	1
L-EA-04	St235JR	318..530W	200 mm/min	0,37 g/min	300°C	13
L-EA-05	St235JR	318..530W	200 mm/min	0,37 g/min	300°C	150
L-EA-06	St235JR	318..530W	200 mm/min	0,37 g/min	300°C	5

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Beschichtung von niedriglegiertem Stahl mit Fe-Al-Pulvermischungen

Die Spanne an Parametern, die verwendet werden kann, um mit den Pulvermischungen aus Aluminium und Eisen Einzelspuren auf niedriglegierten Stahl aufzutragen, ist kleiner als beim Auftragen von Stellite 6. Außerdem ist die Pulververwertung deutlich geringer, was sich beim Vergleich von Abbildung 5.1a) mit Tabelle 4.2 schon qualitativ abschätzen lässt. Es zeigt sich, dass eine Optimierung bezüglich der Pulververwertung nicht unbedingt mit einem optimalen Ergebnis bezüglich des Vermischungsgrades einhergeht. So führt die Verwendung von 530 W bei ansonsten gleichen Prozessparametern (s. Abb. 5.1a)) zu einem höheren Wert von η_P (52% im Vergleich zu 45%) jedoch führen 318 W (s. Abb. 5.1b)) zu einem geringeren Wert von D (18% im Vergleich zu 35%). Die wichtigste Erkenntnis ist jedoch, dass es generell möglich ist, bei Raumtemperatur Einzelspuren und bei erhöhten Temperaturen riss- und weitgehend porenfreie Schichten aufzuschweißen (s. Abb. 5.1c)).

Im Rückstreuelektronenkontrast ist nur eine einzige Phase in der Beschichtung der Probe L-EA-01 zu erkennen. Weiterhin fällt auf, dass die Körner sehr groß und zum größten Teil kolumnar sind. Kolumnares Kornwachstum tritt beim Laserumschmelzen und Laserauftragschweißen auf, wenn das Verhältnis zwischen dem Temperaturgradienten G_T innerhalb der Schmelze und der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront V einen bestimmten Wert K überschreitet [133]:

$$\frac{G_T^n}{V} > K \tag{5.1}$$

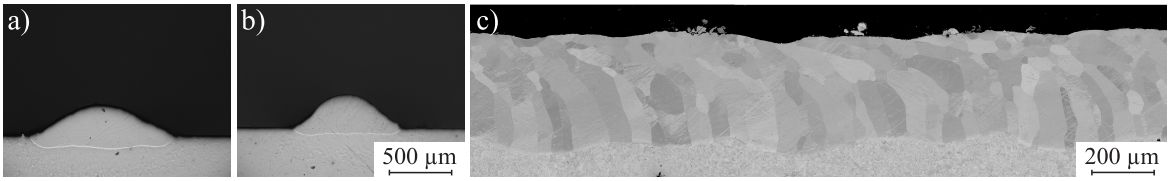


Abbildung 5.1: a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts einer Einzelspur aus Eisen und Aluminium auf St235JR unter Verwendung von P_L=530 W, $\dot{m}_P$=0,37g/min, v_S=200 mm/min und ϑ=24°C; b) Einzelspur, hergestellt mit den gleichen Parametern, mit Ausnahme von P_L=318 W; c) Querschliff von Probe L-EA-01 im Rückstreuelektronenkontrast.

Dabei sind n und K jeweils materialabhängig. G^n/V hängt wiederum von den verwendeten Prozessparametern ab. Der Wert steigt mit sinkender Laserleistung und Vorheiztemperatur und hat bei einer bestimmten Verfahrgeschwindigkeit ein Minimum [133]. Mittels EDX-Mapping kann festgestellt werden, dass die Legierungselemente innerhalb der Beschichtung homogen verteilt sind. Der Anteil der Komponenten kann mit einer quantitativen EDX-Messung in der Querschnittsfläche bestimmt werden und beträgt 75,8 at.% Eisen und 24,2 at.% Aluminium. Diese Abweichung von der nominellen chemischen Zusammensetzung kann nicht alleine durch Vermischung mit dem Substrat erklärt werden. Da die Schichtoberfläche im Schnitt 215 μm über der Substratoberfläche liegt und die Schmelzzone 135 μm tief ist, beträgt der Wert für den geometrischen Vermischungsgrad circa 38,5%. Das bedeutet, dass aufgrund des Aluminiumgehaltes der Pulvermischung innerhalb der Schicht eine Aluminiumkonzentration von circa 27,7 at.% durch den Vermischungseffekt vorliegen sollte. Da der gemessene Wert darunter liegt, kann darauf geschlossen werden, dass es während des Laserauftragschweißens zu einer Verschiebung der chemischen Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials kommt. Da die Pulververwertung bei nur 45% liegt, erscheint dies als nicht unwahrscheinlich. Als Grund für die ungleiche Verwertung der beiden Elemente können deren unterschiedlichen physikalische Eigenschaften angenommen werden, welche in Abschnitt 3.1.2 genannt wurden. Eine derartige Verschiebung wurde bereits von Zhong *et al.* beim Laserauftragschweißen mit Nickel beschichtetem Aluminiumpulver beschrieben [85]

Bei dem in der Beschichtung vorliegendem Aluminiumgehalt existieren laut Fe-Al-Phasendiagramm (s. Abb. 2.4) je nach Temperatur vier unterschiedliche Einphasengebiete: die Schmelze, α-Fe, B2-FeAl und $D0_3$-Fe_3Al. Da es beim Laserauftragschweißen aufgrund der schnellen Abkühlgeschwindigkeiten von 10^3 bis 10^5 K/s oft zur Bildung von Ungleichgewichtsphasen kommen kann [62], liefert die chemische Zusammenset-

zung der Beschichtung keinen eindeutigen Beweis, welche Phase nach dem Prozess in dieser vorliegt. Daher wurde eine XRD-Phasenanlyse an der Beschichtung durchgeführt. Für diese Phasenanalyse sowie für alle weiteren Phasenanalysen dieser Arbeit, wurde Cu-Kα-Strahlung (λ = 0,154 nm [115]) verwendet. Um die Signalstärke zu erhöhen, wurden die Rauheitsspitzen vor der Messung planparallel abgeschliffen und poliert. Der Vergleich der 2θ-Position der Reflexe mit Literaturwerten ist nicht ausreichend, um die drei möglichen Phasen voneinander zu unterscheiden, da sich die Netzebenenabstände der B2- und der α-Phase aufgrund der Lösung von Eisen respektive Aluminium denen der $D0_3$-Phase annähern. Daher muss das Vorhandensein von Überstrukturreflexen untersucht werden. In Abbildung 5.2a) ist zu erkennen, dass die Überstrukturpeaks der $D0_3$-Phase vorhanden sind. Die Mehrfachindizierung mancher Reflexe zeigt in diesem Fall mehrere Möglichkeiten und nicht die Überlagerung von Reflexen mehrerer Phasen. Es kann aufgrund der EDX- und XRD-Ergebnisse geschlossen werden, dass es sich bei den Kristalliten in der Beschichtung um die Phase $D0_3$-Fe_3Al handelt. Die Werte für die Mikrohärte entsprechen denen von konventionell hergestelltem $D0_3$-Fe_3Al [134] und liegen über denen des Substrats (s. Abb. 5.2b). Um zu testen, ob das kolumnare Kornwachstum zu Textur führt, wurde eine Probe mit einer größeren Fläche mit den gleichen Parametern wie L-EA-01(Ausnahme:

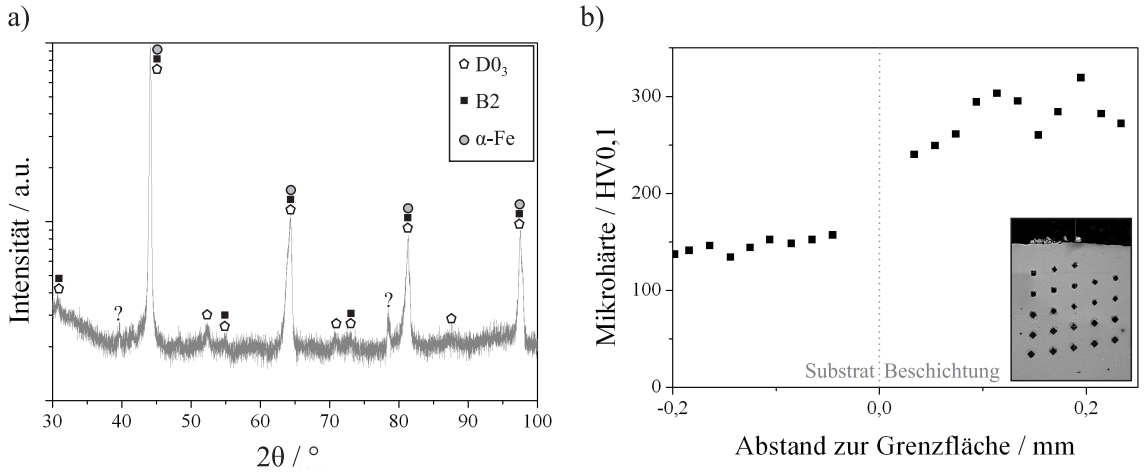


Abbildung 5.2: a) XRD-Phasenanalyse der Probe L-EA-01; die mit einem Fragezeichen markierten Reflexe stammen vom tieferliegendem Probenteller und sind somit in 2θ verschobene Aluminium-Reflexe. b) Mikrohärte in Abhängigkeit des Abstandes zur Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung; die kleine mikroskopische Aufnahme zeigt die Position der Härteeindrücke. Werte für Eindrücke, die teilweise im Substrat und teilweise in der Beschichtung liegen werden in diesem und in folgenden Graphen nicht gezeigt.

ϑ_p=24°C) beschichtet. Diese wurde anschließend ebenfalls planparellel abgeschliffen und poliert und mittels XRD-Texturanalyse untersucht. Dazu wurden bei drei festen 2θ-Winkeln, an denen charakteristische Ebenenscharen der Phase detektiert wurden waren, deren Normalenvektoren von einander linear unabhängig sind, ein ϕ-ψ-Scan mit Cr-Kα-Strahlung (λ = 0,229 nm [115]) durchgeführt. Die daraus resultierenden Polfiguren zeigen eine Würfeltextur, wobei {h00}-Ebenen fast parallel zur Probenoberfläche liegen (s. Abb. 5.3). Diese Würfeltextur resultiert höchstwahrscheinlich aus der Ausrichtung des Temperaturgradienten. Es mag auf den ersten Blick merkwürdig erscheinen, dass die Intensitätsverhältnisse der Reflexe in Abbildung 5.2a) eine andere Vorzugsorientierung suggerieren als diese. Diese Diskrepanz lässt sich durch geringeres Abtragen der Beschichtung vor der Phasenanalyse erklären. Es ist in Abbildung 5.1c) zu erkennen, dass im oberen Bereich der Beschichtung neben den kolumnaren auch equiaxiale Körner vorliegen.

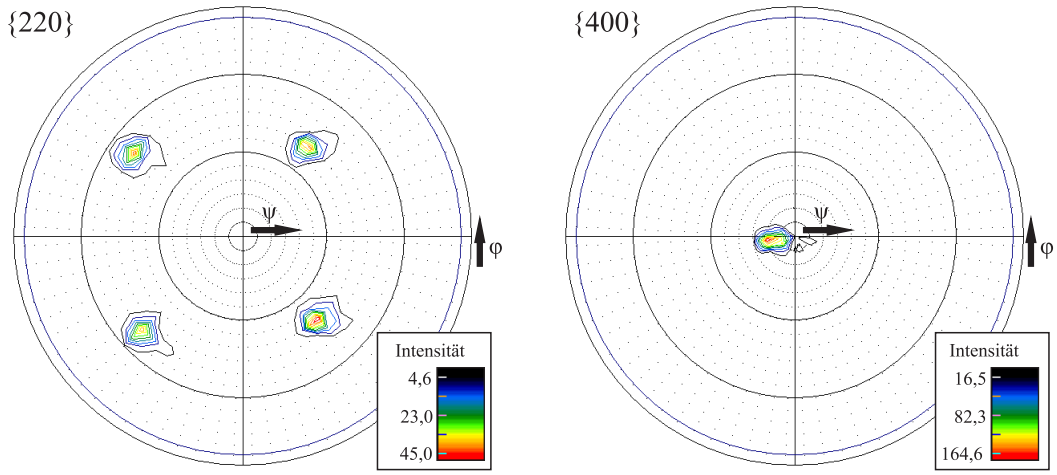


Abbildung 5.3: XRD-Texturanalyse der Fe_3Al-Beschichtung: Polfiguren der {400}- und {220}-Reflexe, dargestellt in der Schmidt-Projektion. Die Hauptverfahrrichtung während der Probenherstellung wurde entlang φ=0° ausgerichtet. Die Intensitätswerte entsprechen Relativwerten in Bezug auf die durchschnittliche Intensität.

Ergebnisse über *in situ*-Laserauftragschweißen von Eisenaluminid auf Stahlsubstrat mittels Pulverzufuhr wurden bereits von Abboud *et al.* [81] und von Corbin *et al.* [131] veröffentlicht. In beiden Arbeiten wurden, wie in dieser Arbeit, kolumnare Kristallite detektiert und der Aluminium-Gehalt innerhalb der Auftragschweißspuren verschob sich in Abhängigkeit der Prozessparameter. Allerdings wurden in beiden Arbeiten keine Beschichtungen durch überlappende Einzelspuren hergestellt, wodurch diese Arbeit zum ersten mal das Beschichten mit einphasigem Eisenaluminid durch Laserauftragschweißen beschreibt. Es gibt allerdings weitere Veröffentlichungen, die dem Thema

verwandte Experimente beschreiben. So haben zum Beispiel Chen und Wang mittels der Zwei-Schritt-Methode und Mischungen elementaren Pulvers Einzelspuren aus Titankarbid-verstärktem B2-FeAl auf rostfreien Stahl aufgebracht [135]. Abdolahi *et al.* haben mittels Laseroberflächenlegieren eine rissfreie Beschichtung aus FeAl und Fe_3Al erzeugt, indem sie die Oberfläche von zuvor feueraluminiertem Stahl mit einem Laser umgeschmolzen haben [136]. Von allen Methoden erscheint die in dieser Arbeit beschriebene am praxistauglichsten, da in einem Schritt eine Beschichtung hoher Qualität erzeugt werden kann.

5.2.2 Beschichtung von reinem Nickel mit Fe-Al-Pulvermischungen

Es ist generell möglich, Pulvermischungen aus Eisen und Aluminium komplett rissfrei und weitgehend porenfrei auf reines Nickel zu schweißen (s. Abb. 5.4). Die Spannweite der Prozessparameter ist dabei kleiner als beim Laserauftragschweißen auf Stahl, bemerkenswerterweise aber deutlich größer als beim Auftragen von Stellite 6 auf Nickel. Die Einzelspur zeigt einen akzeptablen Durchmischungsgrad von 26,1% und einen Schweißspurwinkel von 146°, aber eine relativ schlechte Pulververwertung von circa 25%. EDX-Messungen zeigen, dass die Beschichtung aus überlappenden Schweißspuren (L-EA-02) eine chemische Zusammensetzung von 54,1 at.% Fe, 24,4 at.% Al und 21,5 at.% Ni besitzt, wobei die Elemente homogen verteilt vorliegen. Die Zusammensetzung zeigt erneut, dass sich der Grad der Vermischung bei überlappenden Spuren im Vergleich zu Einzelspuren verringert [127] und außerdem dass sich, wie im Fall des Stahlsubstrats, das atomare Verhältnis von Eisen zu Aluminium während des Laserauftragschweißprozesses verschiebt, in diesem Fall nach 68,9 at.% Fe zu 31,1 at.% Al.

Wie im Fall von L-EA-01, gibt es auch bei der Zusammensetzung von L-EA-02 Phasenübergänge im festen Zustand, was beim Vergleich der zwei isothermen Schnitte des Gleichgewichtsphasendiagramms (s. Abb. 5.5) nach Eleno *et al.* [137] deutlich

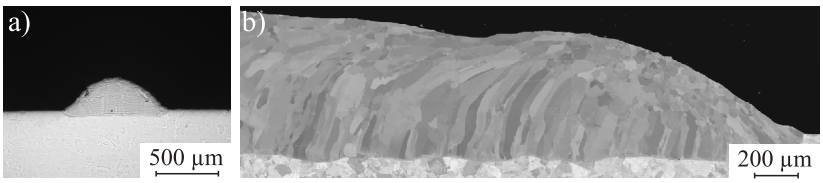


Abbildung 5.4: a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts einer Einzelspur aus Eisen und Aluminium auf Nickel unter Verwendung der Parameter der Probe L-EA-02, mit Ausnahme von ϑ_p=24°C; c) Querschnitt von Probe L-EA-02 im Rückstreuelektronenkontrast.

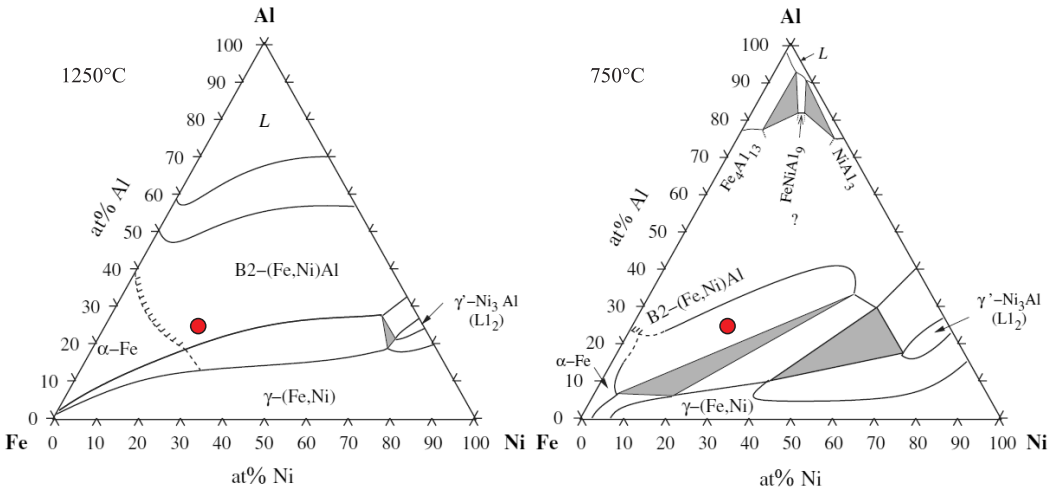


Abbildung 5.5: Isotherme Schnitte des Fe-Ni-Al-Phasendiagramms [137]; der Punkt markiert die chemische Zusammensetzung der Beschichtung von Probe L-EA-02.

wird: während die Zusammensetzung bei 1250°C noch im Einphasengebiet von B2-(Fe,Ni)Al liegt, liegt sie bei 750°C im Zweiphasengebiet von α-Fe und B2-(Fe,Ni)Al. Die homogene Verteilung der Elemente und der geringe Kontrast in der Rückstreuelektronenaufnahme (s. Abb. 5.4b)) innerhalb der Beschichtung lassen Einphasigkeit vermuten, was auf die schnelle Abkühlrate zurückzuführen ist. Diese Vermutung kann

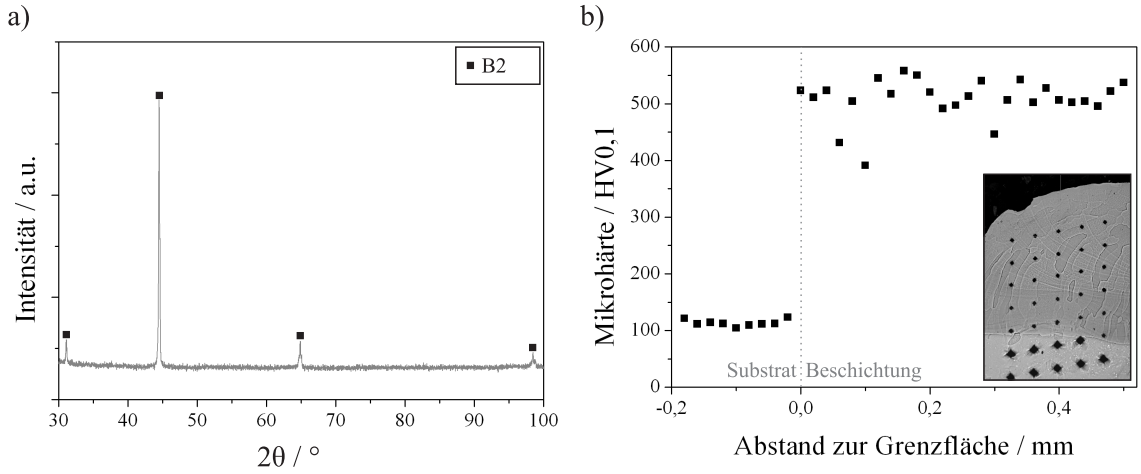


Abbildung 5.6: a) XRD-Phasenanalyse von Probe L-EA-01; b) Mikrohärte in Abhängigkeit des Abstandes zur Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung; die kleine mikroskopische Aufnahme zeigt die Position der Härteeindrücke.

durch eine XRD-Phasenanalyse bestätigt werden (s. Abb. 5.6a): es sind neben den B2-Reflexen keine weiteren zu erkennen und diese zeigen auch keine "Schultern", was auf überlagerte Reflexe und somit auf eine weitere Phase hindeuten würde. Das Nichtvorhandensein der {111}- und {210}-Reflexe kann durch Textur begründet werden. Es kann daher zusammengefasst werden, dass die Beschichtung der Probe ausschließlich aus B2-(Fe,Ni)Al besteht.
Die Mikrohärte der intermetallischen Beschichtung ist mit einem durchschnittlichen Wert von 503 HV0,1 (±45 HV0,1) deutlich höher als die des Substrats und ebenfalls höher als der Literaturwert für $Fe_{45}Ni_{10}Al_{45}$, welcher bei circa 470 HV0,3 liegt [138].

5.2.3 Beschichtung von Aluminiumknetlegierung mit Fe-Al-Pulvermischungen

Im Gegensatz zu anderen Substratwerkstoffen, bei denen Vorheizen nur für mehrspuriges Laserauftragschweißen verwendet wurde, wurde die Aluminiumlegierung AW-2007 bereits beim Auftragen von Einzelspuren vorgeheizt, da der Reflektionsgrad von Aluminium gegenüber Laserstrahlung im verwendeten Wellenlängenbereich bei erhöhten Temperaturen deutlich abnimmt [139, 140]. Eine Vorheiztemperatur von 500°C ermöglicht das Laserauftragschweißen von Einzelspuren und Beschichtungen (s. Abb. 5.7), die sich nicht während oder direkt nach dem Prozess vom Substrat ablösen. Trotzdem ist, wie in den Querschnitten zu erkennen, die Qualität der aufgetragenen Strukturen sehr unbefriedigend. Es sind deutliche Risse und Poren vorhanden und die Oberflächen zeigen eine ungleichmäßige Form. Weiterhin ist eine Zone zu erkennen, in der das Substrat zwar aufgeschmolzen ist, was aufgrund der Größe und Ausrichtung der Partikel deutlich wird, aber sich nicht mit dem Eisen vermischt hat. Der vermischte Bereich ist mehrphasig und die Kornstruktur deutlich feiner als bei den Beschichtungen auf anderen Substratmaterialien. Quantitative EDX-Messungen deuten darauf hin, dass es sich bei der in Abbildung 5.7b) hell erscheinenden Phase um B2-FeAl handelt und

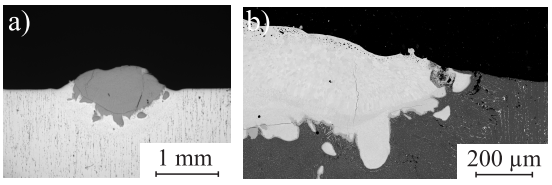


Abbildung 5.7: a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts einer Einzelspur aus Eisen und Aluminium auf Nickel unter Verwendung der Parameter der Probe L-EA-03; b) Querschliff von Probe L-EA-03 im Rückstreuelektronenkontrast.

bei der hellgrauen am unteren Rand um Fe_2Al_5.
Um die Struktur der Phase mit dem größten Volumenanteil innerhalb der Beschichtung mittels XRD zu verifizieren, wurde die Probe planparallel geschliffen und poliert. Die Phasenanalyse (s. Abb. 5.8a) bestätigt die Vermutung, die sich schon durch EDX-Messungen abgezeichnet hat, dass es sich hierbei um B2-Phase handelt. Da die Grenzfläche zwischen den intermetallischen Phasen und dem Substratwerkstoff ungleichmäßig verläuft, kann diese Methode nicht angewendet werden, um die Fe_2Al_5-Phase zu verifizieren. An dieser Stelle erscheint ein Vergleich der gemessen Härtewerte mit Literaturwerten als ausreichend. Die gemessenen Werte von circa 900 HV0,1 (s. Abb. 5.8b) decken sich gut mit den von Kobayashi und Yakou gemessenen Werten einer durch Diffusion entstandenen Fe_2Al_5-Interphase [141]. Auch die Härte der B2-Phase mit fast stöchiometrischer Zusammensetzung ähneln Literaturwerten von abgeschreckten Proben ähnlicher Zusammensetzung [142]. Ein Vergleich zu den Werten in Abbildung 5.6b) lässt vermuten, dass Kornfeinung in Kombination mit höherer Ordnung in der B2-Phase, die durch Aluminiumkonzentrationen nahe 50 at.% entsteht, mehr Einfluss auf die Härte hat, als der Härtungsmechanismus, der durch Nickel als Substitutionsatom verursacht wird. Die Vermutung lässt sich tendenziell durch Literatur belegen (vergleiche [138] mit [143]).
Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass beim Auftragschweißen von Eisen und Aluminium auf AW-2007 B2-FeAl und Fe_2Al_5 entstehen. Die Rissbildung kann bei dieser Materialkombination nicht unterbunden werden, was sich auf die Bildung

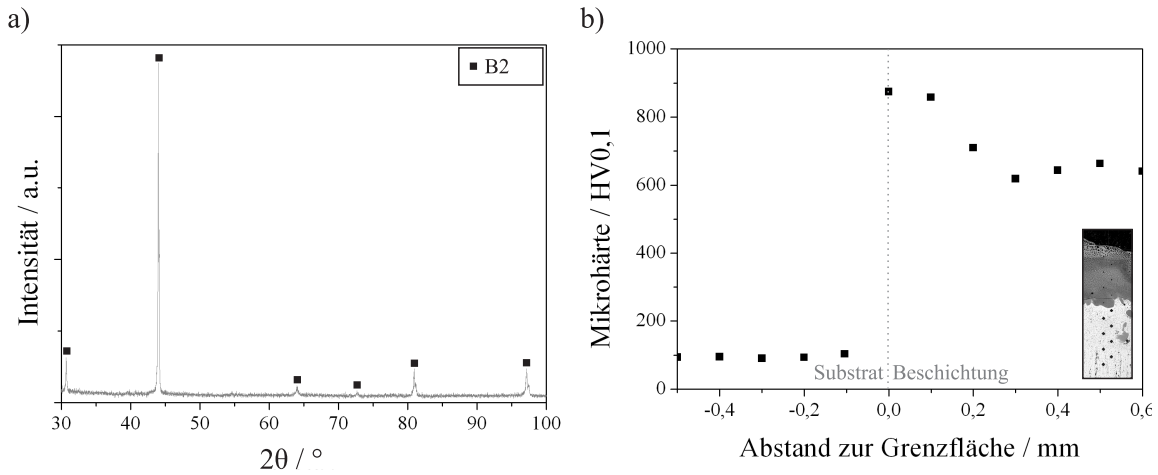


Abbildung 5.8: a) XRD-Phasenanalyse der Probe L-EA-03; b) Mikrohärte der Probe L-EA-03 in Abhängigkeit des Abstandes zur Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung; die kleine mikroskopische Aufnahme zeigt die Position der Härteeindrücke.

sehr harter intermetallischer Phasen und die große Differenz in den Wärmeausdehnungskoeffizienten zurückführen lässt (s. Abschnitt 4.2.6).
Laserauftragsschweißen von Eisenaluminid auf eine Aluminiumlegierung wurde bisher in genau einer Publikation thematisiert. Obwohl in den Abbildungen jener Veröffentlichung eindeutig Risse zu erkennen sind, behaupten die Autoren eine rissfreie Schicht erhalten zu haben [82]. Tomida und Nakata haben beschrieben, dass sich Risse beim Laseroberflächenlegieren von Aluminium-Substrat mit Eisenpulver vermeiden lassen, wenn die Prozessparameter so eingestellt werden, dass die besonders harte Fe_2Al_5-Phase nicht entsteht [79]. Da diese Phase auch in dieser Arbeit zu Rissen führt, was sich allerdings durch die Optimierung der Parameter nicht verhindern ließ, sollte weiterhin untersucht werden, ob rissfreies Laserauftragschweißen von Eisenaluminid mit anderen Anlagen möglich ist.

5.2.4 Additive Fertigung

Es hat sich für die additive Fertigung auf Stahl als sinnvoll herausgestellt, für die erste Schicht die Parameter von Probe L-EA-01 zu verwenden und für die darauffolgenden Schichten die Laserleistung auf 530 W zu erhöhen, was zwar zu einem höheren Vermischungsgrad, aber auch zu einer höheren Pulververwertung führt (s. Abschnitt 5.2.1). Die Entstehung von Rissen konnte jedoch nicht immer unterbunden werden. Während Probe L-EA-06 (s. Abb. 5.9b)) komplett rissfrei ist, sind in den Proben L-EA-04 und L-EA-05 ein respektive zwei Risse vorhanden.
In Probe L-EA-05 ist das Phänomen, welches schon für die additiv gefertigten Stellite-

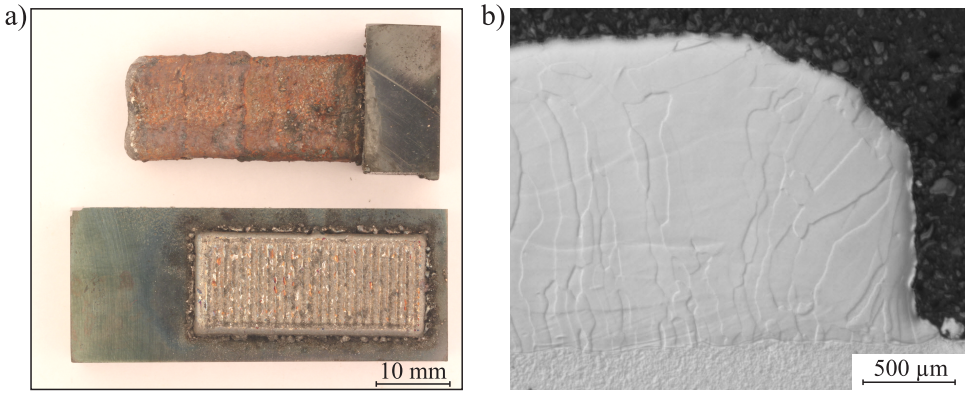


Abbildung 5.9: a) Probe L-EA-04 (liegend, Seitenansicht) und L-EA-05 (Draufsicht); b) Optische Mikroskopieaufnahme des Querschnittes der Probe L-EA-06 im Differenzialinterferenzkontrast.

Proben beschrieben wurde, noch deutlicher ausgeprägt: während die Oberfläche des Quaders sehr stark oxidiert ist (s. Abb. 5.9a)), können innerhalb der Struktur keine Oxide detektiert werden. Noch interessanter ist die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung: obwohl der Einfluss der Durchmischung mit zunehmender Anzahl an Schichten immer weiter abnehmen sollte, unterscheidet sich die Zusammensetzung der Strukturen kaum von der der Probe L-EA-01. L-EA-06 zeigt im Querschnitt eine Zusammensetzung von 75,8 at.% Fe und 24,2 at.% Al. Im oberen Bereich von L-EA-05 ist nur geringfügig mehr Aluminium vorhanden (28 at %). Auch die Mikrohärte erreicht kurz über der Substratgrenzfläche ein Plateau von durchschnittlich 320 HV0,1. Weiterhin fällt auf, dass sich das Kornwachstum bei diesen Proben nicht auf einzelne Schichten beschränkt. In Abbildung 5.9b) ist zu erkennen, dass sich viele Körner über mehrere Schichten erstrecken. Das bedeutet, dass Kristallite von vorherigen Schichten beim Aufschmelzen von darauffolgenden Schichten teilweise aufgeschmolzen werden und bei der anschließenden Erstarrung weiterwachsen. Dieses Verhalten setzt erneut einen hohen G_T^n/V-Wert voraus und wird sich beim Laserauftragschweißen von Einkristallen zu Nutze gemacht [133].
Additive Fertigung von Eisenaluminid mittels schichtweisem Laserauftragschweißen wurde von Shishkovsky *et al.* beschrieben. Dabei wurde der Aluminium-Gehalt sukzessive mit zunehmender Schichtzahl erhöht. Allerdings bildeten sich in den Schichten, in welchen Aluminide entstanden, Risse [83]. Am Fraunhofer Institut für Lasertechnik Aachen ist es in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung Düsseldorf gelungen, rissfreie Strukturen aus einphasigem Eisenaluminid sowohl mittels Laserauftragschweißen als auch mittels selektivem Laserschmelzen zu generieren [84]. Rissfreies Generieren von einphasigem B2-FeAl mittels selektivem Laserschmelzen wurde ebenfalls von Song *et al.* erreicht [80].

5.3 Fazit

Es konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass erfolgreiches Laserauftragschweißen durch systematische Einstellung der Prozessparameter nicht nur mit dem kommerziellen Beschichtungswerkstoff Stellite 6 möglich ist, sondern auch mit intermetallischen Beschichtungswerkstoffen.
Es ist generell möglich, rissfreie Beschichtungen, die ausschließlich aus Eisenaluminid bestehen, mittels *in situ*-Laserauftragschweißen auf verschiedene Materialien aufzubringen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die resultierende chemische Zusammensetzung und die resultierenden Phasen einen Kompromiss zwischen Schweißbarkeit

und Eigenschaften darstellen. Die Eigenschaften der Beschichtungen sind an dieser Stelle noch nicht untersucht. Es kann jedoch abgeschätzt werden, dass die Verschleißbeständigkeit der Legierungen mit steigender Härte zunimmt [144].
In dieser Arbeit sind erstmals komplette Beschichtungen aus Eisenaluminid mittels Laserauftragschweißen beschrieben. Versuche mit Nickel als Substratmaterial sind bisher noch gar nicht veröffentlicht, zeigen aber aufgrund der Rissfreiheit trotz hoher Härte großes Potential für weitere Anwendungen und sollten dementsprechend weiter untersucht werden.
Bei sämtlichen Versuchen mit Pulvermischungen aus Eisen und Aluminium konnten Verschiebungen der chemischen Zusammensetzung zu niedrigeren Aluminium-Gehalten beobachtet werden. Um dies zu kompensieren, könnte in Folgeversuchen von vorn herein mehr Aluminium zur Pulvermischung gegeben werden, falls sich ein höherer Aluminium-Gehalt positiv auf die Eigenschaften der Beschichtungen auswirken sollte.

6

Laserauftragschweißen mit Rutheniumaluminid

Nachdem in den letzten beiden Kapiteln sowohl ein kommerzieller Beschichtungswerkstoff als auch ein intermetallischer Referenzwerkstoff systematisch untersucht wurden, ist die Grundlage für Laserauftragschweißen an einem in diesem Zusammenhang völlig unerforschten Werkstoff, Rutheniumaluminid, gelegt.
Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben wurde, hat B2-Rutheniumaluminid eine außergewöhnliche Kombination an Eigenschaften, die diese intermetallische Phase besonders für Hochtemperaturanwendungen interessant macht. Einige Vorteile von RuAl, wie die sehr gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit, kommen speziell an Oberflächen zu tragen. Tryon *et al.* haben zum Beispiel Verbindungsschichten für Wärmedämmschichten in Gasturbinen als potentielle Anwendung für (Ru,Ni)Al vorgeschlagen [145]. Außerdem haben Vandehaar *et al.* gezeigt, dass Laserauftragschweißen eine alternative Methode zur Herstellung von Wärmedämmschichten, bestehend aus einer Verbindungsschicht aus NiCoCrAlY und einer darüber liegenden Keramikbeschichtung, ist [146].
Ein weiteres Ziel dieses Kapitels ist zu untersuchen, ob mittels additiver Fertigung durch *in situ*-Laserauftragschweißen, einphasiges B2-RuAl hergestellt werden kann.
Um die generelle Schweißbarkeit von Rutheniumaluminid auf verschiedenen Substraten zu untersuchen werden zwei Ansätze verfolgt: erstens werden, wie schon im Falle von Eisenaluminid, Mischungen aus elementarem Pulver verwendet. Als zweiter Ansatz wird das Pulver vor dem Prozess mechanisch legiert.
Sowohl Literatur zum Thema Laserauftragschweißen von RuAl als auch Arbeiten, in denen mechanisch legiertes Pulver als Beschichtungsmaterial zum Laserauftragschweißen verwendet wird, wurden bisher von keiner anderen Arbeitsgruppe publiziert.

Teile der in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse wurden in [147] veröffentlicht.

6.1 Material und Methode

6.1.1 Material

Die Substratmaterialien aus den vorherigen Kapiteln und deren Oberflächenbehandlung wurden beibehalten. Für den *in situ*-Ansatz wurden elementares Ruthenium- (99,97% Reinheit) und Aluminiumpulver (99,95% Reinheit) gesiebt und die Kornfraktionen zwischen 20 und 44 μm in einem Verhältnis von 48 at.% Ru zu 52 at.% Al miteinander vermischt. Diese Zusammensetzung liegt ungefähr in der Mitte des einphasigen B2-Bereichs des Ru-Al-Phasendiagramms [10].
Für den zweiten Ansatz wurde ein Vorversuch durchgeführt, um zu ermitteln, welche Prozesszeiten für das mechanische Legieren verwendet werden müssen, um für den Auftragschweißprozess geeignetes Pulver herzustellen. Für die Versuche wurde jeweils eine Planeten-Monomühle (Fritsch) mit einem Becher aus rostfreien Stahl und einem Fassungsvermögen von 80 ml sowie fünf rostfreie Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet. 7,5 g Pulver wurden jeweils bei 300 Umdrehungen pro Minute gemahlen, was in einem Masseverhältnis zwischen Kugeln und Pulver von 21,8:1 resultiert. Diese Verfahrensparameter wurden in der Literatur als erfolgreich für das mechanische Legieren von Nickel- mit Aluminiumpulver beschrieben [104]. Für die Lasersauftragschweißversuche wurden Pulverpartikelfraktionen zwischen 20 und 50 μm verwendet. Das atomare Verhältnis von Ruthenium zu Aluminium wurde variiert, was im Ergebnisteil genauer beschrieben wird.

6.1.2 Laserauftragschweißen

Auch für die Ru-Al-Beschichtungen wurden für jede Kombination aus Pulver und Substratwerkstoff wie in den vorherigen Kapiteln eine große Anzahl an Einzelauftragschweißspuren, Einzelschichten und gestapelten Schichten ausprobiert, um die jeweils optimierten Prozessparameter zu ermitteln. Wie in Kapitel 5 werden lediglich die Ergebnisse der qualitativ besten Beschichtungen und Strukturen beschrieben, deren variable Parameter und Materialkombinationen in Tabelle 6.1 gelistet sind, während der Optimierungsprozess nicht im Detail beschrieben wird. Beschichtungen auf Aluminiumsubstrat sind mit keiner Parameterkombination geglückt, was auf die in Abschnitt 4.2.6 diskutierten Gründe zurückzuführen ist, und werden daher auch nicht weiter diskutiert.

Tabelle 6.1: Proben- bzw. Verfahrensbezeichnung und optimierte Prozessparameter für Ru-Al-Beschichtungen und Strukturen; „AS“: Anzahl der übereinander aufgebrachten Schichten; „Misch.“: Mischungen aus elementarem Pulver; „m.l.“: mechanisch legiertes Pulver.

Probe	Substrat	Pulver	P_L	v_S	$\dot{m}_P$	ϑ_p	AS
L-RA-01	St235JR	Misch.	530 W	300 mm/min	0,7 g/min	24°C	1
L-RA-02	St235JR	Misch.	530 W	300 mm/min	0,7 g/min	500°C	1
L-RA-03	St235JR	Misch.	530 W	300 mm/min	0,7 g/min	500°C	3
L-RA-04	St235JR	m.l.	424 W	300 mm/min	0,54 g/min	24°C	1
L-RA-05	St235JR	m.l.	424 W	300 mm/min	0,54 g/min	100°C	1
L-RA-06	St235JR	m.l.	424 W	300 mm/min	0,54 g/min	300°C	1
L-RA-07	St235JR	m.l.	424 W	300 mm/min	0,54 g/min	500°C	1
L-RA-08	Nickel	m.l.	530 W	300 mm/min	0,81 g/min	500°C	1
L-RA-09	St235JR	m.l.	424 W	200 mm/min	0,54 g/min	500°C	5

6.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 Beschichtung von niedriglegiertem Stahl mit Ru-Al-Pulvermischungen

Es ist möglich, mit Pulvermischungen aus Ruthenium und Aluminium Einzelspuren auf Stahlsubstrat mit unterschiedlichen Prozessparametern aufzubringen. Die Vorschubgeschwindigkeit zeigt erneut einen sehr starken Einfluss auf die resultierenden Einzelspuren. Wird sie zu hoch gewählt, führt dies zu einem hohen Grad an Vermischung. Zu niedrige Werte führen hingegen zu Riss- und Porenbildung. Ein Wert von 300 mm/min führt zu einem akzeptablen Kompromiss, wie in Abbildung 6.1a) zu erkennen ist. Der Vermischungsgrad ist mit einem Wert von 54% allerdings recht hoch, während die Pulververwertung mit 43% recht niedrig ist und im Bereich der Werte für Eisen-Aluminium-Mischungen liegt (s. Kapitel 5.2.1). Am unteren Rand der Auftragschweißspur ist eine Entmischungszone zu erkennen.
Bei Raumtemperatur entstehen beim Herstellen von Schichten Risse, wie in Abbildung 6.1b) zu erkennen ist. Wird das Substrat jedoch auf 500°C vorgeheizt, so entstehen komplett rissfreie Beschichtungen (s. Abb. 6.1c). Um den starken Einfluss des Substrats

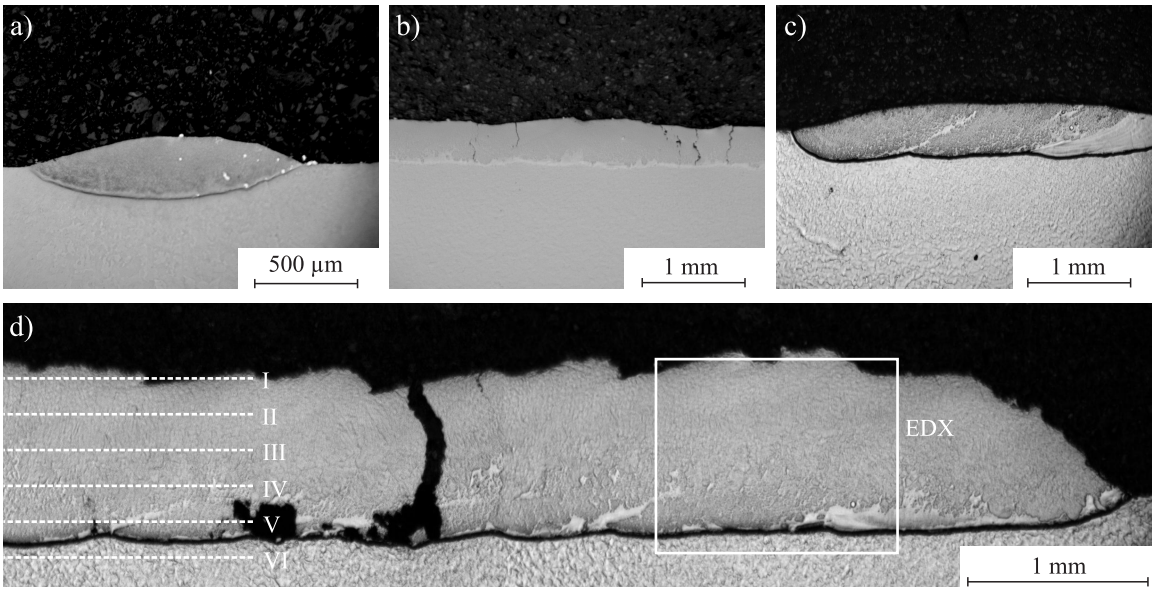


Abbildung 6.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte einer Einzelspur (a), der Probe L-RA-01 (b), der Probe L-RA-02 (c) und der Probe L-RA-03 (d); die schraffierten Linien repräsentieren die Tiefen, auf die die Probe vor den XRD-Messungen geschliffen wurde. Der Rahmen zeigt den Bereich, in dem das EDX-Mapping in Abbildung 6.3 durchgeführt wurde. Die schwarzen Linien zwischen Substrat und Werkstoff stellen keine Risse oder Lücken dar, sondern resultieren aus dem Kontrast.

zu minimieren, wurde ebenfalls eine Beschichtung aus drei Einzelschichten hergestellt, deren Querschnitt in Abbildung 6.1d) zu sehen ist. Wie zu erkennen, treten in diesem Fall einzelne Risse auf, wobei große Teile der Beschichtung rissfrei sind. Trotzdem lässt sich an dieser Probe die Mikrostruktur sowie die Verteilung der vorhandenen Elemente und Phasen sehr gut untersuchen. Während die unterste Schicht eine Mikrostruktur, bestehend aus dendritischen Körnern einer im Rückstreuelektronenkontrast hell erscheinenden Phase in einer dunkel erscheinenden Matrix, aufweist (s. Abb. 6.2b), wird die obere Schicht von Körnern der hellen Phase dominiert. Die dunklere Phase findet sich dort nur auf den Korngrenzen wieder (s. Abb. 6.2c). Die Mikrostruktur der Einzelschicht L-RA-02 ähnelt sowohl im mittleren, als auch im oberen Bereich der der ersten Lage der Probe L-EA-03. Jedoch sind die Dendriten der hellen Phase etwas kleiner (s. Abb. 6.2a).
Der Unterschied in der Mikrostruktur verschiedener Lagen lässt sich durch die inhomogene chemische Zusammensetzung innerhalb der Beschichtung erklären. Mit zunehmender Lagenzahl nimmt der Einfluss des Substratmaterials deutlich ab. Dies lässt sich schon in der qualitativen Elementeverteilung von Abbildung 6.3a) und b) erkennen.

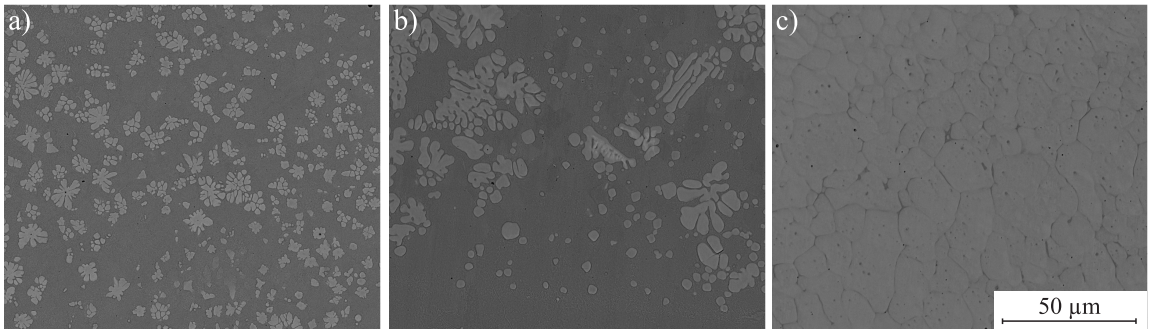


Abbildung 6.2: REM-Aufnahme im Rückstreuelektronenkontrast der Beschichtung der Probe L-RA-02 (a) sowie der ersten Schicht (b) und dritten Schicht (c) der Probe L-RA-03.

Während die Menge an Eisen in der ersten Schicht noch sehr hoch ist, nimmt sie bis zur dritten Schicht immer weiter ab und ist dort hauptsächlich auf den Korngrenzen vorhanden. Bei Ruthenium und Aluminium verhält es sich genau umgekehrt. Diese Elemente sind in den Körnern des oberen Bereichs der Beschichtung zu finden und im unteren Bereich hauptsächlich in den dendritischen Strukturen. Da die Verteilung von Aluminium fast deckungsgleich mit der von Ruthenium ist, wird sie in dieser und in folgenden Darstellungen nicht zusätzlich gezeigt. Die quantitativen EDX-Ergebnisse in Abbildung 6.3c) untermauern den schwindenden Einfluss des Substratmaterials zu höheren Schichten. Während der Eisengehalt im gemessenen Bereich der unteren Schicht noch bei über 60 at.% liegt, ist er in der zweiten Schicht deutlich geringer und hat in der dritten Schicht einen Wert von ungefähr 15 at.%. Die zweite Erkenntnis, die man aus der quantitativen EDX-Analyse ziehen kann, ist, dass sich das ursprüngliche Verhältnis von Ruthenium zu Aluminium von 48 zu 52 um höchstens 1% verschiebt,

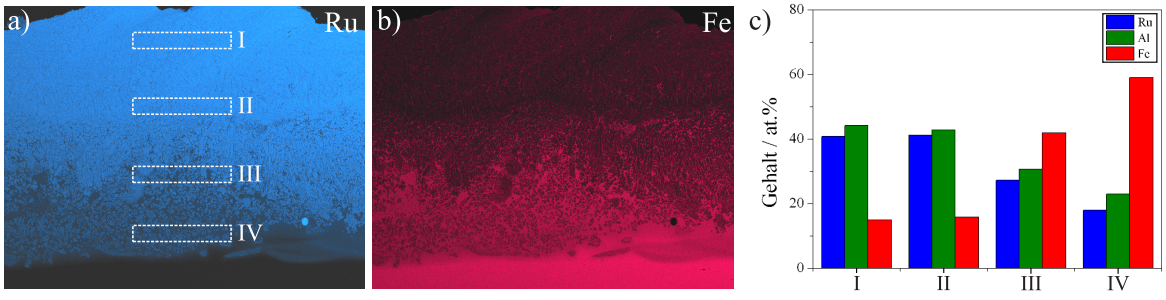


Abbildung 6.3: a) und b) Qualitative Verteilung der Elemente Ruthenium und Eisen in Probe L-RA-03, gemessen mittels EDX; c) Quantitative EDX-Analyse der in a markierten Bereiche.

während es beim *in situ*-Laserauftragschweißen von Eisenaluminid immer zu Verschiebungen der Zusammensetzung der Pulvermischungen kam (s. Abschnitt 5). Es wurden zusätzlich Punktmessungen innerhalb der Körner der oberen Schicht durchgeführt, die eine durchschnittliche Zusammensetzung von 47,6 at.% Ru, 43,1 at.% Al und 9,3 at.% Fe aufweisen. Durch den Vergleich mit gängigen Phasendiagrammen lässt sich nicht darauf schließen, um welche Phase es sich hierbei handelt.
Um die Phasen innerhalb der Beschichtung der Probe L-EA-03 zu bestimmen, wurden XRD-Analysen in Abhängigkeit der Tiefe durchgeführt. Dazu wurde die Oberfläche sukzessive mit Hilfe eines Probenhalter (Struers) definiert um 200 μm pro Schritt auf die in Abbildung 6.1 gezeigten Tiefen abgeschliffen und anschließend poliert. Die Phasenanalysen in Abbildung 6.4 zeigen ausschließlich B2-Reflexe im oberen Bereich der Beschichtung. Der Phasenanteil der Zweitphase, welche in den lichtmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen ist, ist in diesem Fall offensichtlich zu gering, um diese mittels XRD zu detektieren. Das Substrat zeigt ausschließlich α-Fe-Reflexe. Die Messungen dazwischen lassen ebenfalls auf B2-Phase schließen, wobei sowohl die Gitterparameter, als auch die Intensität zum Substrat hin abnehmen. Die weiteren Reflexe in den Diffraktogrammen II bis V können einer kubisch-raumzentrierten Phase zugeordnet werden. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Beschichtung kann auf einen α-Mischkristall geschlossen werden.

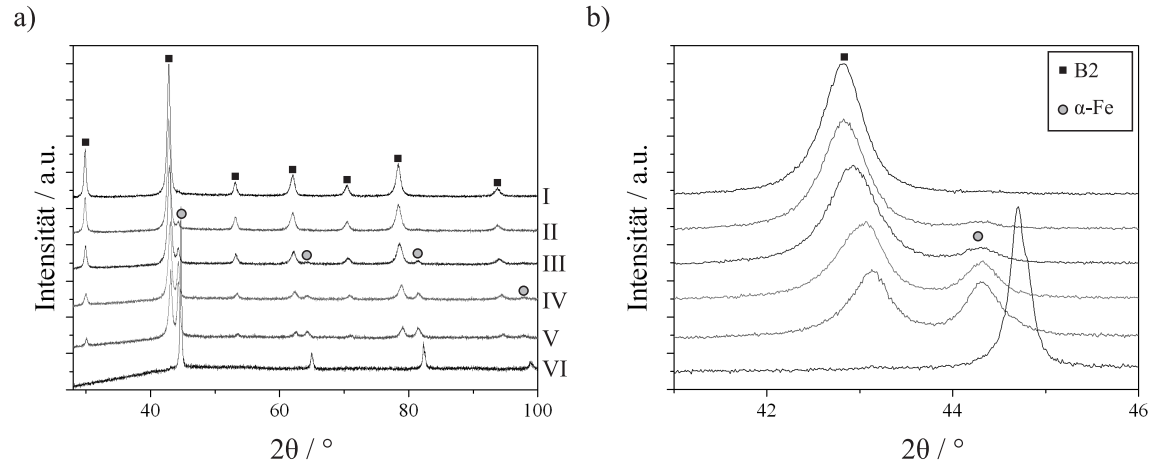


Abbildung 6.4: a) XRD-Phasenananalyse der Probe L-RA-03, in Abhängigkeit der Schleif- und Poliertiefen, welche in Abbildung 6.1 gezeigt sind; b) Detailabbildung der {110}-Reflexe.

Durch Abbildung 6.5 wird deutlich, dass in der Beschichtung von Probe L-RA-02 die gleichen Phasen vorhanden sind, wie im unteren Bereich der dreischichtigen Probe

L-RA-03. Man kann aufgrund der bisherigen Ergebnisse davon ausgehen, dass es sich bei der Phase, die im Rückstreuelektronenkontrast hell erscheint, um B2 handelt und bei der dunklen Phase um α-Mischkristall. Allerdings können mittels EDX-Messungen in den dendritischen Kristalliten sehr hohe Eisengehalte (bis zu 30 at.%) und sehr geringe Aluminiumgehalte (unter 36 at.%) nachgewiesen werden, die die Existenz von B2-(Ru,Fe)Al als fragwürdig erscheinen lässt. Daher wurde eine Kombination aus Transmissionselektronenmikrokopie und Atomsondentomographie verwendet, um die Phasenaufklärung zu untermauern.

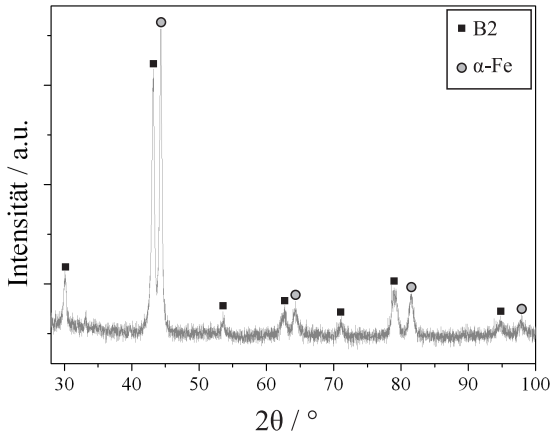


Abbildung 6.5: XRD-Phasenananalyse der Probe L-RA-02.

Mittels FIB-Zielpräparation wurden aus der oberen Lage der Probe L-RA-03 Atomsondenspitzen und eine TEM-Folie angefertigt. Zusätzlich wurde eine TEM-Folie aus der ersten Lage präpariert. Es wurde jeweils darauf geachtet, dass in den Proben beide Phasen vorhanden waren. Folglich wurde die Zielpräparation im oberen Bereich an einer Korngrenze vorgenommen. Bereits bei der Präparation fiel auf, dass sich zwischen den Dendriten im unteren Bereich weitere kleine Kristallite in der Größenordnung von ungefähr 100 nm befinden, welche bei der Vergrößerung in Abbildung 6.2 nicht erkennbar sind.
Die TEM-Untersuchung verifiziert die Beobachtung, die sich schon durch die XRD-Messungen ergeben hat: die Körner, die den größten Teil des Bereiches einnehmen und auch in der TEM-Aufnahme hell erscheinen, zeigen die B2-Struktur, während die Zweitphase zwischen den Körnern eine kubisch-raumzentrierte Struktur ohne Überstrukturreflexe aufweist (s. Abb. 6.6). Weitere SAD-Untersuchung zeigen, dass die größeren Dendriten in der ersten Schicht ebenfalls die B2-Struktur besitzen. Interessanter sind allerdings die Ergebnisse der dunkel erscheinenden Phase: wie in Abbildung

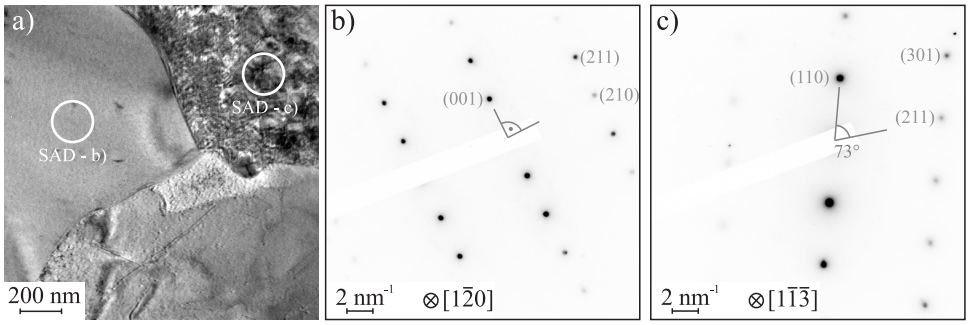


Abbildung 6.6: a) TEM-Aufnahme einer aus der dritten Schicht der Probe L-RA-03 präparierten Folie; b) SAD-Zonenachsenbeugungsbild eines Korns der Hauptphase; die Reflexe können gemäß der B2-Struktur indiziert werden. c) SAD-Zonenachsenbeugungsbild der Phase zwischen den Körnern; die Reflexe können gemäß der kubisch-raumzentrierten Struktur indiziert werden.

6.7a) zu sehen ist, wurde das Zonenachsenbeugungsbild in Abbildung 6.7b) außerhalb der Dendriten aufgenommen. Trotzdem sind neben den Reflexen der kubisch-raumzentrierten Phase zusätzlich B2-Überstrukturreflexe vorhanden, welche für die kubisch-raumzentrierte Phase kinematisch verboten sind (z.B. (001) und (111)). In der Dunkelfeldaufnahme des (002)-Reflexes, der in diesem SAD zwar etwas schwach erscheint, aber bei Kippung deutlicher wird, erscheint der gesamte Matrixbereich sowie zwei kleinere Dendriten hell. In der Dunkelfeldaufnahme des (111)-Reflexes werden allerdings Ausscheidungen deutlich, welche eine Größenordnung kleiner sind als die zuvor beobachteten. Daraus, lässt sich schließen, dass diese erstens B2-Struktur besitzen und zweitens kohärent in der kubisch-raumzentrierten Matrix eingelagert sind. Gleiches gilt für einige der Körner der Größenordnung von circa 100 nm.

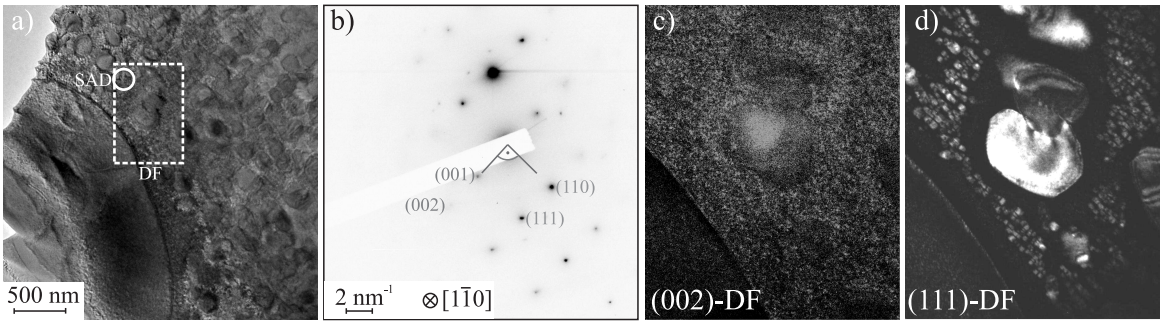


Abbildung 6.7: TEM-Untersuchung einer aus der ersten Schicht der Probe L-RA-03 präparierten Folie: a) Hellfeldaufnahme; b) SAD-Zonenachsenbeugungsbild des in a markierten Bereichs; die Reflexe können gemäß der B2-Struktur indiziert werden. c) Zentrierte Dunkelfeldaufnahme ((002)-Reflex); c) zentrierte Dunkelfeldaufnahme ((111)-Reflex).

Die chemische Zusammensetzung der sehr kleinen, kohärenten B2-Ausscheidungen, welche mittels TEM in der kubisch-raumzentrierten Matrix gefunden wurde, lassen sich durch Atomsondentomographie bestimmen. Trägt man in die Rekonstruktion einer Tomographie, welche an einer Korngrenze der dritten Lage der Probe L-RA-03 durchgeführt wurde, Isokonzentrationsflächen, das heißt Oberflächen, an denen ein gemeinsamer Anteil eines bestimmten Elements vorliegt, in diesem Fall 14 at.% Al, auf, so werden die Ausscheidungen deutlich (s. Abb. 6.8). Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass der Eisengehalt innerhalb der Ausscheidungen geringer ist, als in der Matrix. Die über zehn Ausscheidungen gemittelte chemische Zusammensetzung beträgt 34,2 (± 0,8) at.% Ru, 34,7 (± 0,8) at.% Fe und 30,4 (± 0,8) at.% Al, während die Matrix 6,7 at.% Ru, 89,3 Fe at.% und 3,7 at.% Al enthält. Die weiteren detektierten Elemente waren B, O, C, Cu und Ga, welches bei der FIB-Präparation in die Atomsondenspitze eingebracht wurde. Durch weitere Atomsondenexperimente konnte ermittelt werden, dass innerhalb der Hauptkörner der Gesamtanteil dieser Elemente zusammen unter 0,1 at.% beträgt.

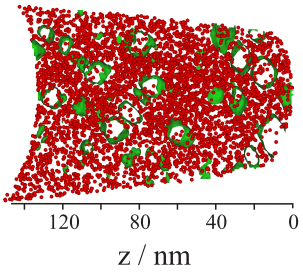


Abbildung 6.8: x-z-Schnitt durch die Rekonstruktion einer Atomsondentomographie; die roten Punkte repräsentieren Fe-Atome und die grünen Flächen 14 at.% Al-Isokonzentrationsflächen.

Die Erkenntnisse aus Abbildung 6.4b) können als Erklärung dienen, warum die B2-Ausscheidungen Kohärenz zur umgebenden Matrix zeigen: erstens ist zu erkennen, dass der α-Mischkristall, welcher in der Beschichtung vorliegt, einen kleineren 2θ-Winkel und somit einen größeren Gitterparamter aufweist als das α-Eisen im Stahlsubstrat. Zweitens besitzt die B2-Phase im unteren Bereich der Beschichtung einen geringeren Gitterparameter als im oberen Bereich. Mittels EDX kann gezeigt werden, dass diese B2-Dendriten einen Fe-Gehalt von bis zu 30 at.% besitzen, der somit deutlich über dem der Körner in der dritten Lage (s.o.) und in der Größenordnung des Gehaltes der Ausscheidungen liegt. Da sich die Größen der B2-Gitter mit steigendem Eisengehalt denen der α-Körner mit abnehmendem Eisengehalt einander annähern, wird Kohärenz ermöglicht.
Es kann also zusammengefasst werden, dass beim Laserauftragschweißen von Pulvermischungen aus Ruthenium und Aluminium auf niedriglegierten Stahl B2-Phase und

ein kubisch-raumzentrierter Eisen-Mischkristall entstehen. Einlagige Beschichtungen können komplett rissfrei hergestellt werden, allerdings ist der Gehalt an B2-Phase in diesem Fall relativ gering. Die Herstellung der dreilagigen Beschichtung mit der verwendeten Anlage führt zu vereinzelten Rissen, aber hauptsächlich zu B2-Phase im oberen Bereich. Der Eisengehalt innerhalb der B2-Kristallite ist teilweise sehr hoch, während der Aluminiumgehalt deutlich unter 50 at.% liegt. Diese Beobachtung lässt sich mit dem ternären Gleichgewichtsphasendiagramm bei 550°C nicht vereinbaren. Dies lässt sich damit begründen, dass Laserauftragschweißen aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeiten zu Ungleichgewichtsphasen und erhöhter Löslichkeit im festen Zustand führen kann [62]. Außerdem kann das Phasendiagramm als umstritten betrachtet werden, da die Ergebnisse unterschiedlicher Veröffentlichungen widersprüchlich sind [58].

6.2.2 Mechanisches Legieren

Das Herstellen von Pulverpartikeln aus Ruthenium und Aluminium durch mechanisches Legieren führt ebenfalls zu guten Ergebnissen. In dieser Arbeit wurde lediglich der Einfluss des Prozessparameters Mahldauer untersucht. Die Rückstreuelektronenaufnahmen zeigen schon nach 4 h Kugelmahlen keinen Z-Kontrast zwischen den einzelnen Pulverpartikeln und lassen somit eine homogene Verteilung der Elemente erahnen (s. Abb. 6.9). Neben dem Phänomen der Vermischung der Elemente, verändert sich durch das mechanische Legieren ebenfalls die Form und die Größenverteilung der Partikel. Während das elementare Rutheniumpulver flockig und das Aluminiumpulver länglich erscheint, weißt das mechanisch legierte Pulver eine kompakte, fast sphärische Form auf. Längere Mahldauern führen lediglich zu einer Veränderung der Partikelgrößenverteilung. Es ist davon auszugehen, dass sich nach noch längeren Mahlvorgängen eine Gleichgewichtspartikelgrößenverteilung einstellen würde [103].

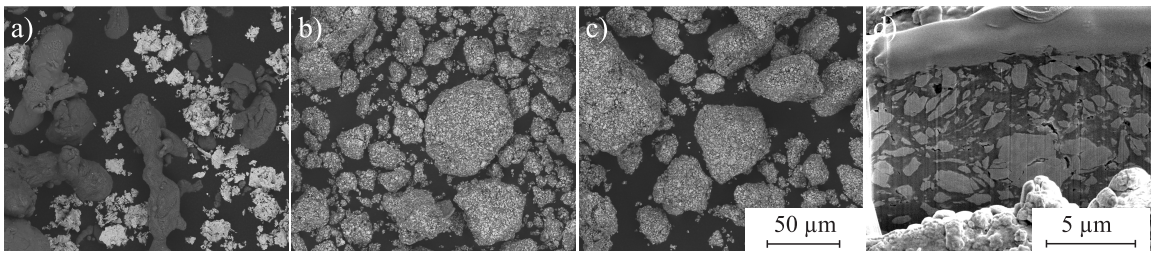


Abbildung 6.9: Einfluss des Kugelmahlens auf Pulvermischungen aus Ru und Al im Rückstreuelektronenkontrast: a) vor dem Mahlen; b) nach 4 h Mahlen; c) nach 6 h Mahlen; d) FIB-Schnitt in einem einzelnen Pulverpartikel nach 6 h Mahlen.

Der FIB-Querschnitt zeigt die Mikrostruktur der Partikel (s. Abb. 6.9d): Ruthenium liegt in fast uniaxialer Form in einer Matrix aus Aluminium vor. Diese Mikrostruktur ist typisch für mechanisches Legieren einer duktilen mit einer spröden Phase [102] und ist damit zu erklären, dass das spröde Ruthenium beim Mahlvorgang hauptsächlich zerkleinert wird, während das duktile Aluminium geknetet und kaltverschweißt wird, wobei die spröden Partikel in die weiche Matrix eingearbeitet werden.

6.2.3 Beschichtung von niedriglegiertem Stahl mit mechanisch legiertem Al-Ru-Pulver

Bei den Laserauftragschweißexperimenten stellte sich heraus, dass das mechanisch legierte Pulver aufgrund seiner Partikelform eine deutlich bessere Rieselfähigkeit zeigt als die Pulvermischungen. Somit kommt es beim Verwenden von Partikelfraktionen zwischen 20 μm und 50 μm zu keiner Zeit zu Blockierungen im Pulverförderer und eine kontinuierliche Pulverzufuhr ist gewährleistet. Außerdem kann eine Dosierscheibe im Pulverförderer verwendet werden, die aufgrund eines kleineren Rillenquerschnitts eine genauere Dosierung des Pulvers erlaubt. Allerdings zeigen EDX-Messungen an ersten Einzelspuren, dass es beim Laserauftragschweißen mit diesem Pulver zu Verschiebungen des atomaren Verhältnisses zwischen Ru und Al zu höheren Ru-Gehalten kommt. Um diesem Verhalten entgegenzuwirken, wurde bei allen weiteren Versuchen, deren Ergebnisse im Folgenden beschrieben werden, eine ursprüngliche Zusammensetzung von 60 at.% Al und 40 at.% Ru verwendet.
Die besten Schweißspuren werden mit einer geringeren Laserleistung (424 W) und geringeren Pulvermassestrom (0,54 g/min) als beim Verwenden von Pulvermsichungen erreicht. In Abbildung 6.10a) ist zu erkennen, dass dies bei Einzelspuren zu geringe-

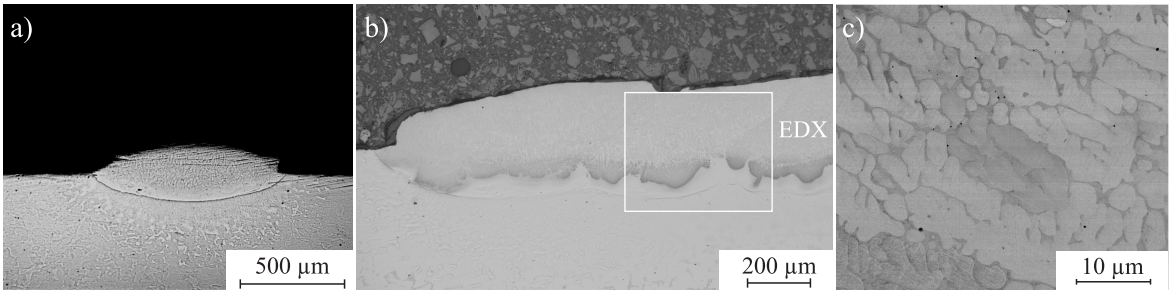


Abbildung 6.10: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte einer Einzelspur, hergestellt mit den Parametern von Probe L-RA-04 (a) und der Probe L-RA-04 (b); c) REM-Aufnahme im Rückstreuelektronenkontrast des oberen Bereichs der Probe L-RA-04.

ren Dimensionen und bei Beschichtungen zu ausgeprägteren Entmischungszonen führt (vergleiche Abb. 6.1b) und 6.10b)). Es ist interessant, dass die Werte für die Pulververwertung (41%) und für den Vermischungsgrad (50%) trotzdem vergleichbar sind. Ebenfalls gleich ist, dass rissfreies Beschichten nur durch Vorheizen erreicht werden kann. Probe L-RA-04 weist außerhalb des in Abbildung 6.10b) gezeigten Bereichs deutliche Risse auf. Gleiches gilt für Proben, die mit 100°C vorgeheizt wurden. 300°C waren beim Verwenden von mechanisch legiertem Pulver aber bereits ausreichend, um Rissbildung vollständig zu verhindern, was durch die Untersuchung von polierten Oberflächen in Abbildung 6.11 untermauert werden kann.

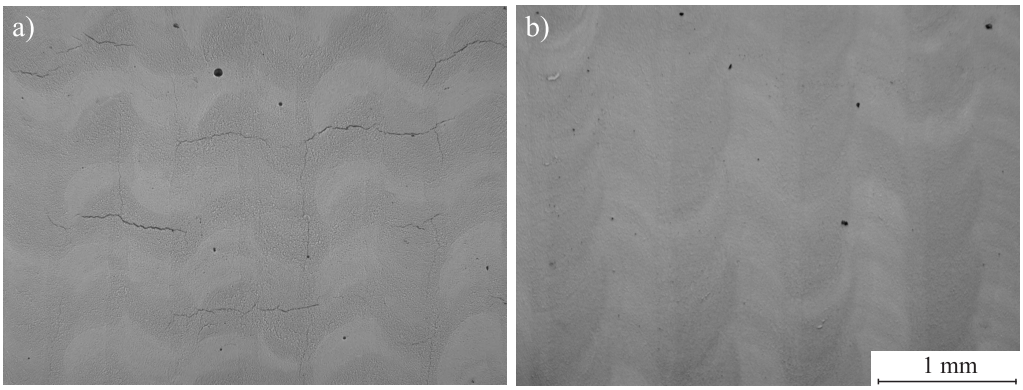


Abbildung 6.11: Lichtmikroskopische Aufnahmen (Draufsicht) der polierten Oberflächen der Proben L-RA-04 (a) und L-RA-06 (b), deren Prozessparameter sich lediglich in der Vorheiztemperatur unterscheiden.

Der Vergleich der Abbildungen 6.10c) und 6.2a) zeigt, dass bei der aus mechanisch legiertem Pulver hergestellten Beschichtung der Anteil der Hauptphase im oberen Bereich deutlich höher ist als bei der aus Pulvermischung hergestellten Probe. Daher werden im Folgenden einschichtige Proben behandelt, statt, wie in 6.2.1, dreischichtige. Der höhere Phasenanteil ist damit zu erklären, dass im aktuellen Fall die Entmischungszone stärker ausgeprägt ist als im vorherigen. Dadurch kommt es trotz ähnlichen Vermischungsgraden zu weniger Substratmaterial im oberen Bereich der Beschichtung. Diese Vermutung wird im Folgenden mittels EDX verifiziert.
Die EDX-Messung in Abbildung 6.12 bestätigt eine ausgeprägte Entmischungszone im unteren Bereich der Beschichtung, in der wenig Ruthenium und viel Eisen vorhanden ist. Hierbei ist zu beachten, dass die Abbildungen wenig nicht-aufgeschmolzenes Substrat zeigen (vgl. Abb. 6.10b). Der Konzentrationsgradient lässt sich auch quantitativ erfassen: während der Eisengehalt innerhalb der Entmischungszone bei über 90 at.% liegt, liegt er im oberen Bereich bei unter 25 at.% und somit deutlich niedriger als

in der ersten Schicht der Probe L-RA-03. Somit lässt sich der Unterschied zwischen den durch Pulvermischungen und mechanisch legiertem Pulver hergestellten Phasen in Bezug auf den Anteil der Hauptphasen auf die Ausprägung der Entmischungszone zurückführen.

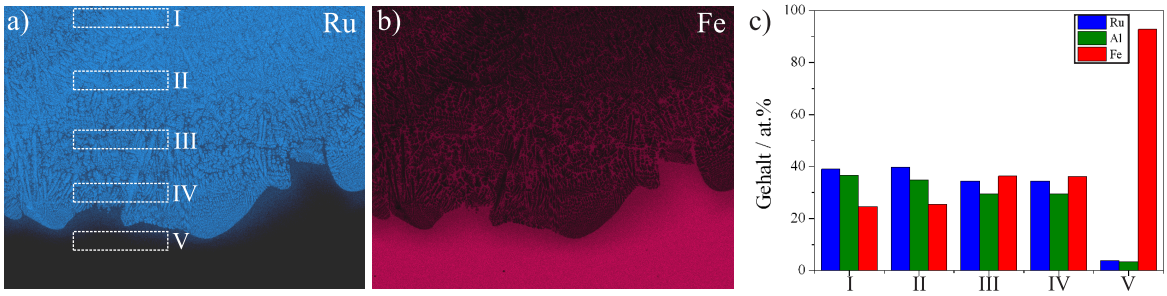


Abbildung 6.12: a) und b) Qualitative Verteilung der Elemente Ruthenium und Eisen in Probe L-RA-04, gemessen mittels EDX; c) Quantitative EDX-Analyse der in a markierten Bereiche.

Die quantitative Messung bestätigt außerdem ein Phänomen, welches in Abschnitt 6.1.1 schon angedeutet wurde: das eingestellte atomare Verhältnis zwischen den Elementen Ruthenium und Aluminium verschiebt sich deutlich zu einem höheren Rutheniumgehalt, von 40 at.% zu 60 at.% nach bis zu 54 at.% zu 46 at.% in Bereich III der Abbildung 6.12. Eine solche Verschiebung tritt, wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben, beim Verwenden elementarer Pulvermischungen jedoch nicht auf. Dieser Unterschied lässt sich damit erklären, dass die Elemente Ruthenium und Aluminium beim Verwenden von Pulvermischung vor dem Auftreffen in den Schmelzpool zwischen der Pulverdüse und der Werkstückoberfläche separat voneinander aufgeschmolzen werden. Im Fall von mechanisch legiertem Pulver, oder auch konventionell vorlegiertem Pulver, sind die Elemente hingegen während des Aufschmelzens im direkten Kontakt und die große Differenz der Schmelzpunkte wirkt sich stärker aus. Dadurch kommt es, wie bei der Herstellung von RuAl über schmelzmetallurgische Route [10], zur Verschiebung zu höheren Rutheniumgehalten.
An der polierten Oberfläche der bei 300°C Vorheiztemperatur hergestellten Beschichtung wurde eine Phasenanalyse durchgeführt. Abbildung 6.13 zeigt, dass es sich bei der Hauptphase im oberen Bereich der Probe L-RA-06 erneut um B2-RuAl handelt und dass diese, wie bereits beschrieben, einen viel größeren Anteil beansprucht als im Fall der einschichtigen mit Pulvermischungen hergestellten Probe L-RA-02, in deren Phasenanalyse die α-Fe-Reflexe deutlich ausgeprägter sind (s. Abb. 6.5). Der Fe-Anteil in den B2-Körnern liegt laut EDX-Messungen mit Werten bis zu 21,3 at.% bei glei-

chen Anteilen von Ruthenium und Aluminium erneut sehr hoch. Neben den B2- und α-Reflexen treten in der aktuellen Probe Reflexe der hexagonal dichtest gepackten ϵ-Ru-Phase auf. Die Entstehung dieser Phase ist auf die Verschiebung der chemischen Zusammensetzung zurückzuführen, die erstens auch im binären Ru-Al-System zum Auftreten dieser Phase führt, da die Löslichkeit von Ru in B2-RuAl kaum höher als 50 at.% ist [10]. Zum zweiten ist die Löslichkeit von Ru in α-Fe ebenfalls gering [148, 56].

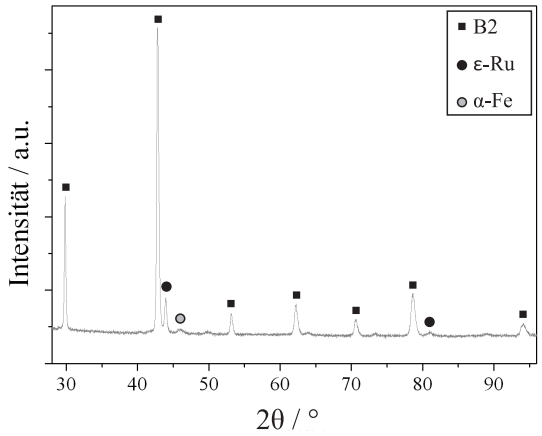


Abbildung 6.13: XRD-Phasenananalyse der Probe L-RA-06.

Es lässt sich als Zwischenfazit zusammenfassen, dass die Handhabung Pulvers während des Laserauftragschweißprozesses aufgrund der Rieselfähigkeit durch das mechanische Legieren deutlich erleichtert wird. Außerdem ist nur das Aufbringen einer einzigen Schicht zum Erreichen einer hauptsächlich aus B2-Phase bestehenden Oberfläche notwendig. Es genügt eine Vorheiztemperatur von 300°C, um Rissbildung zu vermeiden. Als einziger negativer Punkt ist zu nennen, dass es zu Verschiebungen im atomaren Verhältnis von Ruthenium zu Aluminium kommt, was wiederum die Bildung einer dritten Phase zur Folge hat. Es fällt auf, dass in der Rückstreuelektronenaufnahme der Probe L-RA-04 (s. Abb. 6.10c) nur zwei Phasen auftreten, wobei es sich bei der Korngrenzenphase wahrscheinlich eher um α-Fe als um ϵ-Ru handelt, da letzteres mit RuAl eine eutektische Gefügestruktur bilden würde. Dass in Probe L-RA-06 eine Phase mehr auftritt, könnte in den unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten begründet liegen. Es ist jedoch festzuhalten, dass diese Probe aufgrund des Fehlens von Rissen diejenige mit dem größeren Anwendungspotential ist. Es ist zu vermuten, dass sich innerhalb der α-Phase erneut kleine B2-Körner und Ausscheidungen befinden, welche mittels REM nicht detektierbar sind. Dies wird an dieser Stelle aufgrund des geringen

Einflusses auf die Eigenschaften der Beschichtung nicht erneut verifiziert. Interessanter ist die Fragestellung, wie sich unterschiedliche Vorheiztemperaturen auf die inneren Spannung in den RuAl-Körnern der Beschichtungen auswirken.

6.2.4 Einfluss der Vorheiztemperatur auf Eigenspannungen in RuAl-Beschichtungen

Der Einfluss auf die inneren Spannungen der Hauptphase kann mittels XRD an dieser Stelle nur bei den mit mechanisch legierten Pulver aufgeschweißten Beschichtungen untersucht werden. Bei der Beschichtung mit Eisenaluminid in Kapitel 5 lag bei sämtlichen rissfreien Proben eine starke Textur vor, welche zu welligen $d(sin^2\psi)$-Verläufen führten. Dieser Zusammenhang ist bereits aus der Literatur bekannt [114]. Aus Abbildung 6.14 wird ersichtlich, dass L-RA-06 hingegen keine starke Textur aufweist. Zu beachten ist hierbei, dass der maximale Wert für die relative Intensität in Bezug auf die Durchschnitsintensität bei nur 4,3 liegt. Im Falle der Rutheniumaluminidbeschichtungen, welche mit Pulvermischungen hergestellt wurde, konnten rissfreie Beschichtungen nur mit einer einzigen Vorheiztemperatur von 500°C erreicht werden, wodurch ebenfalls kein Einfluss der Temperatur ermittelt werden kann. Durch Risse werden die Aussagen über innerer Spannungen im Allgemein bedeutungslos, da diese beim Auftreten von Rissen entlastet werden.
Um in dieser Arbeit jeweils den zweiachsigen Spannungstensor im oberen Bereich der Proben L-RA-06 und L-RA-07 zu ermitteln, werden die Gitterabstände d in Abhängig-

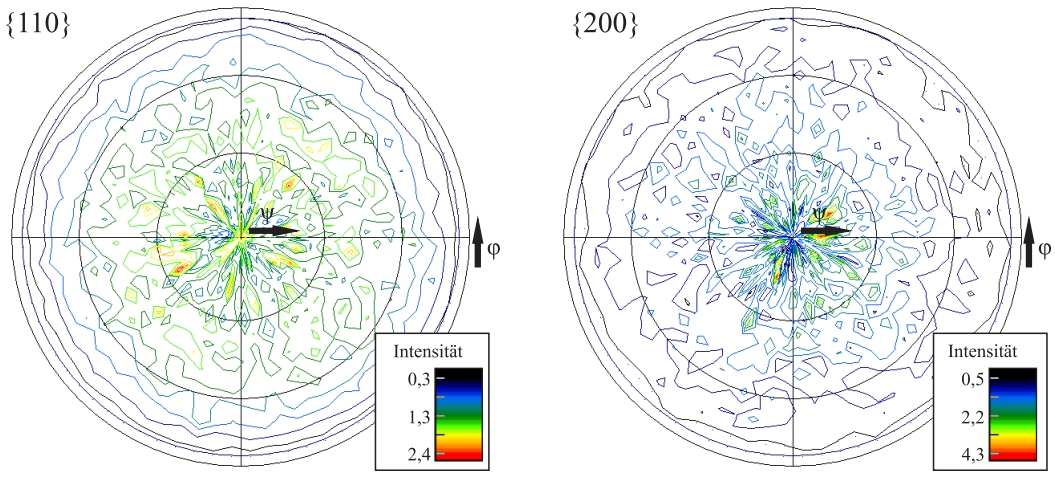


Abbildung 6.14: XRD-Texturanalyse der B2-Phase innerhalb der Beschichtung der Probe L-RA-06, gemessen an der in Abbildung 6.11b) gezeigten Oberfläche: Polfiguren der {110}- und {200}-Reflexe.

keit der Winkel φ und ψ anhand des {211}-Reflexes an den auf gleiche Höhe polierten Oberflächen gemessen. Dabei wird, wie bei den Texturmessungen, Cr-Kα-Strahlung verwendet und die Richtung $\varphi = 0$ des Laborsystems entlang der Hauptverfahrrichtung des Laserauftragschweißprozesses orientiert. Die Messergebnisse für Probe L-RA-07 sind als Beispiel in Abbildung 6.15 dargestellt. Die Messungen, bei denen die Reflexintensität zu gering ist, um d zweifelsfrei zu bestimmen, werden verworfen und sind in der Abbildung nicht dargestellt.

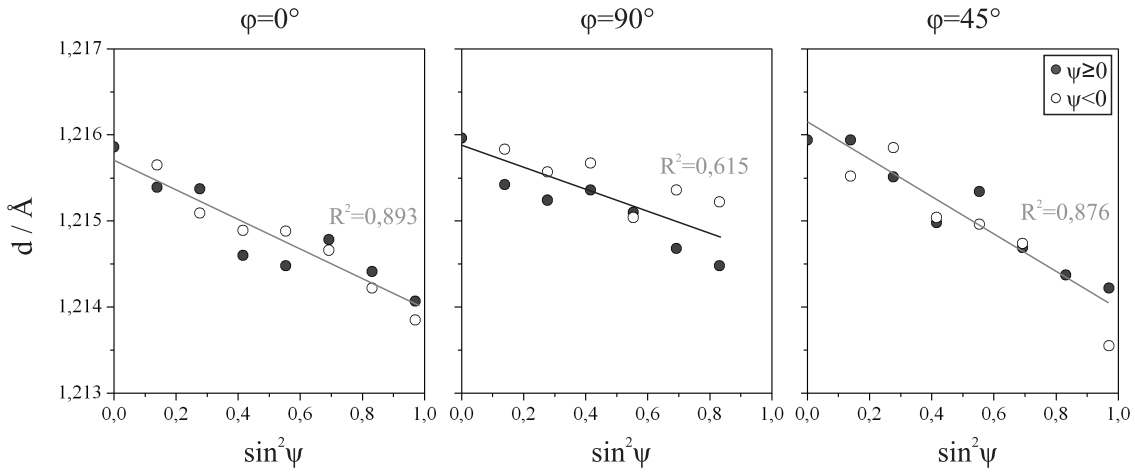


Abbildung 6.15: $d(sin^2\psi)$-Graphen der Probe L-RA-07 für drei Werte von φ, einschließlich der dazugehörigen Regressionsgeraden und Bestimmtheitsmaße, gemessen mittels Röntgenbeugung.

Die Dehnungen werden für jede Messung des Winkels φ mit Hilfe der Gitterabstandswerte d an der Stelle $\psi = 90°$ in Bezug auf d_0 berechnet. Zur Ermittlung von $d(\varphi, 90°)$ werden die Regressionsgeraden der $d(sin^2\psi)$-Diagramme nach $\psi = 90°$ extrapoliert. Somit ergibt sich für die Dehnungen ϵ in Abhängigkeit von φ folgende Formel:

$$\epsilon(\varphi, 90°) = (\frac{\delta d(\varphi, \psi)}{\delta sin^2\psi} + d(\varphi, 0°) - d_0)/d_0 \tag{6.1}$$

Die Herleitung hierfür befindet sich in Anhang A.3. Dabei ist $\frac{\delta d(\varphi,\psi)}{\delta sin^2\psi}$ die Steigung der Regressionsgerade der jeweiligen $d(sin^2\psi)$-Messungen und $d(\varphi, 0°)$ deren Achsenabschnitt (s. Anhang A.3). Beide Werte werden aus den Messkurven abgelesen. d_0 wird mit Formel A.6 bestimmt. Mit Hilfe der röntgenographischen Elastizitätskonstanten s_1 und $\frac{1}{2}s_2$ können aus den Dehnungen die Komponenten des Spannungstensor berechnet werden. Diese werden in dieser Arbeit nach dem Modell von Voigt [114] aus den Einkristallmoduln berechnet, welche wiederum von Wen *et al.* [27] mittels *ab initio*-

Methoden ermittelt wurden.

$$\sigma_{11} = \frac{\epsilon(90°, 90°) - \frac{(\frac{1}{2}s_2+s_1)\epsilon(0°,90°)}{s_1}}{s_1 - \frac{(\frac{1}{2}s_2+s_1)^2}{s_1}} \tag{6.2}$$

$$\sigma_{22} = \frac{\epsilon(0°, 90°) - (\frac{1}{2}s_2 + s_1)\sigma_{11}}{s_1} \tag{6.3}$$

$$\sigma_{12} = \frac{\epsilon(45°, 90°) - (\frac{1}{2}s_2 * 0,5 + s_1)(\sigma_{11} + \sigma_{22})}{\frac{1}{2}s_2} \tag{6.4}$$

Die Herleitungen für diese Formeln befinden sich im Anhang dieser Arbeit. Die Ergebnisse der Eigenspannungsanalyse für die bei 300°C und 500°C hergestellten Proben sind in Tabelle 6.2 gelistet.

Tabelle 6.2: Eigenspannungswerte der Proben L-RA-06 und L-RA-07 in Bezug auf das Probensystem und das Hauptspannungssystem; φ^S ist der Winkel zwischen den beiden Systemen.

	L-RA-06	L-RA-07
ϑ_0	300°C	500°C
σ_{ij}	$\begin{pmatrix} -476 & 39 & 0 \\ 39 & -385 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ MPa	$\begin{pmatrix} -328 & -50 & 0 \\ -50 & -211 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ MPa
R^2 $(\varphi = 0°)$	0,933	0,893
R^2 $(\varphi = 90°)$	0,900	0,615
R^2 $(\varphi = 45°)$	0,828	0,876
σ_{ij}^S	$\begin{pmatrix} -491 & 0 & 0 \\ 0 & -371 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ MPa	$\begin{pmatrix} -347 & 0 & 0 \\ 0 & -193 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ MPa
φ^S	-20,4°	20,3 °

Die Ergebnisse zeigen, dass die Komponenten des Hauptspannungstensors bei einer Vorheiztemperatur von 300°C deutlich höhere Werte aufweisen, als bei 500°C. Neben den Beträgen der Hauptspannungskomponenten sind auch deren Vorzeichen interessant. Es zeigt sich anhand der negativen Vorzeichen, dass in beiden Fällen Druckspannungen in den Beschichtungen vorliegen. Dies lässt sich damit erklären, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient von Eisen ungefähr um den Faktor 2,0 bis 2,5 größer ist als der von B2-RuAl [123, 31]. Wenn das Substrat und die Beschichtung nach

dem Erstarren aus der Schmelze weiter abkühlen, kontrahiert das Substrat stärker als die Beschichtung und führt daher in dieser zu Druckbelastung. Dieses Verhalten lässt sich bereits anhand von Formel 4.3 auf Seite 45 abschätzen, welche allerdings nur die Berechnung eines skalaren Spannungswertes zulässt.
Es mag auf den ersten Blick verwunderlich erscheinen, dass bei Vorheiztemperaturen von 24°C und 100°C offensichtlich Druckspannungen die Bildung von Rissen verursachen. Es ist allerdings zu beachten, dass Druckspannungen in der Hauptphase (B2) der Beschichtung im Bereich der Grenzfläche zu Zugspannungen im Substrat führen. Weiterhin können ebenfalls Zugspannungen innerhalb der Zweitphase der Beschichtung auftreten, welche aber aufgrund der geringen Ausprägung der α-Fe Reflexe nicht bestimmt werden können. Es ist bei fast allen Beschichtungen, in denen Risse auftreten, zu beobachten, dass diese ihren Ursprung in der Grenzfläche haben, beziehungsweise dort enden und fast senkrecht zur Beschichtung verlaufen (s. z.B. Abb. 6.1), was auch bei einigen Beispielen aus der Literatur der Fall ist [125, 149, 150]. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Risse durch Zugspannungen im Bereich der Grenzfläche entstehen und sich aufgrund von lokalen inneren Spannungen innerhalb der Beschichtungen ausbreiten.
Es ist weiterhin interessant zu beobachten, dass die Hauptspannungsrichtung nicht parallel zur Hauptverfahrrichtung liegt und dass der Betrag des Winkels dieser beiden Richtungen für beide Fälle ungefähr gleich groß ist. Dass das Vorzeichen unterschiedlich ist, liegt höchstwahrscheinlich in entgegengesetzten Verfahrwegen in Querrichtung begründet. Die Tatsache, dass der Hauptspannungstensor nicht entlang der Hauptverfahrrichtung liegt, ist damit zu erklären, dass sich beim Überlappen einer vorherigen Auftragschweißspur im Vergleich zum Auftragen von Einzelspuren die Richtung der Erstarrungsfront ändert [151].
Eigenspannungsmessungen an mittels Laserauftragschweißen hergestellten Beschichtungen beschränken sich in der Literatur auf Versuche, in denen Kobaltlegierungen [151, 152, 153] oder Verbundwerkstoffe aus Aluminium und TiC [124] als Beschichtungsmaterial verwendet wurden. Frenk *et al.* [153] haben Eigenspannungen in Abhängigkeit der Tiefe in Stellite 6-Beschichtungen mittels sukzessivem elektrochemischen Abtragens ermittelt. Sowohl Synchrotron-Strahlung, als auch konventionelle Röntgenstrahlung wurden von de Oliveira *et al.* [151] verwendet, um mittels der Gitterabstände des Kobaltmischkristalls die Eigenspannungen in verschiedenen Beschichtungen zu untersuchen. Beide Arbeitsgruppen detektierten Zugeigenspannungen, welche mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche abnahmen [153, 151]. Es sei erwähnt, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient von Stellite 6, im Gegensatz zu B2-RuAl, größer als der von Eisen ist [123, 154].

Es lässt sich allgemein zusammenfassen, dass bei abnehmenden Vorheiztemperaturen die Eigenspannungen in den auftraggeschweißten Beschichtungen zunehmen, was ab einer bestimmten Vorheiztemperatur letztendlich zu Rissbildung führt. Bei der Auswahl der Vorheiztemperatur muss ein Kompromiss gefunden werden, da bei höheren Temperaturen zwar die inneren Spannungen vermindert werden, allerdings die Oxidation der unbeschichteten Bereiche des Stahlwerkstücks zunimmt.

6.2.5 Beschichtung von reinem Nickel mit mechanisch legiertem Al-Ru-Pulver

Experimente zeigen, dass es sowohl mit Pulvermischungen aus Aluminium und Ruthenium, als auch mit mechanisch legiertem Pulver möglich ist, Nickel rissfrei zu beschichten. Das Prozessfenster ist dabei relativ klein. Da die Unterschiede der Resultate gering sind, wird an dieser Stelle nicht erneut auf die Vor- und Nachteile der beiden Methoden eingegangen, sondern nur die Ergebnisse der vielversprechenderen Methode, nämlich dem Verwenden von mechanisch legiertem Pulver, diskutiert.
Komplett rissfreie Schichten können nur bei einer Vorheiztemperatur von 500°C erreicht werden. Aus Abbildung 6.16a) und b) wird ersichtlich, dass die Oberflächenbeschaffenheit und die Porosität der Strukturen schlechter ist, als beim Beschichten von Stahl (vgl. Abb. 6.10). Positiv zu bewerten ist, dass der Grad der Vermischung mit einem Wert 36 % geringer ist als bei den Stahlproben, allerdings ist auch die Pulververwertung (39%) geringer. Ersteres ist auf den höhere Pulvermassestrom zurückzuführen (s. Abschnitt 4.2.4). Es ist erneut eine deutliche Entmischungszone zu erkennen und die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in Abbildung 6.16c) zeigen drei unterschiedliche Phasen. Dabei hat die Hauptphase eine ähnliche Form wie bei der Beschichtung auf Stahlsubstrat, was die Vermutung nahelegt, dass es sich hierbei

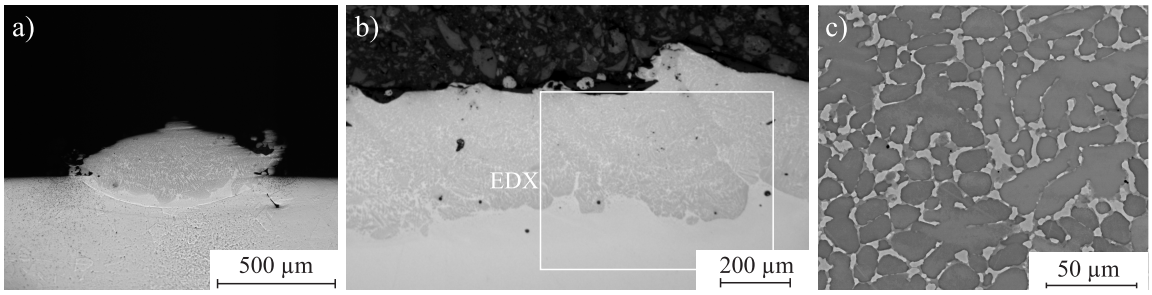


Abbildung 6.16: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte einer Einzelspur (a) und der Probe L-RA-08 (b); c) rasterelektornenmikroskopische Detailaufnahme im Rückstreuelektronenkontrast des oberen Bereichs der Probe.

erneut um B2-RuAl handelt.

Die Ausprägung einer Entmischungszone wird durch die qualitative und quantitative Elementeverteilung in Abbildung 6.17 bestätigt. Es wird ebenfalls ersichtlich, dass die Hauptphase wenig Nickel enthält. Am interessantesten ist jedoch, dass das atomare Verhältnis von Aluminium zu Ruthenium zwar geringer ist als das eingestellte, jedoch höher als in den Stahlproben (53:47 in Bereich I). Dies war aufgrund der niedrigeren Pulververwertung nicht zu erwarten. Abbildung 6.18 zeigt die Einordnung der chemischen Zusammensetzung in das ternäre Phasendiagramm bei 1100°C [155]. Demnach sollte dieser Bereich eigentlich zweiphasig sein, was den REM-Aufnahmen widerspricht. Man könnte die Diskrepanz schlicht damit erklären, dass die Maximaltemperatur und der Abkühlverlauf unbekannt sind. Allerdings sei auch erwähnt, dass jenes Phasendiagramm Schwächen aufweist, da die Proben die zur Ermittlung hergestellt wurden, nicht abgeschreckt, sondern mit 1°C/min abgekühlt wurden [155]. Dieses Vorgehen führt weder zu den Gleichgewichtszusammensetzungen bei 1100°C, noch zu denen bei Raumtemperatur [105].

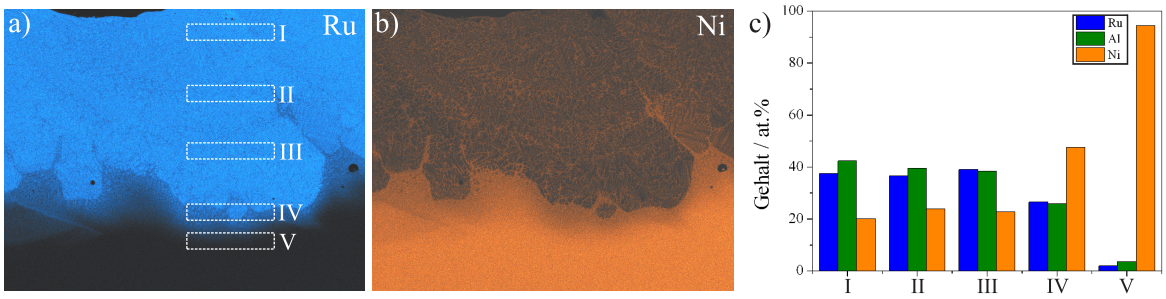


Abbildung 6.17: a) und b) Qualitative Verteilung der Elemente Ruthenium und Nickel, gemessen mittels EDX; c) Quantitative EDX-Analyse der in a) markierten Bereiche.

Das Ergebnis der Phasenanalyse der polierten Beschichtungsoberfläche, welche in Abbildung 6.19 dargestellt ist, beweist, dass die Hauptphase, wie vermutet, die B2-Struktur besitzt. Die Zuordnung der weiteren Reflexe gestaltet sich als schwierig. Das hat vor allem den Grund, dass es sich offensichtlich um Mischkristalle, bestehend aus zwei bis drei Elementen handelt. Diese haben andere Gitterparameter als Kristalle, die aus nur einer Komponente bestehen, und im Falle der hexagonalen Struktur auch ein anderes c/a-Verhältnis. Während der Einfluss von Eisen auf die Größen des hexagonalen Ruthenium-Mischkristalls bekannt ist [156], ist der Einfluss von Nickel sowie der von Ruthenium auf die Größen des Nickel-Mischkristalls unbekannt. Es kommt erschwerend hinzu, dass die Reflexe, die neben den B2-Reflexen auftreten, sehr geringe Intensitäten aufweisen. Um die Phasenzusammensetzung endgültig zu bestimmen,

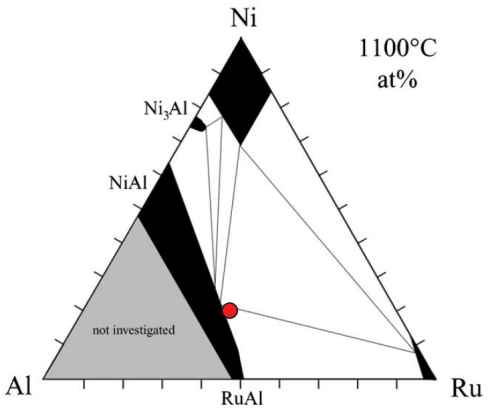


Abbildung 6.18: Isothermer Schnitt des Ru-Ni-Al-Phasendiagramms [155]; der Punkt markiert die chemische Zusammensetzung des oberen Bereichs der Beschichtung von Probe L-RA-08.

wurde daher mittels FIB eine TEM-Folie präpariert, in der alle drei Phasen vorkommen.
Mittels SAD kann nachgewiesen werden, dass es sich bei den beiden Phasen, die mittels XRD nicht identifiziert werden konnten, um kfz γ-Ni und hdp ϵ-Ru handelt. Abbildung 6.20b) und c) zeigen jeweils eines der Zonenachsenbeugungsbilder, die die Bestimmung der Phasen ermöglicht. Die Winkel im Beugungsbild werden im Falle des hexagonalen Gitters mit den theoretischen verglichen, die in reinem Ruthenium vorliegen. Diese Annahme ist tragbar, solange sich das c/a-Verhältnis des Gitters aufgrund von Misch-

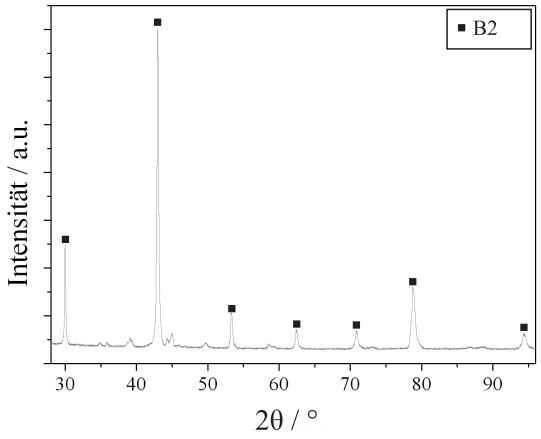


Abbildung 6.19: XRD-Phasenananalyse der Probe L-RA-08; die Reflexe ohne Markierung können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

kristallbildung nicht zu stark verschiebt. Das ist bei dieser Probe offensichtlich nicht der Fall, da sich die Winkel zwischen den Ebenen um maximal 1,1° von den Werten für reines Ru unterscheiden. EDX-Punktmessung an einem γ-Nickelkorn im TEM ergeben eine chemische Zusammensetzung von 71,7 at.% Ni, 22,1 at.% Ru und 6,2 at.% Al. Eine Messung an einem ϵ-Rutheniumkorn zeigt 49 at.% Ru, 43 at.% Ni und 8 at.% Al. Laut binärem Ni-Ru-Phasendiagramm [123] sind bei der peritektischen Temperatur von 1550°C ungefähr 34,5 at.% Ru in γ-Ni und ungefähr 50 at.% Ni in ϵ-Ru löslich. Die hohen Anteile an Fremdatomen in diesen Phasen in der Beschichtung von Probe L-RA-08 sind daher und aufgrund der schnellen Abkühlgeschwindigkeiten während des Laserauftragschweißprozesses nicht ungewöhnlich. Die chemische Zusammensetzung der B2-Phase wurde im REM an sieben Körnern gemessen und beträgt 47,7 at.% Al, 40,8 at.% Ru und 11,5 at.% Ni. Auch diese Zusammensetzung ist aufgrund des durchgeheneden B2-Bereichs zwischen NiAl und RuAl bei vielen Temperaturen [155] nicht ungewöhnlich.

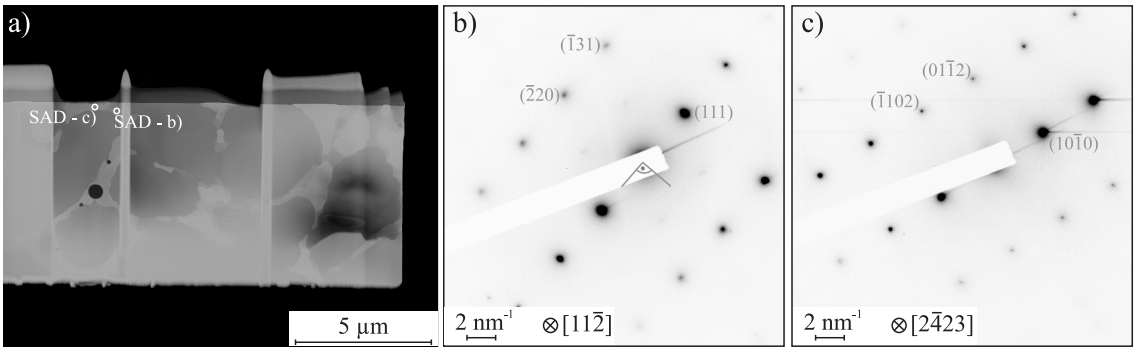


Abbildung 6.20: a) STEM-Aufnahme einer aus dem oberen Bereich der Probe L-RA-08 präparierten Folie; b) SAD-Zonenachsenbeugungsbild einer der Phasen zwischen den B2-Körnern; die Reflexe können gemäß der kubisch-flächenzentriereten Struktur indiziert werden. c) SAD-Zonenachsenbeugungsbild der dritten Phase; die Reflexe können gemäß der hexagonal-dichtest gepackten Struktur indiziert werden.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Beschichtung der Probe L-RA-08 aus den Phasen B2-(Ru,Ni)Al, γ-Ni und ϵ-Ru besteht, wobei B2 im oberen Bereich den größten Phasenanteil besitzt.

6.2.6 Additive Fertigung

Da es bisher nicht möglich ist, einphasiges B2-Rutheniumaluminid schmelzmetallurgisch herzustellen [10], wird in dieser Arbeit auch der Frage nachgegangen, ob es möglich ist, RuAl einphasig mittels Laserauftragschweißen additiv zu fertigen. Dabei führt

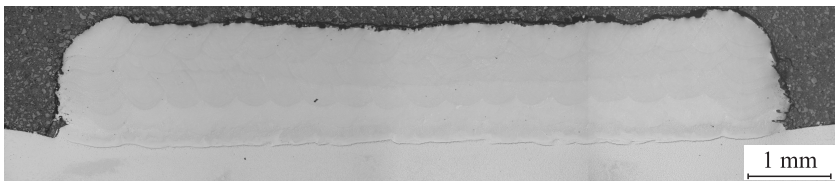


Abbildung 6.21: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Querschnitts der Probe L-RA-09.

das Verwenden von Pulvermischungen generell zu Rissbildung. Es ist jedoch möglich, mittels mechanisch legiertem Pulver kleine Quader herzustellen. Probe L-RA-09 besteht zum Beispiel aus fünf Schichten mit einer Grundfläche 10 x 10 mm^2, was zu einem rissfreien Quader mit einer Höhe von ca 1,2 mm führt (s. Abb. 6.21). Dieses Vorgehen der additiven Fertigung lässt sich mit der verwendeten Anlage jedoch nicht problemlos zu größeren Geometrien hoch skalieren, ohne dass es zu Rissbildung kommt.
EDX-Analysen zeigen, dass der Anteil an Eisen mit zunehmender Schichtzahl immer geringer wird und in der fünften Schicht bei unter einem Atomprozent liegt. Allerdings verschiebt sich auch das atomare Verhältnis von Ruthenium zu Aluminium nach 54,6 zu 45,4, was zur Bildung einer Zweitphase auf den B2-Korngrenzen führt. Das ursprüngliche Ziel, B2-RuAl einphasig herzustellen, kann aber trotzdem nicht endgültig verworfen werden, da nicht auszuschließen ist, dass mit anderen Laserauftragschweißanlagen größere rissfreie Strukturen bei geringerer Verschiebung der chemischen Zusammensetzung hergestellt werden können.

6.3 Fazit

Es wurde in diesem Kapitel nachgewiesen, dass es möglich ist, Rutheniumaluminid-Schutzschichten auf Stahl und auf Nickel zu schweißen. Erneut bedarf es dabei einer umfangreichen Optimierung der Prozessparameter.
Versuche, Aluminium mit diesem Material zu beschichten, gelangen aufgrund der in Abschnitt 4.2.6 erörterten Gründe nicht, weshalb die Ergebnisse an dieser Stelle nicht weiter beschrieben werden. Es sei lediglich darauf hingewiesen, dass sich zwischen Ruthenium und Aluminium neben B2-RuAl noch fünf weitere aluminiumreiche, intermetallische Verbindungen bilden können.
Die Methode des Laserauftragschweißens mit mechanisch legiertem Pulver ist in der Literatur bisher nicht zu finden, hat sich in dieser Arbeit aber als sehr erfolgreich herausgestellt. Dieses Verfahren könnte in Zukunft auch auf andere Materialsysteme übertragen werden, bei denen die Herstellung über die schmelzmetallurgische Route

problematisch ist. Das mechanisch legierte Pulver zeigt eine bessere Rieselfähigkeit und höhere Zuverlässigkeit als die Pulvermischungen, was eine notwendige Bedingung für etwaige industrielle Anwendungen darstellt.
Weiterhin konnte in diesem Kapitel dargestellt werden, dass korrelative Mikroskopieverfahren aus Transmissionselektronenmikroskopie und Atomsondentomographie in der Lage sind, komplizierte Gefüge, welche beim Laserauftragschweißen entstehen können, bis ins Detail zu verstehen. Mittels Röntgendiffraktometrie konnte erstmals ein Zusammenhang zwischen Vorheiztemperaturen und in den Beschichtungen auftretenden Eigenspannungen bewiesen werden, welche letztendlich zu Rissbildung führen können.
Eine Erkenntnis dieses Kapitels wirft allerdings Fragen auf. Es wurden B2-RuAl-Körner detektiert, deren Eisengehalt sehr hoch ist, während der Aluminiumgehalt deutlich unter 50 at.% liegt. Diese Beobachtung könnte schlicht durch die erhöhte Löslichkeit von Fremdatomen beim Laserauftragschweißprozess [85] begründet und abgetan werden. Es stellt sich jedoch durchaus die Frage, welche Rolle Eisen generell in B2-RuAl spielt und wo die Löslichkeitsgrenzen bei konventionellen Herstellungsverfahren liegen. Diesen Fragen soll im folgenden Kapitel nachgegangen werden.

7

Das System Ru-Fe-Al bei 1473 K

Wie am Ende des vorigen Kapitels bereits angemerkt, wurde noch nicht ausreichend untersucht, welche Rolle Eisen in B2-RuAl spielt und wo die Löslichkeitsgrenzen unter Gleichgewichtsbedingungen liegen. Es hat sich in Kapitel 6 und in der Literatur [47] gezeigt, dass zumindest unter Ungleichgewichtsbedingungen große Mengen an Eisen in B2-RuAl löslich sind.
Motivation dieses Kapitels ist es daher, ein ternäres Phasendiagramm der Komponenten Ruthenium, Eisen und Aluminium bei 1473 K zu ermitteln. Das einzige bisher bestehende Phasendiagramm dieses Systems stellt einen isothermen Schnitt bei 823 K dar und ist, wie bereits in Abschnitt 2.2.5 erwähnt, durchaus zweifelhaft und wird aus diesen Gründen dem Kapitel nicht zugrunde gelegt. Die binären Phasendiagramme der Systeme Ru-Al, Fe-Al und Ru-Fe, deren isotherme Schnitte in Abbildung 7.1 dargestellt sind, können hingegen als Basis für das ternäre System verwendet werden. Die Temperatur von 1473 K wurde gewählt, da das untersuchte System hauptsächlich für die Suche neuer Werkstoffe für Hochtemperaturanwendungen interessant ist, für welche dies eine mögliche Einsatztemperatur ist. Als Methoden für die Bestimmung des Phasendiagramms werden sowohl Diffusionsmethoden als auch das klassische Glühen und Abschrecken von Vollmaterialproben verwendet. Erstere stellen sich besonders aufgrund ihres hohen Durchsatzes als sinnvoll dar, da somit mittels einer geringen Probenanzahl Orientierungspunkte in dem bei dieser Temperatur komplett unbekannten Phasendiagramm gefunden werden können.
Teile der in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse wurden zur Veröffentlichung [157] eingereicht.

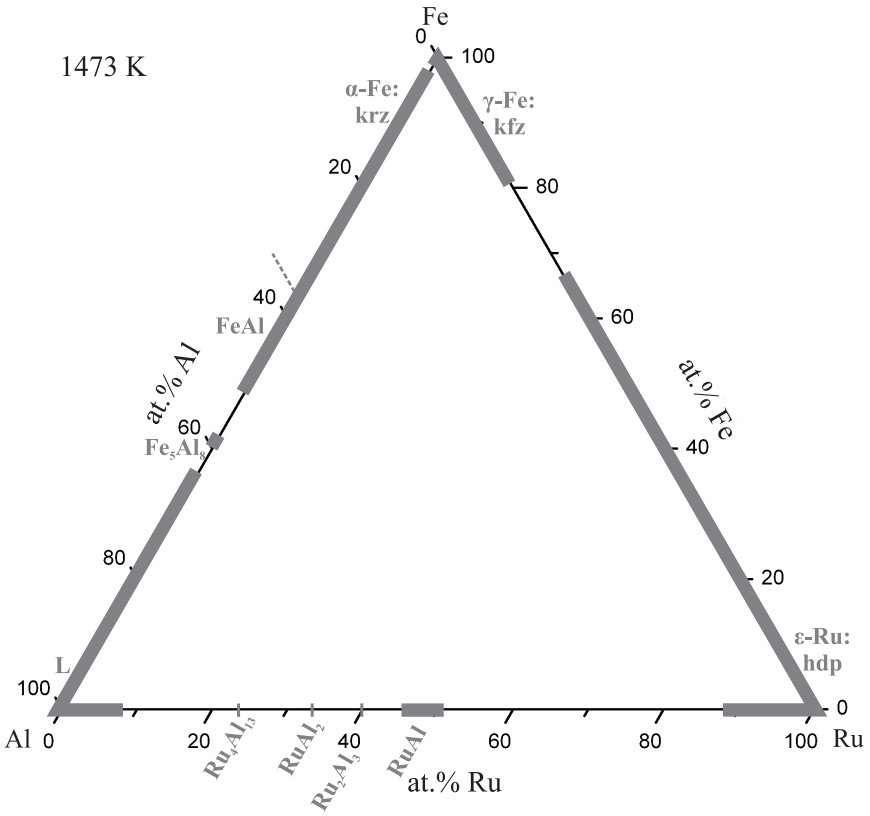


Abbildung 7.1: Darstellung der isothermen Schnitte der binären Phasendiagramme aus den Abbildungen 2.2 und 2.4 bei 1473 K in einem Diagramm (nach [10, 55, 56]); die grauen Linien markieren die Einphasengebiete.

7.1 Material und Methode

7.1.1 Material

Als Ausgangsmaterialien wurden für beide Ansätze elementare Pulver verwendet. Die Pulvergrößen und Reinheitsgrade der einzelnen Materialien sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Für das Diffusionsexperiment wurde zusätzlich Stangenmaterial aus Eisen (Reiheit: 99,8%, ⊘ 19 mm) und Aluminium (Reinheit: 99,9999%, ⊘ 5 mm) verwendet.

Tabelle 7.1: Verwendete Pulversorten

Element	Reinheit/%	Pulvergröße/μm
Ruthenium	99,95	<20
Eisen	99,9	44-105
Aluminium	99,95	44-149

7.1.2 Diffusionsexperimente

Zur Herstellen eines Diffusion Multiples, welches zu einer möglichst großen Menge von Messpunkten führen sollte, war es notwendig, eine Probe herzustellen, in der es mindestens einen Punkt gibt, in dem die drei Elemente im festen Kontakt vorliegen. Nach mehreren Optimierungsschritten wurde in dieser Arbeit ein unkonventionelles, aber äußerst effektives Konzept entwickelt, um dies zu erreichen: in einem ersten Schritt wurde Rutheniumpulver im Lichtbogenofen unter Argon-Atmosphäre (99,999%) zweimal umgeschmolzen, wodurch ein Schmelzknopf mit einem Durchmesser von circa 15 mm entstand. Um den Vorgang zu vereinfachen, wurde das Pulver vor dem Schmelzprozess mit einem Druck von 660 MPa zu Pellets von 8 mm Durchmesser kaltgepresst. Der Ruthenium-Schmelzknopf wurde von beiden Seiten plan geschliffen. Mittels Elektroerosion wurde ein Loch mit einem Durchmesser von 5 mm durch die Mitte der Probe gebohrt. In eine circa 4 mm dicke Scheibe aus dem Eisen-Stangenmaterial wurde mechanisch eine kleine Einbuchtung mit einem Durchmesser von circa 4 mm gebohrt. Die Oberfläche sowie eine Oberfläche des Ru-Knopfes wurden bis auf 1 μm poliert. Anschließend wurden die Proben mit den polierten Oberflächen im Kontakt im Lichtbogenofen platziert, sodass sich das Loch über der Einbuchtung befand (s. Abb. 7.2a)). Das Loch wurde mit reinem Aluminium gefüllt, indem dieses mit einer Leistung aufgeschmolzen wurde, welche das Ruthenium nur in sehr geringem Ausmaß zum Schmelzen brachte (s. Abb. 7.2b)), was aufgrund der großen Schmelzpunktdifferenz möglich war [10]. Nach dem Schleifen und Polieren der Oberseite der Auswölbung auf der Probe (s. Abb. 7.2c)) konnte mittels Mikroskopie und EDX nachgewiesen werden, dass eine Anbindung zwischen den Elementen Ru und Al erreicht wurde und dass, wie vermutet, fast ausschließlich Aluminium während des Prozesses aufgeschmolzen wurde. Geringe Spuren von Ruthenium waren allerdings auch im Kern der Probe zu finden, welches zur Bildung von Ru_4Al_{13} in Form von Nadeln und an der Grenzfläche führten (s.Abb. 7.2e)). Dass Eisen ebenfalls im Kontakt mit den anderen Elementen war, konnte zu diesem Zeitpunkt zwar noch nicht mikroskopisch untersucht, aber dadurch vermutet werden, dass die Probe mechanisch stabil war. Eine zweite polierte Scheibe aus reinem

Eisen wurde auf die Probe gelegt und für den Diffusionsversuch mittels einer Klammer aus Bornitrid fixiert (s. Abb. 7.2d)), welche sich in vorherigen Arbeiten [158] bereits bewährt hat.

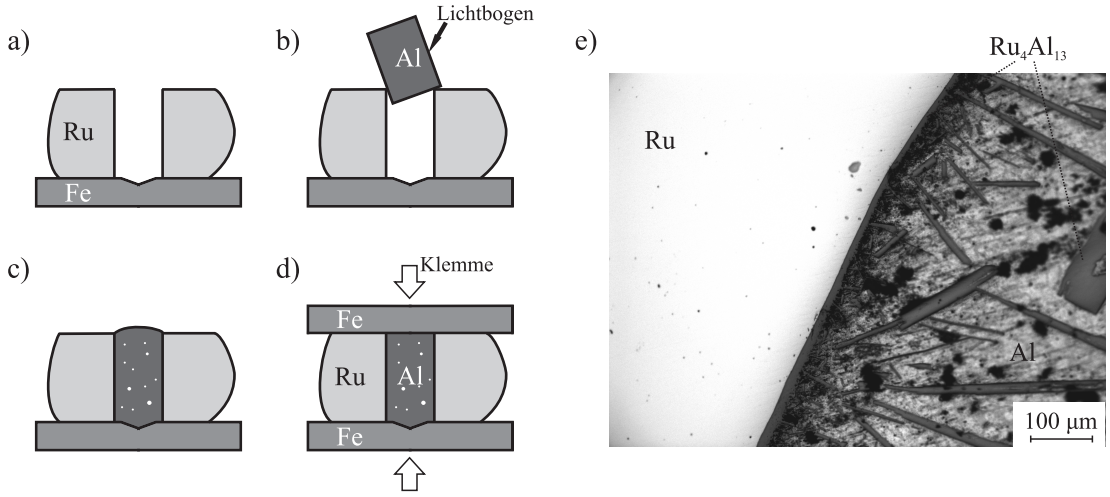


Abbildung 7.2: a-d) Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses des Diffusion Multiples im Querschnitt; e) lichtmikroskopische Abbildung der Ru-Al-Grenzfläche.

Der eigentliche Diffusionsprozess wurde durch Glühen unter Vakuum in einem Rohrofen durchgeführt. Dabei lag der Vakuumdruck bei unter 6,8 x 10^{-3} Pa, die Heizrate bei 1 K/min und die Glühdauer pro Temperaturschritt bei 300 h. Nach dem Glühprozess wurden die Proben in Eiswasser abgeschreckt, wofür das Vakuum kurzzeitig unterbrochen werden musste. Da die Temperatur, bei der das System untersucht werden sollte, deutlich über dem Schmelpunkt von Al liegt, wurde der Diffusionsprozess in zwei Schritten durchgeführt: Der erste lag mit 873 K zunächst unter dem Schmelzpunkt von Aluminium, damit sich durch Interdiffusion im festen Zustand intermetallische Phasen bilden konnten, die im Gegensatz zu reinem Aluminium einen Schmelzpunkt über 1473 K aufweisen. Der zweite Schritt der Glühung wurde bei der angestrebten Temperatur von 1473 K durchgeführt.
Ein Diffusionspaar, bestehend aus einem Schmelzknopf aus reinem Ruthenium und einem weiteren mit der nominellen Zusammensetzung 43Fe-57Al (diese und alle weiteren Zusammensetzung werden in at.% angegeben), wurde ebenfalls hergestellt. Die Legierung wurde durch Abwiegen und Mischen der elementaren Pulversorten erreicht. Die weitere Herstellung der Schmelzknöpfe erfolgte wie bereits beschrieben. Jeweils eine Oberfläche wurde bis auf 1 μm poliert und die Diffusionspartner wurden mit Hilfe der Klemme fixiert. Der Glühprozess verlief ebenfalls wie der des Diffusion Multip-

les, allerdings ohne die erste Temperaturstufe bei 873 K, da die gesamte Probe einen Schmelzpunkt über 1473 K besaß (s. Abb. 2.4a). Der Vakuumdruck lag bei bis zu 3,1 x 10^{-2} Pa.

7.1.3 Vollmaterialproben

Nachdem die Phasenbereiche mittels der Diffusionsexperimente grob abgesteckt waren, wurden 17 Vollmaterialproben des ternären Systems hergestellt, welche die Durchführung von XRD-Phasenanalysen ermöglichen und die Messung der chemischen Zusammensetzung aufgrund geringer Konzentrationsgradienten erleichtert. Dazu wurden Proben unterschiedlicher Zusammensetzung mit einem nominellen Gewicht von 5 g wie im vorigen Abschnitt beschrieben im Lichtbogenofen hergestellt. Auch der Glühprozess zum Erreichen der Gleichgewichtszusammensetzung und das Abschrecken der einzelnen Phasen wurde auf die gleiche Art durchgeführt.

7.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1 Diffusionsexperimente

Das Diffusion Multiple weist nach dem Abschrecken deutliche Risse und Hohlräume auf, insbesondere in dem Bereich, in dem ursprünglich Aluminium vorlag. Wie erwartet, befindet sich nach dem Glühprozess kein reines Al mehr in der Probe, da dessen Schmelzpunkt deutlich überschritten wurde. Jedoch konnten sich bei der ersten Glühtemperatur durch Interdiffusion Al-haltige intermetallische Phasen bilden, sodass Aluminium bei der zweiten Glühtemperatur zur Verfügung stand. Aus Abbildung 7.3a) wird ersichtlich, dass sich die neugebildeten Phasen nach dem kompletten Prozess an den ursprünglichen Grenzflächen zu den beiden anderen Elementen und vereinzelt inselförmig in dem Bereich, in dem vor dem Prozess reines Al vorlag, befinden.
Abbildung 7.3 beweist, dass die verwendete Herstellungsmethode zu einem ausreichenden Kontakt der drei Elemente führt, was wiederum zu Interdiffusion der Elemente sowie zur Bildung unterschiedlicher Phasen führt. Ein Vergleich mit Abbildung 7.2e) zeigt, dass die Diffusionszone deutlich breiter ist als die Ru_4Al_{13}-Zwischenschicht, welche schon vor dem Versuch vorlag. Viele entstandene Phasen der Diffusionszone, insbesondere diejenigen, die einen sehr engen Existenzbereich besitzen, lassen sich durch Messen der chemischen Zusammensetzung mittels EDX und Vergleichen mit den binären Phasendiagrammen bestimmen. Diese sind in Abbildung 7.3b) markiert. Der

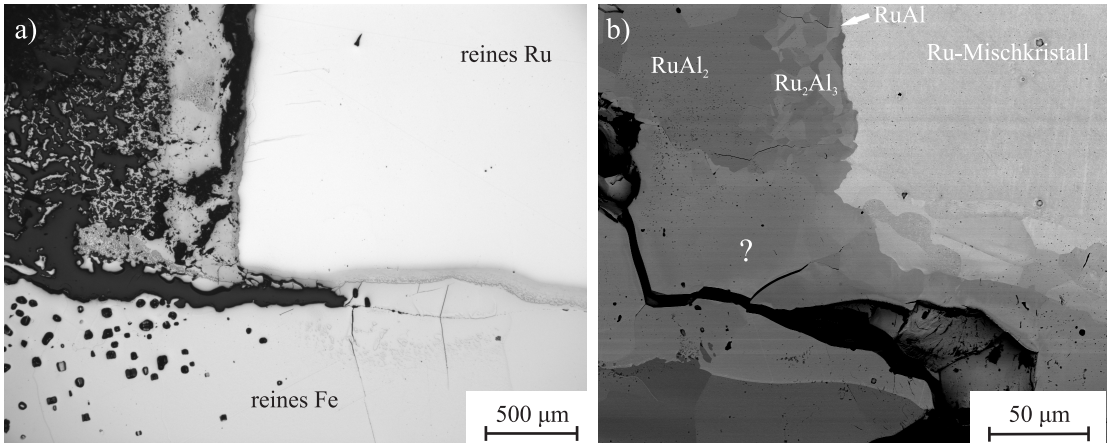


Abbildung 7.3: a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts des Diffusion Multiples; b) REM-Aufnahme im Rückstreuelektronenkontrast einer ähnlichen Stelle der zweiten Schnitthälfte.

Bereich, der in der Abbildung durch ein Fragezeichen gekennzeichnet ist, lässt sich nicht zweifelsfrei durch diese einfache Methode zuordnen, da die vorliegende Phase aus allen drei Komponenten besteht und das ternäre Phasendiagramm bei dieser Temperatur bisher unbekannt ist.
Insgesamt wurden an der Probe mehr als 200 EDX-Punktmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 7.4 aufgetragen sind. Die Ergebnisse des Diffusionspaares sind ebenfalls dargestellt. Bei dieser Probe ist die Zusammensetzung des einen Diffusionspartners (43Fe-57Al) zu deutlich geringeren Aluminiumgehalten verschoben. Diese Verschiebung ist während des Glühprozesses aufgetreten, da die Probe vor diesem in EDX-Messungen eine integrale Zusammensetzung von 43,2Fe-56,8Al zeigte, und liegt vermutlich in der Diffusion von Aluminium an die Probenoberfläche während des Oxidationsprozesses begründet, der sich trotz Vakuum nicht verhindern ließ. Trotzdem zeigt das Diffusionspaar wichtige Resultate.
Betrachtet man die Ergebnisse beider Proben zusammen (s. Abb. 7.4), lassen sich bereits einige Schlüsse ziehen: zunächst ist erkennbar, dass alle binären intermetallischen Phasen mit relativ geringem Al-Gehalt (RuAl, Ru_2Al_3, $RuAl_2$, FeAl) nachweisbar sind, während die Al-reicheren Phasen nicht vorhanden sind (vgl. Abb. 2.4). Es wird zudem ersichtlich, dass keine Mischungslücke zwischen den B2-Phasen RuAl und FeAl besteht, was die theoretischen Vorhersagen von Bleskov *et al.* [54] untermauert. Dazu sei angemerkt, dass die Entfernung der braunen Punkte voneinander in der Darstellung zwar groß erscheinen mag, dies aber dem steilen Konzentrationsgradienten innerhalb der B2-Phase des Diffusionspaares und der räumlichen Auflösung der EDX-Methode

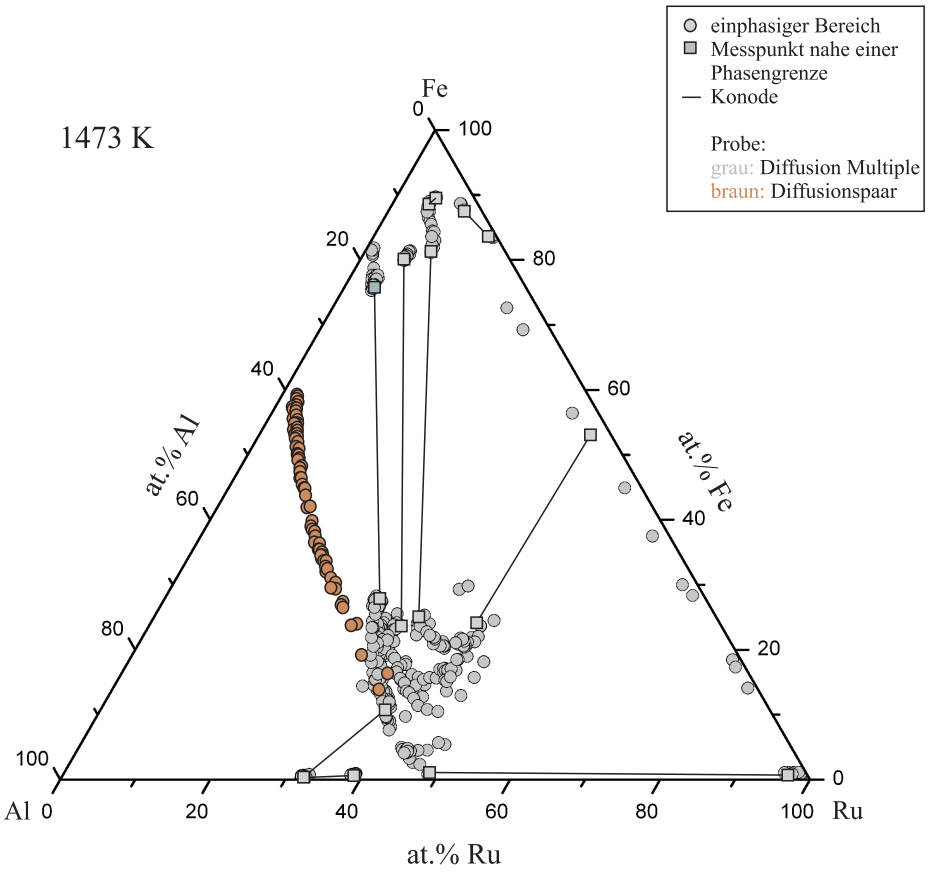


Abbildung 7.4: Ergebnisse der EDX-Punktmessungen der beiden Diffusionsexperimente. Die Konoden verbinden zwei benachbarte Messpunkte an Phasengrenzen.

geschuldet ist. Zwischen den Messpunkten kann mittels Mikroskopie eine Phasengrenze ausgeschlossen werden. Eine dritte Erkenntnis liefern die Längen der Konoden, die auf relativ große Zweiphasenregionen im Al-armen Bereich des Systems schließen lassen. Die bemerkenswerteste Erkenntnis ist aber, dass die Messpunkte aus dem in Abbildung 7.3b) durch ein Fragezeichen markierten Bereich und ähnlichen Bereichen außerhalb der Abbildung scheinbar an die B2-Region im Phasendiagramm gekoppelt sind, obwohl die Messungen zum Teil Aluminiumgehalte von nur 30 at.% zeigen. Da Rückschlüsse auf die Struktur dieser Bereiche auf Basis dieser Beobachtung nicht fundiert genug erscheinen, sind Phasenanalysen an Vollmaterialproben zur finalen Aufklärung unumgänglich.

7.2.2 Vollmaterialproben

Bei der Auswahl der chemischen Zusammensetzungen für die Schmelzknöpfe, die nach 300 h Glühung bei 1473 K abgeschreckt wurden, wurden die Ergebnisse der Diffusionsexperimente berücksichtigt, um möglichst mehrphasige Proben zu erhalten. Dies ist auch gelungen, da in vielen der Proben zwei unterschiedliche Phasen vorliegen. Ein Schmelzknopf mit drei Phasen ist hingegen nicht vorhanden.
Nach dem Polieren konnten die Proben XRD-, EDX- und lichtmikroskopischen Untersuchung unterzogen werden. Probenbezeichnungen erfolgen im Weiteren nach der mittels EDX gemessenen integralen Zusammensetzung in at.%. Eine Auswahl von Phasenanalysen der zweiphasigen Legierungen ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass die Probe 39,6Ru-30,8Fe-29,6Al trotz des sehr geringen Aluminiumgehaltes fast ausschließlich B2-Phase aufweist. Die Zweitphase kann allein aus diesem Diffraktogramm nicht bestimmt werden, da sie nur einen Reflex verursacht. Dieser kann aber aufgrund später beschriebener Beobachtungen dem hdp Ru-Mischkristall zugeordnet werden. Auch weitere Legierungen, wie zum Beispiel die in der Abbildung gezeigten Proben 9,5Ru-63,8Fe-26,7Al und 28,2Ru-51Fe-20,8Al,

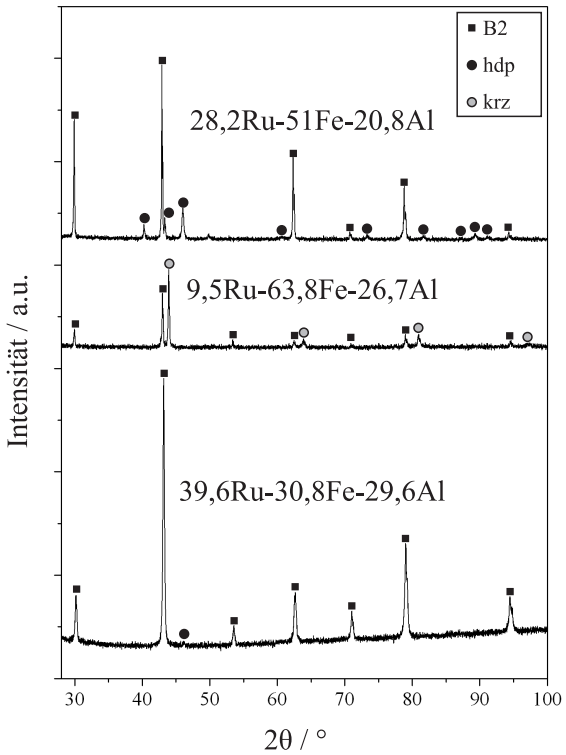


Abbildung 7.5: XRD-Phasenanalysen ausgewählter zweiphasiger Proben.

enthalten Reflexe der B2-Phase. In diesen Fällen können die Zweitphasen eindeutig als krz, respektive hdp Struktur identifiziert werden.

Neben den integralen Zusammensetzungen wurden auch die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Phasen der Legierungen gemessen. Beides ist in Tabelle 7.2 aufgelistet und in Abbildung 7.6 graphisch dargestellt. Die integrale Zusammensetzung ist in der Abbildung durch weiße Kästchen und die Einzelphasen durch farbigen Kästchen markiert. Die Bestimmung der Phasen erfolgte, wie in Abbildung 7.5 an einigen Beispielen aufgezeigt, mittels XRD. Die Ausnahme bilden die durch violette Kästchen markierte Phasen, die aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung als $RuAl_2$ identifiziert werden können. Die Messpunkte der Einzelphasen zweiphasiger Proben sind durch Konoden miteinander verbunden. Aufgrund der langen Glühzeit kann davon

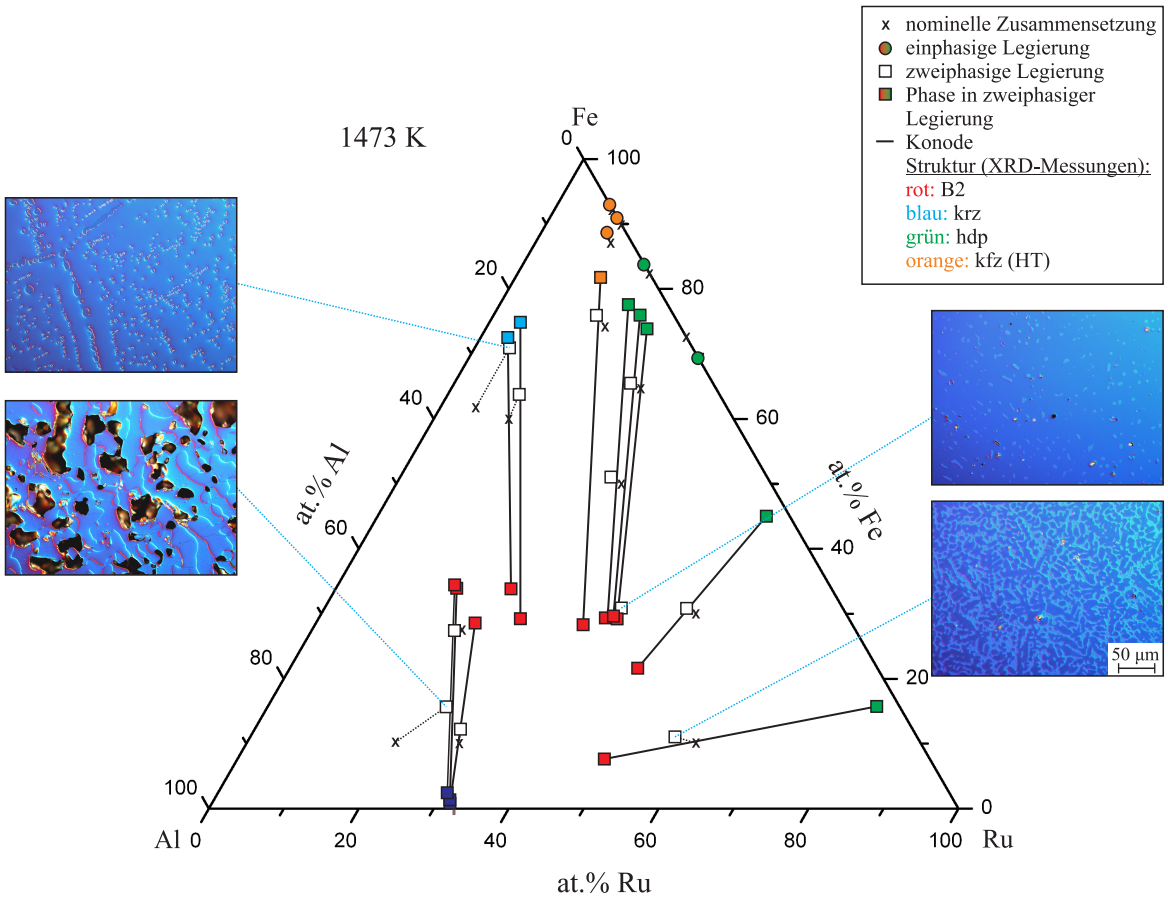


Abbildung 7.6: Chemische Zusammensetzung der Vollmaterialproben (weiß) sowie die der in den Proben vorliegenden Phasen (farbig); die Konoden verbinden Phasen einer einzelnen Probe. Die eingelagerten Bilder zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen ausgewählter, zweiphasiger Proben.

Tabelle 7.2: Auflistung der Vollmaterialproben; die Phasenzusammensetzung wurde mittels XRD und die chemische Zusammensetzung wurde mittels EDX ermittelt. Die durch HT gekennzeichneten Phasen wurden mit Hilfe einer Hochtemperaturkammer bei 1473 K detektiert.

Zusammensetzung der Legierungen in at.%	Phasen	Zusammensetzung der Phasen in at.%		
		Ru	Fe	Al
4,6Ru-71Fe-24,4Al	α-Fe	3,7	72,5	23,8
	B2	23,4	33,8	42,8
7Ru-93Fe	γ-Fe (HT)	7	93	0
8,8Ru-88,7Fe-2,5Al	γ-Fe (HT)	8,8	88,7	2,5
8,9Ru-91,1	γ-Fe (HT)	8,9	91,1	0
9,5Ru-63,5Fe-26,7Al	α-Fe	4,1	74,9	21
	B2	27	29,2	43,8
13,8Ru-75,9Fe-10,3Al	γ-Fe (HT)	11,4	81,8	6,8
	B2	35,8	28,3	35,9
13,8Ru-81,3Fe-4,9Al	ϵ-Ru	13,8	81,3	4,9
16,2Ru-83,8Fe	ϵ-Ru	16,2	83,8	0
19,1Ru-27,4Fe-53,5Al	B2	15,6	34,4	50
	$RuAl_2$	30,7	2,3	67
23,5Ru-65,5Fe-11Al	ϵ-Ru	19,5	76	4,5
	B2	39,3	29,6	31,1
23,9Ru-15,6Fe-60,5Al	$RuAl_2$	31,5	1,3	67,2
	B2	16,1	33,9	50
27,5Ru-12,2Fe-60,3	$RuAl_2$	31,7	1,1	67,2
	B2	21,3	28,5	50,2
28,2Ru-51Fe-20,8	B2	38,5	29,3	32,2
	ϵ-Ru	17,2	77,6	5,2
30,7Ru-69,3Fe	ϵ-Ru	30,7	69,3	0
39,6Ru-30,8Fe-29,6Al	B2	39,9	29,2	30,9
	ϵ-Ru	21,5	73,9	4,6
48,4Ru-30,8Fe-20,8Al	B2	46,5	21,6	31,9
	ϵ-Ru	51,9	45	3,1
56,7Ru-11Fe-32,3Al	B2	49	7,6	43,4
	ϵ-Ru	81,3	15,7	3

ausgegangen werden, dass die farbigen Kästchen der zweiphasigen Proben die Gleichgewichtsphasengrenzen bei 1473 K darstellen. Die Genauigkeit ist dabei lediglich von der Messgenauigkeit der EDX-Methode begrenzt. Die Konzentrationsunterschiede innerhalb einer Phase sind hingegen zu vernachlässigen. Mehrere Punktmessungen an einer exemplarischen Probe zeigten für die drei Elemente geringe Standardabweichungen zwischen 0,14 und 0,25 at.%.
Ein Vergleich der Abbildungen 7.4 und 7.6 zeigt, dass die Ergebnisse der Diffusionsversuche und der Schmelzproben sehr gut übereinstimmen.
Die wichtigste Erkenntnis aus den Schmelzproben ist, dass der Einphasenbereich, der sich teilweise bis unter 31 at.% Al ausdehnt, tatsächlich zur B2-Region des ternären Diagramms gehört. Diese Beobachtung lässt sich am besten durch die bereits erwähnte Phasenanalyse der Probe 39,6Ru-30,8Fe-29,6Al beweisen (s. Abb. 7.5). Durch Betrachtung der Abbildung 7.6 wird klar, warum kaum Reflexe der Zweitphase vorhanden sind: da die integrale Zusammensetzung sehr nahe an der B2-Einphasenregion liegt, ist der Anteil der zweiten Phase relativ gering, was auch aus der lichtmikroskopischen Aufnahme (rechts oben in Abbildung 7.6) deutlich wird. Die Bestimmung der hdp Struktur kann trotzdem erfolgen, da die umgebenden Konoden eindeutig dem Zweiphasengebiet aus B2- und hdp Phase zugeordnet werden können. In diesen Fällen liegen die Gesamtzusammensetzungen der Legierungen näher am Einphasengebiet der hexagonalen Phase. Die Probe 56,7Ru-11Fe-32,3Al zeigt beispielsweise ein hypoeutektisches Gefüge (rechts unten). Der hdp Mischkristall wird in Anlehnung an die Literatur [56, 148] ϵ-Ru genannt, trotz der Tatsache, dass der einphasige Bereich im Phasendiagramm bis weit über 50 at.% Eisen reicht (s. Abb. 7.1).
Die Probe 16,2Ru-83,8Fe zeigt eindeutig eine hdp Struktur, wie aus Abbildung 7.7 deutlich wird. Dies widerspricht den Messungen von Raub und Plate von 1960 [148], nach denen bei dieser Zusammensetzung ein ϵ-γ-Zweiphasengebiet vorliegt. Ebenfalls widerspricht dies den vermuteten Phasengrenzen von Swartzendruber und Sundman [56], welche durch thermodynamische Berechnungen vorhergesagt wurden (s. Abb. 2.4b)). Demnach soll die maximale Löslichkeit von Eisen in ϵ-Ru bei circa 66 at.% liegen. Jedoch lässt sich die gemessene Löslichkeit sehr gut mit den Ergebnissen von Ohno [159] vereinbaren, der in einer Legierung mit einer chemischen Zusammensetzung von 15 at % Ru und 85 at.% Fe, welche von 1673 K abgeschreckt wurde, mittels XRD ausschließlich hdp Phase nachweisen konnte.
Auch die Strukturen der Proben 7Ru-93Fe und 8,9Ru-91,1Fe widersprechen den Ergebnissen von Raub und Plate [148], die berichtet haben, dass sich die kfz Hochtemperaturphase γ-Fe bei einem Rutheniumgehalt von über 5 at.% beim Abschrecken aufrechterhalten lässt. Die abgeschreckten Proben zeigen weder eine kfz Struktur, noch

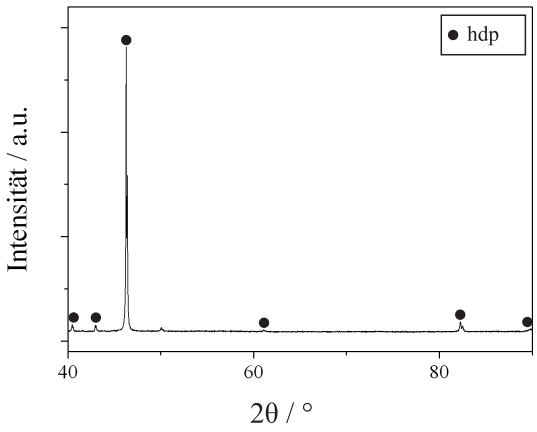


Abbildung 7.7: XRD-Phasenanalysen der Probe 16,2Ru-83,8Fe.

haben sie eine eutektoide Umwandlung durchlaufen. Stattdessen lässt sich durch XRD-Phasenanalyse nach dem Abschrecken eine krz Struktur nachweisen. Da α-Eisen im Fe-Ru-System maximal bis 639 K (bei 0 at.% Ru) stabil ist [56], kann davon ausgegangen werden, dass die Proben nicht die Gleichgewichtsphase bei 1473 K aufweisen. Weil dies die Unterscheidung der tatsächlichen krz Phase und der beim Abschrecken entstandene krz Phase mittels XRD-Messungen bei Raumtemperatur unmöglich macht, wurden die XRD-Messungen an allen zweifelhaften Proben in einer Hochtemperaturkammer bei 1473 K unter Vakuumatmosphäre wiederholt. Das Ergebnis wird in Abbildung 7.8a) exemplarisch an Probe 8,9Ru-91,1Fe dargestellt: die Probe nimmt beim Aufheizen erneut die kfz Struktur an. Auf die gleiche Weise können die Hochtemperaturphasen aller weiteren Vollmaterialproben, die nach dem Abschrecken krz Struktur enthalten, zweifelsfrei zugeordnet werden. Die Ergebnisse können Abbildung 7.6 und Tabelle 7.2 entnommen werden.
Die umgewandelten krz Mikrostrukturen unterscheiden sich im Schliffbild von denen, die auch bei 1473 K vorliegen: während letztere eher äquiaxiale Körner zeigen, lassen erstere auf eine displazive Umwandlung schließen. Dieser Unterschied kann zum Teil mittels optischer Mikroskopie beobachtet werden. Als zuverlässiger hat sich jedoch die Rückstreuelektronenbeugung (EBSD) herausgestellt, wie es am Beispiel von zwei Proben in Abbildung 7.8 verdeutlicht wird. Dabei zeigt 9,5Ru-63,5Fe-26,7Al ursprüngliche krz Körner und 13,8Ru-75,9Fe-10,3Al zeigt krz Latten, welche durch Abschrecken der ursprünglichen kfz Körner enstanden sind.
Die Unterscheidung der beiden Hochtemperaturphasen bei Raumtemperatur mittels EBSD erlaubt das Ermitteln der Phasengrenzen innerhalb des Diffusion Multiples,

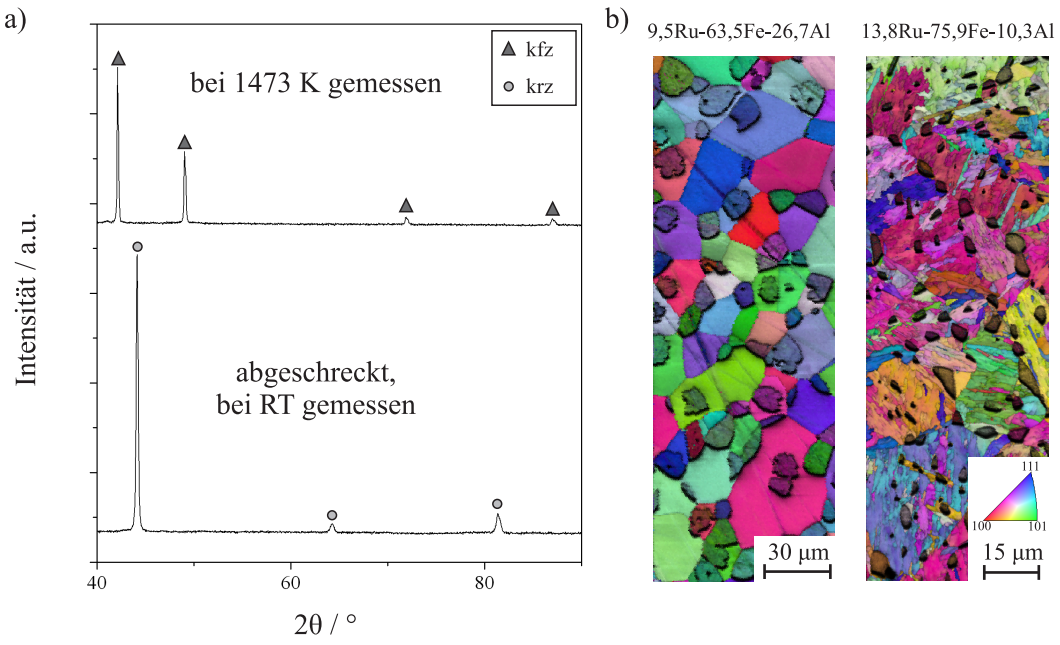


Abbildung 7.8: a) XRD-Phasenanalysen der Probe 8,9Ru-91,1Fe, welche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden; b) Darstellung der durch EBSD ermittelten Kornorientierung der krz Struktur der Proben 9,5Ru-63,5Fe-26,7Al und 13,8Ru-75,9Fe-10,3Al; die Helligkeitswerte repräsentieren die Qualität der Beugungspattern. Die prominenten Körner können der B2-Struktur zugeordnet werden, welche sich durch ESBD praktisch nicht von der krz Struktur unterscheiden lässt.

in welchem beide Phasen an einigen Stellen, wie zum Beispiel in Abbildung 7.9, im Gleichgewicht vorliegen. Dabei lässt sich mittels EDX-Punktmessungen nachweisen, dass die Konzentrationssprünge senkrecht zu diesen Phasengrenzen sehr gering sind, wie anhand der obersten Konode in Abbildung 7.4 zu sehen ist. Dies lässt darauf schließen, dass der α/γ-Zweiphasenbereich nicht nur im binären [55], sondern auch im ternären System schmal ist. Diese Erkenntnis erklärt, warum eine Abgrenzung der beiden Einphasengebiete allein aufgrund der chemischen Zusammensetzung in dem unbekannten ternären System nicht möglich war.

7.2.3 Konstruktion des Phasendiagramms bei 1473 K

Wie bereits erwähnt, stimmen die Ergebnisse der beiden Versuchsansätze sehr gut miteinander überein. Bei kleineren Abweichungen werden bei der Konstruktion des Phasendiagramms die Ergebnisse der Schmelzproben als zuverlässiger angesehen, da in diesen innerhalb einzelner Phasen quasi kein Konzentrationsgradient vorliegt. Die

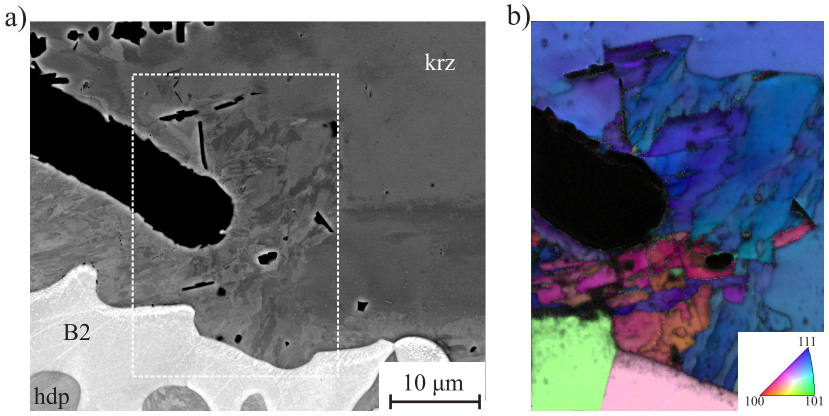


Abbildung 7.9: a) REM-Abbildung eines Teils des Diffusion Multiples, in welchem sowohl umgewandelte als auch nicht umgewandelte krz Struktur vorliegen, im Rückstreuelektronenkontrast; b) Darstellung der Kornorientierung des in a) markierten Bereichs.

Ergebnisse stimmen auch sehr gut mit den tatsächlich bestimmten Phasengrenzen der Systeme Fe-Al und Ru-Al überein. Diskrepanzen gibt es lediglich bei der Phasengrenze des Ru Mischkristalls. Die Ergebnisse der binären Ru-Fe-Legierungen lassen sich nicht mit den gängigen Phasendiagrammen vereinbaren. Allerdings zeigen auch unterschiedliche Literaturquellen keine einheitlichen Ergebnisse [56, 148, 159]. Daher wird sich entlang dieser Achse bei der Konstruktion des Phasendiagramms ausschließlich auf die oben präsentierten Ergebnisse bezogen.
Die Phasengleichgewichte im Al-reichen Bereich des Phasendiagramms (über 50 at.%) können mit den aktuellen Ergebnissen nicht ausreichend beschrieben werden. Es zeichnet sich aufgrund der Diffusionsergebnisse ab, dass die Al-reichen intermetallischen Phasen des Ru-Al-Systems eine geringe Fe-Löslichkeit aufweisen. Es kann durch die vorliegenden Ergebnisse jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass in diesem Bereich ternäre intermetallische Phasen vorliegen. Ebenso wenig können die Größen der Zweiphasen- und Dreiphasengebiete bestimmt werden. Daher erfolgt die Konstruktion des Phasendiagramms an dieser Stelle lediglich bis zu einem Al-Gehalt von 50 at.%.
Auf der Basis der oben genannten Ergebnisse und Diskussionen sowie den Literaturdaten kann das Phasendiagramm in Abbildung 7.10 konstruiert werden.
Die Dreiphasengebiete in der Abbildung sind sehr klein. Dies erklärt, warum in keiner der Vollmaterialproben ein Dreiphasengleichgewicht gefunden wurde, was die Bestimmung des Diagramms deutlich vereinfacht hätte. Ähnlich verhält es sich bei den α+γ- und γ+ϵ-Zweiphasengebieten.
Den interessantesten Aspekt des Phasendiagramms stellt die Ausweitung des B2-Gebietes zu sehr geringen Aluminiumgehalten dar. Diese Beobachtung unterstreicht

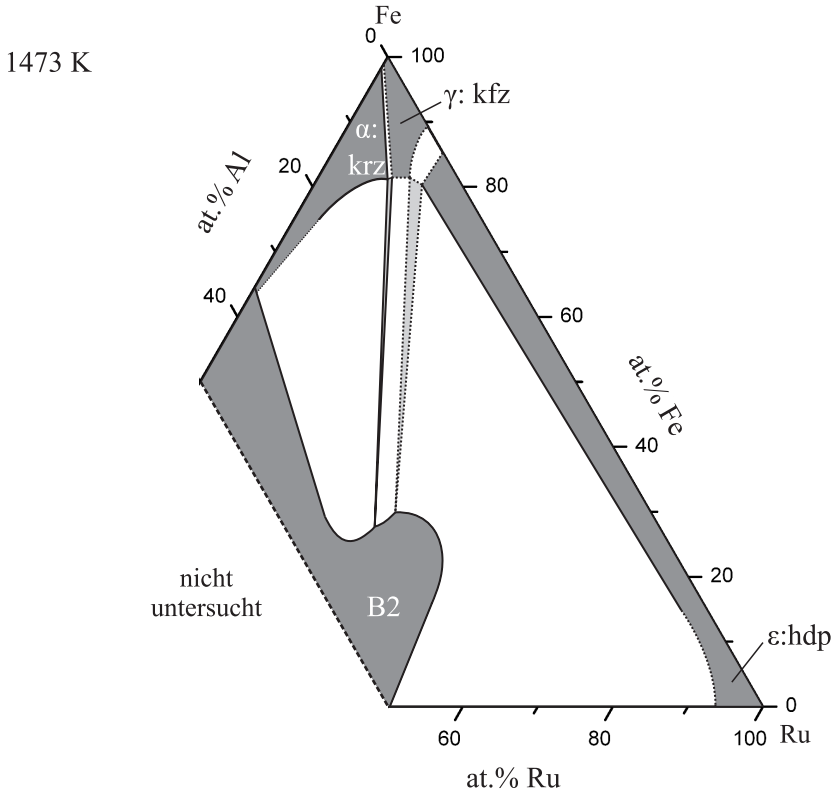


Abbildung 7.10: Der Al-arme Teil des ternären Ru-Fe-Al-Phasendiagramms bei 1473 K; die gestrichelten Linien repräsentieren Phasengrenzen, deren genaue Positionen noch bestimmt werden müssen.

die Vermutung und die Berechnungen [35], dass Eisen nicht nur die Ru-Gitterplätze in RuAl einnehmen kann, wie es durch klassische Annahmen zu erwarten war [52, 53], sondern auch die Al-Gitterplätze. Diese Vermutung kann anhand von Probe 39,6Ru-30,8Fe-29,6Al mittels einer modernen hochauflösenden, auf STEM basierten EDX-Methode verifiziert werden (persönliche Kommunikation mit Adedapo Oni, North Carolina State University, März 2015). Es ist bereits aus der Literatur bekannt, dass Eisen in nicht-stöchiometrischem B2-FeAl Antistrukturdefekte bilden, das heißt die Al-Gitterplätze besetzen kann [160]. Daraus resultiert der zu sehr niedrigen Al-Gehalten ausgedehnte Einphasenbereich im binären Fe-Al-System (s. Abb. 2.4). Diese Defekte können offensichtlich auch beim Hinzulegieren von Eisen in B2-RuAl entstehen, was ebenfalls in einem ausgedehnten Einphasenbereich resultiert.

7.3 Fazit

Ein großer Teil des ternären Ru-Fe-Al-Phasendiagramms bei 1473 K konnte mit Hilfe einer relativ geringen Anzahl von Proben evaluiert werden. Dazu hat vor allem die große Effektivität der Diffusionsmethoden beigetragen, die ein Abschätzen der Phasengrenzen ermöglicht hat. Die Ergebnisse dieser Methode konnten durch abgeschreckte einphasige und zweiphasige Vollmaterialproben bestätigt werden.
Die Ergebnisse dieser Arbeit decken sich in weiten Strecken mit den bekannten binären Systemen. Es bestätigte sich jedoch die in der Literatur zu beobachtende Diskrepanz bezüglich des Systems Ruthenium-Eisen. Es erscheint generell notwendig, das entsprechende Phasendiagramm von Grund auf neu zu bestimmen.
Die Einphasengebiete der Mischkristalle des Systems erstrecken sich weit in den ternären Bereich. Es wurden keine ternären intermetallischen Phasen gefunden. Die interessanteste Erkenntnis ist jedoch, dass sich die B2-Phase über einen weiten Zusammensetzungsbereich erstreckt. Im folgenden Kapitel soll der Frage nachgegangen werden, inwiefern dieser Befund technische Relevanz hat.

8

Einphasige, auf RuAl basierende Legierungen

Wie in Abschnitt 2.2.4 bereits beschrieben wurde, stellen Probleme bei der Herstellung von B2-RuAl dessen größten Nachteil dar. Aufgrund der Verschiebung der chemischen Zusammensetzung zu geringeren Aluminiumgehalten kommt es vor allem bei der schmelzmetallurgischen Herstellung dieser außergewöhnlichen Phase zur Bildung von hdp ϵ-Ruthenium als Zweitphase [10], welche die Oxidationsbeständigkeit der Legierungen drastisch verschlechtert [13]. Betrachtet man unter diesem Aspekt das im letzten Abschnitt evaluierte Phasendiagramm (s. Abb. 7.10), fällt auf, dass der Phasenbereich des B2-Rutheniumaluminids durch Hinzufügen von Eisen, zumindest bei der untersuchten Temperatur, zu deutlich geringeren Al-Gehalten aufgeweitet wird. Dies legt die Vermutung nahe, dass ein Verlust von Aluminium während des Herstellungsprozesses bei bestimmten ternären Legierungen nicht zur Bildung von Zweitphase führt, was die industrielle Anwendbarkeit der Phase ermöglichen könnte.
Dieser Annahme soll in diesem Kapitel nachgegangen werden. Dazu wird der Einfluss von Eisen auf die Phasenzusammensetzung, Härte und Dichte von RuAl durch systematische Untersuchungen von B2-(Ru,Fe)Al-Legierungen ermittelt. Weiterhin wird die Verteilung der Elemente innerhalb der Al-armen B2-Phasen mittels Atomsondentomographie untersucht.

8.1 Material und Methode

8.1.1 Material

Als Material wurden die gleichen Pulversorten wie im vorherigem Kapitel verwendet (s. Abschnitt 7.1.1).

8.1.2 Schmelzmetallurgie

Schmelzmetallurgische (Ru,Fe)Al-Proben mit den in Tabelle 8.1 gelisteten nominellen chemischen Zusammensetzungen wurden wie im vorherigen Kapitel im Lichtbogenofen hergestellt. Im Unterschied zum letzten Kapitel wurden die Proben nach dem Homogenisieren allerdings nicht abgeschreckt, da die Gleichgewichtsphasenzusammensetzungen bei erhöhten Temperaturen nicht konserviert werden mussten und da aufgrund der Anwendbarkeit Legierungen gefunden werden sollten, deren Phasenzusammensetzungen auch bei langsamer Abkühlung stabil bleiben. Nach einer Homogeniesierung für 300 h bei 1473 K und einem Vakuumdruck von 1,5x10^{-4} bis 1,4x10^{-2} Pa wurden die Proben daher mit 1 K/min abgekühlt.

Tabelle 8.1: Bezeichnung und nominelle chemische Zusammensetzung der schmelzmetallurgischen Proben

Bezeichnung	c(Ru)/at.%	c(Fe)/at.%	c(Al)/at.%	c(Ru):c(Fe)
SM-01	50	0	50	100%
SM-02	45	5	50	9:1
SM-03	40	10	50	4:1
SM-04	30	20	50	3:2
SM-05	20	30	50	2:3
SM-06	10	40	50	1:4
SM-07	0	50	50	0%

8.1.3 Pulvermetallurgie

Um die Verteilung der drei Legierungselemente innerhalb einer Al-armen B2-Phase zu untersuchen, wurde eine mittels Pulvermetallurgie hergestellte Probe verwendet. Die Dichte und die Phasenzusammensetzung von pulvermetallurgischen Proben hängt stark von den verwendeten Prozessparametern und Pulverpartikelgrößen ab [15, 25].

In dieser Arbeit wurden die in 7.1.1 angegeben Partikelgrößen und der von Gobran [15] beschriebene Herstellungsprozess verwendet: die Pulvermischungen wurden mit einem Druck von 660 MPa zu Grünkörpern mit einem Durchmesser von 8 mm gepresst, welche anschließend im Vakuum ($<2x10^{-6}$ mbar) mit einem Druck von 264 MPa heißgepresst wurden. Dabei wurde die Temperatur der Proben mit einer Rate von 15 K/min auf 773 K erhöht, für 1 h gehalten, anschließend auf 973 K erhöht, für 3 h gehalten und schließlich mit 15 K/min gesenkt. Die Proben wurden anschließend im Rohrofen homogenisiert (1473 K, 300 h, 0.5 K/min, $<5x10^{-3}$ Pa). Es wurde sowohl eine Probe hergestellt, bei der mit einer nominellen Zusammensetzung von 40Ru-20Fe-40Al gleiche Anteile von Ruthenium und Aluminium in B2-RuAl durch Eisen ersetzt wurden als auch eine binäre RuAl-Probe, die als Referenz dient.

8.2 Ergebnisse und Diskussion

8.2.1 Schmelzmetallurgie

Wie in Abbildung 8.1 zu erkennen ist, hat sich die integrale Zusammensetzung aller schmelzmetallurgischen Proben zu Aluminium-Gehalten unter 50 at.% verschoben. Dies ist auf den hohen Dampfdruck von Aluminium sowie die große Differenz der Schmelzpunkte der beiden Komponenten zurückzuführen [10]. Wie schon in Kapitel 2 beschrieben, ist dies bei binärem RuAl ein bekanntes Phänomen und führt zur Bildung von ϵ-Ru als Zweitphase. Diese Phase kann in den mikroskopischen Abbildungen von SM-01 auf den RuAl-Korngrenzen (s. Abb. 8.2) beobachtet und mittels XRD (s. Abb. 8.3) nachgewiesen werden. Die Abweichung der Intensitätsverhältnisse der B2-Reflexe von denen in der ICDD-Datenbank kann in diesen Messungen auf das Vorliegen von großen Körnern und daraus resultierender Pseudotextur zurückgeführt werden.
Es ist bemerkenswert, dass in den Proben mit 5 at.% und 10 at.% Fe, welche in Abbildung 8.2 durch SM-02 repräsentiert werden, keine Zweitphase auftritt. Das Nichtvorhandensein weiterer Reflexe im Röntgendiffraktogramm (s. Abb. 8.3) untermauert die Einphasigkeit. Das beweist, dass der ausgedehnte B2-Einphasenbereich ausgenutzt werden kann, um die Verschiebung der Zusammensetzung zu geringeren Aluminium-Gehalten zu kompensieren und somit die schmelzmetallurgische Herstellung von einphasigem B2 zu ermöglichen.
Die Proben SM-04, SM-05 und SM-06 zeigen nach dem Schmelzprozess zwar ausschließlich B2-Reflexe in den XRD-Spektren, allerdings sind in den mikroskopischen Aufnahmen deutliche Höhenunterschiede zu erkennen, was in Abbildung 8.2 am Beispiel der Probe SM-04 gezeigt wird. Weiterhin lassen sich mittels EDX Konzentra-

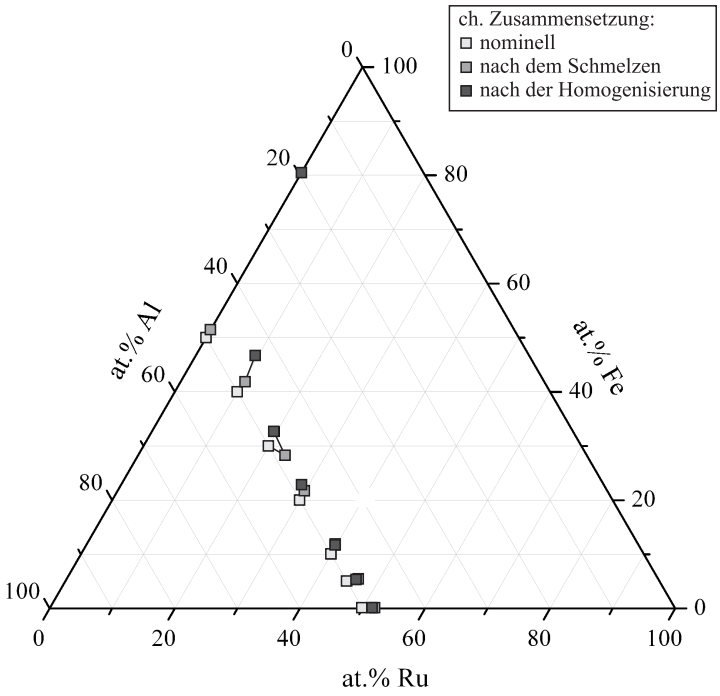


Abbildung 8.1: Evolution der integralen chemischen Zusammensetzung der schmelzmetallurgischen Proben während des Herstellungsprozesses, gemessen mittels EDX.

tionssprünge erkennen. EDX-Punktmessungen an Probe SM-04 zeigen zum Beispiel eine chemische Zusammensetzung von 31,8 at.% Ru, 18,6 at.% Fe und 49,6 at.% Al in einem erhöhten Bereich und eine Zusammensetzung von 6,6 at.% Ru, 52,4 at.% Fe und 41 at.% Al in einem benachbarten tieferen Bereich. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass in diesen Proben nach dem Schmelzen jeweils zwei B2-Spezies mit unterschiedlichen Zusammensetzungen vorliegen. Durch den Homogenisierungsprozess verschwinden allerdings sowohl die Kontraste im Differenzinterferenzkontrast (s. Abb. 8.2) als auch die Konzentrationssprünge. 65 EDX-Punktmessungen, die anschließend an zufälligen Positionen in Probe SM-04 durchgeführt wurden, zeigen sehr geringe Standardabweichungen bei Mittelwerten von 31,6 (±1,6) at.% Ru, 19,3(±1,9) at.% Fe und 49,1 (±0,4) at.% Al. Folglich liegt bei sämtlichen $Ru_{1-x}Fe_xAl$-Proben nach ausreichender Homogenisierung jeweils nur eine einzige B2-Spezies vor. Diese Ergebnisse bestätigen das Nichtvorhandensein einer Mischungslücke zwischen B2-RuAl und B2-FeAl, wie es im vorherigen Kapitel für 1473 K nachgewiesen wurde, auch für langsame Abkühlvorgänge.

Bei Betrachtung von Abbildung 8.1 fällt auf, dass sich der Grad der Verschiebung der chemischen Zusammensetzung während des Schmelzprozesses bei verschiedenen

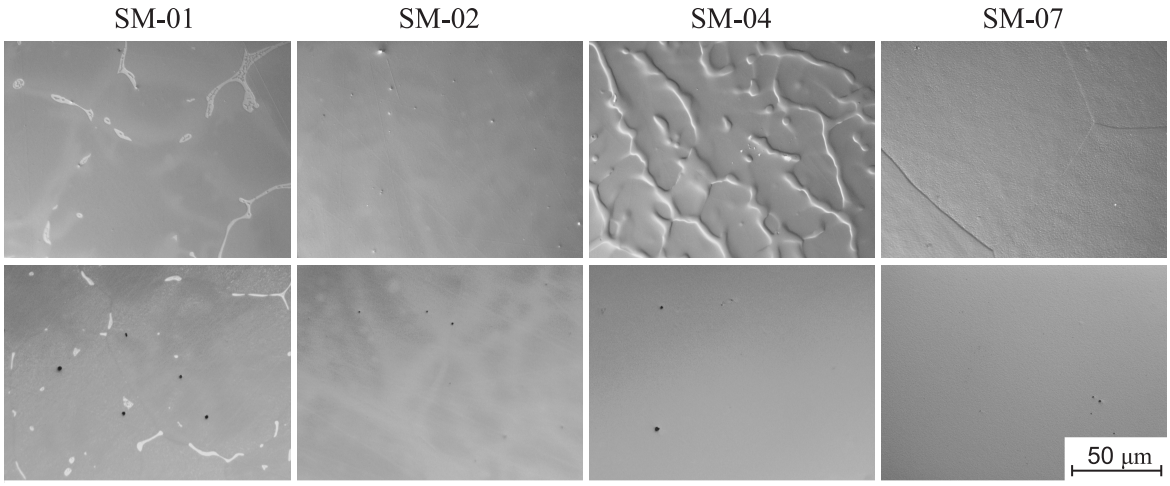


Abbildung 8.2: Optische Mikroskopieaufnahmen ausgewählter, polierter SM-Proben im Differenzialinterferenzkontrast nach dem Schmelzprozess (obere Reihe) und nach der Homogenisierung (untere Reihe).

Eisen-Gehalten kaum unterscheidet. Allerdings nimmt die Verschiebung zu niedrigeren Aluminium-Anteilen während des Homogenisierens mit steigendem Eisen-Gehalt zu. Dies wird besonders an der binären SM-07-Probe deutlich, deren intergrale Zusammensetzung nach dem Glühen bei 80,6 at.% Fe und 19,4 at.% Al liegt. Dieses Verhalten lässt sich durch die unterschiedlich gute Oxidationsbeständigkeit von RuAl und FeAl erklären: während RuAl eine sehr gute Oxidationsbeständigkeit attestiert wird, die sich durch das parabolische Wachstum einer stabilen α-Al_2O_3-Schicht begründen lässt [12], ist die Oxidationsbeständigkeit von FeAl eher schlecht. Dadurch wird der Legierung nach und nach immer mehr Aluminium bei der Bildung von Aluminiumoxid entzogen [161]. Es sei angemerkt, dass alle sieben SM-Proben gleichzeitig bei niedrigem Druck im Rohrofen homogenisiert wurden. Die Phasenaufklärung von SM-07 mittels XRD nach der Homogenisierung gestaltete sich aufgrund des extremen Kornwachstums und daraus resultierenden Pseudotextur als schwierig. Es wurden im Winkelbereich zwischen 25° und 120° keine Reflexe detektiert. Allerdings lässt sich aufgrund der chemischen Zusammensetzung davon ausgehen, dass nach dem Glühen ausschließlich α-Fe vorliegt [123]. Der Vergleich zwischen den Proben SM-06 und SM-07 lässt erahnen, dass schon 10 at.% Ru die Oxidationsbeständigkeit von FeAl erhöht. Der Aluminum-Gehalt verringert sich deutlich weniger und mittels XRD lässt sich die B2-Struktur in SM-06 nachweisen.
Da schon 5 at.% Eisen die Bildung von ϵ-Ru in RuAl-Legierungen unterbinden, welches die Oxidationsbeständigkeit deutlich verschlechtert [13], kann vermutet werden, dass

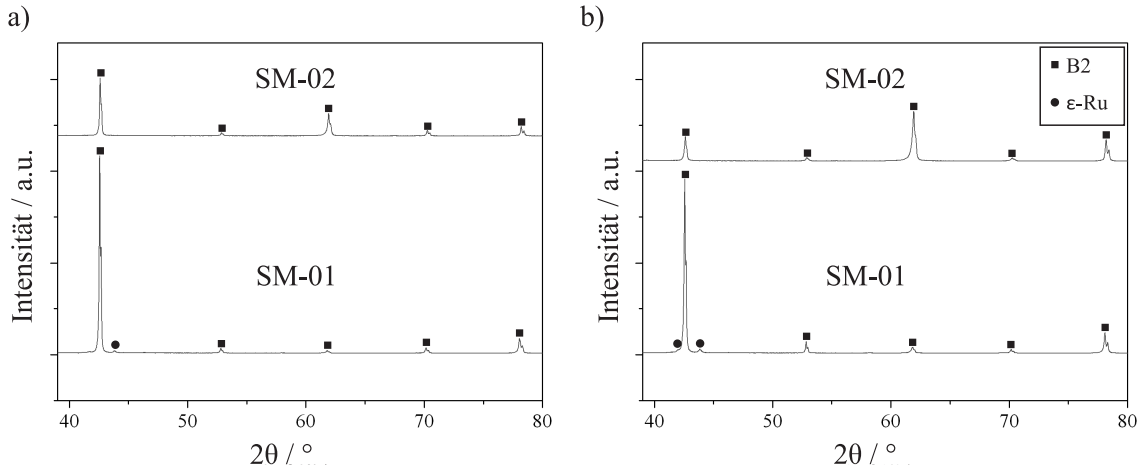


Abbildung 8.3: XRD-Phasenanalyse der schmelzmetallurgischen Proben a) nach dem Schmelzen b) nach der anschließenden Homogenisierung.

sich Probe SM-02 bei Oxidationstests bei erhöhter Temperatur und atmosphärischen Druck wahrscheinlich als beständiger als SM-01 herausstellen würde.
Bleskov *et al.* sind bei ihren *ab-initio*-Berechnungen bereits von einem durchgehenden B2-Phasenbereich zwischen FeAl und RuAl ausgegangen und haben unter anderem den Gitterparameter der Struktur in Abhängigkeit der Zusammensetzung ermittelt [54]. Die in diesem Kapitel präsentierten schmelzmetallurgischen Proben erlauben eine experimentelle Untersuchung dieses Zusammenhangs. Die Verschiebung der einzelnen Reflexe des Diffraktogramms, zum Beispiel des {211}-Reflexes in Abbildung 8.4a), zu höheren Reflexionswinkeln lassen bereits vermuten, dass der Gitterparameter der B2-Struktur mit zunehmenden Eisengehalt kleiner wird. Um die Gitterparameter präzise zu ermitteln, werden von jeder Probe mindestens sechs Reflexe zur Präzisionsgitterparameterbestimmung verwendet, welche in Abschnitt 3.4.2 beschrieben wird. In Abbildung 8.4b) sind die so bestimmten Werte gegen den nominellen Eisen-Gehalt aufgetragen. Für die Legierungen SM-01 bis SM-06 wurden die XRD-Messungen nach der Homogenisierung verwendet, da diese zu einer Schärfung der Reflexe führte. Für SM-07 musste aufgrund der genannten Probleme die Messung vor der Homogenisierung herangezogen werden. Die Werte für die binären Proben SM-01 und SM-07 stimmen mit denen aus der Literatur überein [15, 162]. Der Kurvenverlauf ist bis zu einem Eisengehalt von circa 10 at.% linear und verliert bei höheren Konzentrationen seinen linearen Charakter. Bleskovs Berechnungen haben eine Abweichung des linearen Verlaufs ab einer Zusammensetzung von circa 25 at.% Fe ergeben, welche mit der Zunahme der kovalenten Komponente der chemischen Bindung begründet wurde [54].

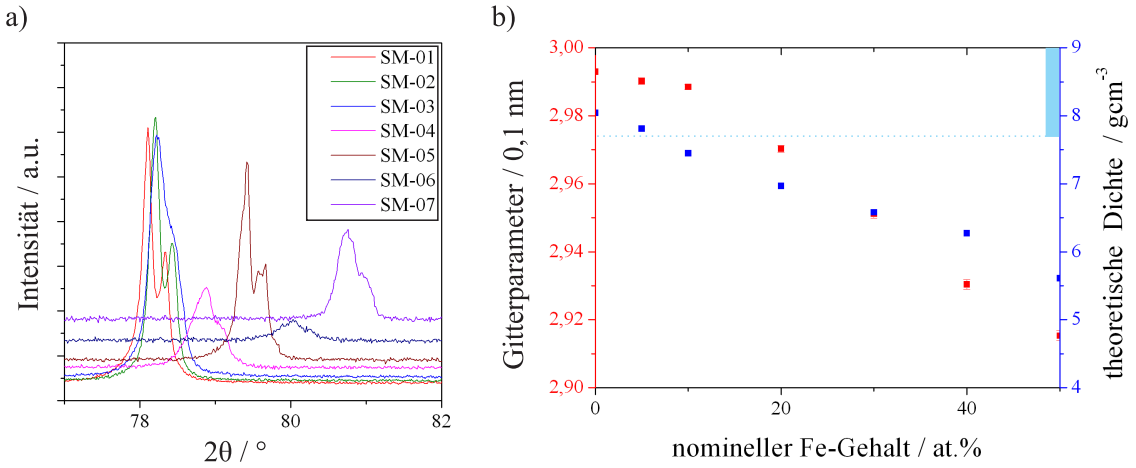


Abbildung 8.4: a) Röntgendiffraktogramme der schmelzmetallurgischen Proben im Bereich des {211}-Reflexes; b) gemessene Gitterparameter und daraus berechnete theoretische Dichte der B2-Phase in Abhängigkeit des nominellen Eisengehaltes; die Fehlerbalken sind bei den meisten Messpunkten von diesen verdeckt. Der hellblaue Bereich an der rechten y-Achse markiert die Spannweite der tatsächlichen Dichten von kommerziellen Nickelbasis-Superlegierungen [11].

Da sowohl die chemischen Zusammensetzungen als auch die Gitterparameter der Phasen bestimmt wurden, können deren theoretischen Dichten ρ_{theo} berechnet werden:

$$\rho_{theo} = \frac{\sum_{i=1}^{k} M_i c(i) \frac{n}{N_A}}{a^3} \tag{8.1}$$

Dabei repäsentiert k die Anzahl der Komponenten, M_i die molare Masse der Komponente i, $c(i)$ die gemessene Konzentration der Komponente i in der Phase, n die Anzahl der Atome pro Einheitszelle (in diesem Fall 2), N_A die Avogadro-Konstante (6,022 x 10^{23} mol^{-1}) und a die gemessene Gitterkonstante. Der Wert für die B2-Phase in Probe SM-01 sollte etwas zu hoch liegen, da die chemische Zusammensetzung in diesem Fall integral über zwei Phasen gemessen wurde. Aufgrund des geringen Phasenanteils an ϵ-Ru ist diese Abweichung allerdings zu vernachlässigen. Die theoretische Dichte der B2-Phase nimmt mit zunehmendem nominellen Eisengehalt trotz erhöhtem Verlust von Aluminium während der Herstellung ab (s. Abb. 8.4b)), was durch den Unterschied der molaren Massen von Ruthenium und Eisen (M_{Ru}/M_{Fe}=1,81)begründet werden kann. Die realen Dichten unterschiedlicher kommerziellen Nickelbasis-Superlegierungen erstrecken sich von 7,7 bis 9,0 g/cm^3 [11]. Die theoretischen Dichten der Proben SM-03 bis SM-07 liegen deutlich unter den realen Dichten jener Legierungen und selbst die

der Proben SM-01 und SM-02 liegen im unteren Bereich dieser Spannweite.
Um einen Eindruck über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften zu bekommen, wurden Vickershärtemessungen mit einer Kraft von 9,81 N und einer Einwirkdauer von 10 s durchgeführt (s. Abb. 8.5). Sowohl die Werte für binäres RuAl als auch die für binäres FeAl stimmen mit Literaturangaben überein [28, 142, 163], ebenso die Beobachtung, dass RuAl durch den Glühprozess härter wird (vergleiche [28] und [163]). Bei sämtlichen anderen Proben verringert sich die Härte während des Glühprozesses. Im Falle von SM-07 ist aufgrund der Umwandlung zu α-Fe ein besonders gravierender Härteabfall zu beobachten. Es wird ersichtlich, dass schon ab einem Fe-Gehalt von 20 at.% eine ähnlich Härte wie die von FeAl vorliegt. Die interessanteste Erkenntnis, die sich aus dem vorliegendem Härteverlauf ergibt, ist, dass Probe SM-02 sowohl vor als auch nach der Glühung eine ähnlich niedrige Härte (circa 250 HV1) wie binäres RuAl aufweist. Da der Wert von SM-03 zwischen den beiden Härtestufen liegt, kann vermutet werden, dass sich in diesem Zusammensetzungsbereich entweder der Verformungsmechanismus verändert, die kovalente Komponente der Bindung zunimmt, oder auch beides. Das könnte bedeuten, dass die Zugabe von 5 at.% Eisen die Duktilität von RuAl nicht stark beeinträchtigt, was allerdings noch mittels Zugversuch verifiziert werden muss.

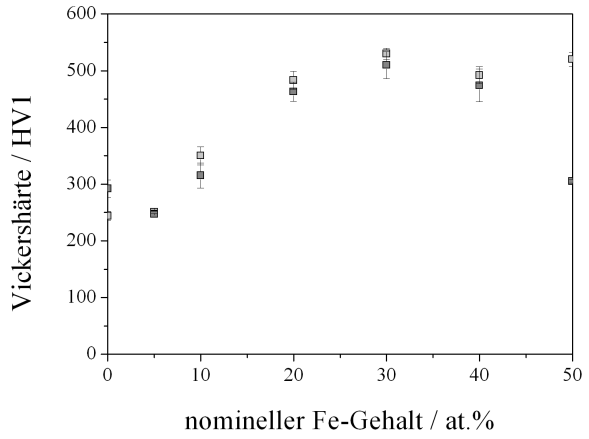


Abbildung 8.5: Härte der schmelzmetallurgischen Proben in Abhängigkeit des Eisengehaltes vor (hellgrau) und nach (dunkelgrau) der Homogeniesierung; die Werte sind aus mindestens 12 Messungen pro Legierung und Glühstatus gemittelt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen.

8.2.2 Pulvermetallurgie

Durch das Heißpressen entstand in der Probe mit einer Zusammensetzung von 40 at.% Ru, 20 at.% Fe und 40 at.% Al die gleiche Phasenzusammensetzung wie in der binären Probe, bestehend aus B2, ϵ-Ru und $RuAl_2$ (s. Abb. 8.6 a)). Diese Phasenzusammensetzung deckt sich mit denen von Gobran *et al.* [25, 15]. Wie in jener Arbeit entstand auch hier während der anschließenden Glühung mehr B2-Phase, indem ϵ-Ru zum größten Teil und $RuAl_2$ vollständig umgewandelt wurden (s. Abb. 8.6 b)). Eine komplett einphasige, binäre RuAl-Probe mit geringerer Porosität hätte durch Optimierung der Zusammensetzung und des Pulverpartikelgrößenverhältnisses erreicht werden können [15, 25]. Es ist in diesem Zusammenhang sehr bemerkenswert, dass im Diffraktogramm der dreikomponentigen Probe trotz des Auslassens dieser Optimierungsmaßnamen ausschließlich B2-Reflexe vorliegen.

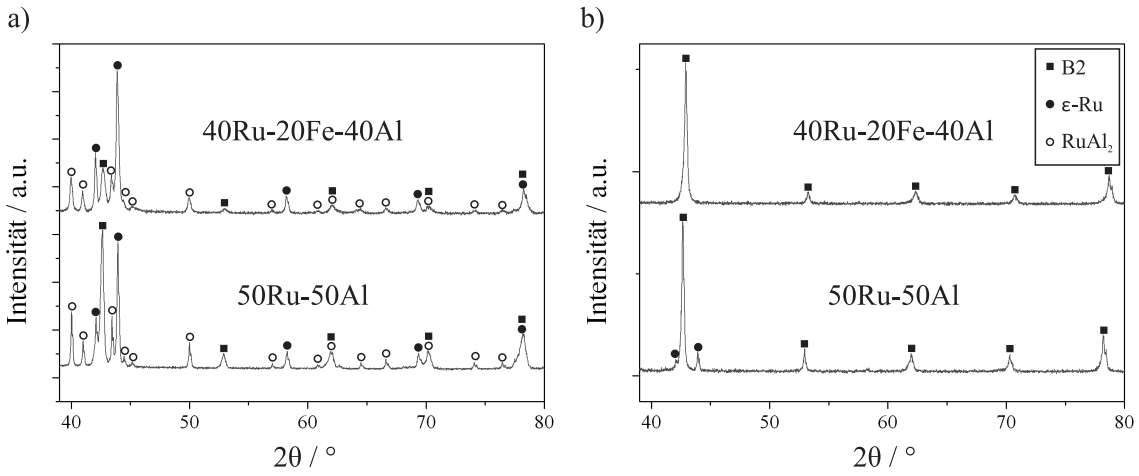


Abbildung 8.6: XRD-Phasenanalyse der pulvermetallurgischen Proben a) nach dem Heißpressen b) nach der anschließenden Homogenisierung.

Atomsondenspitzen der B2-Phase wurden mit Hilfe der von Thompson *et al.* [164] beschriebenen Methode aus einem Korn präpariert, dessen chemische Zusammensetzung mittels EDX auf 39,7 at.% Ru, 19,9 at.% Fe und 40,4 at.% Al ermittelt wurde.
Die Rekonstruktion der Atomsondentomographie enthält 36,33 Millionen Ionen und ist in Abbildung 8.7a) skizziert. In der Atomsondenspitze ist ein Bereich mit geringer Signaldichte zu erkennen, der auf einen vierzähligen kristallographischen Pol schließen lässt. In Abbildung 8.7b) wird dies durch höhere Ruthenium-Konzentration entlang des Pols verdeutlicht. Da der Pol durch die gesamte Rekonstruktion verläuft, ist davon auszugehen, dass diese aus einem einzelnen Korn hervorgeht. Um die Ho-

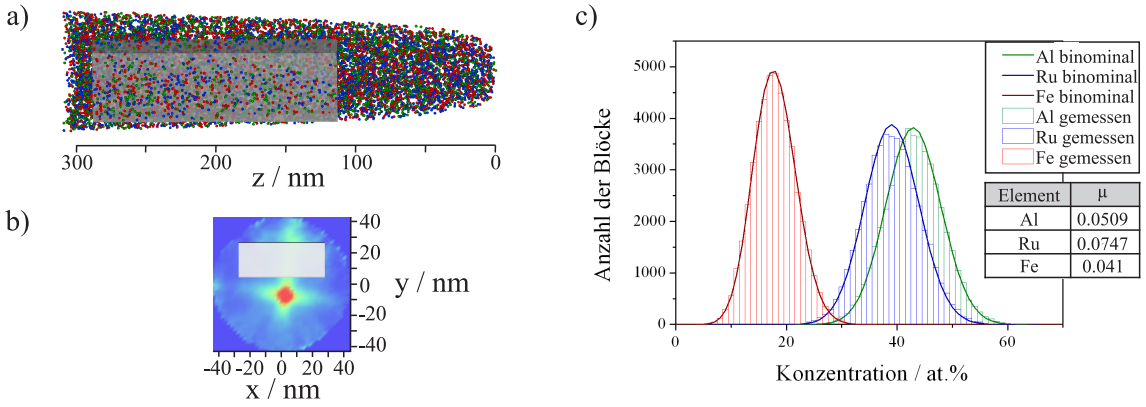


Abbildung 8.7: a) Rekonstruktion der APT; die Elemente Ru (blau), Fe (rot) und Al (grün) sind jeweils durch maximal 2500 Kugeln repräsentiert. Der graue Quader zeigt die Region, in der die Verteilungsanalyse durchgeführt wurde. b) x-y-Projektion des *concentration-contour-plots* für das Element Ru; c) Histogramm der experimentell bestimmten Zusammensetzungen der Einzelblöcke aus der APT sowie die berechneten Binominalverteilungen der Komponenten; die Tabelle zeigt die Werte des Pearson-Koeffizienten μ für die einzelnen Komponenten.

mogenität der Elementeverteilung innerhalb des B2-Korns sowie das Vorhandensein von Ausscheidungen quantitativ zu untersuchen, wurde eine Häufigkeitsverteilungsanalyse durchgeführt [117]. Hierfür wurde ein Subvolumen mit einer Größe von 55 x 22 x 175 nm^3 untersucht, um Zusammensetzungsmessfehler, die um den kristallographischen Pol auftreten könnten, zu vermeiden. Dieses ist in den Abbildungen 8.7a) und b) durch einen grauen Kasten dargestellt und weist eine chemische Zusammensetzung von 39,064 at.% Ru, 19,03 at.% Fe und 41,898 at.% Al auf, was sich gut mit den EDX-Messungen deckt und zeigt, dass es sich hierbei wiederum um einen für die Probe repräsentativen Bereich handelt. Für die Häufigkeitsverteilungsanalyse wurde das Subvolumen in N =47.518 Blöcke von jeweils n_b =100 Ionen zerlegt, deren Zusammensetzung in ein Histogramm aufgetragen wurde (Balken in Abb. 8.7c)). Um den Bereich auf Homogenität zu überprüfen wurden die Histogramme jeder Komponente i mit den jeweiligen Binominalverteilungen $f_b(n)$ verglichen [117], welche eine theoretische Beschreibung einer homogenen Elementeverteilung darstellt:

$$f_b(n) = N\frac{n_b!}{n!(n_b-n)!}X_i^n(1-X_i)^{(n_b-n)} \tag{8.2}$$

Hierbei ist n die Anzahl der Atome der jeweiligen Komponente und X_K der chemische Gehalt der Komponente im gesamten untersuchten Bereich. Da sich die Histogramme

gut mit den Binominalverteilungen (Linien in Abb. 8.7c) decken, kann man von einer homogenen Verteilung der Legierungselemente ausgehen. Homogenität lässt sich durch den Pearson-Koeffizienten μ quantifizieren, welcher einen auf die Stichprobenanzahl normierten Wert von χ^2 darstellt. Die Werte von μ können von 0 bis 1 reichen, wobei 0 eine komplett statistische Verteilung der Legierungselemente charakterisiert und 1 eine komplette Trennung [117]. Die Werte im ausgewertetem Bereich innerhalb des ternären B2-Korns liegen für alle drei Hauptlegierungselemente bei deutlich unter 0,1. Damit ist das Vorliegen von Ausscheidungen in diesem Bereich ausgeschlossen.

8.3 Fazit

Die Ergebnisse dieses Kapitels deuten darauf hin, dass die Verschiebung der chemischen Zusammensetzung zu Aluminiumgehalten von unter 50 at.% während der schmelzmetallurgischen Herstellung von RuAl durch die Zugabe von Eisen kompensiert werden und somit die Entstehung von ϵ-Ru umgangen werden kann. Das Vorhandensein dieser Zweitphase hat in der Vergangenheit die Anwendbarkeit der ansonsten vielversprechenden intermetallischen Phase verhindert und daher das Forschungsinteresse gemildert. Eisen ermöglicht nicht nur die Herstellung von Rutheniumaluminid, es senkt ebenfalls dessen Dichte und dessen Preis pro Volumen, insbesondere wenn Ruthenium substituiert wird. Die Menge an Eisen, die in einer potentiellen RuAl-Legierung als Ersatz für Ruthenium sinnvoll ist, unterliegt jedoch Beschränkungen. Die Gitterparameter- sowie die Härtemessungen deuten daraufhin, dass sich ab einem bestimmten Eisengehalt der Bindungscharakter, beziehungsweise Verformungsmechanismus ändert und die Phase spröde wird. Außerdem lässt sich darauf schließen, dass Eisen die Oxidationsbeständigkeit von RuAl mit steigendem Gehalt herabsetzt.
Eine B2-Phase aus den drei genannten Elementen wird aufgrund der in dieser Arbeit beschriebenen Erkenntnisse zum Kandidaten für neue Hochtemperatur-Werkstoffe, oder zumindest zur Basis eines solchen, da sie höchstwahrscheinlich den meisten der von Fleischer [7] genannten Anforderungen genügen (s. S. 2). Es hat sich in der Vergangenheit gezeigt, beispielsweise im Falle von Turbinenschaufellegierungen auf Basis von Titanaluminid, dass es vieler Evolutionsschritte bedarf, um Legierungen für die industrielle Anwendung zu optimieren. Im Falle der Ru-Fe-Al-Basislegierungen sollten sich die nächsten Forschungsarbeiten insbesondere mit der optimalen Zusammensetzung, den mechanischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Temperaturen, der Oxidationsbeständigkeit sowie dem Einfluss weiterer Legierungselemente befassen.

9

Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Es konnte erstmals nachgewiesen werden, dass sowohl Rutheniumaluminid- als auch Eisenaluminid-Schutzschichten rissfrei auf Stahl und Nickel aufgetragen werden können. Somit lässt sich die Tabelle zum Thema Laserauftragschweißen mit Aluminiden durch die vielversprechendsten Ergebnisse der Kapitel 5 und 6 erweitern (s. Tab. 9.1).

Besonders die Verwendung von mechanisch legiertem Pulver hat sich als erfolgreich erwiesen. Das Pulver zeigte deutlich bessere Rieselfähigkeit als die ursprünglichen Pul-

Tabelle 9.1: Erweiterung der Tabelle 3.1 durch eigene Ergebnisse; für Proben, die unter „1S." mit einem Häkchen markiert sind, wurde die Einschrittmethode verwendet. Bei den unter „rf." markierten war die resultierende Beschichtung rissfrei.

System	Pulver	Substrat	Phasen	Form	1S.	rf.	Probe
Fe-Al	Fe, Al	Stahl	Fe_3Al	Schicht	✓	✓	L-EA-01
	Fe, Al	Ni	FeAl	Schicht	✓	✓	L-EA-02
	Fe, Al	Al-Leg.	FeAl u.w.	Schicht	✓		L-EA-03
	Fe, Al	Stahl	Fe_3Al	3D-Struktur	✓		L-EA-05
Ru-Al	Ru, Al	Stahl	α-Fe, RuAl	Schicht	✓	✓	L-RA-02
	m.l. Ru, Al	Stahl	RuAl u.w.	Schicht	✓	✓	L-RA-06
	m.l. Ru, Al	Nickel	RuAl, u.w.	Schicht	✓	✓	L-RA-08
	m.l. Ru, Al	Stahl	RuAl, ϵ-Ru	5 Schichten	✓	✓	L-RA-09

vermischungen und die resultierenden Schichten zeigten einen höheren Anteil der B2-Phase. Weiterhin konnte mittels XRD ein Zusammenhang zwischen den Vorheiztemperaturen und den Eigenspannungen im oberen Bereich der Schichten ermittelt werden. Der hohe Eisengehalt und der niedrige Aluminiumgehalt der B2-Phase innerhalb der auf Stahl geschweißten RuAl-Schichten hat die Frage nach Löslichkeitsgrenzen aufkommen lassen, wodurch der Fokus der Arbeit erweitert wurde. Durch optimierte Diffusionsexperimente und homogenisierte Schmelzknöpfe konnten die Phasengrenzen der B2-Phase bei 1473 K bestimmt und das ternäre Phasendiagramm für diese Temperatur und Al-Gehalten bis 50 at.% aufgestellt werden. Dabei bestätigten sich die ungewöhnlichen Löslichkeitsgrenzen, welche bereits aufgrund der Laserauftragschweißversuche vermutet wurden.
Der ausgedehnte B2-Phasenbereich im System Ruthenium-Eisen-Aluminium kann genutzt werden, um den Einfluss des Aluminiumverlustes während der Herstellung zu mindern. Dadurch ist es in dieser Arbeit erstmals gelungen, eine einphasige, auf B2-RuAl basierte Legierung schmelzmetallurgisch herzustellen. Diese könnte als Basis für neuartige Hochtemperaturlegierungen dienen. Besonders die Legierung mit der nominellen Zusammensetzung 45Ru-5Fe-50Al erscheint aufgrund der geringen Härte als vielversprechend.

9.2 Ausblick

Im Bereich Laserauftragschweißen bietet es sich für weiterführende Arbeiten an, die Praxistauglichkeit der in dieser Arbeit erfolgreich aufgebrachten Aluminidschichten zu untersuchen. Offene Fragestellungen sind beispielsweise, ob beziehungsweise inwiefern das Reib-, Verschleiß-, Oxidations- und Korrosionsverhalten von Werkstücken durch die Beschichtungen, insbesondere der Rutheniumaluminidbeschichtungen, verbessert wird. Im Fall von Eisenaluminid sollte in Betracht gezogen werden, bei zukünftigen Laserauftragschweißversuchen einen höheren Aluminiumgehalt für den Zusatzwerkstoff zu wählen. Weiterhin erscheint es sinnvoll, die systematischen Untersuchungen an einfachen Substratwerkstoffen, die in dieser Arbeit aufgrund der geringen Menge an Nebenlegierungselementen bewusst gewählt wurden, auf industriell relevantere Legierungen zu erweitern. Besonders interessant erscheint in diesem Zusammenhang das Beschichten kommerzieller Nickelbasis-Superlegierungen mit RuAl [145], da sich der Laserauftragschweißprozess in der Turbinenschaufelreparatur bereits etabliert hat [59, 61] und auch als alternative Methode zum Aufbringen von Wärmedämmschichten auf diese Bauteile vorgeschlagen wurde [146].

Da sich das Laserauftragschweißen mit mechanisch legiertem Pulver als praktikabel erwiesen hat, kann auch die Übertragbarkeit auf andere Zusatzwerkstoffe untersucht werden, bei denen sich die Herstellung von rieselfähigem, vorlegiertem Pulver als problematisch darstellt.
Aufgrund der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse können die ternären Ru-Fe-Al-Legierungen als Basis für neuartige Hochtemperaturstrukturwerkstoffe angesehen werden, welche schmelzmetallurgisch herstellbar sind. Um die Eigenschaften etablierter Legierungen zu übertreffen, bedarf es weiterer Forschungsarbeiten und Optimierungsschritte. Der erste Schritt sollte dabei sein, die Legierungen auf die für Hochtemperaturanwendungen relevanten Eigenschaften zu untersuchen. Folgende Eigenschaften sind in diesem Zusammenhang von höchster Bedeutung:

- Schmelzpunkt
- mechanische Eigenschaften unter Zugbelastung
- Kriechbeständigkeit
- Oxidationsbeständigkeit bei möglichen Einsatztemperaturen

Falls die Untersuchungen die Vermutung bestätigen, dass sich die ternären Legierungen für Hochtemperaturanwendungen empfehlen, können weitere Optimierungen, vor allem durch die Addition zusätzlicher Legierungselemente, durchgeführt werden. Die oben genannten Eigenschaften sollten in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung ermittelt werden, um für weitere Optimierungsschritte eine geeignete Basislegierung zu definieren. Zum jetzigen Zeitpunkt erscheint die nominelle Zusammensetzung 45Ru-5Fe-50Al als optimale Basislegierung, da diese keinen hdp Ru-Mischkristall aufweist und keines der Ergebnisse im vorherigem Kapitel auf eine Versprödung im Vergleich zu B2-RuAl schließen lässt.
Weitere Legierungselemente sollten so gewählt werden, dass sie entweder die Eigenschaften des Werkstoff verbessern, oder ihn preisgünstiger machen, was durch die Substitution von Ru erreicht werden kann. Einige Möglichkeiten werden im Folgendem vorgeschlagen.
Kleine Mengen von B erhöhen sowohl die Duktilität als auch die Druckfestigkeit von B2-RuAl [165, 166]. Das gezielte Hinzulegieren weiterer Metalle kann zur Bildung weiterer intermetallischer Phasen neben RuAl führen, welche unter anderem zur Verfestigung des Werkstoffes beitragen. Dabei ist es wichtig, in welcher Form diese in der B2-Matrix vorliegen. Optimal wäre es Phasen zu finden, die kohärente Ausscheidungen bilden, wie es zum Beispiel in Nickelbasis-Superlegierungen der Fall ist. Um weitere Phasen auszubilden, ist es nötig, Elemente hinzuzufügen, die zum Verlassen

des Einphasengebietes führen. Denkbare Beispiele wären unter anderem Ti [167], Cr [168] oder Cu [169]. Eine weitere Möglichkeit zur Festigungssteigerung könnten Partikel aus Oxiden, Karbiden oder Nitriden darstellen.
Um möglichst effektiv den Effekt weiterer Legierungselemente auf die Phasenzusammensetzung der Hochtemperaturlegierungen zu untersuchen, bieten sich für den Anfang Diffusionsexperimente an, wobei die Basislegierung als erster und das zusätzliche Element von Interesse als zweiter Diffusionspartner verwendet wird.

Literaturverzeichnis

[1] Meetham, G.W. ; Van de Voorde, M.H.: *Materials for high temperature engineering applications*. 1. Springer, 2000

[2] Dimiduk, D.M. ; Perepezko, J.H.: Mo-Si-B alloys: developeing a revolutionary turbine engine material. In: *MRS Bulletin* 39 (2003), S. 639

[3] Zhao, J.C. ; Westbrook, J.H.: Ultrahigh-temperature materials for jet engines. In: *MRS Bulletin* 28 (2003), S. 622

[4] Perepezko, J.H.: The hotter the engine, the better. In: *Science* 326 (2009), S. 1068

[5] Heilmaier, M. ; Krüger, M. ; Saage, H. ; Rösler, J. ; Mukherji, D. ; *et al.*: Metallic materials for structural applications beyond nickel-based superalloys. In: *JOM* 61 (2009), S. 61

[6] Schliephake, D. ; Azkim, M. ; Klinski-Wetzel, K. von ; Gorr, B. ; Christ, H.J. ; *et al.*: High-temperature creep and oxidation behavior of Mo-Si-B alloys with high Ti contents. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 45A (2014), S. 1102

[7] Fleischer, R.L. ; Dimiduk, D.M. ; Lipsitt, H.A.: Intermetallic compounds for strong high-temperature materials: status and potential. In: *Annual Review of Materials Science* 19 (1989), S. 231

[8] Fleischer, R.L. ; Zabala, R.J.: Mechanical properties of diverse binary high-temperature intermetallic compounds. In: *Metallurgical Transactions A* 21 (1990), S. 2709

[9] Fleischer, R.L. ; Field, R.D. ; Briant, C.L.: Mechanical properties of high-temperature alloys of AlRu. In: *Metallurgical Transactions A* 22 (1991), S. 403

[10] Mücklich, F. ; Ilic, N.: RuAl and its alloys. Part I. Structure, physical properties, microstructure and processing. In: *Intermetallics* 13 (2005), S. 5–21

[11] Pollock, T.M. ; Tim, S.: Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties. In: *Journal of Propulsion and Power* 22 (2006), S. 361

[12] Soldera, F. ; Ilic, N. ; Brännström, S. ; Barrientos, I. ; Gobran, H. ; Mücklich, F.: Formation of Al_2O_3 scales on single-phase RuAl produced by reactive sintering. In: *Oxidation of Metals* 59 (2003), S. 529–542

[13] Ilic., N. ; Soldera, F. ; Mücklich, F.: Oxidation behavior of Ru(Al)-RuAl intermetallic eutectics produced by ingot and powder metallurgy. In: *Intermetallics* 13 (2005), S. 444

[14] Liu, K.W. ; Mücklich, F.: Thermal stability of nano-RuAl produced by mechanical alloying. In: *Acta Materialia* 49 (2001), S. 395

[15] Gobran, H.A.: *Synthesis and Charakterization of Single-Phase B2-Structured RuAl Intermetallic Compound by Powder Metallurgy*, Universität des Saarlandes, Diss., 2006

[16] Woll, K.: *Festkörper- und selbstfortschreitende Reaktionen in Multilagen zur Festkörperdünnschichtsynthese*, Universität des Saarlandes, Diss., 2012

[17] Guitar, M.A.: *Design of new protective systems based on the intermetallic compound RuAl*, Universität des Saarlandes, Diss., 2014

[18] Gottstein, G.: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik - Physikalische Grundlagen*. 4. Springer Vieweg, 2014

[19] Sauthoff, G.: *Intermetallics*. 1. VCH, 1995

[20] Fleischer, R.L.: High-strength, high temperature intermetallic compounds. In: *Journal of Materials Science* 22 (1987), S. 2281

[21] Gschneider, K. ; Russel, A. ; Pecharsky, A. ; Morris, J. ; Zhang, Z. ; *et al.*: A family of ductile intermetallic compounds. In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 587

[22] Sikka, V.K. ; Santella, M.L. ; Angelini, P. ; Mengel, J. ; Petrusha, R. ; *et al.*: Large-scale manufacturing of nickel aluminide transfer rolls for steel austenitizing furnaces. In: *Intermetallics* 12 (2004), S. 837

[23] Clemens, H. ; Mayer, S.: Design, processing, microstructure, properties and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. In: *Advanced Engineering Materials* 15 (2013), S. 209

[24] Obrowski, W.: B2-Phase von Aluminium mit T-Metallen der VII. und VIII. Hauptgruppe. In: *Naturwissenschaften* 47 (1960), S. 14

[25] Gobran, H.A. ; Liu, K.W. ; Heger, D. ; Mücklich, F.: Investigation on point defect structure in single phase B2 type RuAl alloys by lattice parameter measurrements. In: *Scripta Materialia* 49 (2003), S. 1097–1102

[26] *Kapitel* Miscellanous Novel intermetallics. In: Fleischer, R.L.: *Intermetallic compounds*. Bd. 2. John Wiley & Sons, 1995, S. 237

[27] Wen, B. ; Zhao, J. ; Bai, F. ; Li, T.: First-principle studies of Al-Ru Intermetallic compounds. In: *Intermetallics* 16 (2008), S. 333

[28] Wolff, I.M. ; Sauthoff, G.: High-temperature behavior of precious metal based composites. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 27A (1996), S. 2642

[29] Povarova, K.B. ; Morozov, A.E. ; Drozdov, A.A. ; Kazanskaya, N.K.: Developement of RuAl-based cast alloys. In: *Russian Metallurgy (Metally)* 2011 (2011), S. 865

[30] Woll, K. ; Chinnam, R.K.S. ; Mücklich, F.: Thin-film synthesis and cyclic oxidation behavior of B2-RuAl. In: *Material Research Society Symposium Proceedings 1128*, 2009

[31] Tryon, B. ; Pollock, T.M. ; Gigliotti, M.F.X. ; Hemker, K.: Thermal expansion behavior of ruthenium aluminides. In: *Scripta Materialia* 50 (2004), S. 845–848

[32] Wopersnow, W. ; Raub, C.H.J.: Properties of some binary intermetallic phases of palladium and ruthenium with other metals. In: *Metall* 33 (1979), S. 736

[33] Gschneider, K.A. ; Ji, M. ; Wang, C.Z. ; Ho, K.M. ; Russel, A.M. ; *et al.*: Influence of the electronic structure on the ductile behavior of B2 CsCl-type AB intermetallics. In: *Acta Materialia* 57 (2009), S. 5876

[34] Lin, Y.S. ; Cak, M. ; Paidar, V. ; Vitek, V.: Why is the slip direction different in different B2 alloys? In: *Acta Materialia* 60 (2012), S. 881

[35] Huang, S. ; Zhang, C.H. ; Li, R.Z. ; Shen, J. ; Chen, N.X.: Site preference and alloying effect on elastic properties of ternary B2 RuAl-based alloys. In: *Intermetallics* 51 (2014), S. 24

[36] Niu, H ; Chen, X.Q. ; Liu, P. ; Xing, W. ; Chen, X. ; *et al.*: Extra-electron induced covalent strengthening and generalization of intrinsic ductile-to-brittle criterion. In: *Scientific Reports* 2 (2012), S. 718

[37] Russel, A.M.: Ductility in intermetallic compounds. In: *Advanced Engineering Materials* 5 (2003), S. 629

[38] *Kapitel* Dislocation core effects on mobility. In: Cai, W. ; Bulatov, V.V. ; Chang, J. ; Li, L. ; Yip, S.: *Dislocation in Solids*. Bd. 12. Elsevier, 2004, S. 1

[39] Lu, D.C. ; Pollock, T.M.: Low temperature deformation and dislocation substructure of ruthenium aluminide polycrystals. In: *Acta Materialia* 47 (1999), S. 1035

[40] Nandy, T.K. ; Feng, Q. ; Pollock, T.M.: Deformation of a platinum-containing RuAl intermetallic by $\langle 111 \rangle$ dislocations. In: *Scripta Materialia* 48 (2003), S. 1087

[41] *Heraeus Precious Metals - Edelmetallcharts*. – heraeus-precious-metals.de/de/marktinformationen/edelmetallcharts/edelmetallcharts.aspx - zuletzt zugegriffen am 07.01.2015

[42] Eow, K. ; Lu, D. ; Pollock, T.M.: Rate sensitivities for low temperature deformation in ruthenium aluminide alloys. In: *Scripta Materialia* 38 (1998), S. 1065

[43] Cao, F. ; Nandy, T.K. ; Stobbe, D. ; Pollock, T.M.: Oxidation of ruthenium aluminide based alloys: the role of microstructure and platinum additions. In: *Intermetallics* 15 (2007), S. 34

[44] Darling, A.S.: Some properties and applications of the platinum-group metals. In: *International Metallurgical Reviews* 18 (1973), S. 91

[45] Anderson, S.A. ; Lang, C.I.: Thermal conductivity of ruthenium aluminide (RuAl). In: *Scripta Materialia* 38 (1998), S. 493

[46] Wolff, I.M. ; Sauthoff, G.: Role of an intergranular phase in RuAl with substitutional additions. In: *Acta Materialia* 45 (1997), S. 2949

[47] Liu, K.W. ; Mücklich, F. ; Birringer, R.: Synthesis of nano-RuAl by mechanical alloying. In: *Intermetallics* 9 (2001), S. 81

[48] Gobran, H.A. ; Ilic, N. ; Mücklich, F.: Effects of particle size and pressure on the reactive sintering of RuAl intermetallic compound. In: *Intermetallics* 12 (2004), S. 555

[49] Zotov, N. ; Woll, K. ; Mücklich, F.: Phase formation of B2-RuAl during annealing of Ru/Al multilayers. In: *Intermetallics* 18 (2010), S. 1507

[50] Guitar, M.A. ; Abdoulfadl, H. ; Pauly, C. ; Leibenguth, P. ; Migot, S. ; Mücklich, F.: Production of single-phase intermetallic films from Ru-Al multilayers. In: *Surface and Coatings Technology* 244 (2014), S. 210

[51] Guitar, M.A. ; Mücklich, F.: Isothermal oxidation behaviour of nanocrystalline RuAl intermetallic thin films. In: *Oxidation of Metals* 80 (2013), S. 423

[52] Fleischer, R.L.: Statistics of solubilities of ternary elements in intermetallic compounds. In: *Journal of materials science letters* 7 (1988), S. 525–526

[53] Fleischer, R.L.: Substitualloys solutes in AlRu - I. Effects of solute on moduli, lattice parameter and vacancy production. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 41 (1993), S. 863

[54] Bleskov, I.D. ; Isaev, E.I. ; Vekilov, Y.K.: Electronic struture and ground state parameters of $Ru_{1-x}Me_xAl$ refractory alloys. In: *Physics of the Solid State* 52 (2010), S. 1803–1809

[55] Sundman, B. ; Ohnuma, I. ; Dupin, N. ; Kattner, U.R. ; Fries, S.G.: An assesment of the entire Al-Fe system including $D0_3$ ordering. In: *Acta Materialia* 57 (2009), S. 2896

[56] Swartzendruber, L.J. ; Sundman, B.: The Fe-Ru (iron-ruthenium) system. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4 (1983), S. 155

[57] Bozzolo, G.H. ; Noebe, R.D. ; Amador, C.: Site occupancy of ternary additions in B2 alloys. In: *Intermetallics* 10 (2002), S. 149

[58] *Kapitel* Aluminium-Iron-Ruthenium. In: Schmid, E.E.: *Ternary alloys, 5. Al-Cu-S to Al-Gd-Sn.* VCH, 1992, S. 378–380

[59] Toyserkani, E. ; Khajepour, A. ; Corbin, S.: *Laser Cladding.* 1. CRC Press, 2005

[60] Vilar, R.: Laser alloying and laser cladding. In: *Materials Science Forum* 301 (1999), S. 229

[61] Dubourg, L.: Technological and scientific landscape of laser cladding process in 2007. In: *Surface and Coatings Technology* 202 (2008), S. 5863

[62] Zhong, M. ; Liu, W.: Laser surafce cladding: the state of the art and challenges. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part C: Journal of Mechanical Engineering Science* 224 (2010), S. 1041

[63] Lin, J.: Concentration mode of the powder stream in coaxial laser cladding. In: *Optics and Laser Technology* 31 (1999), S. 251

[64] Kreutz, E.W. ; Backes, G. ; Gasser, A. ; Wissenbach, K.: Rapid prototyping with CO_2 laser radiation. In: *Applied Surface Science* 86 (1995), S. 310

[65] Santos, E.D. ; Shiomi, M. ; Osakada, K. ; Laoui, T.: Rapid manufacturing of metal components by laser forming. In: *International Journal of Machine & Manufacture* 46 (2006), S. 1459

[66] Li, M. ; Kar, A. ; Desai, V. ; Khanna, A.: High-temperature oxidation resistance improvement of titanium using laser surface alloying. In: *Journal of Materials Science* 30 (1995), S. 5093

[67] de Oliveira, U. ; Ocelik, V. ; de Hosson, J.T.M.: Analysis of coaxial laser cladding processing conditions. In: *Surface and Coatings Technology* 197 (2005), S. 127

[68] Frenk, A. ; Kurz, W.: High speed laser cladding: solidification conditions and microstructure of a cobalt-based alloy. In: *Materials Science and Engineering A* 173 (1993), S. 339

[69] Lian, G.Y. ; Wong, T.T. ; Su, J.Y. ; Woo, C.H.: Alloying structure in laser clad Ni-Cr-Al coating on Al-Si alloy. In: *Journal of Materials Science Letters* 19 (2000), S. 1193

[70] Atamert, S. ; Bhadeishia, H.K.D.H.: Comparison of the microstructure and abrasive wear properties of Stellite hardfacing alloys deposited by arc welding and laser cladding. In: *Metallurgical Transactions A* 20A (1989), S. 1037

[71] d'Oliveira, A.S.C.M. ; Villar, R. ; Feder, C.G.: High-temperature behaviour of plasma transfer arc and laser Co-based alloy coatings. In: *Applied Surface Science* 201 (2002), S. 154

[72] Wu, X.: In situ formation by laser cladding of a TiC composite coating with gradient distribution. In: *Surface and Coatings Technology* 115 (1999), S. 111

[73] Emamian, A. ; Corbin, S.F. ; Khajepour, A.: Effect of laser cladding process parameters on clad quality and in-situ formed microstructure of Fe-TiC composite coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2010), S. 2007

[74] Liu, W. ; Dupont, L.N.: In-situ reactive processing of nickel aluminides by laser-engineered net shaping. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 34A (2003), S. 2633

[75] Abboud, J.H. ; West, D.R.F. ; Rawlings, R.D.: Microstructure and properties of laser produced Ti-Al functionally gradient clad. In: *Materials Science and Technology* 10 (1994), S. 848

[76] Qu, H.P. ; Wang, H.M.: Microstructure and mechanical properties of laser melting deposited γ-TiAl intermetallic alloys. In: *Materials Science and Engineering A* 466 (2007), S. 187

[77] Wang, H.M. ; Cai, L.X.: State of the art and prospects on laser clad multiphase transition metal silicides wear and corrosion resistant coatings for the aerospace and perochemical industries. In: *Solid State Phenomena* 118 (2006), S. 235

[78] Li, Y. ; Liu, Y. ; Geng, H. ; Nie, Dake: Synthesis of Ni_3Al intermetallic on steel substrate by laser controlled reactive synthesis. In: *Journal of Materials Processing Technology* 171 (2006), S. 405

[79] Tomida, S. ; Nakata, K.: Fe-Al composite layers on aluminium alloy formed by laser surface alloying with iron powder. In: *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003), S. 559

[80] Song, B. ; Dong, S. ; Coddet, P. ; Liao, H. ; Coddet, C.: Fabrication and microstructure characterization of selective laser-melted FeAl intermetallic parts. In: *Surface and Coatings Technology* 206 (2012), S. 4704

[81] Abboud, J.H. ; Rawlings, R.D. ; West, D.R.F.: Functionally graded nickel-aluminide and iron-aluminide ccoatings produced via laser cladding. In: *Journal of Materials Science* 30 (1995), S. 5931

[82] Ye, H. ; Peng, S. ; Yan, Z. ; Zhang, X.: Laser cladding Fe-Al intermetallics coatings on ZL114A aluminium alloy. In: *Key Engineering Materials* 531-532 (2013), S. 208

[83] Shishkovsky, I. ; Missemer, F. ; Kakovkina, N. ; Smurov, I.: Intermetallics synthesis in the Fe-Al system via layer by layer 3D laser cladding. In: *Crystals* 3 (2013), S. 517

[84] Rolink, G. ; Vogt, S. ; Sencekova, L. ; Weisheit, A. ; Poprawe, R. ; Palm, M.: Laser metal deposition and selective laser melting of Fe-28 at.% Al. In: *Journal of Materials Research* 29 (2014), S. 2036

[85] Zhong, M. ; Xu, X. ; Liu, W. ; Sun, H.: Laser synthesizing NiAl intermetallic and TiC reinforced NiAl intermetallic matrix composite. In: *Journal of Laser Applications* 16 (2004), S. 160

[86] Dupont, W. LiuW. L.: Direct laser deposition of a single-crystal Ni_3Al-based IC221W alloy. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 36A (2005), S. 3397

[87] Duraiselvam, M. ; Galun, R. ; Wesling, V. ; Mordike, B.L. ; Reiter, R. ; Oligmüller, J.: Cavation erosion resistance of AISI 420 martensitic stainless steel laser-clad with nickel aluminide intermetallic composites and matrix composites with TiC reinforcement. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), S. 1289

[88] Yu, Y. ; Zhou, J. ; Chen, J. ; Zhou, H. ; Guo, C. ; Guo, B.: Preparation, microstructure and tribological properties of Ni_3Al intermetallic compound coating by laser cladding. In: *Intermetallics* 18 (2010), S. 871

[89] Chen, G. ; He, Y.: Preparing of NiAl and Ni_3Al intermetallic composite coatings by laser cladding in situ synthesis. In: *Advanced Materials Research* 239 (2011), S. 636

[90] Yu, Y. ; Zhou, J. ; Chen, J. ; Zhou, H. ; Guo, C. ; *et al.*: Preparation, microstructure and tribological behavior of laser cladding NiAl intermetallic compound coatings. In: *Wear* 274 (2012), S. 298

[91] Uenishi, K. ; Kobayashi, K.F.: Processing of intermetallic compounds for structural applications at high temperatures. In: *Intermetallics* 4 (1996), S. 95

[92] Srivastava, D. ; Chang, I.T.H. ; Loretto, M.H.: The effect of process parameters and heat treatment on the microstructure of direct laser fabricated TiAl alloy samples. In: *Intermetallics* 9 (2001), S. 1003

[93] Zhang, X.D. ; Brice, C. ; Mahaffey, D.W. ; Zhang, H. ; Schwendner, K. ; *et al.*: Characterization of laser-deposited TiAl alloys. In: *Scripta Materialia* 44 (2001), S. 2419

[94] Guo, B. ; Zhou, J. ; Zhang, S. ; Zhou., H. ; Pu, Y. ; Chen, J.: Phase composition and tribological properties of Ti-Al coatings produced on pure Ti by laser cladding. In: *Applied Surface Science* 253 (2007), S. 9301

[95] Vilaro, T. ; Kottman-Rexerodt, V. ; Thomas, M. ; Colin, C. ; Bertrand, P. ; *et al.*: Direct fabrication of a Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy by selective laser melting and direct metal deposition processes. In: *Advanced Materials Research* 89 (2010), S. 586

[96] Shishkovsky, I. ; Missemer, F. ; Smurov, I.: Direct metal deposition of functionally graded structures in Ti-Al system. In: *Physics Procedia* 39 (2012), S. 382

[97] Hügel, H. ; Graf, T.: *Laser in der Fertigung.* 2. Vieweg+ Teubner, 2009

[98] Wang, A. ; Fan, C. ; Xie, C. ; Huang, W. ; Cui, K.: Laser cladding of iron-base alloy on Al-Si alloy and its relation to cracking at the interface. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 5 (1996), S. 775

[99] Koch, C.C. ; Whittenberger, J.D.: Mechanical milling/alloying of intermetallics. In: *Intermetallics* 4 (1996), S. 339

[100] Benjamin, J.S. ; Volin, T.E.: The mechanism of mechanical alloying. In: *Metallurgical Transactions* 5 (1974), S. 1929

[101] Gilman, P.S. ; Benjamin, J.S.: Mechanical alloying. In: *Annual Review of Materials Science* 13 (1983), S. 279

[102] Suryanarayana, C.: Mechanical alloying and milling. In: *Progress in Materials Science* 46 (2001), S. 1

[103] *Kapitel* Mechanical Processing for Nanomaterials. In: Gaffet, E. ; Caer, G. L.: *Encyclopedia for Nanoscience and Nanotechnology.* American Scientific Publishers, 2004, S. 1

[104] Hadjiafxenti, A. ; Gunduz, I.E. ; Kyratsi, T. ; Doumanidis, C.C. ; Rebholz, C.: Exothermic reaction characteristics of continuously ball-milled Al/Ni powder compacts. In: *Vacuum* 96 (2013), S. 73

[105] Hume-Rothery, W. ; Christian, J.W. ; Pearson, W.B.: *Metallurgical equilibrium diagrams.* 1. Chapman & Hall, 1952

[106] Chakravorty, S. ; West, D.R.F.: Constitution of Ni rich alloys in Ni-Al-Mo-Ta system at 1523 K. In: *Metal Science* 18 (1984), S. 207

[107] van Loo, F.J.J.: Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems. In: *Progress in Solid State Chemistry* 20 (1990), S. 47

[108] Kodentsov, A.A. ; Bastin, G.F. ; van Loo, F.J.J.: The diffusion couple technique in phase diagram determination. In: *Journal of Alloys and Compounds* 320 (2001), S. 207

[109] Zhao., J.C. ; Jackson, R. ; Peluso, L.A.: Determination of the Nb-Cr-Si phase diagram using diffusion multiples. In: *Acta Materialia* 51 (2003), S. 6395

[110] Zhao, J.C. ; Zheng, X. ; Cahill, D.G.: High-throughput diffusion multiples. In: *Materials Today* 8 (2005), S. 28

[111] Maier, W.F. ; Stöwe, K. ; Sieg, S.: Kombinatorische und Hochdurchsatz-Techniken in der Materialforschung. In: *Angewandte Chemie* 119 (2007), S. 6122

[112] Prince, A.: *Alloy phase equilibria.* 1. Elsevier, 1996

[113] Williams, D.B. ; Carter, C.B.: *Transmission electron microscopy - a textbook for materials science.* 2. Springer, 2009

[114] Spiess, L. ; Teichert, G. ; Schwarzer, R. ; Behnken, H. ; Genzel, C.: *Moderne Röntgenbeugung.* 2. Vieweg+ Teubner, 2009

[115] Cullity, B.D. ; Stock, S.R.: *Elements of X-ray diffraction.* 3. Prentice-Hall, 2001

[116] Goldstein, J. ; Newbury, D. ; Joy, D. ; Lyman, C. ; Echling, P. ; *et al.*: *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.* 3. Kluwer Academic, 2003

[117] Gault, B. ; Moody, M.P. ; Cairney, J.M. ; Ringer, S.P.: *Atom Probe Microscopy.* Springer, 2012

[118] Bergström, D.: *The absorption of laser light by rough metal surfaces*, LuleåUniversity of Technology, Diss., 2008

[119] Pelletier, J.M. ; Sahour, M.C. ; Pilloz, M. ; Vannes, A.B.: Influence of processing conditions on geometrical features of laser ccladding obtained by powder injection. In: *Journal of materials science* 28 (1993), S. 5184

[120] Wu, X. ; Zhu, B. ; Zeng, X. ; Hu, X. ; Cui, K.: Critical state of laser cladding with powder auto-feeding. In: *Surface and Coatings Technology* 79 (1996), S. 200

[121] Picasso, M. ; Marssen, C.F. ; Wagniere, J.D. ; Frenk, A. ; Rappaz, M.: A simple but realistic model for laser cladding. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 25B (1994), S. 282

[122] Sun, Z. ; Ion, J.C.: Review: Laser welding of dissimilar metal combinations. In: *Journal of materials science* 30 (1995), S. 4205

[123] Gale, W.F. ; Totemeier, T.C.: *Smithells Metals Reference Book*. 8. Elsevier, 2004

[124] Kadolkar, P.B. ; Watkins, T.R. ; Hosson, J.T.M. de ; Kooi, B.J. ; Dahotre, N.B.: State of residual stress in laser-deposited ceramic composite coatings on aluminium alloys. In: *Acta Materialia* 55 (2007), S. 1203

[125] Zhou, S. ; Zen, X. ; Hu, Q. ; Huang, Y.: Analysis of crack behavior for Ni-based WC composite coatings by laser cladding and crack-free realization. In: *Applied Surface Science* 255 (2008), S. 1646

[126] *Kapitel* Optical properties of metals and semiconductors. In: Weaver, J.H. ; Frederikse, H.P.R.: *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 1993, S. 12–109

[127] Sun, S. ; Durandet, Y. ; Brandt, M.: Parametric investigation of pulsed Nd:YAG laser cladding of stellite 6 on stainless steel. In: *Surface and Coatings Technology* 194 (2005), S. 225

[128] Li, Y. ; Ma, J.: Study on overlapping in the laser cladding process. In: *Surface and Coatings Technology* 90 (1997), S. 1

[129] Kelbassa, I.: *Qualifizieren des Laserstrahl-Auftragsschweißens von BLISKs aus Nickel- und Titanlegierungen*, RWTH Aachen, Diss., 2006

[130] Stellite, Deloro: *Stellite 6 alloy; technical data sheet*

[131] Corbin, S.F. ; Toyserkani, E. ; Khajepour, A.: Cladding of an Fe-aluminide coating on mild steel using pulsed laser assisted powder deposition. In: *Materials Science & Engineering A* A354 (2003), S. 48

[132] Bax, B. ; Schäfer, M. ; Mücklich, C. P.: Coating and prototyping of single-phase iron aluminide by laser cladding. In: *Surface and Coatings Technology* 235 (2013), S. 773

[133] Gäumann, M. ; Bezencon, C. ; Canalis, P. ; Kurz, W.: Single-crystal laser deposition of superalloys: processing-microstructure maps. In: *Acta Materialia* 49 (2001), S. 1051

[134] Sundar, A.S. ; Kutty, T.R.G. ; Sastry, D.H.: Hot hardness and creep of Fe_3Al-based alloys. In: *Intermetallics* 8 (2000), S. 427

[135] Chen, Y. ; Wang, H.M.: Microstructure and wear resistance of laser clad TiC reinforced FeAl intermetallic matrix composite coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 168 (2003), S. 30

[136] Abdolahi, B. ; Shahverdi, H.R. ; M.J.Torkamany ; Emami, M.: Improvement of the corrosion behavior of low carbon steel by laser surface alloying. In: *Applied Surface Science* 257 (2011), S. 9921

[137] Eleno, L. ; Frisk, K. ; Schneider, A.: Assessment of the Fe-Ni-Al system. In: *Intermetallics* 14 (2006), S. 1276

[138] Munroe, P.R.: The effect of nickel on vacancy hardening in iron-rich FeAl. In: *Intermetallics* 4 (1996), S. 5

[139] Ujihara, K.: Reflectivity of metals at high temperature. In: *Journal of Applied Physics* 43 (1972), S. 2376

[140] Chan, P.W. ; Chan, Y.W. ; NG, H.S.: Reflectivity of metals at high temperatures heated by pulsed laser. In: *Physics Letters A* 61A (1977), S. 151

[141] Kobayashi, S. ; Yakou, T.: Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminium by diffusion-treatment. In: *Materials Science and Engineering A* 338 (2002), S. 44

[142] Napgal, P. ; Baker, I.: Effect of Cooling Rate on Hardness of FeAl and NiAl. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 21A (1990), S. 2281

[143] Munroe, P.R. ; Kong, C.H.: The effect of ternary additions on vacancy hardening in near stoichiometric FeAl. In: *Intermetallics* 4 (1996), S. 403

[144] Czichos, H. ; Habig, K.H.: *Tribologie-Handbuch.* 3. Vieweg+ Teubner, 2010

[145] Tryon, B. ; Cao, F. ; Murphy, K.S. ; Levi, C.G. ; Pollock, T.M.: Ruthenium-contatining bond coats for thermal barrier coating systems. In: *JOM* 58 (2006), S. 53

[146] Vandehaar, E. ; Molian, P.A. ; Baldwin, M.: Laser cladding of thermal barrier coatings. In: *Surface Engineering* 4 (1988), S. 159

[147] Bax, B. ; Pauly, C. ; Leibenguth, P. ; Woll, K. ; Mücklich, F.: Synthesis of B2-RuAl coatings on mild steel by laser cladding. In: *Surface and Coatings Technology* 206 (2012), S. 3931

[148] Raub, E. ; Plate, W.: Die Eisen-Ruthenium Legierungen. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 51 (1960), S. 477

[149] Jendrzejewski, R. ; Sliwinski, G. ; Krawczuk, M. ; Ostachowicz, W.: Temperature and stress during laser cladding of double-layer coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), S. 3328

[150] Xu, G. ; Kutsuna, M. ; Liu, Z. ; Zhang, H.: Characteristics of Ni-based coating layer formed by laser and plasma cladding processes. In: *Materials Science and Engineering A* 417 (2006), S. 63

[151] de Oliveira, U. ; Ocelik, V. ; de Hosson, J.T.M.: Residual stress analysis in Co-based laser clad layers by laboratory X-rays and synchrotron diffraction techniques. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), S. 533

[152] Benderich, P. ; Alam, N. ; Brandt, M. ; Carr, D. ; Short, K. ; *et al.*: Residual stress measurements in laser clad repaired low pressure turbine blades for the power industry. In: *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials* 437 (2006), S. 70

[153] Frenk, A. ; Marsden, C.F. ; Wagniere, J.D. ; Vannes, A.B. ; Laracine, M. ; Lormand, M.Y.: Influence of an intermediate layer on the residual stress field in a laser clad. In: *Surface and Coatings Technology* 45 (1991), S. 435

[154] Birol, Y.: Thermal fatigue testing of Inconel 617 and Stellite 6 alloys as potential tooling materials for thixoforming of steel. In: *Materials Science & Engineering, A* 527 (2010), S. 1938

[155] Tryon, B. ; Pollock, T.M.: Exeperimental assessment of the Ru-Al-Ni ternary phase diagram at 1000°C and 1100°C. In: *Materials Science & Engineering A* 430 (2006), S. 266

[156] Qadri, S.B. ; Keller, T.M. ; Laskoski, M. ; Skelton, E.F. ; Husz, A. ; Mahadik, N.A.: Thermal expansion of RuFe alloys and its relationship to the high pressure phase of Fe. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), S. 171907–1

[157] Bax, B. ; Slawik, S. ; Pauly., C. ; Mücklich, F.: Experimental investigation of phase equilibria in the Ru-Fe-Al system at 1473. In: *Intermetallics* XXX (XXX), S. XXX. – under review

[158] Woll, K. ; Holzapfel, C. ; Mücklich, F.: Effects of composition and grain size on the interdiffusional behaviour in B2-RuAl intermetallic compound. In: *Intermetallics* 18 (2010), S. 553

[159] Ohno, H.: Antiferromagnetism in hcp iron-ruthenium and hcp iron-osmium alloys. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 31 (1971), S. 92

[160] Fu, C.L. ; Ye, Y.Y. ; Yoo, M.H. ; Ho, K.M.: Equilibrium point defects in Intermetallics with B2 structure: NiAl and FeAl. In: *Physical Review B* 48 (1993), S. 6712–6715

[161] Grabke, H.J.: Oxidation of NiAl and FeAl. In: *Intermetallics* 7 (1999), S. 1153

[162] Villars, P.: *Pearson's Handbook, Desk Edition*. Bd. 1. ASM international, 1997

[163] Fleischer, R.L.: Substitutional solutes in AlRu - II. Hardening and correlations with defect structure. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 41 (1993), S. 1197

[164] Thompson, K. ; Lawrence, D. ; Larson, D.J. ; Olson, J.D. ; Kelly, T.F. ; Gorman, B.: In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography. In: *Ultramicroscopy* 107 (2007), S. 131

[165] Fleischer, R.L.: Boron and off-stoichiometry effects on the strength and ductility of AlRu. In: *Metallurgical Transactions A* 24 (1993), S. 227

[166] Fleischer, R.L.: The distribution of boron in AlRu: effect on ductility and toughness. In: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 2623

[167] Grytsiv, A. ; Rogl, P. ; Schmidt, H. ; Glester, G.: Constitustion of the ternary system Al-Ru-Ti (Aluminium-Ruthenium-Titanium). In: *Journal of Phase Equilibria* 24 (2003), S. 511

[168] Süss, R. ; Watson, A. ; Cornish, L.A. ; Compton, D.N.: Developement of a database for the prediction of phases in Pt-Al-Cr-Ru alloys for high-temperature and corrosive environments: Al-Cr-Ru. In: *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009), S. 176

[169] Mi, S. ; Grushko, B.: Investigation of the high-Al region of Al-Cu-Ru. In: *Intermetallics* 12 (2004), S. 425

[170] Giannuzzi, L.A. ; Stevie, F.A.: *Introduction to focused ion beams.* Springer, 2005

Abbildungsverzeichnis

2.1 Schematische Darstellung der B2-Elementarzelle 8
2.2 Das Ru-Al-Gleichgewichtsphasendiagramm nach [10]. 9
2.3 a) Anisotropiefaktor gegen Querkontraktionszahl für verschiedene geordnete und ungeordnete krz Phasen [21]; b) Normalisierter Cauchy-Druck gegen Pugh-Verhältnis einiger Phasen [36, 35]. 12
2.4 Das Fe-Al- und Fe-Ru-Gleichgewichtsphasendiagramm nach [55] und [56]. 15

3.1 Fotografie (a) und Skizze (b) des Laserauftragschweißprozesses mit koaxialer Pulverdüse. 17
3.2 Dimensionen einer Einzelspur im Querschnitt nach [67] mit eigener Nomenklatur. 18
3.3 Hypothetischer Diffusionspfad einer Probe in einem isothermen Schnitt eines hypothetischen, ternären Phasendiagramms der Komponenten A, B und C. 25
3.4 Darstellung des Probensystems und der Winkel φ und ψ (nach [114] und [152]). 29
3.5 Stark vereinfachte Skizze des Strahlengangs im Transmissionselektronenmikroskop nach dem Durchlaufen der Probe (nach [113]); die Skizze stellt die beiden Basisoperationen dar. 32

4.1 Einfluss des Schutzgasflusses auf die Form des Pulverstrahls 38
4.2 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte von Einzelschweißspuren in Abhängigkeit des Abstandes zwischen dem Pulverdüsenaustritt und der Substratoberfläche: a) 6 mm; b) 7 mm; c) 8 mm; d) 9 mm; e) 10 mm. 39
4.3 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte von Einzelschweißspuren in Abhängigkeit der nominellen Laserleistung: a) 530 W; b) 424 W; c) 318 W; d) 212 W; e) 106 W. 40
4.4 Messwerte für die Querschnittsfläche des aufgeschweißten Volumens A_c (a) und die der Schmelzzone A_m (b) von Einzelspuren, aufgetragen gegen die von de Oliveira [67] vorgeschlagenen kombinierten Prozessparameter. 43

4.5 Querschnitt einer Stellite-Einzelspur auf Nickelsubstrat mit optimierten Prozessparametern. 44
4.6 a) Quaderstrukturen, welche durch Übereinanderstapeln von 29 Einzelschichten gefertigt wurden; b) Lichtmikrokopische Aufnahme eines Querschnittes einer solchen Struktur im Differenzialinterferenzkontrast. 46

5.1 a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts einer Einzelspur aus Eisen und Aluminium auf St235JR unter Verwendung von P_L=530 W, $\dot{m}_P$=0,37g/min, v_S=200 mm/min und ϑ=24°C; b) Einzelspur, hergestellt mit den gleichen Parametern, mit Ausnahme von P_L=318 W; c) Querschliff von Probe L-EA-01 im Rückstreuelektronenkontrast. . . 51
5.2 a) XRD-Phasenanalyse der Probe L-EA-01; die mit einem Fragezeichen markierten Reflexe stammen vom tieferliegendem Probenteller und sind somit in 2θ verschobene Aluminium-Reflexe. b) Mikrohärte in Abhängigkeit des Abstandes zur Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung; die kleine mikroskopische Aufnahme zeigt die Position der Härteeindrücke. Werte für Eindrücke, die teilweise im Substrat und teilweise in der Beschichtung liegen werden in diesem und in folgenden Graphen nicht gezeigt. 52
5.3 XRD-Texturanalyse der Fe_3Al-Beschichtung: Polfiguren der {400}- und {220}-Reflexe, dargestellt in der Schmidt-Projektion. Die Hauptverfahrrichtung während der Probenherstellung wurde entlang φ=0° ausgerichtet. Die Intensitätswerte entsprechen Relativwerten in Bezug auf die durchschnittliche Intensität. 53
5.4 a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts einer Einzelspur aus Eisen und Aluminium auf Nickel unter Verwendung der Parameter der Probe L-EA-02, mit Ausnahme von ϑ_p=24°C; c) Querschnitt von Probe L-EA-02 im Rückstreuelektronenkontrast. 54
5.5 Isotherme Schnitte des Fe-Ni-Al-Phasendiagramms [137]; der Punkt markiert die chemische Zusammensetzung der Beschichtung von Probe L-EA-02. 55
5.6 a) XRD-Phasenanalyse von Probe L-EA-01; b) Mikrohärte in Abhängigkeit des Abstandes zur Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung; die kleine mikroskopische Aufnahme zeigt die Position der Härteeindrücke. 55

5.7 a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts einer Einzelspur aus Eisen und Aluminium auf Nickel unter Verwendung der Parameter der Probe L-EA-03; b) Querschliff von Probe L-EA-03 im Rückstreuelektronenkontrast. 56
5.8 a) XRD-Phasenanalyse der Probe L-EA-03; b) Mikrohärte der Probe L-EA-03 in Abhängigkeit des Abstandes zur Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung; die kleine mikroskopische Aufnahme zeigt die Position der Härteeindrücke. 57
5.9 a) Probe L-EA-04 (liegend, Seitenansicht) und L-EA-05 (Draufsicht); b) Optische Mikroskopieaufnahme des Querschnittes der Probe L-EA-06 im Differenzialinterferenzkontrast. 58

6.1 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte einer Einzelspur (a), der Probe L-RA-01 (b), der Probe L-RA-02 (c) und der Probe L-RA-03 (d); die schraffierten Linien repräsentieren die Tiefen, auf die die Probe vor den XRD-Messungen geschliffen wurde. Der Rahmen zeigt den Bereich, in dem das EDX-Mapping in Abbildung 6.3 durchgeführt wurde. Die schwarzen Linien zwischen Substrat und Werkstoff stellen keine Risse oder Lücken dar, sondern resultieren aus dem Kontrast. . . 64
6.2 REM-Aufnahme im Rückstreuelektronenkontrast der Beschichtung der Probe L-RA-02 (a) sowie der ersten Schicht (b) und dritten Schicht (c) der Probe L-RA-03. 65
6.3 a) und b) Qualitative Verteilung der Elemente Ruthenium und Eisen in Probe L-RA-03, gemessen mittels EDX; c) Quantitative EDX-Analyse der in a markierten Bereiche. 65
6.4 a) XRD-Phasenananalyse der Probe L-RA-03, in Abhängigkeit der Schleif- und Poliertiefen, welche in Abbildung 6.1 gezeigt sind; b) Detailabbildung der {110}-Reflexe. 66
6.5 XRD-Phasenananalyse der Probe L-RA-02. 67
6.6 a) TEM-Aufnahme einer aus der dritten Schicht der Probe L-RA-03 präparierten Folie; b) SAD-Zonenachsenbeugungsbild eines Korns der Hauptphase; die Reflexe können gemäß der B2-Struktur indiziert werden. c) SAD-Zonenachsenbeugungsbild der Phase zwischen den Körnern; die Reflexe können gemäß der kubisch-raumzentrierten Struktur indiziert werden. 68

6.7 TEM-Untersuchung einer aus der ersten Schicht der Probe L-RA-03 präparierten Folie: a) Hellfeldaufnahme; b) SAD-Zonenachsenbeugungsbild des in a markierten Bereichs; die Reflexe können gemäß der B2-Struktur indiziert werden. c) Zentrierte Dunkelfeldaufnahme ((002)-Reflex); c) zentrierte Dunkelfeldaufnahme ((111)-Reflex). 68
6.8 x-z-Schnitt durch die Rekonstruktion einer Atomsondentomographie. . 69
6.9 Einfluss des Kugelmahlens auf Pulvermischungen aus Ru und Al im Rückstreuelektronenkontrast: a) vor dem Mahlen; b) nach 4 h Mahlen; c) nach 6 h Mahlen; d) FIB-Schnitt in einem einzelnen Pulverpartikel nach 6 h Mahlen. 70
6.10 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte einer Einzelspur, hergestellt mit den Parametern von Probe L-RA-04 (a) und der Probe L-RA-04 (b); c) REM-Aufnahme im Rückstreuelektronenkontrast des oberen Bereichs der Probe L-RA-04. 71
6.11 Lichtmikroskopische Aufnahmen (Draufsicht) der polierten Oberflächen der Proben L-RA-04 (a) und L-RA-06 (b). 72
6.12 a) und b) Qualitative Verteilung der Elemente Ruthenium und Eisen in Probe L-RA-04, gemessen mittels EDX; c) Quantitative EDX-Analyse der in a markierten Bereiche. 73
6.13 XRD-Phasenananalyse der Probe L-RA-06. 74
6.14 XRD-Texturanalyse der B2-Phase innerhalb der Beschichtung der Probe L-RA-06, gemessen an der in Abbildung 6.11b) gezeigten Oberfläche: Polfiguren der {110}- und {200}-Reflexe. 75
6.15 $d(sin^2\psi)$-Graphen der Probe L-RA-07 für drei Werte von φ 76
6.16 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte einer Einzelspur (a) und der Probe L-RA-08 (b); c) rasterelektornenmikroskopische Detailaufnahme im Rückstreuelektronenkontrast des oberen Bereichs der Probe. 79
6.17 a) und b) Qualitative Verteilung der Elemente Ruthenium und Nickel, gemessen mittels EDX; c) Quantitative EDX-Analyse der in a) markierten Bereiche. 80
6.18 Isothermer Schnitt des Ru-Ni-Al-Phasendiagramms [155]. 81
6.19 XRD-Phasenananalyse der Probe L-RA-08. 81

6.20 a) STEM-Aufnahme einer aus dem oberen Bereich der Probe L-RA-08 präparierten Folie; b) SAD-Zonenachsenbeugungsbild einer der Phasen zwischen den B2-Körnern; die Reflexe können gemäß der kubisch-flächenzentriereten Struktur indiziert werden. c) SAD-Zonenachsenbeugungsbild der dritten Phase; die Reflexe können gemäß der hexagonal-dichtest gepackten Struktur indiziert werden. 82
6.21 Lichtmikroskopische Aufnahmen des Querschnitts der Probe L-RA-09. 83

7.1 Darstellung der isothermen Schnitte der binären Phasendiagramme aus den Abbildungen 2.2 und 2.4 bei 1473 K in einem Diagramm (nach [10, 55, 56]); die grauen Linien markieren die Einphasengebiete. 86
7.2 Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses des Diffusion Multiples im Querschnitt. 88
7.3 a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts des Diffusion Multiples; b) REM-Aufnahme im Rückstreuelektronenkontrast einer ähnlichen Stelle der zweiten Schnitthälfte. 90
7.4 Ergebnisse der EDX-Punktmessungen der beiden Diffusionsexperimente. 91
7.5 XRD-Phasenanalysen ausgewählter zweiphasiger Proben. 92
7.6 Chemische Zusammensetzung der Vollmaterialproben sowie die der in den Proben vorliegenden Phasen. Die eingelagerten Bilder zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen ausgewählter zweiphasiger Proben. 93
7.7 XRD-Phasenanalysen der Probe 16,2Ru-83,8Fe. 96
7.8 a) XRD-Phasenanalysen der Probe 8,9Ru-91,1Fe, welche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden; b) Darstellung der durch EBSD ermittelten Kornorientierung der krz Struktur der Proben 9,5Ru-63,5Fe-26,7Al und 13,8Ru-75,9Fe-10,3Al. 97
7.9 a) REM-Abbildung eines Teils des Diffusion Multiples, in welchem sowohl umgewandelte als auch nicht umgewandelte krz Struktur vorliegen, im Rückstreuelektronenkontrast; b) Darstellung der Kornorientierung des in a) markierten Bereichs. 98
7.10 Der Al-arme Teil des ternären Ru-Fe-Al-Phasendiagramms bei 1473 K; die gestrichelten Linien repräsentieren Phasengrenzen, deren genaue Positionen noch bestimmt werden müssen. 99

8.1 Evolution der integralen chemischen Zusammensetzung der schmelzmetallurgischen Proben während des Herstellungsprozesses, gemessen mittels EDX. 104

8.2 Optische Mikroskopieaufnahmen ausgewählter, polierter SM-Proben im Differenzialinterferenzkontrast nach dem Schmelzprozess (obere Reihe) und nach der Homogenisierung (untere Reihe). 105
8.3 XRD-Phasenanalyse der schmelzmetallurgischen Proben a) nach dem Schmelzen b) nach der anschließenden Homogenisierung. 106
8.4 a) Röntgendiffraktogramme der schmelzmetallurgischen Proben im Bereich des {211}-Reflexes; b) gemessene Gitterparameter und daraus berechnete theoretische Dichte der B2-Phase in Abhängigkeit des nominellen Eisengehaltes; die Fehlerbalken sind bei den meisten Messpunkten von diesen verdeckt. Der hellblaue Bereich an der rechten y-Achse markiert die Spannweite der tatsächlichen Dichten von kommerziellen Nickelbasis-Superlegierungen [11]. 107
8.5 Härte der schmelzmetallurgischen Proben in Abhängigkeit des Eisengehaltes vor (hellgrau) und nach (dunkelgrau) der Homogeniesierung; die Werte sind aus mindestens 12 Messungen pro Legierung und Glühstatus gemittelt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen. 108
8.6 XRD-Phasenanalyse der pulvermetallurgischen Proben a) nach dem Heißpressen b) nach der anschließenden Homogenisierung. 109
8.7 a) Rekonstruktion der APT; b) x-y-Projektion des *concentration-contour-plots* für das Element Ru; c) Histogramm der experimentell bestimmten Zusammensetzungen der Einzelblöcke aus der APT sowie die Binominalverteilungen der Komponenten. 110

A.1 Schematische Darstellung der Verfahrensstrategie für die additive Fertigung von Quadern [129]. 140
A.2 Programmablaufplan für die Umsetzung einer vereinfachten additiven Fertigung; die serifenlosen Zeilen zeigen Auszüge aus dem Programmcode. 142
A.3 Verdeutlichung der Werte $d(\varphi, 0°)$ und $d(\varphi, 90°)$ am Beispiel der Probe L-RA-07. 144

Tabellenverzeichnis

3.1 Literaturüberblick zum Thema Laserauftragschweißen mit Aluminiden. 20

4.1 Chemische Zusammensetzung von Stellite 6 in Masse-% 36
4.2 Einfluss des Pulvermassestroms und der Vorschubgeschwindigkeit auf Auftragschweißspuren 41
4.3 Semiempirischer Zusammenhang zwischen den geometrischen Größen und den von de Oliveira [67] vorgeschlagenen kombinierten Prozessparametern sowie die ermittelten Bestimmtheitsmaße R^2. 43

5.1 Proben- bzw. Verfahrensbezeichnung und optimierte Prozessparameter für Fe-Al-Beschichtungen und Strukturen; A.S.: Anzahl der übereinander aufgebrachten Schichten. 50

6.1 Proben- bzw. Verfahrensbezeichnung und optimierte Prozessparameter für Ru-Al-Beschichtungen und Strukturen; „AS“: Anzahl der übereinander aufgebrachten Schichten; „Misch.“: Mischungen aus elementarem Pulver; „m.l.“: mechanisch legiertes Pulver. 63
6.2 Eigenspannungswerte der Proben L-RA-06 und L-RA-07 77

7.1 Verwendete Pulversorten 87
7.2 Auflistung der Vollmaterialproben; die Phasenzusammensetzung wurde mittels XRD und die chemische Zusammensetzung wurde mittels EDX ermittelt. Die durch HT gekennzeichneten Phasen wurden mit Hilfe einer Hochtemperaturkammer bei 1473 K detektiert. 94

8.1 Bezeichnung und nominelle chemische Zusammensetzung der schmelzmetallurgischen Proben 102

9.1 Erweiterung der Tabelle 3.1 durch eigene Ergebnisse. 112

A

Anhang

A.1 Probenpräparation und Charakterisierungsmethoden

Sämtliche durch Laserauftragschweißen hergestellte Einzelspuren, Beschichtungen und dreidimensionale Strukturen wurden zur mikrostrukturellen Untersuchung quer zur Hauptverfahrrichtung mit Hilfe einer Trennscheibe aus Aluminiumoxid zersägt. Schmelzknöpfe und pulvermetallurgische Proben wurden hingegen mit Siliziumkarbid-Schleifpapier plan geschliffen. Alle Proben wurden anschließend in Warmeinbettmittel auf Phenolharzbasis mit Grafitpartikeln eingefasst. Die Querschnitte, beziehungsweise die Oberflächen wurden in mehreren Schritten geschliffen und mit Diamant-Suspension der Partikelgrößen 6 μm, 3 μm und 1 μm poliert. Der letzte Polierschritt erfolgte mit einer Siliziumoxid-Suspension mit einer Partikelgröße von 0,04 μm.
Phasenanalysen und Präzisionsgitterparameterbestimmungen wurden mit Hilfe eines PANalytical-Röntgendiffraktometers (X'Pert Pro MPD) mit Cu-Kα-Strahlung durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Bragg-Bretano-Geometrie, wobei die 2θ- Schrittweite maximal 0,013° und die Messdauer pro Schritt mindestens 120 s betrug. Mit Hilfe des PANalytical PIXcel-Detektors wurden dabei mehrere Schritte gleichzeitig gemessen. Die Textur- und Eigenspannungsanalysen wurden an einem zweiten Gerät des selben Herstellers (X'Pert MRD) durchgeführt, welches mit einer Euler-Wiege und einer Cr-Kα-Röntgenröhre ausgestattet ist. Die 2θ-Schrittweite lag bei 0,03° und die Messdauer pro Schritt lag für Texturanalysen bei 4 s und für Spannungsanalysen bei 12 s. Beide Geräte wurden mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA betrieben. Die verwendeten Optiken wurden jeweils an die Geometrie und Größe der zu untersuchenden Probe angepasst.

Für lichtmikroskopische Untersuchungen standen zwei Geräte, ein Olympus BX60 und ein Leica DM6000M, zur Verfügung. Vickers-Härten wurde mit Hilfe eines Durascan-Härtemessgerätes der Firma emcotest durchgeführt. Die Belastungsdauer betrug dabei 10 s.
Chemische Analysen wurden an einem FIB/REM-Zweistrahlmikroskop des Typs FEI Strata DB 235 durchgeführt, welches mit einem EDX-Detektor der Firma EDAX ausgerüstet ist. Für qualitative chemische Analysen wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet, für quantitative 15 kV. Für letztere wurde die Messzeit so eingestellt, dass mindestens 180000 Zählereignisse detektiert wurden. Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe des standardlosen ZAF-Algorithmus. Integrale chemische Zusammensetzungen von Schmelzproben wurden über die gesamte Bildfläche bei geringster Vergrößerung (59x) ermittelt. Die Abstände zwischen mehreren Punktmessungen lagen stets über 1 μm.
Ein zweites Zweistrahlmikroskop der Firma FEI (Helios Nanolab 600) wurde für rückstreuelektronenmikroskopische Aufnahmen, EBSD und die Zielpräparation von TEM-Folien und Atomsondenspitzen verwendet. Für erstere wurde eine Beschleunigungsspannung von 18 kV verwendet, für die EBSD-Messungen 20 kV. Die Präparation der Atomsondenspitzen erfolgte mit Hilfe der von Thompson *et al.* [164] beschriebenen Methode. Die der TEM-Folien sind ebenfalls der Literatur [170] entnommen. Sowohl die Zielpräparationen, als auch die Atomsondentomographien wurden von Dipl.-Ing. Christoph Pauly durchgeführt.
Die Atomsondentomographien erfolgten an einer LEAP 300X HR der Firma Cameca. Die Temperatur betrug 60 K, die Laserfrequenz 200 kHz und die Laserpulsenergie 0,6 nJ. Für die Rekonstruktionen wurde die Software IVAS 3.6.6 verwendet.
TEM-Untersuchungen wurden an einem JEOL 2010 mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Für SAD wurde eine Blende mit einem Durchmesser von 180 nm verwendet.

A.2 Programm für die additive Fertigung

Kelbassa [129] hat eine Verfahrensstrategie für die additive Fertigung von Quadern entwickelt, bei der Einzelschichten in z-Richtung übereinander aufgebracht werden. Diese ist schematisch in Abbildung A.1 dargestellt. Der Verfahrweg des Bearbeitungskopfes der Laserauftragschweißanlage wird in Abhängigkeit der bereits aufgebrachten Schichtanzahl verändert, wobei sich ein Verfahrweg nach vier Schichten wiederholt.

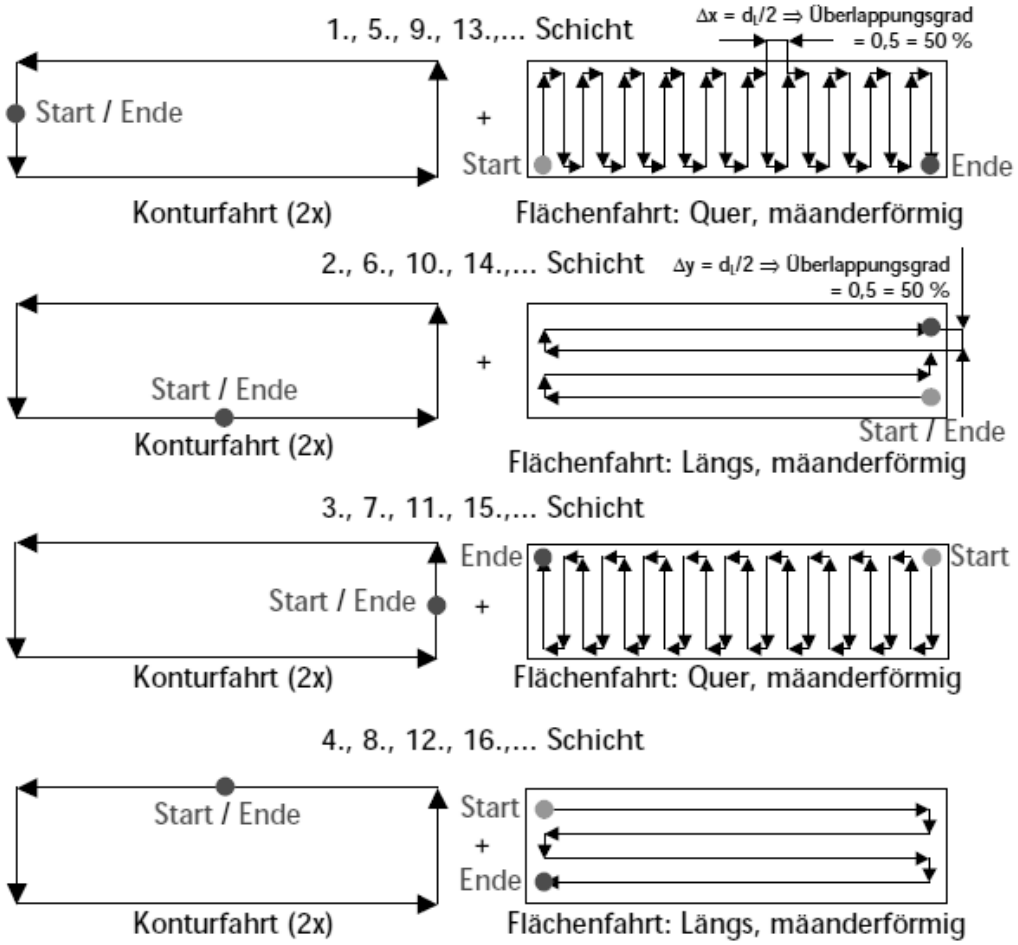


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der Verfahrensstrategie für die additive Fertigung von Quadern [129].

Da sich die CNC-Programmierung beim Herstellen mehrerer Quader unterschiedlicher Größe als sehr aufwendig und fehleranfällig darstellt, wurde für diese Arbeit ein Programm geschrieben, welches die additive Fertigung stark vereinfacht und die fehlerfreie Bedienung, auch für unerfahrene Benutzer, ermöglicht. Dies wird dadurch ermög-

licht, dass der vorliegende Schaltschrank nicht nur mit CNC-, sondern auch mit CPL-Befehlen (*Customer Programming Language*) programmiert werden kann. Die Syntax dieser Programmiersprache ähnelt der der Hochsprache BASIC und erlaubt das Implementieren von Bedingungen, Schleifen und Variablen.
Bei der Benutzung des Programms, dessen Programmablaufplan in Abbildung A.2 dargestellt ist, muss der Benutzer lediglich die Eckkoordinaten der aktuellen Beschichtung (X, Y, Z), die Seitenlängen des Quaders (XSIZE, YSIZE), die Breite einer Einzelspur (WIDTH), die Vorschubgeschwindigkeit (SPEED%), die Signalspannung für die Laserleistung (@90) und die Pulverförderrate (@92), sowie im Wechsel die Schichtnummer (LAYER%) zwischen 1 und 4 eingeben.
Eine Erweiterung des Programms, die mit einer Eingabe mehrere Schichten übereinander ermöglicht, ist einfach zu realisieren. Dazu muss einfach zwei weitere Eingabevariablen, eine für die Anzahl der Schichten und eine für die Einzelschichthöhe, definiert werden. Weiterhin muss eine Schleife implementiert werden, die den Programmablauf sooft wiederholt, wie es von der Variable vorgegeben wird. Während jedem Schleifendurchlauf müsste Z um eine Einzelschichthöhe und LAYER% um 1 erhöht werden, wobei letztere Variable anstatt dem Wert niemals den Wert 5, sondern stattdessen 1 zugeordnet einnimmt.

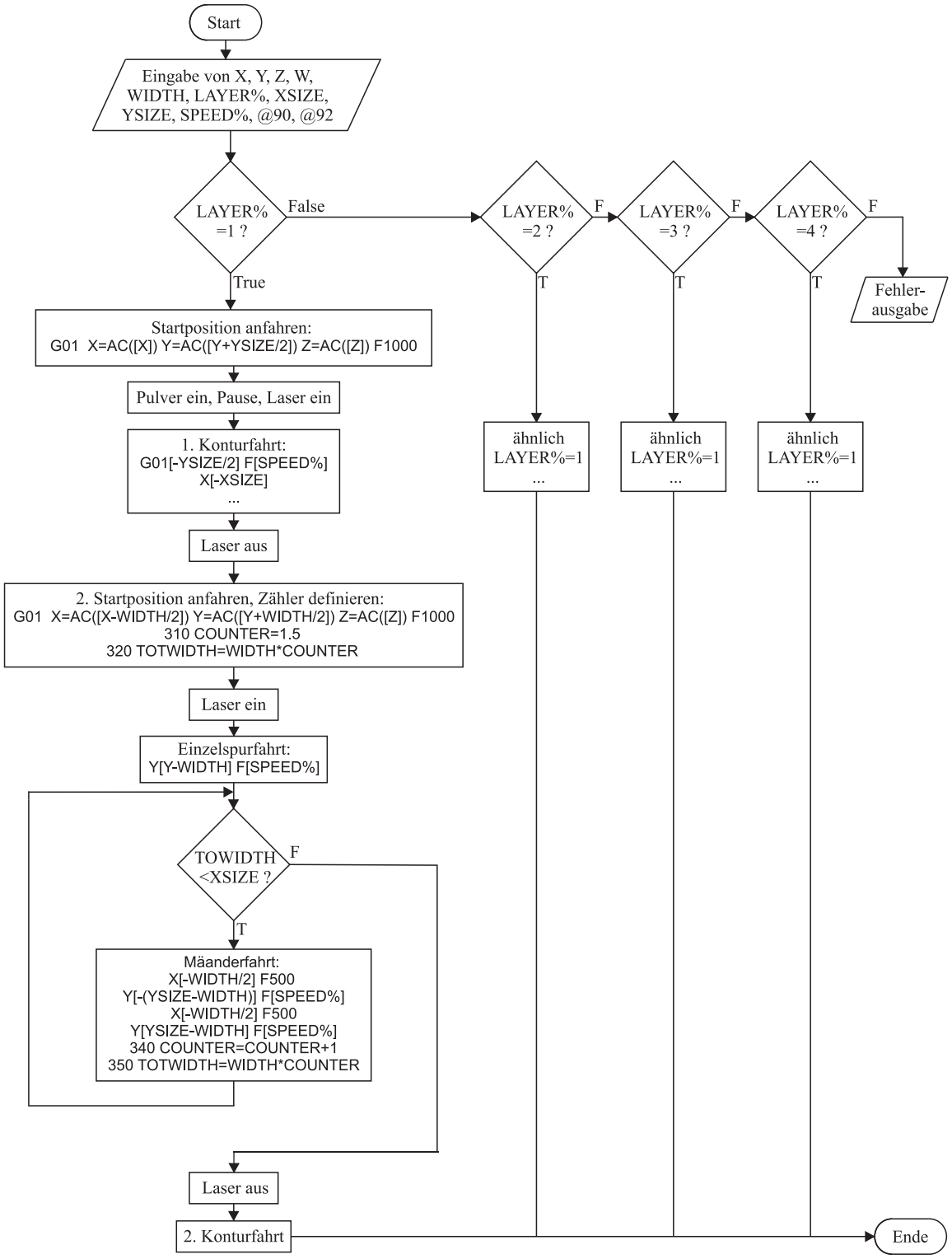


Abbildung A.2: Programmablaufplan für die Umsetzung einer vereinfachten additiven Fertigung; die serifenlosen Zeilen zeigen Auszüge aus dem Programmcode.

A.3 Ermittlung der Eigenspannungswerte

Die Formel für die Komponenten des Spannungstensors beim Vorliegen eines vollständig zweiachsigen Spannungszustandes aus [114] ist in Formel 3.8 gegeben. Da es drei unbekannte Spannungswerte σ_{ij} gibt, werden drei Gleichungen benötigt, um das Gleichungssystem zu lösen. Daher werden in dieser Arbeit $d(sin^2\psi)$-Verläufe bei drei Winkeln φ ermittelt. Aus jedem Verlauf wird jeweils ein Wert von $\epsilon(\varphi,\psi)$, nämlich $\epsilon(\varphi,90°)$, zum Lösen des Gleichungssystems verwendet. Mittels Trigonometrie vereinfachen sich Gleichungen 3.8:

$$\begin{aligned} \epsilon(0°,90°) &= s_1(\sigma_{11}+\sigma_{22})+\tfrac{1}{2}s_2\sigma_{11} \\ &= (\tfrac{1}{2}s_2+s_1)\sigma_{11}+s_1\sigma_{22} \\ \sigma_{22} &= \tfrac{\epsilon(0°,90°)-(\frac{1}{2}s_2+s_2)\sigma_{11}}{s_1} \end{aligned} \tag{A.1}$$

$$\begin{aligned} \epsilon(90°,90°) &= s_1(\sigma_{11}+\sigma_{22})+\tfrac{1}{2}s_2\sigma_{22} \\ &= (\tfrac{1}{2}s_2+s_1)\sigma_{22}+s_1\sigma_{11} \\ &= (\tfrac{1}{2}s_2+s_1)(\tfrac{\epsilon(0°,90°)-(\frac{1}{2}s_2+s_1)\sigma_{11}}{s_1})+s_1\sigma_{11} \\ &= \tfrac{(\frac{1}{2}s_2+s_1)\epsilon(0°,90°)}{s_1}-\tfrac{(\frac{1}{2}s_2+s_1)^2}{s_1}\sigma_{11}+s_1\sigma_{11} \\ \sigma_{11} &= \frac{\epsilon(90°,90°)-\frac{(\frac{1}{2}s_2+s_1)\epsilon(0°,90°)}{s_1}}{s_1-\frac{(\frac{1}{2}s_2+s_1)^2}{s_1}} \end{aligned} \tag{A.2}$$

$$\begin{aligned} \epsilon(45°,90°) &= s_1(\sigma_{11}+\sigma_{22})+\tfrac{1}{2}s_2(0,5\sigma_{11}+0,5\sigma_{22}+\sigma_{12}) \\ &= (0,5\tfrac{1}{2}s_2+s_1)\sigma_{11}+(0,5\tfrac{1}{2}s_2+s_1)\sigma_{22}+\tfrac{1}{2}s_2\sigma_{12} \\ \sigma_{12} &= \tfrac{\epsilon(45°,90°)-(0,5\frac{1}{2}s_2+s_1)(\sigma_{11}+\sigma_{22})}{\frac{1}{2}s_2} \end{aligned} \tag{A.3}$$

Um die drei $\epsilon(\varphi,90°)$-Werte zu erlangen, werden die $d(\varphi,90°)$-Werte der Regressionsgeraden der $d(sin^2\psi)$-Messungen verwendet. Zur Ermittlung der Regressionsgeraden werden sowohl die Messwerte für $\psi<0$, als auch für $\psi>0$ verwendet. Die $\epsilon(\varphi,90°)$-Werte errechnen sich aus den y-Achsenabschnitten $d(\varphi,0°)$ und den Steigungen $\frac{\delta d(\varphi,\psi)}{\delta sin^2\psi}$ der Geraden:

$$\begin{aligned} d(\varphi,90°) &= \tfrac{\delta d(\varphi,\psi)}{\delta sin^2\psi} sin^2 90° + d(\varphi,0°) \\ &= \tfrac{\delta d(\varphi,\psi)}{\delta sin^2\psi} + d(\varphi,0°) \end{aligned} \tag{A.4}$$

Die Werte $d(\varphi,0°)$ und $d(\varphi,90°)$ sind in Abbildung A.3 anhand eines Beispiels aus

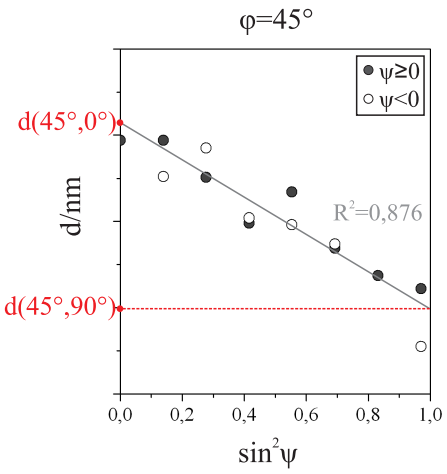


Abbildung A.3: Verdeutlichung der Werte $d(\varphi, 0°)$ und $d(\varphi, 90°)$ am Beispiel der Probe L-RA-07.

Kapitel 6 verdeutlicht. Setzt man Gleichung A.4 in 3.8 ein, erhält man:

$$\epsilon(\varphi, 90°) = \frac{\frac{\delta d(\varphi,\psi)}{\delta sin^2\psi} + d(\varphi, 0°) - d_0}{d_0} \tag{A.5}$$

d_0 wird mittels einer Formel aus der Literatur [114] berechnet:

$$d_0 = \frac{d(0°, \psi^*) + d(90°, \psi^*)}{2} \tag{A.6}$$

Dabei repräsentiert ψ^* die dehnungsfreie Richtung, für die gilt [114]:

$$sin^2\psi^* = \frac{-2s_1}{\frac{1}{2}s_2} \tag{A.7}$$

Zur Berechnung des Eigenspannungstensors werden die empirisch ermittelten Werte für $\epsilon(90°, 90°)$, $\epsilon(0°, 90°)$ und $\epsilon(45°, 90°)$ in die Gleichungen A.2, A.1 und A.3 eingesetzt.