

**EINFLUSS DER KORNGRÖSSE AUF DIE
AUSSCHIEDUNGSKINETIK DER δ -PHASE
IN DER
NICKELBASIS-SUPERLEGIERUNG
ATI ALLVAC 718PLUS®**

Diplomarbeit

Hagspiel Marco

Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik

Vorstand: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Priv.-Doz. Christof Sommitsch

Betreuer: Dipl.-Ing. Dr. techn. Rene Radis

Fakultät für Maschinenbau

TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ

Graz, März 2012

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 26.03.2012

(Datum)



(Unterschrift)

Statutory Declaration

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

26.03.2012

(date)



(signature)

Danksagung

Diese Diplomarbeit möchte ich meinen Eltern Gerard Hagspiel und Gerda Hagspiel sowie meiner Frau Daniela Hagspiel-Rebholz widmen, da sie mich finanziell unterstützt und immer wieder motiviert haben. An dieser Stelle möchte ich mich ganz besonders herzlich bedanken. Auch an all jene, die diese Diplomarbeit unterstützt und begleitet haben, geht mein besonderer Dank:

- Herrn Univ.-Prof. Dr. Christof Sommitsch für die Betreuung und Unterstützung während der Durchführung der Arbeit, sowie die Bereitstellung der Räumlichkeiten des Versuchslabors am Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik der Technischen Universität Graz. Auch allen Mitarbeitern des Instituts, die mir hilfreich zur Seite standen gilt dieser Dank.
- Herrn Univ.-Prof. Dr. Ernst Kozeschnik für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit im Rahmen des CDLESOP (Christian Doppler Laboratory Early Stages of Precipitation) an der Technischen Universität Graz und für die Unterstützung durch Bereitstellung der "MATCALC"-Lizenz.
- Herrn Dipl.-Ing. Dr. Rene Radis für die Betreuung und Begutachtung der Arbeit, sowie für seine wertvollen und konstruktiven Hinweise für die Versuchsdurchführungen und die Berechnungen.
- Herrn Dipl.-Ing. Dr. Martin Stockinger von der Firma Böhler-Schmiedetechnik in Kapfenberg, der die Arbeit mit konstruktiven Gesprächen unterstützt und begleitet hat, sowie für die Begutachtung der Arbeit. Ein weiteres Dankeschön da er freundlicherweise die geschmiedeten Nickelbasis-Werkstoffproben zur Verfügung gestellt hat.

Marco Hagspiel
Graz, März 2012

Kurzfassung

Die vorliegende Diplomarbeit dokumentiert die Untersuchung der Ausscheidungsentwicklung in der Nickelbasis-Superlegierung "ATI ALLVAC 718PLUS" bei isothermer Glühung.

Von besonderem Interesse ist dabei der Zusammenhang zwischen der ausgeschiedenen Menge an δ -Phase (Ni_3Nb) bei einer bestimmten Korngröße des Gefüges. Um diese Abhängigkeit zu zeigen, werden 20 Proben im Werkstofflabor einer zweistufigen Wärmebehandlung unterzogen, metallografisch aufbereitet und im Mikroskop untersucht. Anschließend werden die mittleren Korndurchmesser sowie die Phasenanteile der δ -Phase mittels digitaler Bildanalyse bestimmt. Ausgehend von den ermittelten Korndurchmessern der wärmebehandelten Proben wird der Phasenanteil an ausgeschiedener δ -Phase mit der Thermokinetik-Software "MATCALC" berechnet. Anschließend werden die Ergebnisse aus den Experimenten mit jenen der theoretischen Untersuchung mit "MATCALC" verglichen und diskutiert.

Abstract

The work of the present diploma thesis documents the investigation of the precipitation evolution in the nickel-based super alloy "ATI ALLVAC 718PLUS" during isothermal annealing.

The relationship between the amount of δ -phase (Ni_3Nb) precipitated at a given grain size of the structure is of particular interest. Showing this dependency a heat treatment of two stages is applied at 20 samples of material in the laboratory. They are metallographically prepared and investigated under microscope. The Average grain size and the precipitated amount of δ -phase in these samples is evaluated by digital imaging software afterwards. Applying determined grain sizes from laboratory, δ -phase precipitation is calculated with the Thermokinetik-Software "MATCALC". The result's of laboratory experiments and the theoretically investigations with "MATCALC" will be compared and discussed afterwards.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung und Zielsetzung	3
3	Literaturübersicht.....	4
3.1	Geschichte und Entwicklung der Superlegierungen	4
3.2	Nickel-Basis Superlegierungen	5
3.3	Die Nickelbasis-Superlegierung ATI ALLVAC 718PLUS®	8
3.3.1	Mechanische Eigenschaften.....	8
3.3.2	Chemische Zusammensetzung	10
3.3.3	Mikrostruktur - wichtige Phasen.....	11
3.3.3.1	γ -Phase (<i>Ni</i> -Matrix)	11
3.3.3.2	γ' -Phase	12
3.3.3.3	δ -Phase.....	15
3.3.3.4	"GCP" und "TCP" – Dichtest gepackte Phasen.....	31
3.3.3.5	Karbide.....	32
3.4	Gleichgewicht - <i>Gibbs</i>-Energie	33
3.5	Diffusionsvorgänge	35
3.5.1	Interstitielle Diffusion.....	36
3.5.2	Substitutionsdiffusion.....	38
3.5.3	Diffusion in Substitutionsmischkristallen.....	39
3.5.4	Diffusion entlang von Korngrenzen.....	40
3.5.4.1	Korngrenzenorientierung.....	40
3.5.4.2	Diffusionskoeffizient an Korngrenzen	43

3.5.5	Diffusion entlang von Versetzungen	45
3.6	Ausscheidungs Vorgänge	47
3.6.1	Energiebilanz bei Ausscheidungen	47
3.6.2	Stadien der Ausscheidungsentwicklung	48
3.6.3	Homogene Keimbildung am binären System	49
3.6.4	Heterogene Keimbildung an Korngrenzen	53
3.6.5	Misfit-Parameter δ und Phasengrenzen	54
3.6.6	Diffusionskontrolliertes Wachstum an Korngrenzen	61
3.6.7	Vergrößerung von Ausscheidungen	64
3.6.8	Vergrößerung von Ausscheidungen an Korngrenzen	66
3.6.9	Multipartikel Ausscheidungskinetik - MATCALC	70
3.6.9.1	Das <i>SFFK</i> -Modell für Wachstum und Vergrößerung	71
3.6.9.2	Das numerische Kampmann-Wagner Modell	75
4	Versuchsdurchführung	77
4.1	Experimente im Werkstofflabor	77
4.1.1	Verwendete Werkstoffproben	77
4.1.2	Vorversuche zur Löslichkeitstemperatur der δ -Phase	78
4.1.3	Temperaturgradient während der Wärmebehandlung	79
4.1.4	Durchgeführte Wärmebehandlungen	79
4.1.5	Versuchsaufbau für die Wärmebehandlung	81
4.1.6	Schleifen, Polieren und Ätzen	83
4.1.7	Lichtmikroskopie der Proben	85
4.1.8	Digitale Bildanalyse mit KS400v3	86
4.1.8.1	Bestimmung des mittleren Korndurchmessers	86
4.1.8.2	Bestimmung der δ -Phasenmenge an den Korngrenzen	87
4.2	Berechnung der δ-Phase mit MatCalc	89
4.2.1	Eigabe der Parameter in MatCalc	89
4.2.2	Berechnen der δ -Phase für verschiedene Korngrößen	97

5	Ergebnisse	98
5.1	Ergebnisse aus Experimenten	98
5.1.1	Löslichkeitstemperatur der δ -Phase.....	100
5.1.2	Analyse des mittleren Korndurchmessers.....	101
5.1.3	Analyse der Menge an ausgeschiedener δ -Phase.....	109
5.2	Ergebnisse der Berechnung mit MatCalc	117
6	Diskussion	119
6.1	Ergebnisse aus Experimenten	119
6.2	Berechnung mit MatCalc	122
7	Zusammenfassung	124
	Literaturverzeichnis	I
	Anhang	V

1 Einleitung

Superlegierungen sind heute so erfolgreich, da sie die Forderungen nach Beständigkeit und Festigkeit, speziell der Hochtemperaturfestigkeit von Bauteilen in Maschinen und Anlagen erfüllen, welche noch vor hundert Jahren kaum vorstellbar waren. Die Entwicklung dieser Werkstoffgruppe hat es uns gestattet, die Luft- und Raumfahrt zu entwickeln, sowie in die Tiefe der Erde und der Ozeane vorzudringen und viele andere Anwendungen des modernen Lebens zu ermöglichen [1]. Gerade im Triebwerksbau für Luft- und Raumfahrt sowie im Kraftwerksbau für Dampfturbinen werden Nickelbasis-Superlegierungen häufig verwendet. Bei diesen Maschinen ist es sehr wichtig, durch hohe Verbrennungstemperaturen und hohe Druckgradienten über längere Zeiträume den Verbrauch von Treibstoff zu verringern bzw. die Lebensdauer zu erhöhen und damit einen maximalen Wirkungsgrad zu erreichen. Dieses Ziel entspricht nicht nur dem wirtschaftlichen Prinzip, sondern ist auch für die endlichen fossilen Ressourcen der Menschheit von großer Bedeutung. Die wichtigsten Eigenschaften der Superlegierungen können kurz zusammengefasst werden [1]:

- Hohe Warmfestigkeit und gute Kriecheigenschaften bei hohen homologen Betriebstemperaturen.
- Auch hohe Festigkeit und Zähigkeit bei tiefen Temperaturen.
- Korrosionsbeständigkeit und Erosionsbeständigkeit über einen weiten Bereich von Temperaturen und Umgebungsbedingungen.
- Erwartete Werkstoffeigenschaften sind über weite Dickenbereiche gleich.
- Für Hochleistungsanforderungen eine verhältnismäßig kostengünstige Lösung, da eine mechanische Bearbeitung wirtschaftlich möglich ist.

Von allen Superlegierungen sind ALLOY 718, Waspaloy und deren Derivate die erfolgreichsten Legierungssysteme unserer Zeit. Ihr Erfolg erklärt sich historisch durch die Kombination von mehreren Faktoren. Diese betreffen die Eigenschaften und die hohe Leistungsfähigkeit der Werkstoffgruppe selber, sowie die Verbesserung der Eigenschaften durch Erhöhung des Reinheitsgrades von Superlegierungen infolge von Vakuum Umschmelzverfahren. Ein weiterer wichtiger Faktor war der bedeutende Einsatz von immer mehr Gasturbinen und die kon-

tinuierliche Weiterentwicklung von Superlegierungen, sowie deren Endprodukte. Eine etwas weniger technische aber doch praktische Beschreibung für Superlegierungen ist wohl: "Superlegierungen sind *Ni-Co-Fe*-basierende Legierungen, für die heißesten und am stärksten geforderten Bauteile, die in Gasturbinen sowie in Öl-, Gas- und Chemieanlagen eingesetzt werden" [1].

Es wird unterschieden zwischen Nickelbasis-Knetlegierungen, -Gusslegierungen und den als Einkristall gezüchteten Endprodukten. Da diese Werkstoffe eine sehr hohe Festigkeit besitzen, ist es besonders bei den Knetlegierungen wichtig, einen Temperaturbereich zu definieren, innerhalb dessen eine Verarbeitung wirtschaftlich wird. Dies geschieht unter anderem durch Legieren mit *Nb* sowie durch komplexe Ausscheidungs- und Diffusionsprozesse. *Ni-Fe-Cr*-basierende Superlegierungen der ALLOY 718 - Reihe, wie sie vor allem in Flugtriebwerksteilen Verwendung finden, scheiden Phasen aus, die in der ungeordneten kfz- γ -Matrix eingebettet sind. Dies sind z. B. die *nm*-große, kfz- geordnete γ' -Phase ($Ni_3(Al, Ti)$), welche hauptsächlich für die mechanischen Eigenschaften verantwortlich ist. Des Weiteren die thermodynamisch metastabile, μm -große und mit tetragonal geordneter Kristallstruktur ausscheidende γ'' -Phase (Ni_3Nb). Diese wandelt sich in eine stabile δ -Phase (Ni_3Nb) mit orthorhombischer Kristallstruktur um. Manche Legierungen scheiden laut ZICKLER ET AL. [2] auch γ'/γ'' -Phasen nebeneinander aus. Ebenso scheiden sich hoch schmelzende Karbide und Karbonitride aus. Die δ -Phase ist jedoch von hoher technologischer Bedeutung, denn sie wird verwendet, um die Korngröße während der Warmumformung der Werkstoffe zu kontrollieren [2].

Ausscheidungs- und Diffusionsprozesse sind temperatur- und zeitabhängig, außerdem spielt der Ausgangszustand des Gefüges eine wesentliche Rolle. Damit diese Vorgänge während dem Aufheizen, Abkühlen und Diffusionsglühen kontrolliert werden können, ist es wichtig ihre Einflussfaktoren zu kennen und zu steuern. Eine Abschätzung für solche Vorgänge liefern in der modernen Werkstoffentwicklung hochwertige Thermokinetik-Softwarepakete wie "MATCALC", mit deren Hilfe z. B. Berechnungen über die entstehende Korngröße sowie die zu erwartende Menge an ausgeschiedenen Phasen gemacht werden können. Diese Simulationen verringern oftmals die Anzahl von Experimenten während einer Versuchsreihe, um empirische Daten zu generieren und bewirken damit hohe Kosteneinsparungen. Der Nickelbasis Werkstoff ATI ALLVAC 718PLUS zählt zu der ALLOY 718 Reihe. In dieser Arbeit wird ausschließlich die Nickelbasis-Superlegierung ATI ALLVAC 718PLUS behandelt. Es werden fallweise Vergleiche mit ALLOY 718 sowie WASPALOY angestrengt, um die Vor- oder Nachteile von ALLVAC 718PLUS herauszustreichen.

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Ausscheidungsentwicklung der δ -Phase in der Nickelbasis-Superlegierung ATI ALLVAC 718PLUS beim isothermen Glühen zu untersuchen. Von besonderem Interesse ist dabei der Zusammenhang der Menge an ausgeschiedener δ -Phase nach einer bestimmten Glühzeit mit der Korngröße des Gefüges.

Die Literaturstudie soll die Ausscheidung der δ -Phase an den Korngrenzen sowie ähnliche Untersuchungen zur Ausscheidungsentwicklung in ALLVAC 718PLUS skizzieren. Der Zusammenhang der ausgeschiedenen Menge an δ -Phase mit der Korngröße soll experimentell durch Wärmebehandlung von Proben im Werkstofflabor untersucht werden. Diese Proben werden metallurgisch aufbereitet und im Lichtmikroskop, sowie teilweise im REM¹ analysiert. Die quantitative Auswertung der erstellten Gefügebilder erfolgt mittels digitaler Bildanalyse. Ausgehend von den gemessenen Korngrößen, wird die Entwicklung der Ausscheidung der δ -Phase zusätzlich mit der Thermokinetik-Software "MATCALC" berechnet. In der Diskussion sollen die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und jene der Berechnungen mit "MATCALC" miteinander verglichen werden.

¹ Raster-Elektronen-Mikroskop

3 Literaturübersicht

3.1 Geschichte und Entwicklung der Superlegierungen

Die Entwicklung der Superlegierungen geht zurück ins Jahr 1907. Der Begriff *Superlegierung* wurde vermutlich ab Mitte 1940 für *Co*-basierende Legierungen (z.B. VITALLIUM) sowie Nickelbasis-Legierungen (z.B. WASPALOY) verwendet. Während der letzten 60 Jahre wurden viele Hochleistungs-Legierungen und Herstellungsprozesse entwickelt, welche die heutigen Anwendungen ermöglichen [1]. Geschichtlich kann dies beschrieben werden als ein Zusammentreffen von vier verschiedenen technologischen Entwicklungen:

- Chemische Zusammensetzung der Superlegierungen (Schmelz- oder Pulvermetallurgisch)
- Vakuum-Schmelzverfahren und Umschmelzverfahren
- Schmiedetechnik und Wärmebehandlung
- Entwicklung von Gasturbinen für Flugtriebwerke sowie Dampfturbinen für Kraftwerke

Die treibende Kraft für die Entwicklung der Superlegierungen waren die Triebwerke für Flugzeuge. Diese Entwicklungen fanden mehr oder weniger parallel statt. Die Forderung nach höherfesten Werkstoffen trieb die Entwicklung zuerst in Richtung der höherfesten Stähle, denen *Ni*, *Co* und *Cr* in größeren Fraktionen zugegeben wurde. Diese Legierungen nannte man Hochtemperaturlegierungen. Erst später wurden eben diese Metalle zum Hauptbestandteil, der sogenannten *Basis* oder *Matrix*.

Anfangs des 20. Jahrhunderts wurde das Vakuum-Schmelzverfahren erfunden, um die Verfügbarkeit der damaligen Stahlqualität zu gewährleisten. Vakuum-Schmelzverfahren ermöglichten erstmals eine genaue Kontrolle der chemischen Bestandteile von Legierungen. Dies verhinderte die Aufnahme von Sauerstoff und Stickstoff aus der Umgebung in die Schmelze

und entfernte Gas- und nichtmetallische Einschlüsse. Durch Vakuum-Schmelzen wurde das Legieren mit Refraktärmetallen wie *Nb* möglich und es konnten komplexe Legierungen mit *Ni*, *Co*, *Cr*, *Mo*, *Al* und anderen Elementen, bei kontrollierter chemischer Zusammensetzung hergestellt werden. Die Superlegierungen waren geboren und entwickelten sich durch Vakuum-Schmelzen, Vakuum-Induktionsschmelzen und Vakuum-Gasumschmelzen zu einer neuen Plattform von Hochleistungswerkstoffen.

3.2 Nickel-Basis Superlegierungen

Nickelbasis-Superlegierungen sind Hochtemperaturwerkstoffe mit besonderer Korrosionsbeständigkeit, Festigkeit und Kriechbeständigkeit bei hohen Einsatztemperaturen. Ihre hohe Warmfestigkeit bei über 650 °C wird durch inkohärente Dispersionshärtung, kohärente Aushärtung und Mischkristallverfestigung sowie einer Kombination dieser Effekte erreicht. Sie werden entweder schmelzmetallurgisch oder pulvermetallurgisch hergestellt. Der Hauptbestandteil ist meist *Ni*, *Fe*, *Pl*, *Cr* oder *Co*. Als Legierungsbestandteile werden unter anderen *Co*, *Cr*, *Nb*, *Al*, *Ti*, *W*, *Mo* und *Zr* verwendet.

Einige der Nickelbasis-Superlegierungen bestehen aus bis zu 15 verschiedenen Legierungsbestandteilen, welche in Summe ca. 50 % der Masse ausmachen. Neben einigen Edelmetalllegierungen kann der Langzeiteinsatz dieser hoch entwickelten Nickelbasis-Werkstoffe bis zu homologen Temperaturen von $0.85 \cdot T_S$ getrimmt werden [3]. Für die Korrosionsbeständigkeit ist hauptsächlich *Cr* verantwortlich, die Festigkeitssteigerung ist auf *Ti* und *Al* zurückzuführen. Diese festigkeitssteigernde Wirkung wird durch das Ausscheiden der γ' -Phase ($Ni_3(Al, Ti)$) bewirkt. In manchen Nickelbasis-Legierungen erreicht der Anteil an γ' -Phase bis zu 60 vol % [3]. Weitere markante Eigenschaften von Nickelbasis-Legierungen sind:

- Die Gitterstruktur ist bis zum Schmelzpunkt durchgehend kfz. Dadurch brauchen keine gitterstabilisierenden Elemente wie bei *Fe* und *Co* zugegeben werden, die Nachteile mit sich bringen können. Die dichtest gepackte kfz-Struktur weist einen inhärent niedrigeren Diffusionskoeffizienten auf als die krz-Struktur.
- Kein anderes Basiselement ermöglicht im Hochtemperaturbereich eine so hohe Festigkeitssteigerung durch Legierungsmaßnahmen, besonders durch Teilchenhärtung mit sehr hohen Volumenanteilen der kohärenten γ' -Phase.
- Der quasiisotrope E-Modul ist mit etwa 210 GPa bei Raumtemperatur etwa so hoch wie der von *Fe* und *Co*.

Der Einsatz von *Ni*-Werkstoffen bei sehr hohen Temperaturen wird hauptsächlich durch folgende zwei Punkte eingeschränkt:

- Der Schmelzpunkt von *Ni* ist bei 1455 °C. Damit ist er von allen infrage kommenden Basiselementen der niedrigste und durch Legieren wird er weiter abgesenkt. Dies verringert die ertragbaren homologen Einsatztemperaturen. Rund 1100 °C können daher von *Ni*-Basislegierungen langfristig nicht überschritten werden.
- Die Temperaturleitfähigkeit ist relativ gering und der thermische Ausdehnungskoeffizient ist ähnlich hoch wie der von austenitischen Stählen und *Co*-Basislegierungen. Bei sehr hohen Temperaturen wird die thermische Ermüdung deshalb zu einer kritischen Eigenschaft, die nur mit großem Aufwand beherrscht werden kann [3].

Das Kriechen wird durch Korngrenzen-Netzwerke von $M_{23}C_6$ -Karbiden verhindert. Den Einsatz von Hochtemperaturwerkstoffen in Flugtriebwerken am Beispiel von Rolls-Royce zeigt Abbildung 3.1:

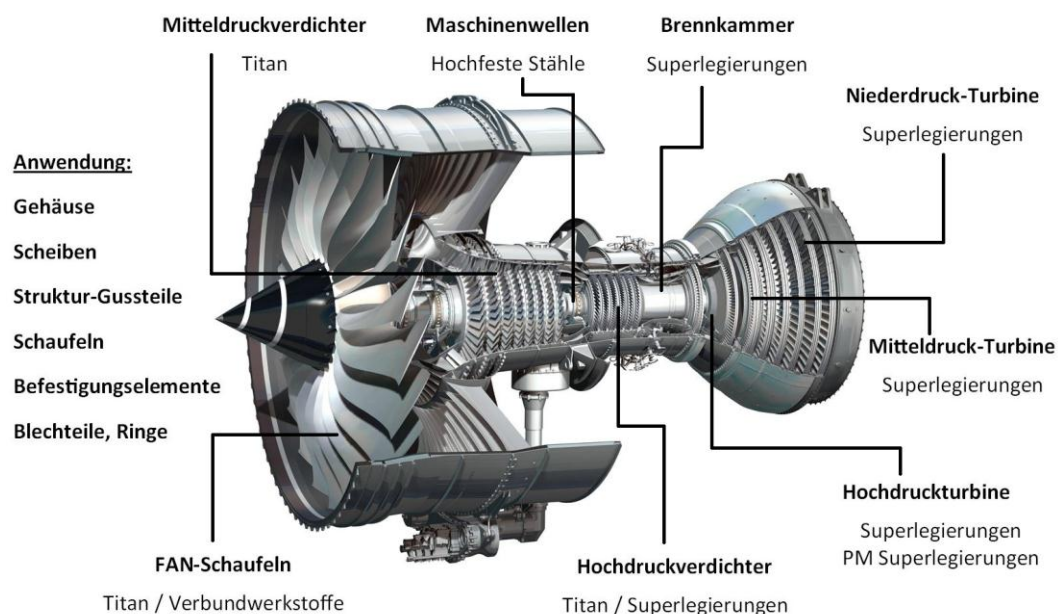


Abbildung 3.1: Einige Werkstoffe in modernen Flugtriebwerken – Rolls-Royce "Trent 1000"
 Triebwerk kommt in Boeing 787 mit einem Schub bis 334 kN und einem Gesamtdruckverhältnis von 50:1 zum Einsatz.

Die Turbinenscheiben sind meist Schmiedebauteile, Turbinenschaufeln meist höher legierte Guss- oder Schmiedebauteile, welche als gerichtete Einkristalle hergestellt werden. Solche hochgezüchteten Turbinenschaufeln können mit Hilfe von Beschichtungen und interner

Luftkühlung bei Umgebungstemperaturen nahe des Schmelzpunkts ihrer Legierung eingesetzt werden.

Eine der meistverwendeten Nickelbasis-Superlegierungen ist ALLOY 718. Diese wurde von der *International Nickel Company (INCO)* entwickelt und 1962 patentiert. Die Legierung ist auch unter dem Handelsnamen INCONEL 718 bekannt. Der Erfolg dieser Legierung liegt an den exzellenten mechanischen Eigenschaften und der sehr guten Verarbeitbarkeit bei relativ niedrigen Kosten. Der Nachteil dieser Legierung ist eine relativ geringe thermische Stabilität bei hohen Temperaturen. Bei Betriebstemperaturen über 650 °C wandelt die thermodynamisch metastabile γ'' -Phase mit tetragonaler Struktur (Ni_3Nb), die festigkeitssteigernd wirkt, in die thermodynamisch stabilere δ -Phase mit orthorhombischer Struktur (Ni_3Nb) um, was eine starke Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bedeutet. Diese Umwandlung kann zwar mit gewissen chemischen Modifikationen verzögert werden, aber die thermische Stabilität einer rein γ' -gefestigten Legierung wird nicht erreicht [4].

Bei Anwendungen für Temperaturen über 650 °C mussten also teure und schwieriger zu verarbeitende Superlegierungen wie WASPALOY und RENE' 41 eingesetzt werden [5].

ATI ALLVAC startete 1997 ein Forschungsprogramm mit dem Ziel, eine modifizierte Variante des erfolgreichen ALLOY 718 zu entwickeln. Die Anforderung an die neue Legierung war die primäre Härtung durch die thermodynamisch stabilere γ' -Phase [$Ni_3(Al, Ti)$] und eine verzögerte Ausscheidungskinetik dieser Phase. Der Volumenanteil der Phase sollte möglichst gering sein, um gute Warmumformbarkeit sowie Schweißbarkeit zu gewährleisten. Durch erhöhte Zugabe von Al , Ti und Nb sowie geringen Mengen P und B , wurde dieses Ziel schließlich erreicht [5].

Das Ergebnis der umfangreichen Forschung war die Superlegierung "ATI ALLVAC 718PLUS".

3.3 Die Nickelbasis-Superlegierung ATI ALLVAC 718PLUS®

ALLVAC 718PLUS wurde optimiert für die Anwendung in statischen Turbinenteilen wie z. B. geschmiedeten Scheiben, mit dem Schwerpunkt auf Verbesserung der Zug- und Zeitstandsfestigkeit bei einer Einsatztemperatur von 704 °C [6].

3.3.1 Mechanische Eigenschaften

Die wichtigsten mechanischen Eigenschaften von ALLVAC 718PLUS sind die Folgenden:

- Die gesteigerte Festigkeit wird durch ausscheiden der γ' -Phase [$Ni_3(Al, Ti)$] in der Literatur auch " *γ -Prime*" genannt, bewirkt.
- Die Betriebstemperatur reicht bis 704 °C, welche somit um 55 °C höher ist als die von ALLOY 718 und nur inhärent niedriger der von WASPALOY.
- Die Dauerfestigkeit ist höher als bei ALLOY 718 oder WASPALOY.
- ALLVAC 718PLUS besitzt einen Schmelzbereich von 1260 °C - 1343 °C und hat eine Dichte von 8,25 kg/dm³.
- Die Härte dieser Legierung ist abhängig von den Ausscheidungen bzw. den Auslagerungsbedingungen und hat laut Herstellerangaben einen Bereich von 20 - 45 HRC.
- Schmieden unterhalb der δ -Löslichkeitstemperatur sowie langsame Vergrößerung der γ' -Phase und der δ -Phase im Vergleich zu ALLOY 718, bewirken ein feinkörniges Gefüge hoher Festigkeit mit geringer Menge an δ -Phase entlang der Korngrenzen. Die Schmiedbarkeit ist vergleichbar mit ALLOY 718, jedoch um einiges besser als die des γ' -gehärteten WASPALOY [7].
- Die mechanische Bearbeitung ist lösungsgeglüht sowie ausgehärtet möglich und entspricht etwa der des gut bearbeitbaren ALLOY 718 [8].
- Die Schweißbarkeit mit inerten Gasen oder Elektronenstrahl ist ausgezeichnet und etwa gleich wie die von ALLOY 718. Durch die relativ langsame Ausscheidung der γ' -Phase [9] kann während der Aufheizvorgänge bzw. Abkühlvorgänge sogar ohne Aufhärtung geschweißt werden [8].

Um dieses Verhalten des Werkstoffes zu erreichen, ist eine exakte Temperaturführung bei der Verarbeitung sehr wichtig. Es hat sich gezeigt, dass höhere Temperaturen beim Lösungsglühen zu niedrigeren Festigkeitswerten durch Auslagern führen. Dies liegt zum Einen an den dadurch stärker gewachsenen Körnern, sowie an der veränderten Versetzungsstruktur im Gefüge bei steigender Temperatur. Durch Kombination von Temperaturführung und Kaltumformung nach dem Lösungsglühen bzw. Schmieden unterhalb der δ -Löslichkeitstemperatur können diese Eigenschaften noch weiter verbessert werden. Kaltumformen vor dem Auslagern bewirkt ein rasches Ansteigen der Festigkeit [10]. Das Schmieden unterhalb der δ -Löslichkeitstemperatur fördert eine Feinkornhärtung.

Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch δ -Phasenausscheidung wurde von CAO [10] untersucht. Bei seinen Untersuchungen wurden Proben mit gleicher Ausgangskorngröße verwendet. Durch Wärmebehandlungen im Bereich der Löslichkeitstemperatur der δ -Phase wurde die Ausscheidungsmenge variiert. Die gemessenen mechanischen Werte zeigt Abbildung 3.2.

Alloy	δ Phase Morphology	Tensile at 704°C				Creep at 704°C/ 483 MPa		
		UTS MPa	YS MPa	EL %	RA %	t _{0.1} Hrs	t _{0.2} Hrs	Creep Rate x10 ⁻⁸ s ⁻¹
718	Continuous GB Precipitation	1022	953	17.9	24.3	50	122	4.1
Waspaloy	None	1071	833	38.0	52.0	77	189	3.2
718Plus	Light GB Precipitation	1155	951	15.3	16.0	186	385	0.12
	Continuous GB Precipitation	1140	941	15.7	17.1	196	408	0.10
	Extensive GB + few Transgranular Precipitation	1132	943	15.6	15.3	147	351	0.17
	Massive Transgranular Precipitation	1103	886	15.7	16.3	67	219	1.88

Abbildung 3.2: Effekt der δ -Phasenausscheidung auf die mechanischen Eigenschaften [10].

Festigkeits- und Kriechwerte von Allvac 718Plus, Alloy 718 und Waspaloy.

UTS = Ultimate Tensile Strength = maximale Zugfestigkeit,

YS = Yield Strength = Streckgrenze, typischerweise 0,2% Dehngrenze

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass die δ -Phase einen entscheidenden Effekt auf die mechanischen Eigenschaften hat. So hat ALLVAC 718PLUS in den Versuchen eine höhere Festigkeit und bessere Kriechwerte als ALLOY 718 und WASPALOY. Die optimale Menge an δ -Phase ist laut CAO [10] eine Morphologie an feinen nadelförmigen Ausscheidungen, primär an den Korngrenzen.

3.3.2 Chemische Zusammensetzung

Die Festigkeitseigenschaften von Superlegierungen können durch Mischkristallhärtung der Matrix erreicht werden, der wesentliche Härtungseffekt entsteht aber durch die Begünstigung der Ausscheidung von stabilen Phasen, der Ausscheidungshärtung. Die Elemente *Co*, *Mo* und *Cr* erhöhen das Volumen der sich ausscheidenden Phasen und verringern die Stapelfehlerenergie. Hauptsächlich in der Matrix angereichertes *W* wirkt als Mischkristallhärter und reduziert die Diffusion in der Matrix, was der Vergrößerung von Phasen entgegenwirkt. Die Stabilität der γ' -Phase kann durch *Ta*, *Nb*, *Ti* und geringe Mengen an *W* und *Mo* stark verbessert werden [4]. Die Zusammensetzung der chemischen Elemente für diese Legierung zeigt Tabelle 3.1:

Chemie in Gewichtsprozent (wt%)												
Legierung	C	Cr	Mo	W	Co	Fe	Nb	Ti	Al	P	B	Ni
718Plus	0.020	18.0	2.80	1.00	9.00	10.00	5.45	0.70	1.45	0.007	0.006	Matrix
718	0.025	18.10	2.90	-	-	18.00	5.40	1.00	0.45	0.007	0.004	Matrix
Waspaloy	0.035	19.40	4.25	-	13.25	-	-	3.00	1.30	0.006	0.006	Matrix

Tabelle 3.1: Nominale chemische Zusammensetzung von Allvac 718Plus [10].
Vergleich mit Alloy 718 und Waspaloy, starke Veränderungen sind farbig hinterlegt.

Bei der Herstellung der Superlegierung kommen folgende Umschmelzverfahren zum Einsatz:

- **VIM** (Vakuum-Induktions-Umschmelzen)
- **ESR** (Elektro-Schlacke-Umschmelzen)
- **VAR** (Vakuum-Gas-Umschmelzen)

Dieses dreimalige Umschmelzen sichert eine hohe Mikroreinheit der chemischen Elemente, zusätzlich wird die Makroseigerung während des Erstarrungsprozesses reduziert [8].

Die chemische Zusammensetzung von ALLVAC 718PLUS unterscheidet sich von ALLOY 718 durch den höheren Gehalt an *Al* und *Ti* und das gesteigerte Verhältnis von *Al/Ti*. Dies bewirkt eine größere Menge an γ' -Phase bei gleichzeitiger Verzögerung der Ausscheidungskinetik der γ'' -Phase und der δ -Phase.

3.3.3 Mikrostruktur - wichtige Phasen

Die wichtigsten Phasen in der Nickelbasis-Superlegierung ALLVAC 718PLUS sind die γ -Phase Ni -Matrix, die γ' -Phase $[Ni_3(Al, Ti)]$, die δ -Phase (Ni_3Nb) sowie ausgeschiedene $M_{23}C_6$ -Karbide.

3.3.3.1 γ -Phase (Ni -Matrix)

Als γ -Phase oder Matrix wird in Nickelbasislegierungen der Kfz-Mischkristall aus Ni bezeichnet. Er ist vom Schmelzpunkt bis zu Raumtemperatur stabil. Dabei erfolgt die Mischkristallhärtung primär durch die Elemente Co , Fe , Cr , Nb , Ta , Mo und W . Daneben bewirken auch Ti , Al , Hf und Zr eine Mischkristallhärtung. Diese liegen jedoch nur in geringer Konzentration vor. Abbildung 3.3 zeigt die Veränderung des Gitterparameters durch diese Legierungselemente [3].

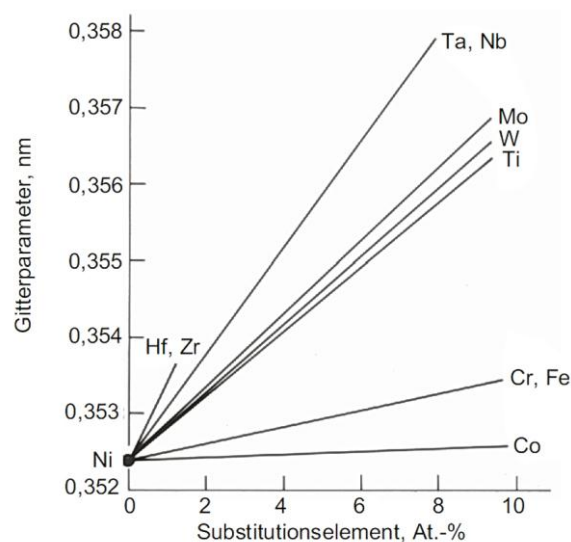


Abbildung 3.3: Änderung des Gitterparameters von Nickel [3].

Abhängig vom Gehalt der verschiedenen Substitutionselementen.

Elemente mit größerem Gitterparameter bewirken eine hohe Gitterverzerrung und deshalb eine starke Mischkristallhärtung. Eine Ausnahme bildet Co , dessen Gitterparameter klein ist. Co bewirkt aber eine Absenkung der Stapelfehlerenergie, die in Ni sehr hoch ist, und somit eine Steigerung der Kriechfestigkeit. Al bewirkt eine starke Mischkristallhärtung durch Anreicherung in der γ -Matrix, ist aber aufgrund der Ausscheidung von γ' in der Matrix nur in geringer Konzentration vorhanden. Den stärksten Härtungseffekt bewirken Mo und W . Ihre Atomradien sind ca. 12 % größer als jener der Matrix, womit sie den Diffusionskoeffizienten in der Ni -Matrix stark verringern. Auch Cr wirkt durch seine hohe Löslichkeit in der Ni -

Matrix als starker Mischkristallhärter. Hingegen hat B einen um ca. 32 % kleineren Atomradius als Ni , der von Zr ist um ca. 41% größer. Diese beiden Elemente lagern sich bevorzugt in gelöster Form entlang der Korngrenzen an und füllen die Großwinkelkorngrenzen auf. Dies führt zur Verringerung der Korngrenzendiffusion. Der hohe Nb -Gehalt verringert den Diffusionskoeffizienten im γ -Mischkristall und bewirkt damit eine verzögerte Ausscheidungskinetik der γ' und der δ -Phase [3].

3.3.3.2 γ' -Phase

Der größte Teilchenhärtungseffekt in ALLVAC 718PLUS wird durch die Ausscheidung der kfz- γ' -Phase $[Ni_3(Al, Ti)]$ erreicht. Diese intermetallische Phase kennzeichnet sich durch eine geringe Fehlpassung und größtenteils kohärente Phasengrenzflächen zur γ -Matrix aus. Dies bewirkt eine niedrige Phasengrenzflächenenthalpie und damit eine lange thermische Stabilität. Die γ' -Phase bildet sich durch homogene Keimbildung innerhalb des Kornes bei gleichmäßiger Verteilung. Innerhalb der γ' -Phase bestehen vielfältige Substitutionsmöglichkeiten der Atome. So wird beispielsweise Ni durch Co und Al durch Ti substituiert, weshalb auch $[(Ni, Co)_3(Al, Ti)]$ oder $[Ni_3(Al, Ti, Nb)]$ in der Literatur zu finden ist [11]. Für die Kriechbeständigkeit und die hohe Temperaturbeständigkeit des Werkstoffes ist die Größe, Form und Anordnung der γ' -Ausscheidungen entscheidend, sowie eine möglichst träge Vergrößerungskinetik während des Ausscheidungsvorgangs [3].

Die Gitterfehlpassung zwischen γ' -Phase und Matrix kann in Nickelbasislegierungen durch Legierungselemente optimiert werden. So wirkt sich eine Anhebung der Gitterfehlpassung positiv auf die Tieftemperaturzähigkeit aus, allerdings steigt dadurch die Phasengrenzflächenenthalpie und somit die Vergrößerungskinetik. Dies hat eine niedrigere Phasenstabilität und schlechtere Kriecheigenschaften zur Folge hat. Bei hohen Anwendungstemperaturen wird deshalb die Kohärenz-Verspannung nur wenig ausgenutzt. Dafür wird der Anteil an ausgeschiedener γ' -Phase erhöht [3]. Die Gitterparameter, abhängig von der Menge an Legierungsbestandteilen, zeigt Abbildung 3.4.

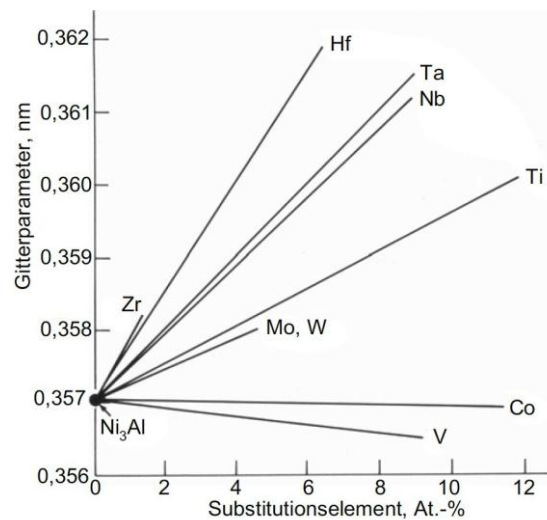


Abbildung 3.4: Optimierung des Gitterparameters von γ' durch Legierungselemente [3].

Größere Gitterparameter bewirken dabei eine stärkere Gitterzerrung.

Laut CAO ET AL. [4] müssen für eine primär γ' -gehärtete Nickelbasislegierung 80 % der härtenden Teilchen aus γ' -Phase bestehen. Dies wird durch die Steigerung des $Al+Ti$ Gehaltes auf 4 at% sowie einem Verhältnis von $Al/Ti = 4$ Verhältnis erreicht [4,7]. Die Ausscheidung von γ'' ist dann so gering, dass sich ausschließlich die stabile δ -Phase ausbildet.

Die Gehalte an γ' -bildenden Elementen wie Al und Ti lassen sich nicht beliebig anheben, weil sich dadurch die unerwünschte η -Phase (Ni_3Ti) bildet. Elemente, welche die Löslichkeit von Al und Ti in der γ -Matrix verringern und Ni durch Cr , Co und Fe ersetzen, fördern die γ' -Phasenausscheidung und damit die Härtung. Cr neigt aber zur Bildung von unerwünschten TCP-Phasen und ist deshalb begrenzt [3].

In Knetlegierungen wie ALLVAC 718PLUS ist der Anteil an γ' -Ausscheidungen auf ca. 20 vol.% begrenzt, da ein ausreichend großes Temperaturgebiet für die Warmumformung vorhanden sein muss. In diesem Temperaturbereich ist die γ' -Phase in der Matrix gelöst und es treten noch keine Anschmelzungen auf. Nur so können zu hohe Umformkräfte, verminderte Duktilität und damit Rissgefahr beim Schmieden verhindert werden [3].

Die Größe und die Form der im Korn verteilten γ' -Phase hängt von der Wärmebehandlung ab. Dabei reicht die Größe von einigen nm bis zu einigen μm . Die feinen nm großen Ausscheidungen sind sphärisch, und vergrößern dann zu kubischen Formen und später zu Dendriten. Es werden monodisperse genauso wie bidisperse Ausscheidungen beobachtet. Die Morphologie und Ausscheidungskinetik der γ' -Phase in ALLVAC 718PLUS wurde schon in mehreren Arbeiten [6,2,12] eingehend untersucht und diskutiert. Eine Untersuchung mittels

TEM² von ZICKLER ET AL. [2] zeigt diese kleinen sphärischen Ausscheidungen von *nm*-Größe in Abbildung 3.32.

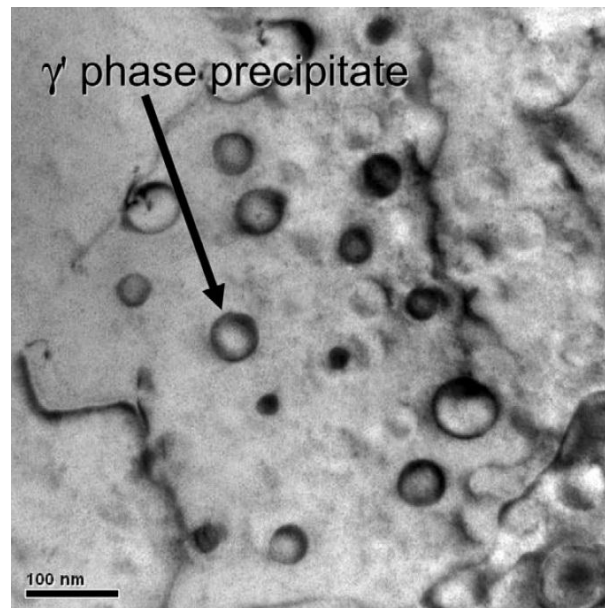


Abbildung 3.5: TEM Aufnahme von γ' -Phasenausscheidungen in der γ -Matrix [2].
Die Allvac 718Plus Probe wurde bei 875 °C für ca. 2 Stunden ausgelagert.

In Untersuchungen von LÖHNERT ET AL. [6] an ein- und mehrstufig wärmebehandelten ALLVAC 718PLUS Proben, ist die Form der γ' -Phase in verschiedenen Stadien der Ausscheidung monomodal sphärisch in der Größe von bis zu 100 *nm*. Das heißt die kugelförmigen Ausscheidungen kommen nicht in verschiedenen Größenverteilungen als primäre, sekundäre oder tertiäre γ' -Ausscheidungen vor, wie in anderen polykristallinen Nickelbasislegierungen [6]. Ebenfalls erwähnt LÖHNERT ET AL. [6] in seinen Untersuchungen, dass die langsame Vergrößerungskinetik der γ' -Ausscheidung auf den geringen Diffusionskoeffizienten von *Nb* zurückzuführen ist. Das Wachstum der γ' -Phase in ALLVAC 718PLUS lässt sich mit einem *Lifshitz-Slyozov-Wagner* Zusammenhang erklären. Für diesen Zusammenhang haben ZICKLER ET AL. [2] gezeigt, dass er auch für höhere Auslagerungstemperaturen und längere Auslagerungszeiten noch gültig ist.

² Trans-Elektronen-Mikroskop

3.3.3.3 δ -Phase

Kristallstruktur und Umwandlung der δ -Phase

In hoch Nb haltigen Ni -Basislegierungen entsteht aus der härtenden, teilkohärenten γ'' -Phase (Ni_3Nb) mit kfz- Struktur durch Umwandlung die δ -Phase (Ni_3Nb) mit orthorhombisch flächenzentrierter Struktur, welche inkohärent mit der γ -Matrix ist. Der Grund dafür ist die thermodynamische Instabilität der γ'' -Phase ab 650 °C. Dabei liegt die γ'' -Phase in einer Überstruktur vor, in der alle Atome auf einem kfz-Gitter Platz finden. Die Ausscheidungen der γ'' -Phase sind dabei nm große Plättchen. Oft wird diese γ'' -Phase auch als Tetragonal-Raumzentriert (trz) bezeichnet, da die Nb Atome in dieser Überstruktur ein solches Teilgitter bilden. Die durch Umwandlung entstehende δ -Phase bildet sich als μm große Plättchen aus [3]. In ALLVAC 718PLUS mit hohen Anteilen an Nb und $Al + Ti$ sowie gesteigertem Verhältnis von Al/Ti , kann sich aber auch die kohärente, kfz- γ' -Phase [$Ni_3(Al, Ti)$] in die inkohärente, orthorhombische δ -Phase [$Ni_3(Nb, Al)$] umwandeln.

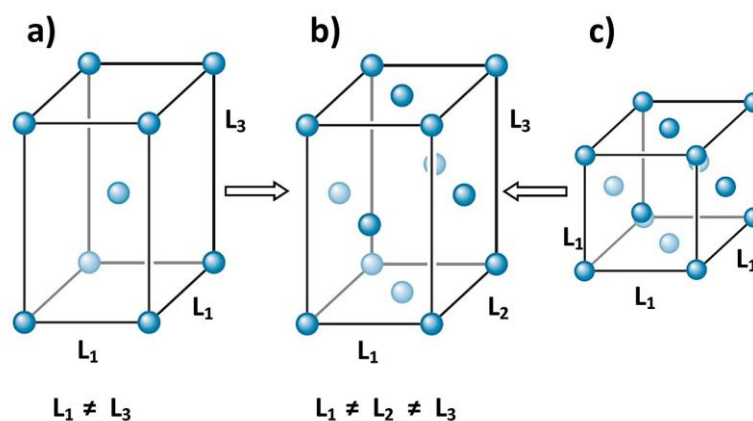


Abbildung 3.6: Mögliche Gitterumwandlungen von γ' und γ'' in die δ -Phase.

a) γ'' -Phase (kfz, trz) und c) γ' -Phase (kfz) wandeln in δ -Phase (ofz) um.

b) Orthorhombische δ -Phase (ofz).

Es ist jeweils nur eine Elementarzelle dargestellt.

Grund für diese Umwandlungen von γ'' - und γ' - in δ -Phase ist Nb , ein stark interdendritisch seigerndes Element, das auch bei lokaler Überhöhung der Nb -Konzentration von 4 wt% die groben Plättchen bildet. Das Ausscheiden von großen Mengen an δ -Phase in diesen Werkstoffen ist unerwünscht, da die Phase die Kerbempfindlichkeit erhöht und die Ermüdungsfestigkeit herabsetzt. Dieser Nachteil tritt vorwiegend in Gusslegierungen auf, in homogenen Schmiedelegerungen tritt dies nur bei Nb -Gehalten über 4 wt% auf [3]. In ALLVAC 718PLUS ist dies laut Tabelle 3.1 der Fall, denn der Gehalt an Nb ist über 5 wt%.

Die verzögerte Ausscheidungskinetik der δ -Phase in ALLVAC 718PLUS wird mehrfach ausgenutzt. Durch die erhöhten Gehalte an *Al* und *Ti* sowie dem höheren Verhältnis von *Al/Ti*, bei gleichbleibendem *Nb*-Gehalt, wird viel weniger bis keine γ'' -Phase ausgeschieden. Aus dem hohen Gehalt an *Nb* bilden sich fein verteilte γ' -Ausscheidungen, die wesentlich langsamer vergrößern als die γ'' -Phase [3].

Gleichgewichtsbetrachtungen und Löslichkeitstemperatur der δ -Phase

Das Ausscheiden oder Auflösen der δ -Phase in die γ -Matrix ist stark von Temperatur und Zeit abhängig. Grund dafür ist der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient der einzelnen Elemente der δ -Phase in der Matrix sowie Phasenumwandlungen der härtenden γ' -Phase und der γ'' -Phase bei höheren Temperaturen in die δ -Phase. Deshalb hat die chemische Zusammensetzung der Legierung einen wesentlichen Einfluss auf die Löslichkeitstemperatur der δ -Phase. Tabelle 3.2 zeigt die chemische Zusammensetzung der δ -Phase in ALLVAC 718PLUS im Vergleich zu ALLOY 718. Die Werte wurden von CAO [10] durch Modellierung mit "JMATPRO" sowie XRD³, TEM und EDS⁴ Messungen durchgeführt.

Legierung	Methode	Gitterstruktur	Löslichkeit [°C]	Chemie der δ -Phase in Gewicht %								
				Ni	Co	Cr	Fe	Mo	W	Nb	Al	Ti
718PLUS	Modellierung	-	1065	61.4	5.1	0.2	0.2	0.6	-	31.5	0.7	0.4
	XRD	D _a + HCP	1002-1018	65.1	4.6	1.0	1.4	1.2	0.5	20.1	2.7	3.5
718	Modellierung	-	1027	66.1	-	0.3	0.5	2.2	-	30.3	0.2	1.8
	XRD	D _a	996 - 1015	64.4	-	3.4	5.3	2.2	-	20.4	0.8	3.0

Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung der δ -Phase - Allvac 718Plus und Alloy 718 [10].

Die Modellierung mit JMatPro sagt 1065°C voraus. Der Löslichkeitsbereich der δ -Phase in Allvac 718Plus wurde von Cao [10] zwischen 1002 °C bis 1018 °C festgestellt.

Isotherme Glühversuche von CAO [10] zeigen, dass die Menge an δ -Phase, die ausgeschieden wird, mit steigender Temperatur geringer wird und sich beim Erreichen der Löslichkeitstemperatur von 1018 °C vollständig in der γ -Matrix auflöst. Abbildung 3.7 zeigt Gleichgewichtsrechnungen und experimentelle Ergebnisse dazu. Eine Berechnung der Löslichkeitstemperatur der δ -Phase in ALLVAC 718PLUS mit "JMATPRO" von LÖHNERT ET AL. [6], ergab

³ X-Ray Diffraction

⁴ Energy Dispersive Spectroscopy

eine δ -Löslichkeitstemperatur von 1026 °C, also wesentlich niedriger als die von CAO [10] mit der selben Software berechneten Löslichkeitstemperatur [6]. Abbildung 3.7 zeigt die gemessenen ca. 5% δ -Phase bei 954°C und die ca. 2% δ -Phase bei 982°C [10].

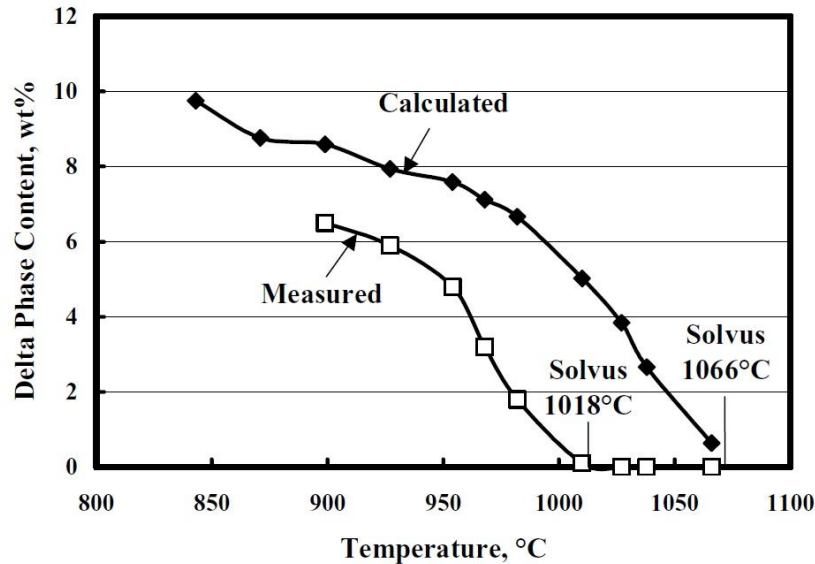


Abbildung 3.7: Abhängigkeit der δ -Löslichkeit von der Temperatur [10].
Die mit JMatPro gerechnete Löslichkeit liegt auffällig hoch.

Die Löslichkeitstemperatur der δ -Phase ist nach STOTTER ET AL. [13] bei etwa 980 °C. Bei 1000 °C hat sich die δ -Phase vollständig aufgelöst. Die Löslichkeitstemperatur ist also um etwa 20 °C niedriger als jene die CAO [10] gemessen hat [13]. Die Löslichkeitstemperatur wurde auch von XIE ET AL. [14] mittels "THERMO-CALC" für ALLOY 718 mit 1027 °C und für ALLVAC 718PLUS mit 1060 °C berechnet und durch Versuche belegt. Die ALLVAC 718PLUS Probe zeigt schon nach dem Lösungsglühen von 1040 °C für 1 h nur noch hoch schmelzende, nicht aufgelöste *Nb*- und *Ti*- Karbide (Abbildung 3.8) [14].

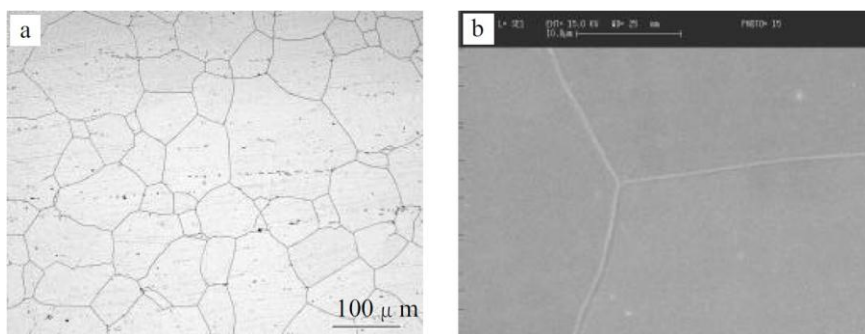


Abbildung 3.8: Lösungsglühen von Allvac 718Plus bei 1040 °C [14].
a) Mikroskopie b) SEM-Aufnahme nach dem Lösungsglühen.

Die von XIE ET AL. [14] berechnete Löslichkeitstemperatur ist um ca. 20 °C zu hoch. Gegenüber der von STOTTER ET AL. [13] ermittelten Löslichkeitstemperatur der δ -Phase sind die von XIE ET AL. [14], als auch die von CAO [10] berechneten Temperaturen zu hoch. CAO [10] schlägt bezüglich seiner Versuche und Berechnungen eine Löslichkeitstemperatur für die δ -Phase von 1010 °C vor.

Die Umwandlung der γ' -Phase in die δ -Phase wurde auch von RADIS ET AL. [15] untersucht. Dabei wurden Gleichgewichtsberechnungen in ALLVAC 718PLUS mit der Thermokinetik-Software "MATCALC" bei Temperaturen von 800 °C - 1100 °C durchgeführt. Abbildung 3.9 zeigt dass die γ' -Phase und die δ -Phase bei Temperaturen unterhalb von 975 °C gleichzeitig stabil sind.

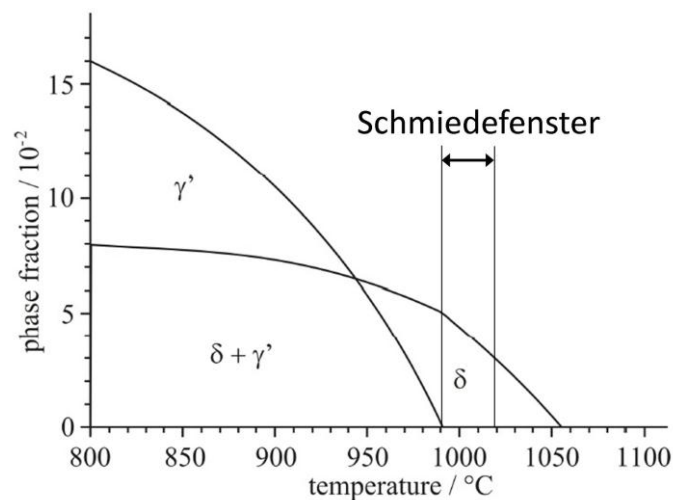


Abbildung 3.9: Ausscheidung der δ -Phase und γ' -Phase im Gleichgewicht [15].
Berechnete Phasenanteile der beiden Phasen zwischen 800 °C und 1100 °C.

Über 950 °C scheidet sich nur noch δ -Phase aus, γ' ist schon fast vollständig in der γ -Matrix aufgelöst [15]. Deshalb wird der Temperaturbereich von 990 °C bis 1020 °C auch als "Schmiedefenster" von ALLVAC 718PLUS bezeichnet. Geringe Mengen an δ -Phase an den Korngrenzen verzögern das Wachsen der Körner während des Schmiedeprozesses.

Kinetik der δ -Phasenausscheidung

Im Folgenden sollen die Ergebnisse von Untersuchungen verschiedener Forscher zur Abhängigkeit der Ausscheidungskinetik der δ -Phase von Temperatur und Zeit angeführt werden. Es zeigt sich, dass die δ -Phase sich an den Stellen im Gefüge schneller ausscheidet, die eine hohe Gitterfehlerenergie aufweisen. Auch die Wechselwirkung der δ -Phase mit anderen Phasen im Gefüge soll angesprochen werden.

Von CAO [10] wurden ALLVAC 718PLUS Proben im δ -Löslichkeitsbereich bei 1038 °C wärmebehandelt und dann bei verschiedenen Temperaturen isotherm ausgelagert. Diese Versuche wurden zusätzlich mit "JMATPRO" modelliert. Der entstandene TTP⁵-Plot zeigt, dass die Ausscheidung der δ -Phase in den Experimenten viel schneller ist als in den modellierten Versuchen. Diesen markanten Unterschied zeigt Abbildung 3.10.

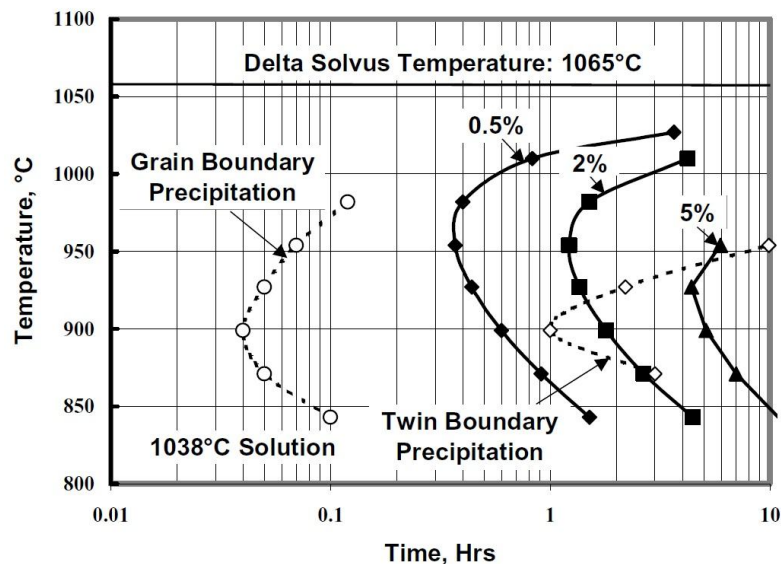


Abbildung 3.10: TTP-Plot für δ -Phasenausscheidung in Allvac 718Plus [10].

Die Ausscheidungskinetik der δ -Phase an Korngrenzen ist in den Experimenten am Schnellsten.

In den Experimenten ist die Ausscheidung der δ -Phase an den Korngrenzen besonders schnell, jene an Zwillingsgrenzen hingegen stark verzögert. CAO [10] macht noch weitere Versuche mit Platten, die bei 1010 °C warm umgeformt wurden. Die Proben dieser Experimente enthielten vor dem Auslagern nur eine geringe Menge an δ -Phase, die sich dann durch isothermes Glühen stark vergrößert hat. Das Ergebnis der Untersuchungen zeigt eine schnelle Ausscheidungskinetik der δ -Phase an den Korngrenzen, gefolgt von Ausscheidungen an Zwillingsgrenzen und feinen Plättchen im Korninneren. Dies ist im TTP-Plot in Abbildung 3.11 ersichtlich.

⁵ Time Temperature Precipitation

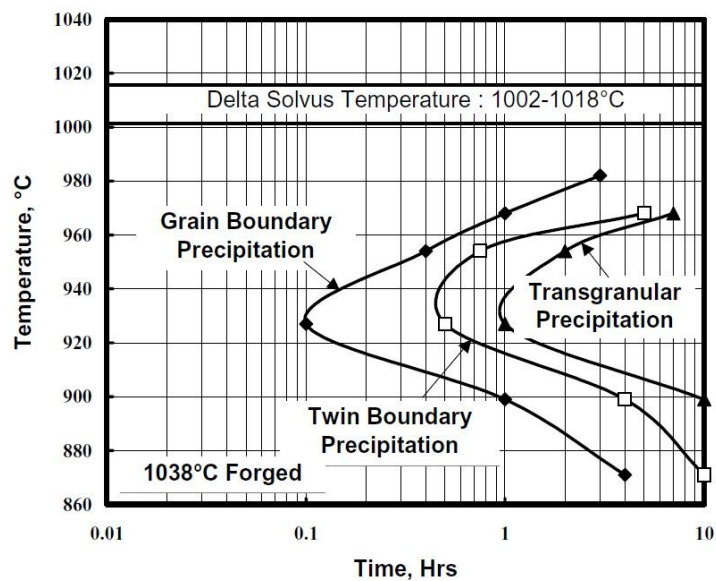


Abbildung 3.11: TTP- Plot der δ -Phasen in geschmiedeten Proben - Allvac 718Plus [10].

Die Ausscheidung der δ -Phase ist am schnellsten an den Korngrenzen, im Bereich von 900°C bis 950°C.

Nach CAO [10] erreicht die Ausscheidungskinetik der δ -Phase in einem Temperaturbereich von 900 °C bis 950 °C das Maximum. Im Vergleich zum obigen TTP-Plot in Abbildung 3.10 begünstigt die Warmumformung das Ausscheiden der δ -Phase an Zwillingsgrenzen und im Korninneren besonders, was einen signifikanten negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Schmiedeteilen hat.

Wird die Ausscheidung der γ' -Phase und die der δ -Phase während der Abkühlung über einen nicht zu langen Zeitraum betrachtet, so scheidet sich nach RADIS ET AL. [15] bis hinunter zu 950 °C nur die δ -Phase aus. Bei weiterer Abkühlung nimmt die Kinetik der γ' -Phase zu. Bei 875 °C scheiden sich schließlich beide Phasen etwa gleichzeitig aus. Bei Erreichen von 850 °C wandelt sich die γ' -Phase in die δ -Phase um [15]. Die berechneten Phasenanteile sowie die Experimente sind in Abbildung 3.12 ersichtlich. Hierbei ist besonders interessant, dass in den Experimenten bei einer Auslagerungstemperatur von 950 °C, die Anteile an ausgeschiedener δ -Phase, jene der berechneten Anteile bei längeren Zeiten, übersteigen.

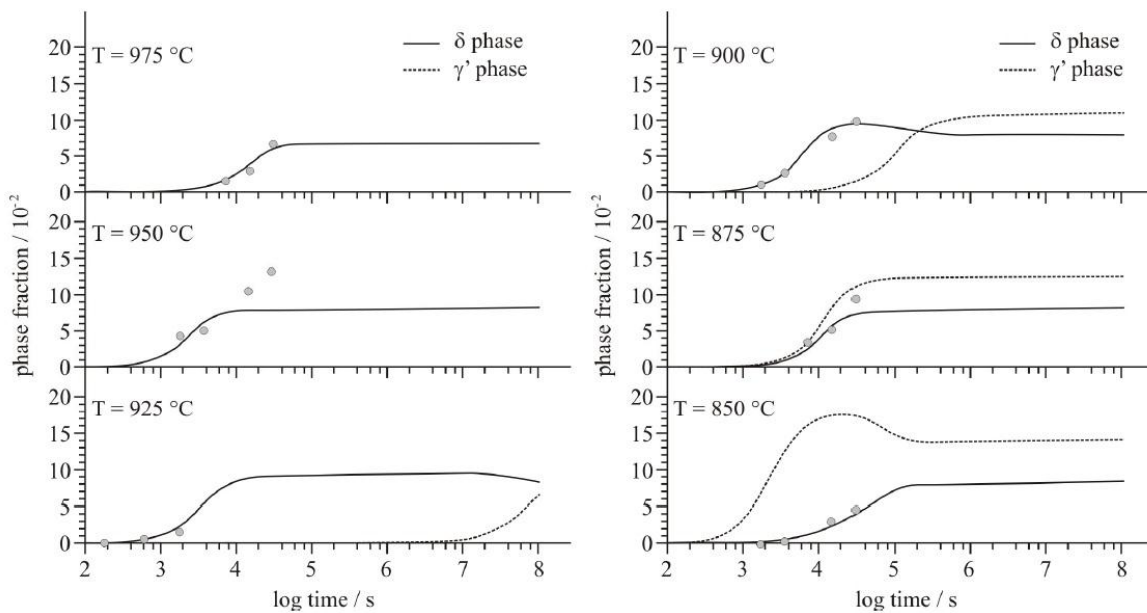


Abbildung 3.12: Berechnete Phasenanteile der δ - und γ' -Phase über die Zeit [15].
Die Punkte stellen Experimentelle Untersuchungen dar.

Das Auflösen von *Al* und hauptsächlich auch von *Nb* aus der γ' -Phase in die Matrix und anschließendes Ausscheiden als δ -Phase zeigt eine weitere Berechnung von RADIS ET AL. [15] in Abbildung 3.13. Die Berechnung zeigt, dass die Gehalte an *Al* und *Nb* der γ' -Phase sinken und jene der δ -Phase steigen. Es wandelt sich die γ' -Phase in δ -Phase um.

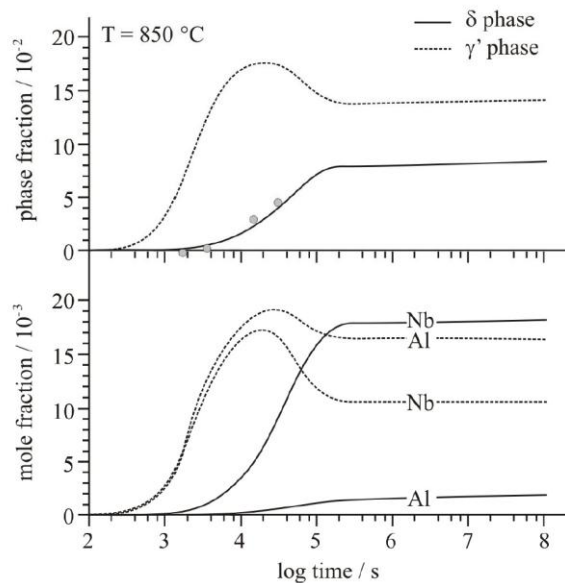


Abbildung 3.13: Mit "MatCalc" berechnete Phasenanteile von γ' und δ -Phase [15].
Wechselwirkung von *Nb* und *Al* durch umwandeln von γ' in δ -Phase bei 850 °C .

Abbildung 3.14 zeigt ebenfalls diese Diskontinuität bei 850 °C in den C-Kurven des TTP-Plots für die δ -Phase und γ' -Phase. Nach RADIS ET AL. [15] begründen sich die Umwandlungen durch die sich wechselnden thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen der beiden Phasen. Durch partielles wieder auflösen der γ' -Phase in der Matrix stehen *Nb* und *Al* Atome zur Verfügung. Abhängig von Temperatur und Zeit scheidet sich dann die δ -Phase durch Aufnahme dieser Atome aus. Triebkraft für diese Umwandlung ist das Streben der Atome, optimale thermodynamische Bedingungen nach dem Prinzip der geringsten freien Energie zu erreichen [15]. Die schnellste Ausscheidungskinetik der δ -Phase wird in diesen Berechnungen bei 950 °C erreicht. Abbildung 3.14 zeigt, dass die Experimente für die Ausscheidung der δ -Phase über 850 °C gut mit der Berechnung übereinstimmen [15].

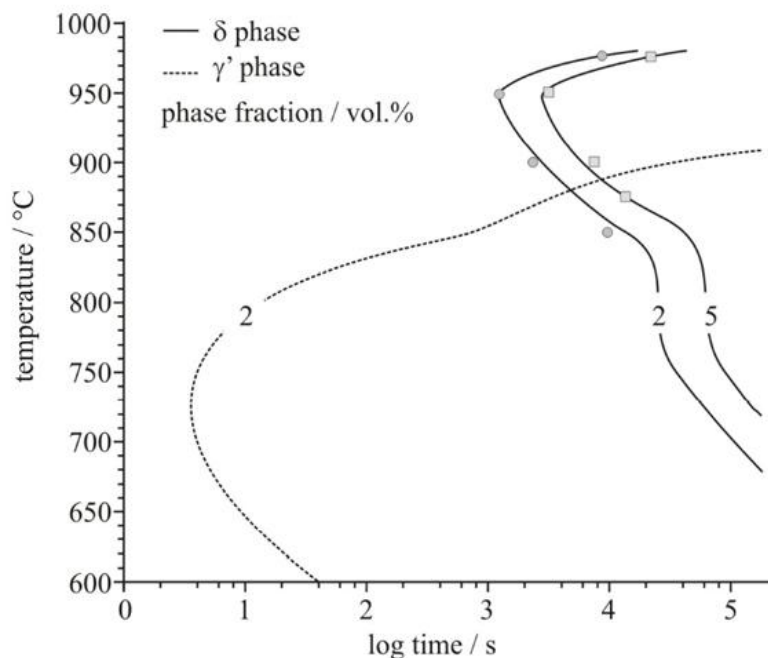


Abbildung 3.14: Berechneter TTP-Plot von δ -Phase und γ' -Phase [15].

Berechnete(Linien) werden mit Experimenten der δ -Phase(Punkte) verglichen.

Weiters zeigen Langzeit-Glühversuche zur Überprüfung der Strukturstabilität an ALLOY 718 und ALLVAC 718PLUS von XIE ET AL. [9] bei einer Temperatur von 760 °C für bis zu 500 h, dass sich die γ' -Phase während der Auslagerungszeit kaum vergrößert. Die γ' -Phase bleibt somit auch nach längerer thermischer Beanspruchung die härtende Phase [9]. Die geschmiedeten und wärmebehandelten Proben hatten vor dem Auslagern eine mittlere Korngröße von 80 μm bzw. 33 μm . Die Wärmebehandlung ist in Tabelle 3.3 dokumentiert.

Legierung	Wärmebehandlung	mittlere Korngröße
Allvac 718Plus	954°C /1 h/AC + 788°C/2 h/FC 55°C/h to 649°C/8 h/FC	33 µm
Alloy 718	954°C /1 h/AC + 718°C/8 h/FC 55°C/h to 621°C/8 h/FC	80 µm

Tabelle 3.3: Parameter der Wärmebehandlung - δ -Ausscheidung dann γ' - bzw. γ'' -Phase [9]

Laut SOMMITSCH ET AL. [16] scheidet sich die δ -Phase im Temperaturbereich von 730 °C bis 980 °C aus. Ein Teil der γ' -Phase löst sich also wieder in der Matrix auf und formt sich dann langsam zu orthorhombischen δ -Ausscheidungen, wie schon von RADIS ET AL. [15] gezeigt wurde.

In den Langzeit-Glühversuchen von XIE ET AL. [9] scheidet sich aber auch noch eine andere neue Phase bei ca. 900 °C aus. Diese neue Phase hat eine HCP⁶-Struktur, die chemische Zusammensetzung $[Ni_3(Nb_{0,5}Al_{0,5})]$ und eine Morphologie von länglichen Platten, sehr ähnlich der δ -Phase. Diese Phase scheidet sich erst nach längerer thermischer Beanspruchung bei ca. 900 °C an den Korngrenzen bzw. auch im Korninneren aus und hat keinen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von ALLVAC 718PLUS [9]. In einer weiteren Studie über die Ausscheidung der γ' -Phase, γ'' -Phase und δ -Phase in ALLVAC 718PLUS im Vergleich zu ALLOY 718 von XIE ET AL. [14] werden mit "THERMO-CALC" TTP-Plots im Temperaturbereich von 600 °C bis zur berechneten Löslichkeitstemperatur der δ -Phase berechnet. Diese TTT-Plots wurden zusätzlich durch Experimente nach Tabelle 3.4 bestätigt:

Legierung	Lösungsglügen	Wärmebehandlung	mittlere Korngröße
Allvac 718Plus	1040°C/1h/FC	649°C-954°C/FC für 0.5 h bis 100 h	79 µm
Alloy 718	1040°C/1h/FC	649°C-954°C/FC für 0.5 h bis 100 h	44 µm

Tabelle 3.4: Lösungsglügen und Wärmebehandlung - Allvac 718Plus / Alloy 718 [14].

Löslichkeitstemperatur der δ -Phase in Allvac 718Plus wurde mit 1060 °C berechnet.

Die mittlere Korngröße bezieht sich auf den Zustand vor der Wärmebehandlung.

Die isothermen Glühversuche bestätigen auch hier die γ' , γ'' , δ und die HCP-Phase wobei sich auch in diesen Untersuchungen die γ' -Phase als die primär härtende Phase bestätigt hat. Eine Untersuchung mittels EDX⁷ belegt dass die Korngrenzen nach etwa 5 h stark an Nb und Ni angereichert sind, was sich durch elektrolytisches Ätzen und TEM⁸-Untersuchungen als δ -Phase (Ni_3Nb) bestätigt hat [14]. In ALLOY 718 wurde hingegen neben der härtenden γ'' -Phase und γ' -Phase nur die δ -Phase an den Korngrenzen gefunden. Bis auf die δ -

⁶ Hexagonal Closest Packed

⁷ Energie Dispersives Röntgenspektrometer

⁸ Trans Elektronen Mikroskop

Löslichkeitstemperatur stimmen in beiden Legierungen die berechneten TTP-Plots gut mit den Experimenten überein, wie Abbildung 3.15 zeigt [14].

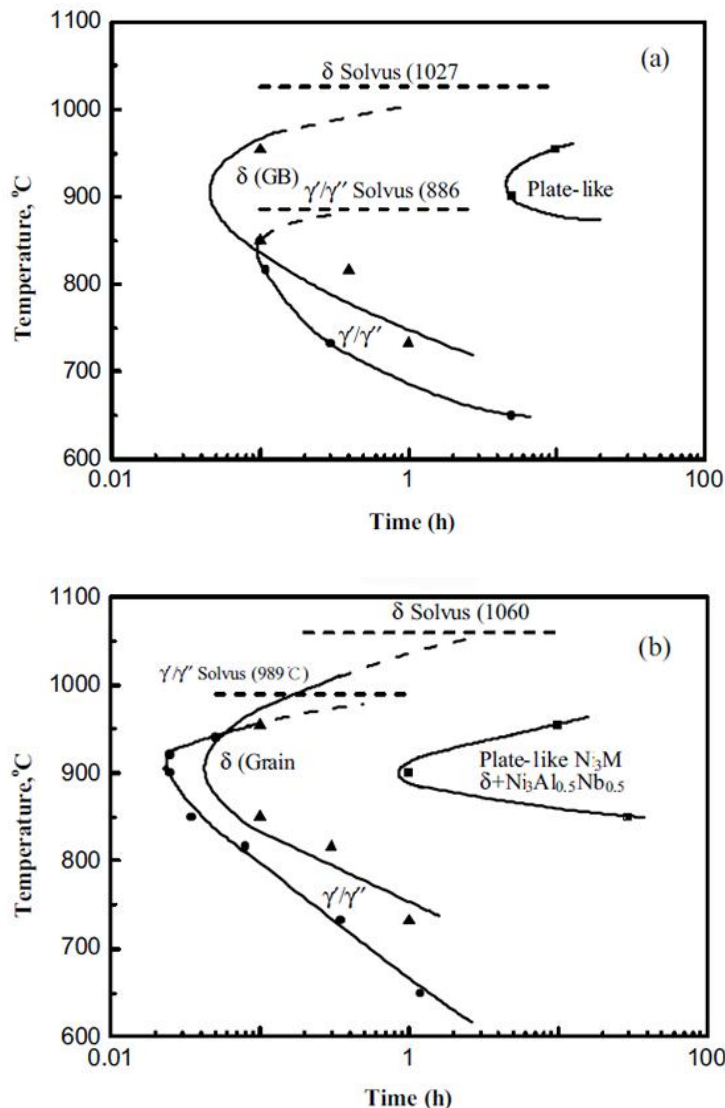


Abbildung 3.15: TTP-Plots für δ -Phasenausscheidung in a) Alloy 718 und b) Allvac 718Plus [14].

Die Plots wurden mit "Thermo-Calc" gerechnet und zeigen eine höhere Löslichkeitstemperatur der δ -Phase als in den Experimenten (Punkte) festgestellt wurde.

Die Ausscheidung der δ -Phase beginnt nach XIE ET AL. [14] in ALLVAC 718PLUS bei 930 °C, schon nach sehr kurzer Zeit, die Ausscheidung der härtenden γ' -Phase und der γ'' -Phase scheinen sich bei ALLVAC 718PLUS im Vergleich zu ALLOY 718 zu etwas höheren Temperaturen und kürzeren Zeiten verschoben zu haben. Dies bestätigt die bessere Temperaturstabilität von ALLVAC 718PLUS. Die HCP-Phase ist der δ -Phase sehr ähnlich [9]. Diese Unterschiede in den beiden Legierungen sind vermutlich auf den höheren Gehalt an Al in ALLVAC

718PLUS gegenüber ALLOY 718 zurückzuführen [14]. LÖHNERT ET AL. [6] haben mit Experimenten die Entwicklung der δ -Phase während der Wärmebehandlung untersucht. Dabei wurden geschmiedete ALLVAC 718PLUS Proben Lösungsgeglüht, um eine möglichst homogene Menge an δ -Phase auszuscheiden. Dies ist besonders empfehlenswert, wenn in den Proben nach dem Schmiedezyklus eine zu geringe Menge an δ -Phase an den Korngrenzen ausgeschieden ist. Die Glüh­temperatur wird bewusst unterhalb der δ -Löslichkeitstemperatur zwischen 840 °C - 870 °C gewählt, um ein weiteres Vergrößern der δ -Phase an den Korngrenzen zu fördern. Tabelle 3.5 zeigt die gewählten Parameter [6].

Legierung	Wärmebehandlung
Allvac 718Plus	840°C bis 870°C für 1 h bis 16 h

Tabelle 3.5: Lösungsglühen unter der δ -Löslichkeitstemperatur in Allvac 718Plus [6].

Das Ergebnis zeigt zuerst kleine Mengen an ausgeschiedener δ -Phase an den Korngrenzen, die sich dann zu einer große Menge an δ -Plättchen von den Korngrenzen bis in das Korninnere vergrößern. Folgende TEM- Aufnahme zeigt dies in Abbildung 3.16:

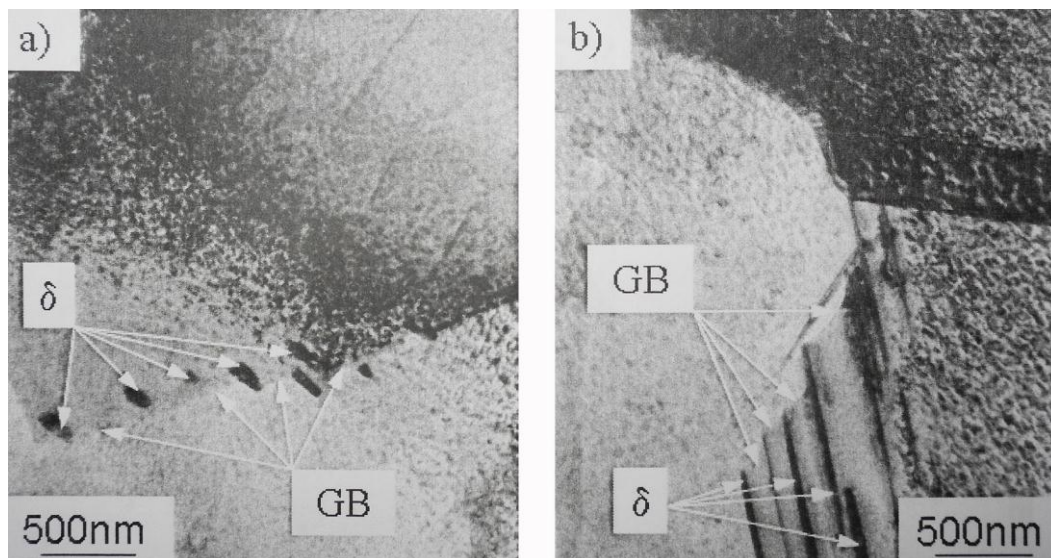


Abbildung 3.16: TEM Aufnahmen von Ausscheidungen an den Korngrenzen [6].

a) δ -Ausscheidung nach 1 h Glühen bei 840 °C.

b) δ -Ausscheidung nach 1 h Glühen bei 870 °C

Besonders markant ist die parallele Anordnung der Plättchen an den Korngrenzen, was auf eine feste kristallografische Anordnung zur γ -Matrix deutet. Auch bei der Ausscheidung der δ -Phase in ALLOY 718 kann dies beobachtet werden [6].

Die Proben sind zwischen den parallelen δ -Plättchen, und auch um die Kolonien solcher Plättchen, frei von γ' -Teilchen. Der Grund dafür ist die chemische Zusammensetzung der δ -Phase, die sich nach LÖHNERT ET AL. [6] sehr von der stöchiometrischen Zusammensetzung der δ -Phase (Ni_3Nb) unterscheidet. Neben einigen Begleitelementen wie Cr , Co , und Fe ist die δ -Phase sehr wohl reich an Ni und Nb aber vor allem ist sie angereichert mit Al von bis zu 9 at%. Die genaue chemische Zusammensetzung der δ -Phase zeigt Tabelle 3.6 [6].

Element	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Nb	Mo	W
δ -Phase in at%	9.12	3.42	4.40	2.86	6.88	61.1	11.5	0.55	0.28

Tabelle 3.6: Chemische Zusammensetzung der δ -Phase - Allvac 718Plus [6].

Die Gehalte der Elemente wurden durch EDX-Messungen im TEM festgestellt.

Die an Al , Nb und Ti angereicherte δ -Phase entzieht laut LÖHNERT ET AL. [6] die Elemente, die zur Bildung der γ' -Phase benötigt werden, der umgebenden Matrix, sodass im Bereich der δ -Plättchen keine γ' -Phase ausscheiden kann. LÖHNERT ET AL. [6] zeigt, dass die δ -Phase während des Wachstums sehr wohl mit einem sehr schalen Rand aus γ' -Ausscheidungen umgeben ist, die dann quasi mit der δ -Phase verschmelzen. Die Dunkelfeldaufnahme mittels TEM von LÖHNERT ET AL. [6] in Abbildung 3.17 zeigt dieses Verhalten.

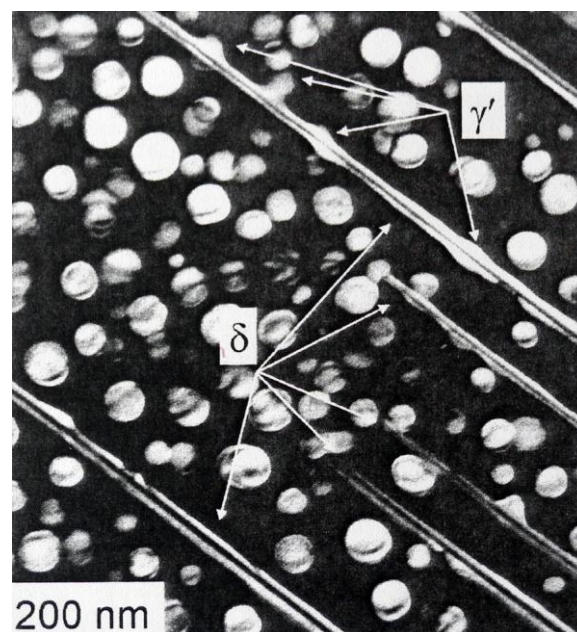


Abbildung 3.17: TEM Dunkelfeld-Aufnahme von γ' -freier Zone und γ' zu δ Umwandlung [6].

Pfeile zeigen die γ' freie Zone in der weiteren Umgebung der δ -Phase, sowie die gerade verschmelzenden γ' -Teilchen mit den länglichen δ -Plättchen. Diese Probe wurde bei 840 °C für 16 Stunden gegläht.

Die δ -Phase entsteht also nicht aus der γ -Matrix, sondern direkt durch die Umwandlung von γ' -Phase in δ -Phase [6].

Morphologie der δ -Phase

Die Fähigkeit von ALLVAC 718PLUS, die δ -Phase an den Korngrenzen in feinen, gleichmäßig verteilten Plättchen auszuscheiden, sowie die langsame Alterung im Vergleich zu ALLOY 718 und die Schmiedbarkeit der Legierung unterhalb der δ -Löslichkeitstemperatur ab 927 °C erzeugen laut KENNEDY [7] ein feines Korn, das dem Werkstoff eine äußerst hohe Plastizität und Zugfestigkeit verleiht.

Besonders hohe Schmiedetemperaturen im Bereich der Löslichkeitstemperatur der δ -Phase ("*Super-Solvus-Forging*"), bewirken laut KENNEDY [7] bei ca. 1000 °C - 1020 °C, dass sich die δ -Phase in der Matrix auflöst. Diese Bauteile müssen einer nachfolgenden Wärmebehandlung unterzogen werden, um optimale mechanische Eigenschaften durch feine Ausscheidungen an δ -Phase an den Korngrenzen zu erreichen.

Die Ausscheidung der δ -Phase an den Korngrenzen ist also erwünscht, wenn sie als feine, gleichmäßig verteilte, gezackte Anordnung von Plättchen in Erscheinung tritt, was bei nicht zu langen Glühzeiten und bei nicht zu hoher gespeicherter Verformungsenergie auftritt. Die ideale Temperatur für das kurzzeitige Lösungsglügen beim Schmieden unterhalb der Löslichkeitstemperatur der δ -Phase ("*Sub-Solvus-Forging*") von ALLVAC 718PLUS ist bei ca. 954 °C. Dabei wird soviel Phase an den Korngrenzen ausgeschieden, dass gute Schmiedeeigenschaften des Werkstoffes durch feinkörniges Gefüge gewährleistet sind [7]. Die ideale Menge und Morphologie an γ' - und γ'' im Korninneren sowie die ideale Menge δ -Phase an den Korngrenzen, wird in der Praxis durch vorhergehendes Lösungsglügen und mehrstufige Auslagerungszyklen erreicht. SEM⁹-Aufnahmen zeigen beispielhaft die gewünschte bzw. unerwünschte Ausscheidungsmenge an δ -Phase in ALLVAC 718PLUS in Abbildung 3.18:

⁹ Scanning Electron Microscope

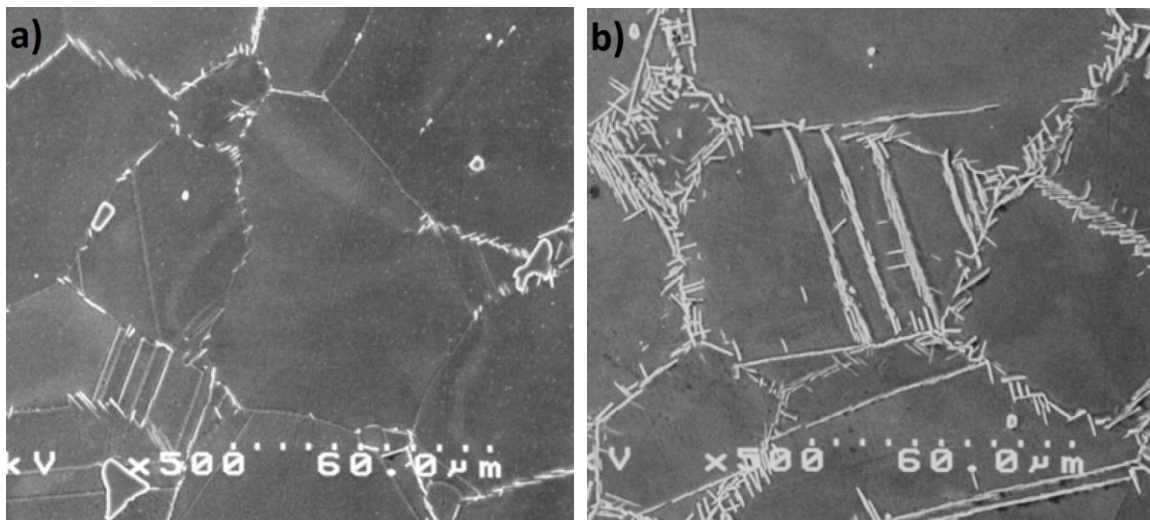


Abbildung 3.18: SEM - Ideale Ausscheidungs menge an δ -Phase in Allvac 718Plus [7].

- a) Feine gezackte δ -Phase an Korngrenzen \rightarrow gute mechanische Eigenschaften.
- b) Exzessive Ausscheidung an δ -Phase \rightarrow schlechte mechanische Eigenschaften.

Nach STOTTER ET AL. [13] variiert der Start der Ausscheidung der δ -Phase sehr stark durch die jeweiligen Parameter der Wärmebehandlung bzw. der Vorgeschichte des Gefüges. Kurzzeit-Glühversuche zur Ausscheidung der δ -Phase in ALLVAC 718PLUS von SOMMITSCH ET AL. [16] bzw. STOTTER ET AL. [13] wurden mit folgenden Wärmebehandlungsparameter durchgeführt:

Legierung	Lösungsglühen	Wärmebehandlung	mittlere Korngröße
Allvac 718Plus	-	950°C für 0.5h, 1h, 4h, 8 h	20 μm

Tabelle 3.7: Lösungsglühen und Wärmebehandlung - Allvac 718Plus [13].

Die mittlere Korngröße bezieht sich auf den Zustand vor der Wärmebehandlung.

Proben, die für 0.5 Stunden geglüht wurden, zeigen nur feine δ -Ausscheidungen an den Korngrenzen. Proben mit längerer Glühzeit zeigen die δ -Phase auch an Zwillingsgrenzen und später gefolgt von Ausscheidungen im Korninneren [13], wie mehrfach erwähnt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt Abbildung 3.19. Bei der Auswertung des Phasenanteils hat durch die elektronische Verstärkung der sehr dünnen δ -Plättchen laut STOTTER ET AL. [13] auch eine gewisse Überschätzung stattgefunden. Trotzdem zeigt diese Versuchsreihe, dass sich die δ -Phase bevorzugt an Gitterfehlstellen wie Korngrenzen und Zwillingsgrenzen ausscheidet.

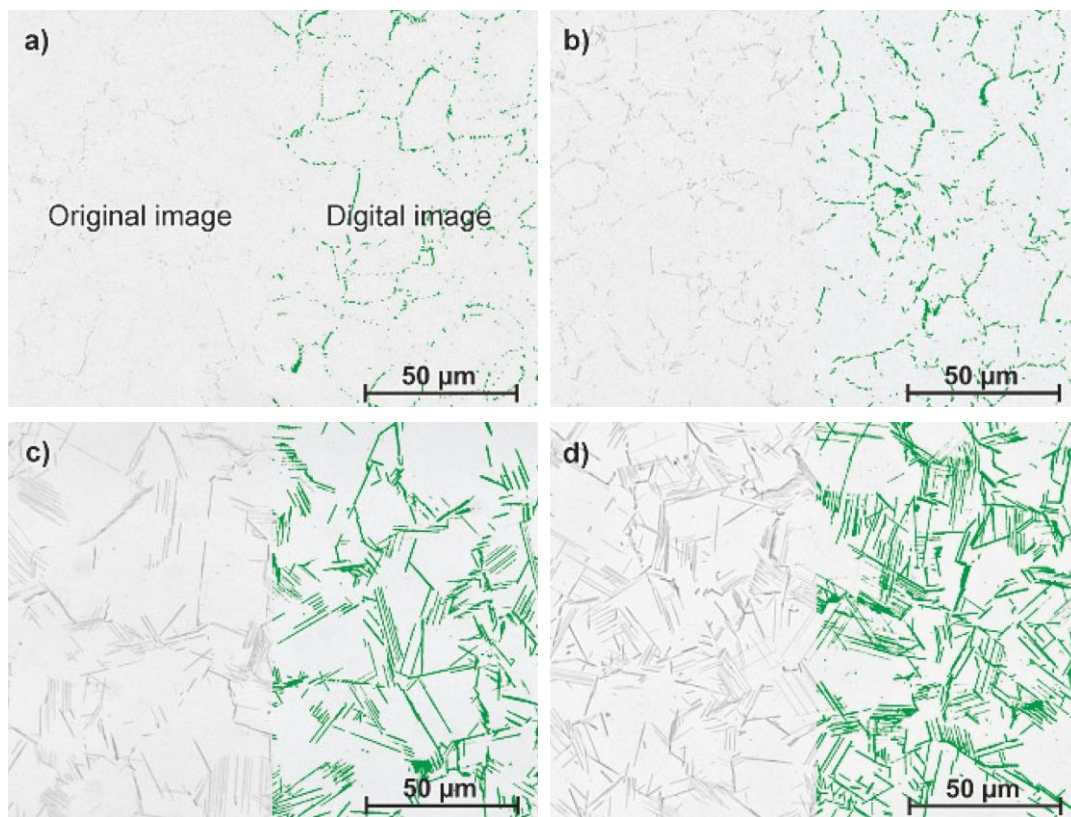


Abbildung 3.19: Lichtmikroskopie der geätzten Schlifffbilder neben digitaler Auswertung [13].
Glühen von Allvac 718Plus Proben bei 950 °C a) 0,5, b) 1, c) 4, d) 8 Stunden.
Korngröße vor dem Ausscheidungsglühen war 20 µm.

Laut VISKARI ET AL. [17] bewirkt die Anwesenheit der δ -Phase an den Korngrenzen auch dass sich in der sehr nahen Umgebung der δ -Plättchen keine härtenden γ' -Ausscheidungen bilden. Die Folge ist eine höhere Duktilität des Werkstoffs in dieser Zone, gegenüber den vielen härtenden und fein verteilten γ' -Ausscheidungen im Innern des Korns.

Diese lokale Duktilität, zusammen mit der gezackten Anordnung der δ -Phase an den Korngrenzen, hat laut VISKARI ET AL. [17] einen wesentlichen Einfluss auf Risswachstumsmechanismen.

Abbildung 3.20 zeigt die δ -Plättchen an den Korngrenzen sowie γ' -Ausscheidungen im Innern des Korns.

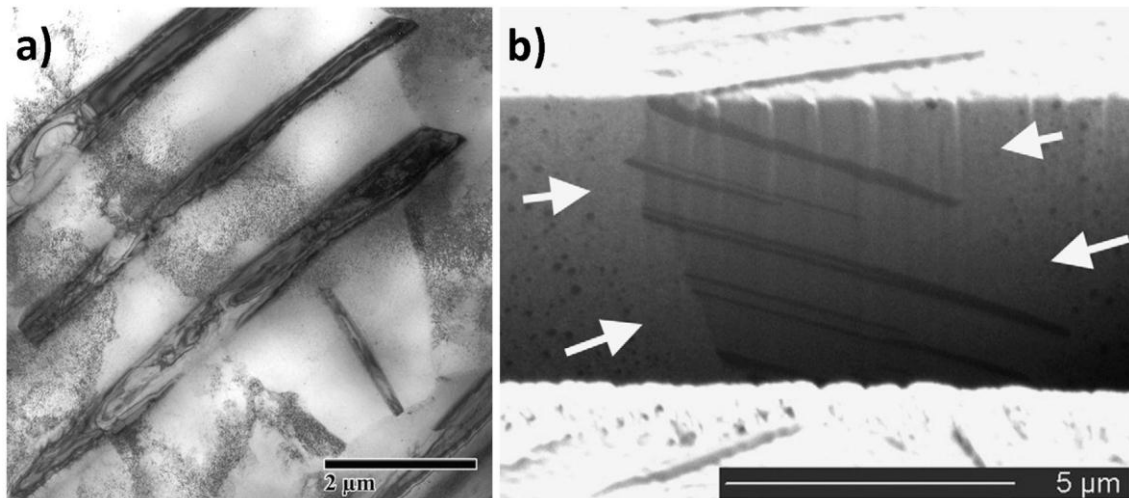


Abbildung 3.20: a) TEM - Aufnahme von ausgeschiedenen δ -Plättchen an der Korngrenze [17].
 b) FIB¹⁰ - Querschnittsaufnahme von δ -Plättchen an der Korngrenze. Die Pfeile zeigen auf den duktilen Bereich nahe der δ -Phase. Diese Zone ist frei von γ' -Phase. Im Korninneren sind γ' -Ausscheidungen als dunkle Punkte erkennbar.

Nach LÖHNERT ET AL. [6] können die Korngrenzen in ALLVAC 718PLUS durch Ausscheiden einer adäquaten Menge an δ -Phase während der Wärmebehandlung gehärtet werden. Dies verbessert die Hochtemperaturzähigkeit und den Widerstand gegen Rissfortschritt. Diese Zähigkeit ist auf einen duktilen Bereich nahe den δ -Plättchen an den Korngrenzen zurückzuführen [6]. Auch VISKARI ET AL. [17] beschreibt einen solchen Effekt.

Nach LÖHNERT ET AL. [6] kann zusammenfassend gesagt werden, dass die δ -Phase neben der γ' -Phase den Hauptanteil an ausgeschiedenen Teilchen hat. Al , Nb und Ti sind die Hauptbestandteile der δ -Phase und auch der γ' -Phase. An den Stellen die an γ' -Phase verarmen, formiert sich δ -Phase aus jenen Elementen. LÖHNERT ET AL. [6] hat gezeigt, dass in ALLVAC 718PLUS nur sehr geringe Mengen an γ'' -Phase vorhanden sind. Die Orientierung der δ -Phase in der γ -Matrix in ALLOY 718PLUS ist ähnlich der in ALLOY 718. Die Kenntnis und die Kontrolle über die Ausscheidungskinetik der δ -Phase und ihre Morphologie in ALLVAC 718PLUS entscheiden über die mechanischen Eigenschaften der Endprodukte. In modernen Superlegierungen ist die Kontrolle der Korngröße von entscheidender Bedeutung. Es muss ein Gleichgewicht gefunden werden, zur Vermeidung von zu kleinen Körnern, welche die Kriech- und Bruchfestigkeit verringern und zu großen Körnern, die eine geringere Zugfestigkeit aber gute Bruchfestigkeit haben [18].

¹⁰ Focused Ion Beam

3.3.3.4 "GCP" und "TCP" – Dichtest gepackte Phasen

GCP-Phasen

Bei den dichtest gepackten Phasen handelt es sich um intermetallische Phasen, also immer Verbindungen von Metall mit Metall. Dabei haben die GCP-Phasen (geometrically closed packed) eine auf die gesamte Raumfüllung bezogene, geometrisch dichtest gepackte Anordnung der Atome. Diese Phasen besitzen eine geordnete Kristallstruktur der Zusammensetzung A_3B , wobei für die Atomradien gilt $R_A < R_B$. Die kfz- γ' -Phase (Ni_3Al) und die kfz- γ'' -Phase (Ni_3Nb), die kfz- η -Phase (Ni_3Ti) sowie auch die orthorhombische δ -Phase (Ni_3Nb) zählen zu den GCP-Phasen [3].

TCP-Phasen

Hingegen besitzen TCP-Phasen (TCP- topologically closed packed) dichtest gepackte Gitterebenen. Dazwischen befinden sich Schichten mit größeren Atomen. Treffen große und kleine Atome aufeinander, kommt es bei TCP-Phasen zu noch höheren Raumfüllungsgraden als in GCP- Phasen. TCP-Phasen haben eine komplexe Kristallstruktur und sehr große Elementarzellen, die sehr hart und nur schwer verformbar sind. Der Grund dafür liegt in der geringen Zahl an Gleitsystemen bzw. auch an der spießigen Ausscheidungsform. Die TCP-Phasen sind gegenüber der γ -Matrix inkohärent und beanspruchen deshalb ein größeres Volumen als GCP-Phasen. Solange also die γ -Matrix sehr reich an Ni ist, wird die Ausscheidung von TCP-Phasen unterdrückt, weil die Ni -reiche Matrix wenig kompressibel ist. Je mehr Ni Atome in der Matrix durch Legierungselemente ausgetauscht werden, desto eher kommt es zur Ausscheidung von TCP-Phasen. Dies wird bei der Entwicklung von solchen Legierungssystemen berücksichtigt. TCP-Phasen sind grundsätzlich unerwünscht, da sie sich negativ auf mechanische Werte wie die Zeitstandsfestigkeit auswirken. Beispiele für TCP-Phasen sind *Laves*-Phasen, die sich in hoch eisenhaltigen Legierungen ausscheiden sowie die σ -Phase und die μ -Phase [3].

3.3.3.5 Karbide

Intermetallische Phasen bezeichnet man als Karbide, wenn sich Metalle mit Kohlenstoff verbinden. In Nickelbasislegierungen kommen hauptsächlich Karbide vom Typ MC , $(M_{23}C_6)$ und bei höheren Anteilen von Mo und W auch (M_6C) vor [3].

MC-Karbide

Monokarbide oder $M(C, N)$ Karbonitride erstarren bei der Abkühlung am schnellsten und haben eine blockartige Form. Diese Primärkarbide bestehen auf der metallischen Seite meistens aus Ti , Ta oder Nb . Diese blockigen $M(C, N)$ -Ausscheidungen reichern sich bevorzugt an Versetzungen an. Sie beeinflussen die mechanischen Eigenschaften wenig. Sie erhöhen die Kriechfestigkeit sogar, solange die Vergrößerung nicht zu stark ist. MC -Karbide sind thermodynamisch nicht stabil und wandeln in die $(M_{23}C_6)$ -Karbide um [3].

$M_{23}C_6$ -Karbide

$(M_{23}C_6)$ -Karbide haben als metallischen Partner hauptsächlich Cr . Sie lösen sich beim Lösungsglühen weitgehend auf und scheiden beim Aushärten an den Korngrenzen wieder aus, wo sie dem Korngrenzengleiten entgegenwirken. Als dünner Film zwischen den Korngrenzen verspröden $(M_{23}C_6)$ -Karbide den Werkstoff und führen zu Schädigungen schon während der Bearbeitung [3].

M_6C -Karbide

(M_6C) -Karbide bilden sich erst ab einem Gehalt an Mo und W im Verhältnis $^2/1$ von mehr als 6 Ma.-% in der Legierung. Sie entstehen durch Umwandlung aus $(M_{23}C_6)$ -Karbiden und sind temperaturstabiler [3].

3.4 Gleichgewicht - *Gibbs*-Energie

Der Grund für Zustandsänderungen in Legierungen sind relative Stabilitätszustände von Phasen, gegenüber den stabilen Endzuständen. Die Veränderungen dieser relativen Stabilitätszustände in Werkstoffen können bei konstanter Temperatur und konstantem Druck mit Hilfe des *thermodynamischen*-Potenzials der freien *Gibbs'schen*-Enthalpie oder *Gibbs*-Energie beschrieben werden. Sie wird durch die Verknüpfung von drei Zustandsgrößen definiert [3,19]:

$$G = H - T \cdot S \quad (3.1)$$

G	<i>Gibbs</i> -Energie [J]
H	Enthalpie, beschreibt den Energiegehalt des Zustandes [J]
S	Entropie, statistische Anordnung der Atome des Werkstoffes $\left[\frac{J}{K}\right]$
T	Absolute Temperatur [K]

Die Enthalpie H ist ein Maß für die Wärme im System und ist gegeben durch [19]:

$$H = E + P \cdot V \quad (3.2)$$

E	Innere Energie des Systems [J]
P	Druck [Pa]
V	Volumen [m^3]

Die innere Energie E beschreibt die gesamte Kinetik der Atome sowie deren potenzielle Energie im abgeschlossenen System. Dies sind z. B. atomare Vibrationen, die ja bei höherer Temperatur viel stärker sind, sowie alle Bewegungen der Atome. Mit potenzieller Energie sind atomare Reaktionen und Bindungskräfte gemeint. Wenn eine Veränderung im System passiert, wird immer Wärme aufgenommen oder abgegeben, und somit der innere Energiegehalt verändert. Natürlich ändert sich auch das Volumen, jedoch ist der Druck konstant und der Term ($p \cdot V$) in Festkörpern viel kleiner als E . Näherungsweise ist also ($H \approx E$). Die Entropie beschreibt das Maß für die Unordnung im System, also eine zufällige bzw. statistische Größe der Verteilung von Atomen [19].

Ein System im Gleichgewicht, wenn das geringste *Gibbs'sche* Potential erreicht wird. Dann gilt für die Enthalpiedifferenz ($\Delta G = 0$) [19]. In der Realität ist dies aber selten der Fall und Zustandsänderungen in Werkstoffen laufen immer vom höheren zum niedrigeren *thermodynamischen* Potenzial ab, um diese *Gibbs*-Energie zu verringern. Daraus folgt die Enthalpiedifferenz ΔG , welche nach internationaler Definition negativ sein muss. ΔG kann dabei als thermodynamische Triebkraft verstanden werden [19].

$$\Delta G = G_A - G_B < 0 \quad (3.3)$$

G_A Gibbs-Energie im Zustand A

G_B Gibbs-Energie im Zustand B

Je stärker negativ die Triebkraft ist, desto schneller läuft eine Reaktion ab. Wie schnell eine solche Reaktion abläuft wird aber auch sehr stark von der *Kinetik*, also der Mobilität der Teilchen in der Matrix, beeinflusst. Diese Kinetik wird durch Zeit, Temperatur und die sogenannte freie *Gibbs'sche* Aktivierungsenthalpie ΔG^a bestimmt. Diese freie Aktivierungsenthalpie wird benötigt, um Zustandsänderungen zu starten. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zustandsänderungen ist also von thermodynamischen und kinetischen Bedingungen abhängig. Da diese sehr stark von der Temperatur abhängen, spricht man auch von *thermisch aktivierbaren Prozessen* [19,3].

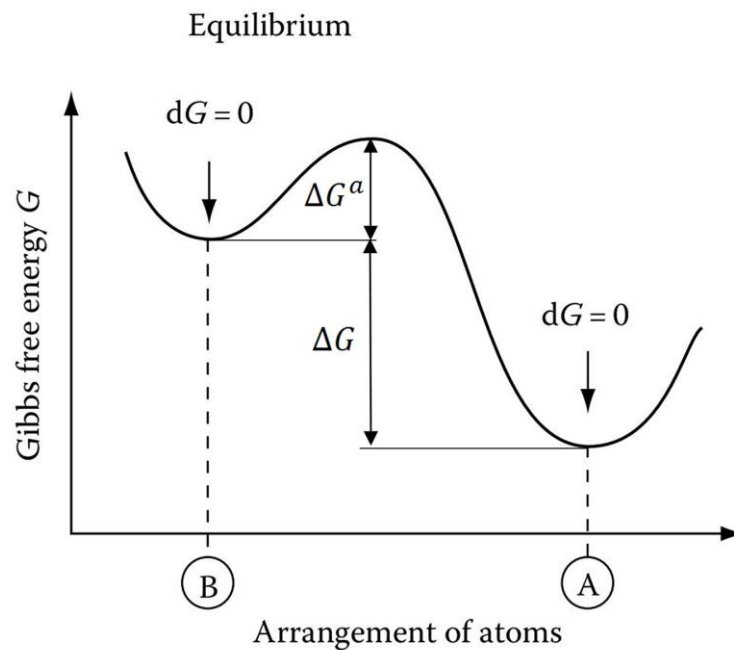


Abbildung 3.21: Relatives Gleichgewicht beschrieben durch *Gibbs*-Energie [19].

Ein Sprung vom hohen zum niedrigeren Potenzial ist nur möglich, wenn die Aktivierungsenthalpie ΔG^a im System aufgebracht werden kann.

3.5 Diffusionsvorgänge

Die treibende Kraft für Diffusionsvorgänge in Legierungen ist immer die Möglichkeit der Verringerung der *freien Gibbs-Energie*. Ein Modell von zwei verbundenen Platten mit gleichen Elementen aber verschiedener Konzentration von A und B soll diesen Ausgleich der Potenzialdifferenz freier Energie verdeutlichen. Siehe Abbildung 3.22.

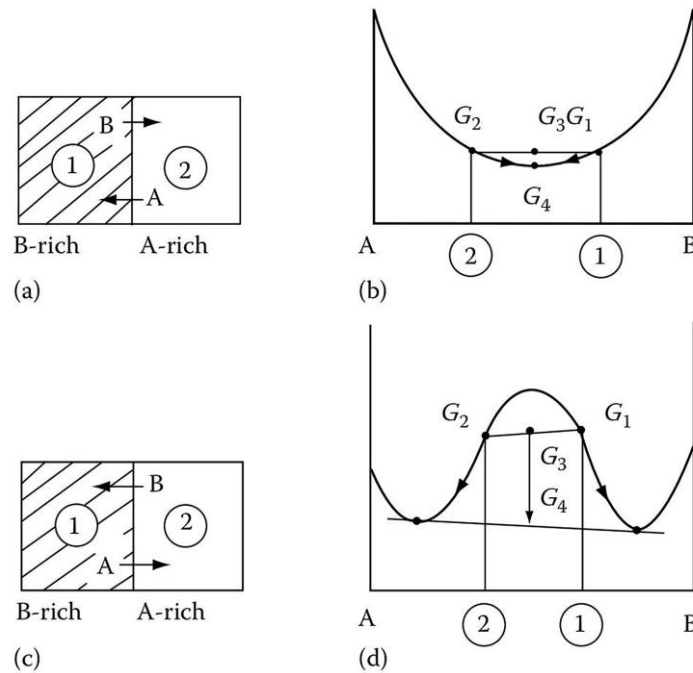


Abbildung 3.22: Potenzialausgleich der *Gibbs-Energie* durch Diffusion [19].

- a) Austausch von Atomen durch Diffusion zu homogener Verteilung.
- b) und d) Verringerung der Energie bis Zustand G_4 erreicht wird.
- c) Austausch von Atomen durch Diffusion zu heterogener Verteilung.

Diffusion in der Matrix kann als konzentrationsbedingter Platzwechsel der Atome auf Grund zufälliger Bewegungen verstanden werden. Dabei ist der Diffusionskoeffizient ein Maß für die Menge an Atomen, die in eine bestimmte Richtung pro Zeiteinheit durch eine betrachtete Fläche diffundieren und wird durch das 1. *Fick'sche-Gesetz* definiert [3].

$$J = \frac{N}{A \cdot t} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \tag{3.4}$$

J	Materialfluss	D	Diffusionskoeffizient
N	Anzahl der diffundierten Atome	c	Konzentration
A	Betrachtete Diffusionsfläche	x	Wegkoordinate

Der Konzentrationsgradient $\frac{dc}{dx}$ gibt die Richtung des eindimensionalen Diffusionsstroms von höherer zu niedrigerer Konzentration an und ist folglich negativ. Bei heterogener Elementerverteilung ist ein solches Gefälle vorhanden und somit Diffusion. Bei theoretisch vollkommen homogener Verteilung verschwindet das Gefälle $\frac{dc}{dx} = 0$ und der Materialfluss wird in Summe null, da die Zahl der Atome durch die betrachtete Fläche in beide Richtungen gleich groß ist [3]. Die Hauptdiffusionsarten sind die *Substitutionsdiffusion* und die *interstitielle Diffusion*. Bei Substitutionsdiffusion geschieht der Platzwechsel meist durch einen Leerstellenmechanismus, bei der interstitiellen Diffusion schlüpfen kleinere Atome zwischen größeren hindurch und wechseln dabei ihre Zwischengitterplätze [19].

3.5.1 Interstitielle Diffusion

Unter interstitieller Diffusion versteht man den Platzwechsel von Atomen, die auf Zwischengitterplätzen gelöst sind. Dabei geschieht der Platzwechsel durch zufällige Sprünge. Betrachtet man die interstitielle Diffusion in einem kubischen Gitter mit sechs möglichen Sprungrichtungen, so kann nach PORTER ET AL. [19] die Diffusion der Atome auch über die Sprungrate Γ angegeben werden:

$$J = -\left(\frac{1}{6} \cdot \Gamma \cdot \alpha^2\right) \frac{\partial C}{\partial x} \quad \rightarrow \quad D = \frac{1}{6} \cdot \Gamma \cdot \alpha^2 \quad (3.5)$$

J	Mittlerer Materialfluss im kubischen Gitter in alle sechs Richtungen
Γ	Mittlere zufällige Sprungrate der Atome in die sechs Richtungen
α	Sprungabstand der Zwischengitterplätze
D	Diffusionskoeffizient der interstitiellen Diffusion
$\frac{\partial C}{\partial x}$	Konzentrationsgradient

Die Konzentration ändert sich mit der Zeit und es entsteht ein netto Teilchenfluss entlang des Konzentrationsgradienten. Was wieder zum 1. Fick'schen Gesetz führt [19].

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.6)$$

Das 1. Fick'sche Gesetz hat aber in realen Legierungen nur Gültigkeit wenn ein Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient verwendet wird. Ebenfalls eine wichtige Größe ist die nach einer gewissen Zeit zurückgelegte mittlere Entfernung eines Atoms von der ursprünglichen Position [19]:

$$r = \alpha \cdot \sqrt{Dt} \tag{3.7}$$

r	Mittlerer radial zurückgelegter Weg nach der Zeit t
α	Sprungabstand

Um solche Platzwechsel zu vollziehen muss Energie aufgebracht werden. Dies ist die freie *Gibbs'sche*-Enthalpie G_0 die der mittleren thermischen Energie der Atome entspricht sowie die Aktivierungsenthalpie ΔG^a , die durch thermische Auslenkung um den Mittelpunkt der Atome zustande kommt [3].

$$G_0 = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \quad \rightarrow \quad \Delta G_m = G_0 + \Delta G^a \tag{3.8}$$

G_0	Über alle Atome gemittelte thermische Energie ist in der Regel viel kleiner als ΔG^a
ΔG^a	Aktivierungsenthalpie der interstitiellen Diffusion
ΔG_m	Aktivierungsenthalpie oder Migrationsenthalpie für interstitielle- und Substitutionsdiffusion
k_B	Boltzmann-Konstante $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ [J/K]}$

Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit erreichen Atome also das metastabile Energieniveau. Eine geringe Energieerhöhung führt dann zum Sprung in die nächstgelegenen leeren Gitterplätze und damit zur Diffusion [3,19].

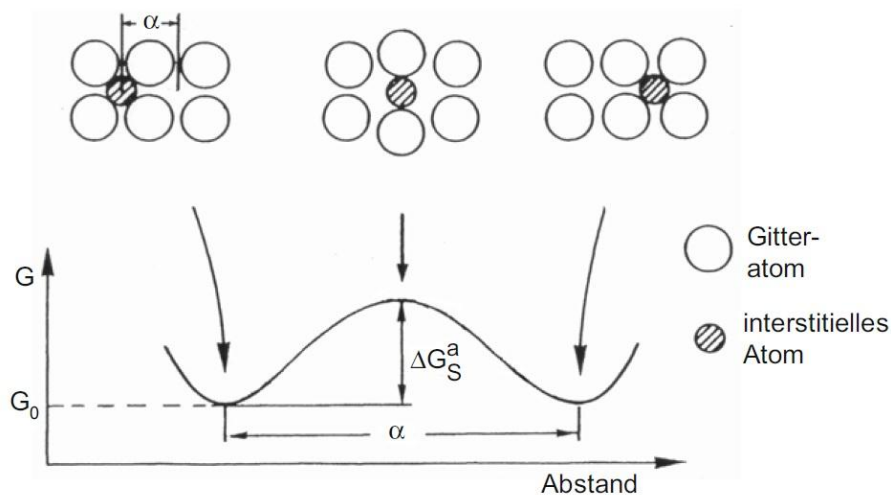


Abbildung 3.23: Platzwechsel von Zwischengitteratomen bei interstitieller Diffusion [3].
 α ...Sprungabstand der Zwischengitterplätze

Der Diffusionskoeffizient interstitieller Diffusion ergibt sich nach der *Arrhenius*-Funktion [3]:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q_{iD}}{R \cdot T}} \quad (3.9)$$

D_0	Werkstoffabhängiger Vorfaktor
Q_{iD}	Aktivierungsenthalpie der interstitiellen Diffusion [J]
R	Ideale Gaskonstante 8,3144621 $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right]$
T	Absolute Temperatur [K]

3.5.2 Substitutionsdiffusion

Diese Diffusion im *regulären Gitter* kann Selbst-Diffusion sein, meistens besteht sie aber aus Leerstellendiffusion. Leerstellendiffusion funktioniert ähnlich der interstitiellen Diffusion, allerdings werden *Atom*-Leerstellen benötigt, da ja ein jeder Gitterpunkt mit einem Atom besetzt ist und ein direkter Platzaustausch von zwei Atomen in den sehr dicht gepackten Kristallgittern energetisch sehr unwahrscheinlich ist. Die Konzentration dieser Leerstellen verändert also die Wahrscheinlichkeit für den Platzwechsel von Atomen und wird in der Berechnung wie eine Legierungskomponente behandelt. Durch diese Leerstellen steigt die Entropie, und es steigt die Enthalpie aufgrund von Gitterstörung. In Summe sinkt aber die Enthalpie infolge der Leerstellen im Vergleich zum theoretisch leerstellenfreien Gitter. Bei der Gleichgewichtsbetrachtung stellt sich eine temperaturabhängige Leerstellen-Konzentration nach der *Arrhenius*-Funktion ein [3].

$$x_L(T) = e^{-\frac{\Delta g_L}{k_B \cdot T}} = e^{-\frac{\Delta G_L}{R \cdot T}} = e^{-\frac{\Delta H_L}{R \cdot T}} \cdot \underbrace{e^{\frac{\Delta S_L}{R}}}_3 \approx \frac{n}{N} \quad (3.10)$$

x_L	Konzentration der Leerstellen im regulären Gitter folgt der <i>Arrhenius</i> -Funktion
ΔG_L	Enthalpieabnahme durch Leerstellenbildung pro Mol
Δg_L	Enthalpieabnahme durch eine Leerstellenbildung
ΔH_L	Enthalpiezunahme durch Leerstellenbildung pro Mol
ΔS_L	Entropiezunahme durch Leerstellenbildung pro Mol
n	Anzahl der gebildeten Leerstellen
N	Anzahl der Gesamtgitterplätze, wobei $N \gg n$

Die Leerstellenkonzentration ist bei tiefen Temperaturen sehr gering, und bei 0 [K] gibt es keine Leerstellen mehr. Je höher die Temperatur, desto mehr Leerstellen und desto mehr Diffusion kann stattfinden. Der wesentliche Unterschied ist die höhere Aktivierungsenergie zum Start der Diffusion in regulären Gittern, gegenüber Zwischengittersprüngen. Der Diffusionskoeffizient bei Leerstellendiffusion zeigt die höhere Aktivierungsenthalpie Q_{SD} [3,19].

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_S^a + \Delta H_L}{R \cdot T}} = e^{-\frac{Q_{SD}}{R \cdot T}} \quad (3.11)$$

ΔH_S^a	Aktivierungsenthalpie für den Sprung
ΔH_L	Leerstellenbildungsenthalpie
Q_{SD}	Aktivierungsenthalpie für Selbstdiffusion

Für Diffusion muss also zusätzlich die Leerstellenbildungsenthalpie ΔH_L aufgebracht werden. In Nickelbasislegierungen beginnt merkliche Leerstellendiffusion bei Temperaturen oberhalb von $(0.4 \cdot T_S)$ und beschleunigt dann entsprechend der Exponentialfunktion [3].

3.5.3 Diffusion in Substitutionsmischkristallen

In Substitutionsmischkristallen wird ein gemeinsamer *Interdiffusionskoeffizient* der beteiligten Atomsorten festgelegt. Dieser setzt sich aus den einzelnen spezifischen Diffusionskoeffizienten zusammen. Am Beispiel einer binären Mischung ist dies [3]:

$$\tilde{D} = x_B \cdot D_A + x_A \cdot D_B \quad \rightarrow \quad J' = -\tilde{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.12)$$

x_A, x_B	Molenbrüche der Atomsorten sind in Summe = 1
D_A, D_B	Diffusionskoeffizienten der beteiligten Atomsorten hängen jeweils stark von ihrer Konzentration ab
\tilde{D}	Interdiffusionskoeffizient

Daraus folgt laut PORTER ET AL. [19] ein zeitliches Konzentrationsgefälle in beide Richtungen, wobei die Diffusionssprünge am betrachteten Gitter sowie die Diffusion durch Gitterbewegungen summiert werden muss. Dies führt nach einsetzen des zeitlichen Konzentrationsgefälles auf das 2. Fick'sche Gesetz für Diffusion in Substitutionsmischkristallen:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(\tilde{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.13)$$

$\frac{\partial C}{\partial t}$	Zeitlicher Konzentrationsgradient
$\frac{\partial C}{\partial x}$	Örtlicher Konzentrationsgradient
C	Örtliche Konzentration
\tilde{D}	Interdiffusionskoeffizient

Diese Gleichung kann mit entsprechenden Randbedingungen gelöst werden und man erhält die Konzentration der Elemente A und B an der Stelle x nach der Glühzeit t [19].

3.5.4 Diffusion entlang von Korngrenzen

3.5.4.1 Korngrenzenorientierung

In polykristallinen Werkstoffen geschieht die Anordnung der Körner zufällig. Dabei können Korngrenzen durch fünf makroskopischen Parameter charakterisiert werden. Drei Parameter sind für die Rotationsachsen der Körner und zwei für die Orientierung der Korngrenzenflächen. Es wird zwischen gekippten und verdrehten Körnern bzw. Korngrenzen unterschieden. Bei gekippten Körnern ist die Drehachse parallel zu der Korngrenze und bei den verdrehten Körnern ist die Drehachse rechtwinklig auf die Korngrenzenfläche. Abbildung 3.24 zeigt dies schematisch [20]. Bei gekippten Körnern handelt es sich um Stufenversetzungen, bei verdrehten Körnern um Schraubenversetzungen.

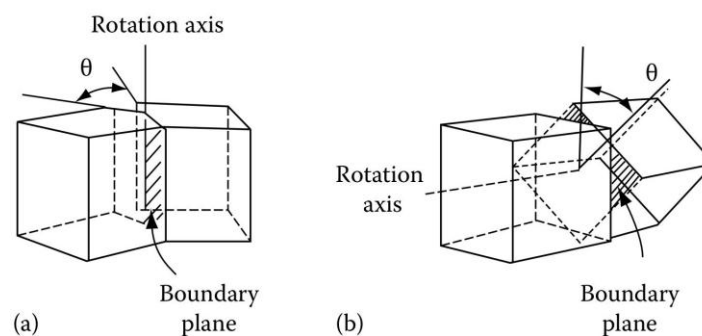


Abbildung 3.24: Mögliche Orientierung der Körner an den Korngrenzen [20].
a) Zueinander gekippte Körner, b) Verdrehte Körner.

Kleinwinkelkorngrenzen

Einfache *Kleinwinkelkorngrenzen* wie in Abbildung 3.24.a haben eine Missorientierung von $\theta < 15^\circ$ und eine regelmäßige Anordnung von Stufenversetzungen. Versetzungen erhöhen die Energie des Gitters merklich und sind deshalb niemals im Gleichgewicht. Ihre weitreichenden Spannungsfelder überlagern sich und es kommt zu übereinander angeordneten Versetzungskernen [21]. Der Abstand dieser Versetzungskerne wird mit kleinerem Winkel größer [20]. Dies verdeutlicht Abbildung 3.25, wobei in etwa der Zusammenhang gilt:

$$L_d = \frac{b}{\sin \theta} \approx \frac{b}{\theta} \quad (3.14)$$

L_d	Abstand der Versetzungskerne einer Kleinwinkelkorngrenze
θ	Winkel der Missorientierung in der Kleinwinkelkorngrenze (Theta)
b	Burgers Vektor, stellt ein Maß für die Versetzung dar (siehe Abbildung 3.25)

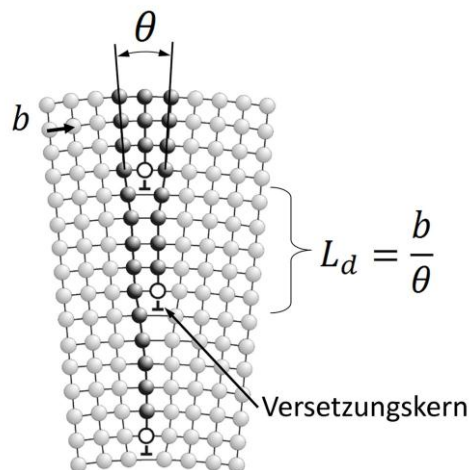


Abbildung 3.25: Kleinwinkelkorngrenze mit regelmäßigen Versetzungskernen [21,20].
Der Energiegehalt verringert sich mit dem Winkel.

Direkt beim Versetzungskern ist die Passung des Gitters schlecht und die Struktur verzerrt. Die Zonen zwischen den Versetzungen der beiden Körner passen aber gut zusammen und deshalb ist die Verzerrung gering. Je kleiner nun der Winkel θ ist, desto größer ist der Abstand der Versetzungskerne und umso geringer ist die Energie γ der Kleinwinkelkorngrenze. Sie ist in etwa proportional zum Winkel [20]:

$$\gamma \propto \theta \quad (3.15)$$

γ	Energie der Kleinwinkelkorngrenze
θ	Winkel der Missorientierung

Großwinkelkorngrenzen

Wird der Winkel $\theta > 15^\circ$, so liegen die Versetzungen so dicht aneinander, dass sich ihre Zentren überlappen. In diesem Stadium ist die Energie der Korngrenzen von der Missorien-

tierung nicht mehr abhängig. Diese *Großwinkelkorngrenzen* sind stark inkohärent und haben eine relativ offene Struktur. Die Bindungen zwischen den Atomen haben sich zum Teil aufgelöst oder sind gestört. Dieser hohe Grad an Unordnung bedeutet eine hohe Energie der Großwinkelkorngrenzen und spielt eine entscheidende Rolle für die Korngrenzendiffusion sowie bei der Anreicherung von fremden Atomen an den Großwinkelkorngrenzen. Abbildung 3.26.a zeigt schematisch eine solche Großwinkelkorngrenze [20].

Bei Kleinwinkelkorngrenzen ist der Einfluss wesentlich geringer, da die wenigen Leerräume durch Versetzungskerne ausgefüllt werden und der Übergang generell kohärenter ist. Nicht alle Großwinkelkorngrenzen haben eine ungeordnete und offene Struktur. Eine Korngrenze kann zufällig parallel zu einer *Zwillingsgrenze* liegen, sodass kaum Leerräume entstehen und die Kohärenz der Gitter gut ist. Dies bedeutet auch, dass die Korngrenzenenergie dann an dieser kohärenten Zwillingsgrenze niedriger ist als an der zufällig geordneten Großwinkelkorngrenze, weil das Maß der Unordnung viel geringer ist. Dazu kommt, dass in kfz- Metallen die Zwillingsgrenzen von dichtest gepackter Struktur sind. Ist die Parallelität der Korngrenze zur Zwillingsgrenze nicht exakt, so stimmt auch die Kohärenz nicht und die Korngrenzenenergie ist höher. Auch Großwinkelkorngrenzen von verdrehten Körnern können unter bestimmten Winkeln eine gute Passung von Korn zu Korngrenze aufweisen. In diesem Fall sind die Leerstellen gering, da sie größtenteils mit Atomen gefüllt sind und deshalb eine niedrigere Korngrenzenenergie aufweisen. Abbildung 3.26.b zeigt einen solchen Bereich [20].

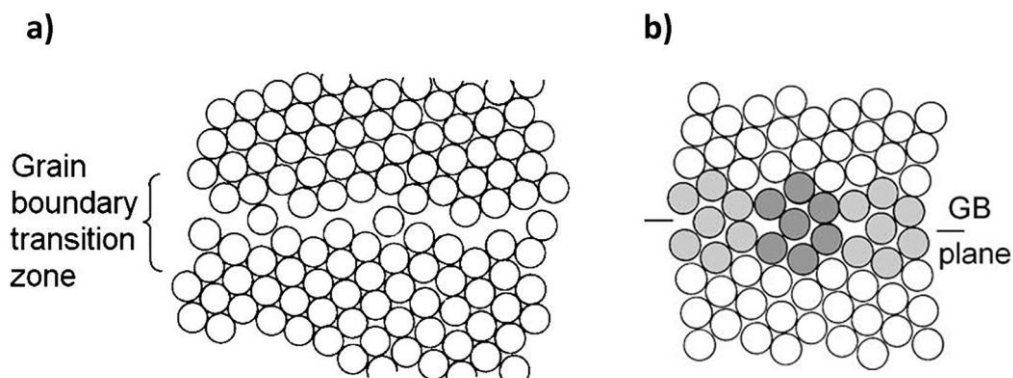


Abbildung 3.26: Schematische Übergangsbereiche von Großwinkel-Korngrenzen [20].

- a) Darstellung einer zufälligen Großwinkel-Korngrenze – viele Leerstellen.
- b) Darstellung einer gedrehten Korngrenze - Leerstellen werden von Atomgruppen gefüllt und wiederholen sich in regelmäßigen Abständen.

3.5.4.2 Diffusionskoeffizient an Korngrenzen

In einem realen Kristall gibt es keine perfekte Ordnung, sondern es liegen verschiedene Gitterfehler vor. Diese Fehler können linienförmig, flächenhaft und volumenförmig sein und weisen eine geringere Packungsdichte der Atome gegenüber idealer kfz- Kristallordnung auf. Diffusionsprozesse verlaufen an Gitterfehlern, wie z. B. Versetzungen und Korngrenzen, viel schneller, da die Aktivierungsenergien im Vergleich zu regulärer Gitterdiffusion um ca. 50 % geringer sind [3]. Besonders Großwinkelkorngrenzen haben meist eine niedrigere Packungsdichte und begünstigen deshalb Diffusion. Nach MEHRER [20] ist die Diffusion an Korngrenzen um den Faktor 10^4 bis 10^6 größer als im Korn, wobei der Unterschied mit sinkender Temperatur noch steigt, da die Aktivierungsenthalpie für die Diffusion an den Korngrenzen ja viel niedriger ist als im Korn. Bei Temperaturen unter $(0.6 \cdot T_S)$ spielt die Diffusion an Korngrenzen eine dominierende Rolle. Hingegen ist die Diffusion in der Matrix viel langsamer und benötigt auf Grund der geringen Fehlordnung im Gitter die höchste Aktivierungsenergie. Es wurde auch für die Korngrenzendiffusion festgestellt, dass sie einer temperaturabhängigen *Arrhenius*-Funktion folgt [20].

$$D_b = D_b^0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_b}{k_B T}} \quad (3.16)$$

D_b	Temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient an den Korngrenzen
D_b^0	Werkstoffabhängiger Vorfaktor für Korngrenzendiffusion
ΔH_b	Aktivierungsenthalpie für Korngrenzendiffusion

Den Materialfluss an der Korngrenze kann man sich vereinfacht am Beispiel eines quaderförmigen Kornes mit paralleler Korngrenze nach PORTER ET AL. [19] wie in Abbildung 3.27 vorstellen. Das Fick'sche Gesetz wird für die Näherungsformel entsprechend modifiziert [19]:

$$J = \frac{J_b \delta + J_l d}{d} = - \left(\frac{D_b \delta + D_l d}{d} \right) \frac{\partial C}{\partial x} = -(D_{app}) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.17)$$

J_b	Materialfluss entlang der Korngrenze
J_l	Materialfluss durch das Gitter
d	Korndurchmesser
δ	Breite der Korngrenze
$\frac{\partial C}{\partial x}$	Örtlicher Konzentrationsgradient
D_{app}	Scheinkoeffizient der Diffusion
D_b	Diffusionskoeffizient der Korngrenze
D_l	Diffusionskoeffizient des Gitters

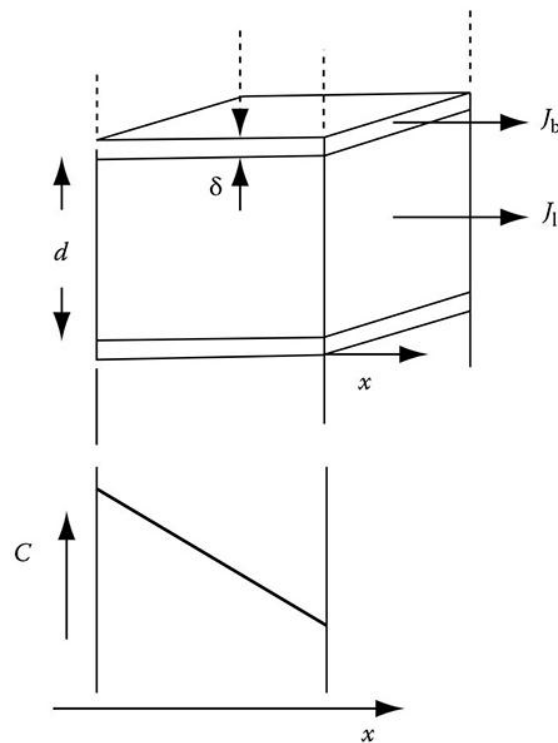


Abbildung 3.27: Modellvorstellung der Korngrendiffusion nach Porter [19].
 Angenommene Parallele Korngrenze mit der Dicke $[\delta]$.
 Materialfluss J in x -Richtung.

Das Konzentrationsgefälle in Abbildung 3.27 fällt in Richtung der x -Koordinate ab, da die Diffusion an der Korngrenze (Diffusionskoeffizient D_b) um mehrere Größenordnung schneller ablaufen kann als im Korninneren (Diffusionskoeffizient D_l). Ein wichtiger Zusammenhang ist:

$$D_b \cdot \delta \gg D_l \cdot d \tag{3.18}$$

D_b	Diffusionskoeffizient an der Korngrenze	δ	Dicke der Korngrenze
D_l	Diffusionskoeffizient im Gitter	d	Durchmesser des Korns

Die Größenordnung dieser beiden Terme ist stark temperaturabhängig, wobei $(D_b \cdot \delta)$ immer größer ist und mit sinkender Temperatur steigt. Dies liegt an der viel niedrigeren Aktivierungsenergie für Diffusion an den Korngrenzen Q_b gegenüber der Aktivierungsenergie Q_l für Diffusion im Gitter. Im kfz- Gitter gilt ($Q_b \sim 0.5 \cdot Q_l$). Es soll erwähnt werden, dass sich der Diffusionskoeffizient auch noch mit der Orientierung der Korngrenzenfläche ändert. Abbildung 3.28 zeigt die Temperaturabhängigkeit der besprochenen Diffusionskoeffizienten [19]:

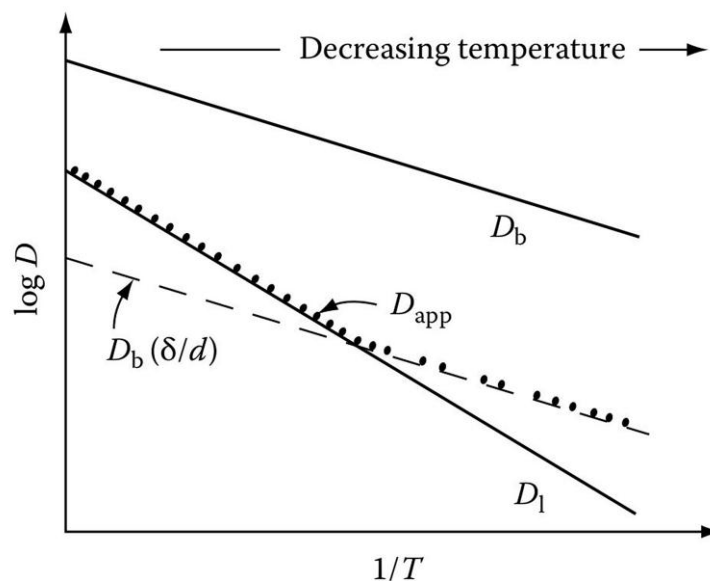


Abbildung 3.28: Temperaturabhängigkeit der Korngrenzendiffusion nach Porter [19].

Unterhalb $\sim 0.7 \cdot T_S$ ist der Diffusionskoeffizient D_b der Korngrenze dominierend. T_S ist dabei die Schmelztemperatur.

Wie Abbildung 3.28 zeigt, verringert sich der Diffusionskoeffizient mit sinkender Temperatur. Ab einer Temperatur von ($\sim 0.7 \cdot T_S$) dominiert die Diffusion an den Korngrenzen, da die Aktivierungsenergie für Diffusion an den Korngrenzen aufgrund der hohen Grenzflächenenergie der Korngrenzen viel niedriger sein kann. Korngrenzendiffusion spielt eine wichtige Rolle bei der Entwicklung der Mikrostruktur von Legierungen und damit den mechanischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur [20].

3.5.5 Diffusion entlang von Versetzungen

Nach PORTER ET AL. [19] kann man sich Diffusion entlang von Versetzungen im Korn als Diffusionsautobahnen vorstellen. Der Diffusionskoeffizient in diesen schnellen Kanälen ist viel höher als durch das ungestörte Gitter im Korn, da die Atomdichte im Gitterquerschnitt etwa 10^{13} mm^{-2} ist und jene im Röhrenquerschnitt ca. 10 mm^{-2} .

Deshalb ist die Geschwindigkeit mit der die Atome durch diese *Versetzungsröhren* wandern vom Querschnitt abhängig. Abbildung 3.29 zeigt dieses Modell von Röhren durch das Gitter [19]:

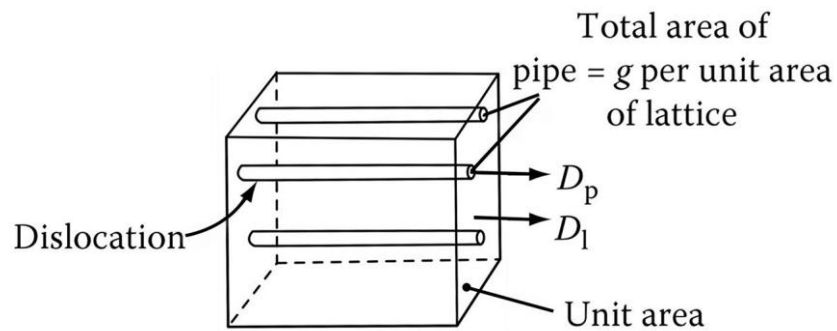


Abbildung 3.29: Modellvorstellung der Diffusion entlang Versetzungen [19].
Teilchen wandern sehr schnell durch Versetzungen (Röhrchen).

Der Scheindiffusionskoeffizient der Diffusion entlang von Versetzungen ergibt sich demnach:

$$D_{app} = D_l + g \cdot D_p \quad (3.19)$$

D_{app}	Scheindiffusionskoeffizient bei Diffusion entlang von Versetzungen
D_l	Diffusionskoeffizient im ungestörten Gitter
D_p	Diffusionskoeffizient der Versetzungen(Röhrchen)
g	Gesamte Fläche an Röhrchen pro Volumeneinheit

Bei hohen Temperaturen ist nach PORTER ET AL. [19] die Diffusion entlang von Versetzungen nicht so sehr von Bedeutung, da dann die Diffusion durch das Korn relativ hoch ist. Bei tieferen Temperaturen allerdings kann die sogenannte "*Pipediffusion*" an Versetzungen dominieren.

3.6 Ausscheidungs Vorgänge

Bei Ausscheidungen in Legierungen handelt es sich um eine spezielle Art von Phasenumwandlung, bei der neue Phasen entstehen. Ausscheidungen sind sehr kleine Partikel, etwa von der Größe einiger nm bis zu wenigen μm . Beispiele für Ausscheidungen sind *intermetallische Phasen* sowie *Oxide*, *Sulfide*, *Nitride* und *Carbide* [22]. Auch die δ -Phase in ALLVAC 718PLUS ist eine intermetallische Phase. Die Ausscheidungsentwicklung ist dabei hauptsächlich von Parametern wie *chemische Zusammensetzung*, *Temperatur* und vor allem der *Zeit* abhängig. Aufgrund des Zeitfaktors wird die Bewegung der Teilchen auch als *Kinetik* bezeichnet [22].

3.6.1 Energiebilanz bei Ausscheidungen

Die thermodynamische Triebkraft für Phasenausscheidungen ist die Änderung der gesamten freien Enthalpie oder *Gibbs-Energie* ΔG . Diese setzt sich zusammen aus [3]:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_{Ph} + \Delta G_S + \Delta G_D \quad (3.20)$$

ΔG	Änderung der gesamten freien Enthalpie
ΔG_V	Änderung der freien Volumenenthalpie bzw. freier Bildungsenthalpie
ΔG_{Ph}	Änderung der Phasengrenzflächenenthalpie
ΔG_S	Änderung der "mechanischen" Gitterverzerrungsenthalpie
ΔG_D	Enthalpieeinsparung durch heterogene Keimbildung an Gitterdefekten zu homogener Keimbildung

Dabei ist die freie Volumenenthalpie die treibende Kraft für Ausscheidungen aus dem Mischkristall. Bei der Löslichkeitstemperatur der Legierung ist ($\Delta G_V = 0$). Mit sinkender Temperatur steigt die Triebkraft für Ausscheidungs Vorgänge durch steigende Übersättigung des Mischkristalls und ΔG_V wird stärker negativ [3].

$$\Delta G_V = G_{\text{gesättigte Matrix+Ausscheidungen}} - G_{\text{übersättigter MK}} \quad (3.21)$$

MK	Mischkristall
------	---------------

Die Höhe der freien Phasengrenzflächenenthalpie ΔG_{Ph} ist abhängig von der chemischen Ähnlichkeit von Ausscheidungen und Matrix sowie den Bindungsübergängen an den Phasengrenzflächen zwischen Ausscheidung und Matrix. ΔG_{Ph} ist umso größer, je weniger kohärent die Gitter an den Phasengrenzen oder je geringer die chemische Ähnlichkeit der Elemente

ist. Die Änderung der Gitterverzerrungsenergie ΔG_s entsteht durch mechanische Gitterverzerrung zwischen Ausscheidung und Matrix. Versetzungen in der Phasengrenzfläche reduzieren diese elastische Verzerrungsenthalpie durch plastische Relaxation. Bei der Ausscheidung gehen Gitterverzerrungen des zuvor übersättigten Mischkristalls zurück [3].

3.6.2 Stadien der Ausscheidungsentwicklung

Phasenausscheidung oder auch Ausscheidungshärtung ist in Legierungen möglich, wenn diese im homogenen Mischkristallgebiet lösungsgeglüht werden können. Das heißt, dass alle Phasen im Kristall in gelöster Form in der Matrix vorliegen und dabei eine gewisse statistische Verteilung über die Matrix stattfindet. Bei der anschließenden Abkühlung laufen diese Legierungen in ein Mehrphasengebiet. Bei sehr langsamer Abkühlung würde sich ein theoretisches Phasengleichgewicht in der Legierung einstellen. Bei genügend schneller Abkühlung wird jedoch ein übersättigter Mischkristall erzeugt, der eine hohe Triebkraft für die Ausscheidung bei der anschließenden Auslagerung bei erhöhter Temperatur hat [3]. Dieser Ausscheidungsprozess läuft in folgenden drei Stufen ab [22]:

- **Keimbildung** Die Ausscheidungsentwicklung beginnt, getrieben durch mikroskopisch kleine Fluktuationen der Atome. Die Bewegungen erfolgen zufällig und erzeugen nach einer gewissen Zeit stabile Keime.
- **Wachstum** Die Keime nehmen Atome aus der Umgebung auf und wachsen. Die Triebkraft dafür entsteht durch chemische Konzentrationsunterschiede.
- **Vergrößerung** Die kleinen Ausscheidungen lösen sich auf und werden von den Größeren aufgenommen. Die Triebkraft dafür ist eine beugungsinduzierte Druckkraft, da bei kleinen Teilchen die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen klein ist.

Diese drei Stufen der Ausscheidungsentwicklung zeigt Abbildung 3.30. Dabei kann der Abstand der Ausscheidungen λ_T unter gewissen Annahmen aus dem mittleren Durchmesser d_T und dem Volumenanteil f_V berechnet werden [3,19].

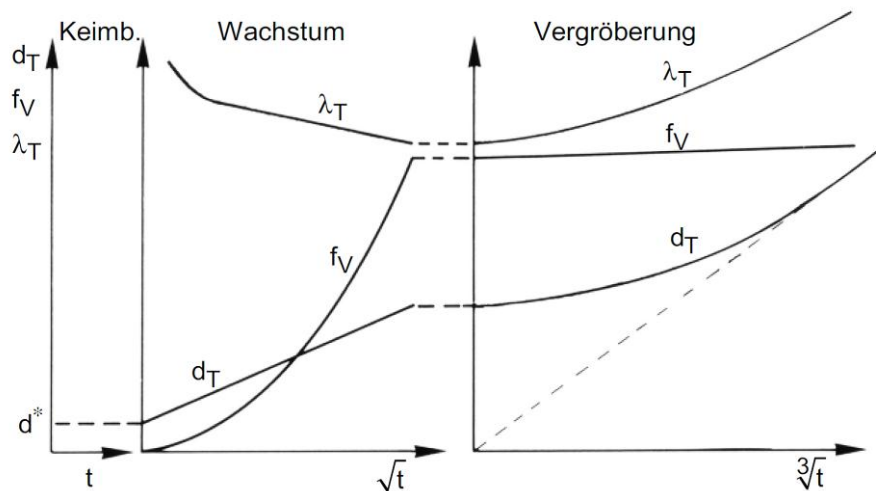


Abbildung 3.30: Ausscheidungsstufen - Keimbildung, Wachstum und Vergrößerung [3].

Zeitliche Veränderung von Teilchengröße, Teilchenabstand und Volumenanteil.

Abbildung 3.30 zeigt, dass sich während der Inkubationszeit t Keime mit der kritischen Größe d^* bilden. Das anschließende Wachstum folgt meist einem $t^{1/2}$ -Gesetz, wobei der Volumenanteil der Ausscheidung in etwa linear mit der Zeit zunimmt, bis er den Gleichgewichtswert erreicht hat. Die Summe aller Volumenanteile f_V der ausgeschiedenen Phase bleibt während der Vergrößerung annähernd konstant. Dabei wachsen die größeren Ausscheidungen durch Umordnung von kleineren Ausscheidungen weiter bzw. vergrößern. Dieser Vorgang wird in der Literatur auch als *Ostwald-Reifung* bezeichnet. Der Teilchendurchmesser vergrößert während dieser Stufe meist nach einem $t^{1/3}$ -Gesetz [3].

Laut RADIS [22] gilt das $t^{1/2}$ -Gesetz für das Wachstum des mittleren Teilchendurchmessers d_T der Ausscheidungen sowie das $t^{1/3}$ -Gesetz für die Vergrößerung nur bei zufällig gleich verteilten Ausscheidungen in der Matrix. Dies trifft auf homogene Ausscheidungen im Korninneren bzw. teilweise auch auf heterogene Ausscheidungen an Gitterfehlern, wie z. B. Versetzungen zu, da diese gewissermaßen noch zufällig verteilt sind. Diese Gesetze sind jedoch laut RADIS [22] nicht mehr gültig, wenn die Ausscheidung heterogen, also beispielsweise primär an den Korngrenzen erfolgt. Dies ist bei der Ausscheidung der δ -Phase in ALLVAC 718PLUS der Fall.

3.6.3 Homogene Keimbildung am binären System

Bei homogener Keimbildung wird von einer zufälligen, homogenen Verteilung der Ausscheidungskeime ausgegangen. Zur Modellvorstellung soll ein an A übersättigter α -Mischkristall betrachtet werden, aus dem B-reiches β ausgeschieden wird. Dabei formen sich zufällig sta-

bile B-Keime zu β -Ausscheidungen und die freie Energie verringert sich um $(V \cdot \Delta G_V)$. Die Bildung einer Phasengrenzfläche α/β mit der Fläche A erhöht die Grenzflächenenergie um $(A \cdot \gamma_{Ph})$. Die Einlagerung der β -Ausscheidung in die Matrix verursacht dann die Gitterverzerrungsenergie ΔG_S . Dies ergibt in Summe die Gesamtenthalpieänderung [19]:

$$\Delta G = -V \cdot \Delta G_V + V \cdot \Delta G_S + A \cdot \gamma_{Ph} \quad (3.22)$$

ΔG	Änderung der gesamten freien Enthalpie während der homogenen Keimbildung
$V \cdot \Delta G_V$	Volumenenthalpie der Ausscheidungen
ΔG_S	Gitterverzerrungsenthalpie der Ausscheidungen
$A \cdot \gamma_{Ph}$	Phasengrenzflächenenthalpie der Ausscheidungen

Wenn man also von einer zweiphasigen Legierung mit kugelförmigen Ausscheidungskeimen mit dem Radius = r ausgeht dann verhalten sich die freie Volumenenthalpie $(V \cdot \Delta G_V)$ und die Gitterverzerrungsenthalpie ΔG_S proportional zum Kugelvolumen des Keims. Die Phasengrenzflächenenthalpie $(\Delta G_{Ph} = A \cdot \gamma_{Ph})$ hängt von der Oberfläche ab. Die gesamte freie Enthalpie während der Keimbildung folgt somit zu [3,19]:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot (\Delta G_V + \Delta G_S) + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{Ph} \quad (3.23)$$

ΔG	Änderung der gesamten freien Enthalpie während der homogenen Keimbildung
$V \cdot \Delta G_V$	Volumenenthalpie der Ausscheidungen
ΔG_S	Gitterverzerrungsenthalpie der Ausscheidungen
$A \cdot \gamma_{Ph}$	Phasengrenzflächenenthalpie der Ausscheidungen

Sind die Grenzflächen um die Ausscheidung mit Radius = r von verschiedener Art, werden die jeweiligen spezifischen freien Grenzflächenenthalpien γ_{Ph} um die Ausscheidung herum mit ihren Oberflächen multipliziert und aufsummiert. Die gesamte freie Enthalpie ΔG ist am Anfang des Keimbildungsprozesses positiv, denn die fluktuierenden Atome finden sich zu einem instabilen Keim zusammen und lösen sich wieder auf. Diese thermische Fluktuation führt aber mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit dazu, dass sich nach kurzer Zeit, gefördert durch die steigende Triebkraft der Abkühlung, ein stabiler Keim der Größe $(r > r^*)$ bildet. Diese Wahrscheinlichkeit ist höher, wenn der kritische Keimradius r^* kleiner ist. Die Arbeit zur Bildung des kritischen Keimradius r^* kann als Aktivierungsenthalpie ΔG^* verstanden werden. Die Wahrscheinlichkeit zur Keimbildung steigt also mit sinkender Aktivierungsenthalpie ΔG^* .

Durch den starken Einfluss der Phasengrenzflächenenthalpie γ_{Ph} in (3.24) erfolgt die homogene Keimbildung an kohärenten Phasengrenzflächen leichter als an inkohärenten Phasengrenzflächen [3,19].

$$\Delta G_{homogen}^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma_{Ph}^3}{(\Delta G_V - \Delta G_S)^2} \quad (3.24)$$

$\Delta G_{homogen}^*$	Freie Aktivierungsenthalpie der homogenen Keimbildung
ΔG_V	Volumenenthalpie der Ausscheidungen
ΔG_S	Gitterverzerrungsenthalpie der Ausscheidungen
γ_{Ph}	Spezifische freie Phasengrenzflächenenthalpie pro Einheitsfläche der Ausscheidungen

Homogene Keimbildungsrate

Die Keimbildungsrate ergibt sich nach der *Arrhenius*-Funktion für die thermische Aktivierung [3,19]:

$$N_{homogen} = f \cdot C_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}} \quad (3.25)$$

$N_{homogen}$	Homogene Keimbildungsrate
ΔG^*	Freie Aktivierungsenthalpie
k	Boltzmannkonstante
f	Spezifische Keimbildungsrate pro Sekunde, abhängig von Grenzfläche und Diffusionsvermögen
C_0	Anzahl der Atome im Einheitsvolumen

Den Verlauf dieser freien Aktivierungsenthalpie zeigt Abbildung 3.31. Ab dem Zeitpunkt da die Aktivierungsschwelle ΔG^* überschritten wird, wachsen die stabilen Keime selbstständig unter Energiefreisetzung weiter und ΔG nimmt ab [3,19].

Die freie Volumenenthalpie ($V \cdot \Delta G_V$) wird dabei mit sinkender Temperatur negativer, da die Übersättigung im Mischkristall zunimmt. An der Löslichkeitsgrenze für Ausscheidungen gilt dass ($\Delta G_V = 0$) ist und ΔG positive Werte hat. Die Phasengrenzflächenenthalpie ($A \cdot \gamma_{Ph}$) und die Gitterverzerrungsenthalpie ΔG_S sind hingegen nur schwach temperaturabhängig. Für eine stabile Keimbildung bei Phasenumwandlungen ist also immer eine gewisse Triebkraft durch Unterkühlung erforderlich [3].

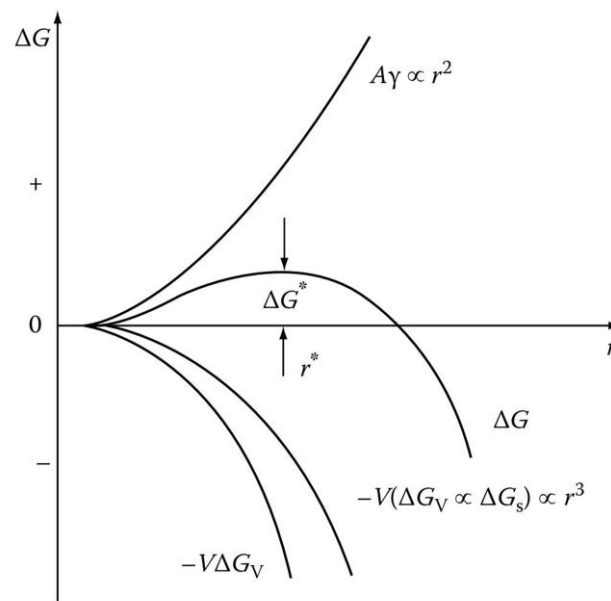


Abbildung 3.31: Anteile freier Enthalpie bei Keimbildung zu kugelförmigen Ausscheidungen [3].
 Wenn die Aktivierung ΔG^* erreicht ist, wachsen die stabilen Keime weiter.

Wenn man die Enthalpie für die Migration von Atomen beachtet, kann man für f einen Zusammenhang formulieren, der den Vibrationsfaktor ω und die gebildete Grenzfläche für die kritische Keimgröße beinhaltet [19].

$$f = \omega \cdot e^{-\frac{\Delta G_m}{k \cdot T}} \tag{3.26}$$

f	Spezifische Keimbildungsrate pro Sekunde, abhängig von Grenzfläche und Diffusionsvermögen
ω	Vibrationsfaktor der Atome, enthält die Frequenz der Atome und die Grenzfläche
ΔG_m	Migrationsenthalpie für Atome in die ausgeschiedenen Phase

Werden die thermisch aktivierte Keimbildungswahrscheinlichkeit und die Diffusionsfunktion der Migration beachtet, so folgt daraus die homogene Keimbildungsrate [3,19]:

$$N_{homogen} = \omega \cdot C_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G_m}{k \cdot T}} \cdot e^{-\frac{\Delta G^*_{homogen}}{k \cdot T}} \tag{3.27}$$

$N_{homogen}$	Homogene Keimbildungsrate
C_0	Anzahl der Atome im Einheitsvolumen
ω	Vibrationsfaktor der Atome, enthält die Frequenz der Atome und die Grenzfläche
ΔG_m	Migrationsenthalpie für Atome in die ausgeschiedenen Phase
$\Delta G^*_{homogen}$	Freie Aktivierungsenthalpie oder Keimbildungsarbeit

ZTU¹¹-Diagramme beschreiben diese thermokinetischen Zusammenhänge (Abbildung 3.32):

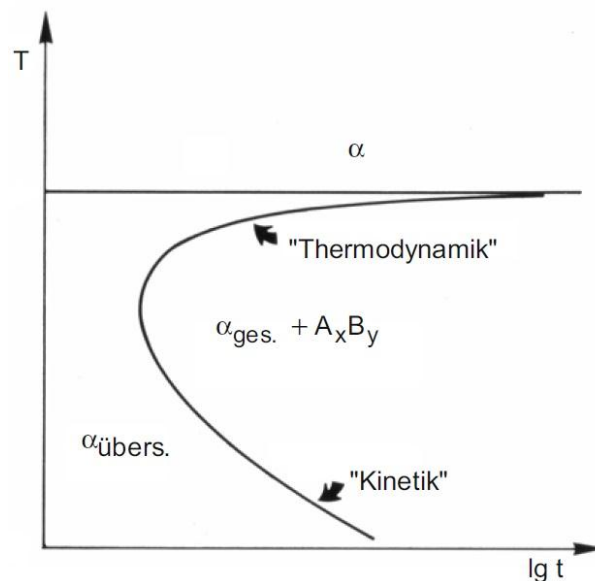


Abbildung 3.32: TTP-Plot für übersättigten Mischkristall und Phasenumwandlung [3].

C-Kurve zeigt fast vollständige Umwandlung des übersättigten α -MK in einen gesättigten α -MK + ausgeschiedene Phase.

Der Term für die Keimbildungsarbeit in (3.27) dominiert bei steigender Temperatur und die Kurve im TTP-Plot nähert sich asymptotisch der Löslichkeitstemperatur der Phase. Mit sinkender Temperatur verschiebt der Diffusionsterm in (3.27) die Kurve im TTP-Plot zu immer längeren Zeiten, bis ein gewünschter Phasenanteil ausgeschieden ist. Bei schneller Abkühlung wird die Keimbildung bzw. das Wachstum gehemmt, so dass keine Phase ausgeschieden wird und ein vollkommen übersättigter Mischkristall zurückbleibt. Der Zweck von anschließenden ein- oder mehrstufigen Auslagerungen bei erhöhter Temperatur ist das gezielte Ausscheiden von Phasen aus diesem übersättigten Mischkristall zur Veränderung der Werkstoffeigenschaften [3].

3.6.4 Heterogene Keimbildung an Korngrenzen

Bei heterogener Keimbildung bilden sich die Ausscheidungsteilchen nicht gleichmäßig und zufällig im Gitter verteilt, sondern an bevorzugten Stellen, sogenannten Gitterdefekten. Diese Gitterdefekte sind an Korngrenzen besonders ausgeprägt. Deshalb sind neben den bisher besprochenen Parametern wie Temperatur, Zeit und chemische Zusammensetzung auch die

¹¹ Zeit Temperatur Umwandlungsschaubild (TTP-Plot)

Phasengrenzen zwischen Ausscheidung und Matrix, sowie der *Misfit*-Parameter δ zwischen Ausscheidung und Mischkristall von Bedeutung. Diese werden im Folgenden kurz erklärt.

3.6.5 *Misfit*-Parameter δ und Phasengrenzen

Einen wichtigen Einfluss auf die Gefügestabilität sowie die mechanischen Eigenschaften hat der Aufbau der Phasengrenzen zwischen der Matrix und den Ausscheidungen. Wie gut die Passung an der Phasengrenzfläche Matrix zu Ausscheidung ist, wird durch den *Fehlpassungsparameter* oder *Misfit*-Parameter δ beschrieben. Der *Misfit*-Parameter ist definiert als die Differenz der Gitterparameter von Ausscheidung und Matrix im unverspannten Zustand, bezogen auf den mittleren Gitterparameter von beiden Phasen [3].

$$\delta = \frac{a_A - a_M}{\frac{1}{2}(a_A + a_M)} \approx \frac{\Delta a}{a_M} \cdot 100\% \quad (3.28)$$

a_A	Gitterabstand der Ausscheidung in der betrachteten Ebene
a_M	Gitterabstand der Matrix in der betrachteten Ebene

Diese Näherungsformel gilt wenn sich die Gitterabstände der beiden Phasen nicht zu stark unterscheiden [3].

Kohärenz und Inkohärenz

Eine Phasengrenze gilt als kohärent, wenn sie eine ähnliche Atomanordnung in der angrenzenden Ebene aufweist und der Wert für $|\delta| < 5\%$ ist. Liegt der Wert für $5\% < |\delta| < 25\%$ und kommen in regelmäßigen Abständen Fehlpassungsversetzungen vor, so gilt die Phasengrenze als semikohärent. Für $|\delta| > 25\%$ oder ungleicher Atombelegung in den angrenzenden Ebenen gilt die Phasengrenze zwischen Ausscheidung und Matrix als inkohärent. Innerhalb der einzelnen Grenzflächen können aber sowohl unterschiedliche Atombelegungen und Gittertypen als auch sehr verschiedene δ -Werte vorkommen [3].

Von Kohärenz wird aber nur dann gesprochen, wenn alle Ebenen einer Ausscheidung kohärente Phasengrenzen haben. Abbildung 3.33 zeigt schematisch diese verschiedenen Typen von Phasengrenzen [3].

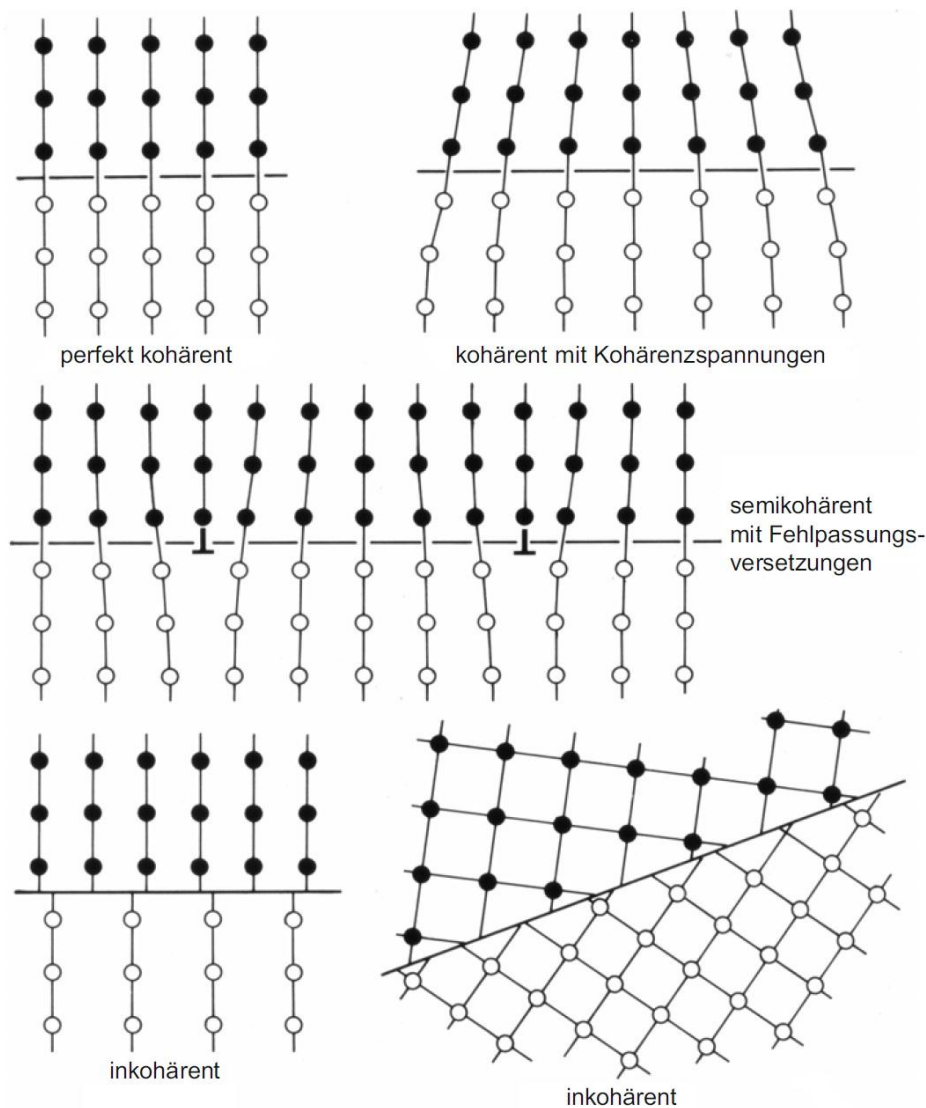


Abbildung 3.33: Möglicher Aufbau der Phasengrenzen zwischen Matrix und Ausscheidung [3].
Kohärente, Semikohärente und Inkohärente Phasengrenzen mit Verspannungen und Fehlpasungsverstellungen.

Solche Gitterdefektstellen für heterogene Keimbildung zeigt schematisch Abbildung 3.34. Dazu gehören vor allem Korngrenzen und Versetzungen, da diese Defekte bereits eine erhöhte Oberflächen-, Grenzflächen- bzw. Verzerrungsenergie besitzen, die sich teilweise mit der Energie der Teilchen kompensiert und somit ein Teil der Aktivierungsenthalpie zur Keimbildung eingespart werden kann [3].

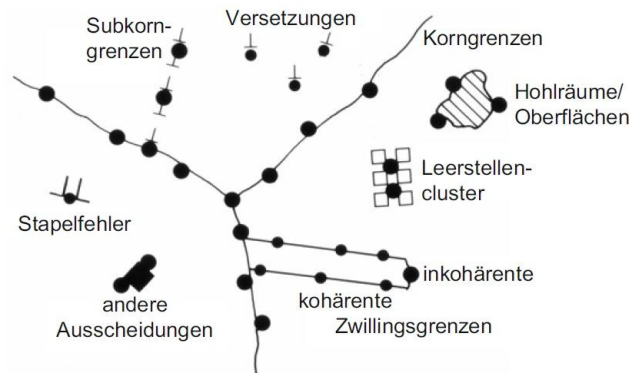


Abbildung 3.34: Schematische Darstellung möglicher Gitterdefektstellen [3].

Korngrenzen und Versetzungen werden bevorzugt, da sie zusätzlich zur Defektenthalpie auch noch Pfade hoher Diffusion darstellen.

Wenn Defektstellen im Gitter abgebaut werden, steht freie Enthalpie zur Verfügung und die Keimbildung wird beschleunigt [3,19].

$$\Delta G_{heterogen} = -V \cdot (\Delta G_V - \Delta G_S) + A \cdot \gamma_{Ph} - \Delta G_d \tag{3.29}$$

$\Delta G_{heterogen}$	Änderung der gesamten freien Enthalpie während der heterogenen Keimbildung
$V \cdot \Delta G_V$	Volumenenthalpie der Ausscheidung
ΔG_S	Gitterverzerrungsenthalpie der Ausscheidung
ΔG_d	Frei werdende Defektenthalpie
$A \cdot \gamma_{Ph}$	Phasengrenzflächenenthalpie der Ausscheidung

Die heterogene Keimbildung wird besonders bei der Ausscheidung an inkohärenten Phasengrenzen bevorzugt, weil der kritische Keimradius r^* und die kritische Keimbildungsarbeit ΔG^* an den Grenzflächen niedriger ist als an kohärenten Phasenübergängen [3]. Eine inkohärente Ausscheidung bei der keine der Gitterebenen mit der umgebenden Matrix zusammenpasst, zeigt Abbildung 3.35.a im Vergleich zur kohärenten Ausscheidung in Abbildung 3.35.b.

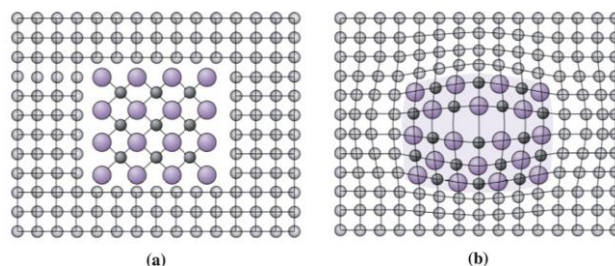


Abbildung 3.35: Schematische Darstellung von Ausscheidungsteilchen in der Matrix [23].

a) inkohärente Ausscheidung und b) kohärente Ausscheidung in der Matrix.

Auch die δ -Phase in ALLVAC 718PLUS scheidet sich primär an den Korngrenzen aus und ist mit der Matrix inkohärent. Wenn sich so ein heterogener Ausscheidungskeim an einer Grenzfläche bildet, kann nicht von kugelförmigen Ausscheidungsteilchen ausgegangen werden, da die freie Grenzflächenenergie γ_{mp} zwischen Matrix und Ausscheidung und die Korngrenzenenergie $\gamma_{m,gb}$ der Matrix einen Öffnungswinkel θ der Benetzung bewirken. Dieser Benetzungswinkel beeinflusst die Form der Ausscheidungen. Die Form wird dabei für ein Minimum an freier Energie optimiert. Wenn der Winkel ($\theta \rightarrow 0^\circ$) sehr klein ist, benetzt die Ausscheidung die Korngrenzen und es bildet sich eine zweite Phase, die die Körner vollständig umschließt. Bei sehr großen Winkeln ist die Benetzung der Korngrenzen schlecht und die Ausscheidungen entwickeln sich sphärisch [23].

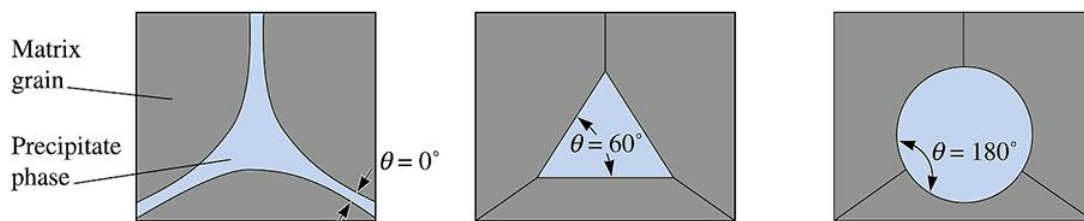


Abbildung 3.36: Form der Ausscheidungsteilchen abhängig von der Grenzflächenenergie [23].
Der Benetzungswinkel θ ist abhängig von der Grenzflächenenergie.

Unter Vernachlässigung der Verzerrungsenthalpie kann der Zusammenhang dann formuliert werden mit [23,19]:

$$\gamma_{m,gb} = 2 \cdot \gamma_{mp} \cdot \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{3.30}$$

$\gamma_{m,gb}$	Spezifische Grenzflächenenergie zwischen Matrix-Korngrenze
γ_{mp}	Spezifische Grenzflächenenergie zwischen Matrix und Ausscheidung
θ	Benetzungswinkel Theta, $0^\circ < \theta < 180^\circ$

Die bei der Keimbildung an einer Korngrenze frei werdende Energie reduziert die Aktivierungsenergie, und kann als eingesparte Grenzflächenenergie verstanden werden [19]:

$$\Delta G_d = -V \cdot \Delta G_V + A_{m,gb} \cdot \gamma_{m,gb} - A_{mp} \cdot \gamma_{mp} \tag{3.31}$$

ΔG_d	Frei werdende Defektenthalpie
$V \cdot \Delta G_V$	Volumenenthalpie der Ausscheidung
$A_{mp} \cdot \gamma_{mp}$	Grenzflächenenergie zwischen Matrix und Ausscheidung
$A_{m,gb} \cdot \gamma_{m,gb}$	Grenzflächenenergie zwischen Matrix und Korngrenze

Die energetisch optimale Form einer entstehenden Ausscheidung ist jene mit der kleinsten gesamten freien Grenzflächenenergie. Für eine inkohärente Ausscheidung an der Korngrenze folgt dabei nach PORTER ET AL. [19] die Form von zwei aneinandergrenzenden Kuppeln wie in Abbildung 3.37 dargestellt:

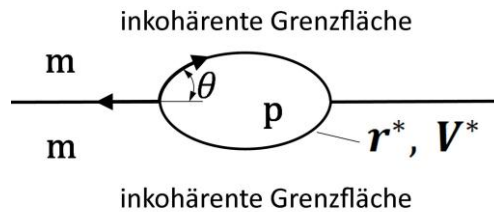


Abbildung 3.37: Kuppelform eines Nukleids abhängig von der Grenzflächenenergie [19].
 r^* ist der Keimbildungsradius der Kuppelförmigen Ausscheidung.
 V^* ist die kritische Größe des Nukleids bei geringster Grenzflächenenergie.

Der kritische Keimradius r^* bei der heterogenen Ausscheidung ist unabhängig von der Korngrenze. Die Aktivierungsenthalpie für eine heterogene Ausscheidung an der Korngrenze ist gegeben durch den Formfaktor und die Aktivierungsenthalpie der homogenen Ausscheidung. Dies kann laut PORTER ET AL. [19] formuliert werden als:

$$\frac{\Delta G_{heterogen}^*}{\Delta G_{homogen}^*} = \frac{V_{heterogen}^*}{V_{homogen}^*} = S_{(\theta)} \tag{3.32}$$

$\Delta G_{heterogen}^*$	Freie Aktivierungsenthalpie der heterogenen Keimbildung
$\Delta G_{homogen}^*$	Freie Aktivierungsenthalpie der homogenen Keimbildung
$V_{heterogen}^*$	Kritische Keimgröße für heterogene Keimbildung
$V_{homogen}^*$	Kritische Keimgröße für homogene Keimbildung
$S_{(\theta)}$	Formfaktor bei heterogener Ausscheidung

Zusammenhang (3.32) zeigt, dass $\Delta G_{heterogen}^*$ für die Keimbildung an einer Korngrenze sehr stark vom Benetzungswinkel θ bzw. vom Verhältnis der Grenzflächenenergien abhängt. Je weiter also eine Korngrenze die Aktivierungsenergie für eine Ausscheidung absenken kann, desto bevorzugter gilt sie als Keimbildungsstelle. Großwinkelkorngrenzen werden aufgrund ihrer niedrigen Aktivierungsenergie für die inkohärente Ausscheidungen bevorzugt. Die Ausscheidung an Kornkanten bzw. Kornecken laut PORTER ET AL. [19] ermöglicht eine weitere Absenkung von $V_{heterogen}^*$ und $\Delta G_{heterogen}^*$ (Abbildung 3.38).

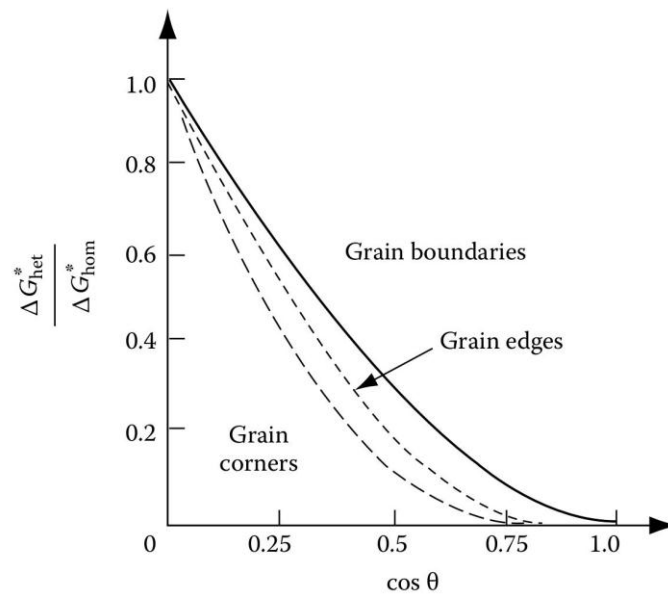


Abbildung 3.38: Heterogene Ausscheidung an einer Kornoberfläche [19]. Niedriges $\Delta G_{heterogen}^*$ beschleunigt die Ausscheidung an Großwinkelkorngrenzen.

Wenn noch eine teilweise Kohärenz zwischen Matrix und Ausscheidung besteht, können die kritische Keimgröße $V_{heterogen}^*$ sowie die Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{heterogen}^*$ weiter abgesenkt werden. Die Ausscheidung ist an diesen Stellen sehr schnell bzw. weist eine Orientierung zum Korn auf. Dies zeigt schematisch Abbildung 3.39 [19].

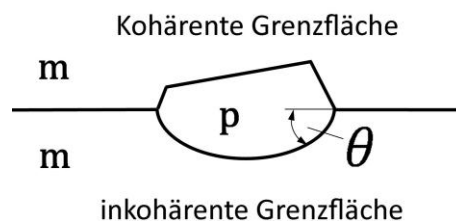


Abbildung 3.39: Orientierung einer teilkohärenten Phasengrenzfläche zum Korn [19]. Die kritische Keimbildungsgröße $V_{heterogen}^*$ kann durch bilden einer kohärenten Phasengrenzfläche zu einem angrenzenden Korn weiter abgesenkt werden, da die Grenzflächenenergie geringer wird.

Versetzungen werden viel weniger für Ausscheidungen bevorzugt, da ihre Enthalpie niedriger ist als jene von Korngrenzen. Hauptsächlich wird durch Versetzungswandern die Gitterverzerrungsenthalpie ΔG_S und damit die Gesamtenthalpie für die Ausscheidung erniedrigt. Versetzungen dienen jedoch bei der Diffusion an Korngrenzen als Diffusionskanäle und fördern damit die Ausscheidungsentwicklung. Leerstellen dienen ebenfalls als Diffusionsbe-

schleuniger, wenn niedrige Grenzflächenenergie, geringe Verzerrungsenthalpie und ausreichende Triebkraft vorhanden sind [19].

Heterogene Keimbildungsrate

Wenn die Konzentration von Keimbildungsstellen pro Volumeneinheit bekannt ist, dann lässt sich auch für die heterogene Ausscheidung eine Keimbildungsrate angeben [19]:

$$N_{heterogen} = \omega \cdot C_1 \cdot e^{-\frac{\Delta G_m}{k \cdot T}} \cdot e^{-\frac{\Delta G^*_{heterogen}}{k \cdot T}} \quad (3.33)$$

$N_{heterogen}$	Heterogene Keimbildungsrate
C_1	Anzahl der heterogenen Keimstellen im Einheitsvolumen
ω	Vibrationsfaktor der Atome, enthält die Frequenz der Atome und die Grenzfläche
ΔG_m	Migrationsenthalpie für Atome in die ausgeschiedenen Phase
$\Delta G^*_{heterogen}$	Freie Aktivierungsenthalpie oder Keimbildungsarbeit
k	Boltzmannkonstante, erlaubt die Berechnung der mittleren thermischen Energie einer Ausscheidung aus der Temperatur, $k = 1,3806488 \cdot 10^{-23} [J/K]$
T	Temperatur in [K]

Werden heterogene und homogene Keimbildungsrate ins Verhältnis gesetzt, kann die Größenordnung zwischen heterogener und homogener Keimbildung dargestellt werden [19]:

$$\frac{N_{heterogen}}{N_{homogen}} = \frac{C_1}{C_0} \cdot e^{\left(\frac{\Delta G^*_{homogen} - \Delta G^*_{heterogen}}{k \cdot T}\right)} \quad (3.34)$$

$\frac{C_1}{C_0}$	Konzentrationsverhältnis von heterogenen zu homogenen Keimstellen
-------------------	---

Daraus folgt das Konzentrationsverhältnis für die Ausscheidung an Korngrenzen [19]:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{\delta}{D} \quad (3.35)$$

C_1	Anzahl der heterogenen Keimstellen im Einheitsvolumen
C_0	Anzahl der Atome im Einheitsvolumen
δ	Dicke der Korngrenze
D	Mittlerer Korndurchmesser

Laut PORTER ET AL. [19] reduziert sich dieses Verhältnis C_1/C_0 für Ausscheidungen an Kornkanten auf $(\delta/D)^2$ und an Kornecken auf $(\delta/D)^3$, weil eine niedrigere Aktivierungsenergie vorherrscht und deshalb hohe Keimbildungsraten ermöglicht werden.

Die Keimbildungsrate kann beispielsweise durch isotherme Glühung bei höheren Temperaturen veranschaulicht werden. Sind die Triebkräfte bei höheren Temperaturen für heterogene Ausscheidung klein, dominiert Keimbildung an Kornecken und Kornkanten. Steigt die Triebkraft (z. B. durch ein Konzentrationsgefälle zu den Korngrenzen hin), beginnt die Ausscheidung an Korngrenzen. Wenn die maximale Triebkraft erreicht ist, dominiert C_1/C_0 und die homogene Nukleation im Korninneren beginnt [19]. Um für ausreichende Triebkraft schon zu Beginn der Auslagerung zu sorgen, wird normalerweise beim Ausscheidungsglühn eine Zwischenabkühlung durchgeführt, oder es werden mehrstufige Glühzyklen durchlaufen.

3.6.6 Diffusionskontrolliertes Wachstum an Korngrenzen

Ausscheidungen mit dem kleinsten kritischen Keimradius sind am schnellsten ausgeschieden da sie die geringste freie Grenzflächenenergie aufweisen. Diese semikohärenten Ausscheidungen sind durch leicht gekrümmte Phasengrenzflächen von der Matrix getrennt. Um zu wachsen, müssen nun weitere Atome aus der Matrix durch diese Phasengrenzfläche diffundieren und sich in der Ausscheidung anordnen. Welche Form die Ausscheidung bildet, hängt ab von der Anzahl an Atomen, die an der Phasengrenzfläche zur Verfügung stehen. Abbildung 3.40.b zeigt eine solche Ausscheidung, die in verschiedenen Richtungen unterschiedlich schnell wächst. Ein wesentlicher Grund für dieses verschieden schnelle Wachsen ist die unterschiedliche Kohärenz an den Phasengrenzflächen, wie Abbildung 3.40.a zeigt [19]:

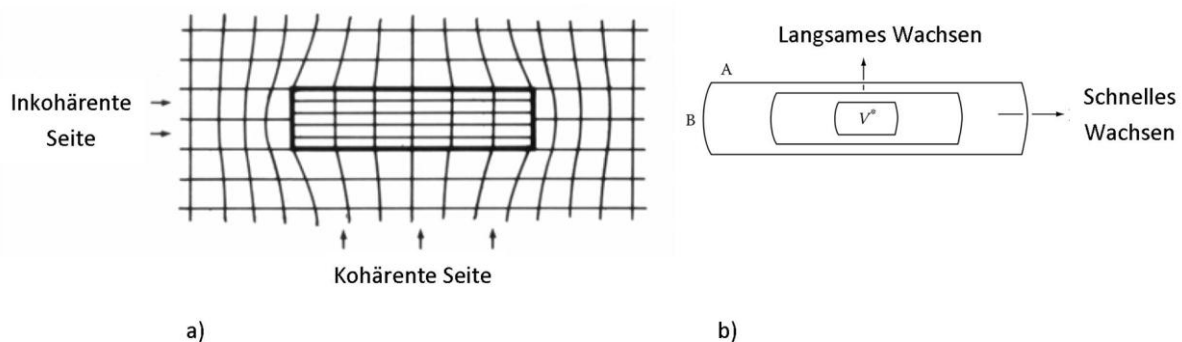


Abbildung 3.40: Unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten eines Nukleids [19,3].

- a) Unterschiedliche Kohärenz der Phasengrenzflächen.
- b) Unterschiedliches Wachstum in verschiedene Richtungen.

Da die kohärente Phasengrenzfläche zu wenig Atome bereitstellt, wächst die Ausscheidung in die Richtung der inkohärenten Migrationsquelle weiter [19]. Dies kann z. B. eine Korngrenze sein, wodurch sich ein dünnes Plättchen ausbildet. Zur weiteren Modellvorstellung des Wachstums von Ausscheidungen an Korngrenzen soll eine ebene Phasengrenzfläche wie

in Abbildung 3.41 betrachtet werden. Zuerst formieren sich die Atome an der Korngrenze zu einem dünnen Plättchen, dann beginnt sich das Volumen durch Verschieben der Phasengrenze zu vergrößern. Die Konzentration der Atome in der β -Phase übersteigt dabei jene der α -Matrix da zusätzlich Atome aus *hoch diffusiven Pfaden*, wie z. B. Korngrenzen oder Versetzungskanälen, bereitgestellt werden [19].

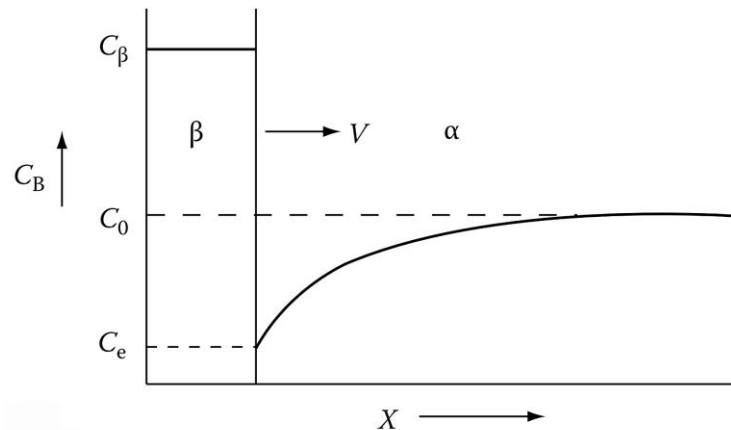


Abbildung 3.41: Diffusionskontrolliertes Wachstum eines ausgeschiedenen Plättchens [19].
Verschieben der Phasengrenzfläche mit der Wachstumsrate v . Dabei ist $\Delta C_0 = C_0 - C_e$ die Konzentrationsdifferenz von Matrix zu Grenzfläche.

Die Konzentration in der Matrix ändert sich mit der Koordinate X . Nach PORTER ET AL. [19] kann eine momentane Wachstumsrate v des Plättchens angeschrieben werden mit:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{C_\beta - C_e} \cdot \frac{dC}{dx} \quad (3.36)$$

v	Momentane Wachstumsrate des Plättchens
D	Diffusionskoeffizient der interstitiellen Diffusion
C_β	Konzentration der Atome in der Ausscheidung
C_0	Konzentration der Atome in der Matrix
C_e	Lokale Gleichgewichtskonzentration der Atome an der Phasengrenze
$\frac{dC}{dx}$	Konzentrationsgradient an der Grenzfläche Matrix zu Ausscheidung

Bis zum Erreichen des lokalen Gleichgewichts an der Phasengrenze muss also die Menge von $[(C_\beta - C_e) \cdot dx]$ an Atomen durch die α -Matrix diffundieren, um sich im Volumen der Ausscheidung einzulagern. Dieses Wachstum kann man sich laut PORTER ET AL. [19] auch anhand eines vereinfachten Modells von ZENER [24] wie folgt vorstellen:

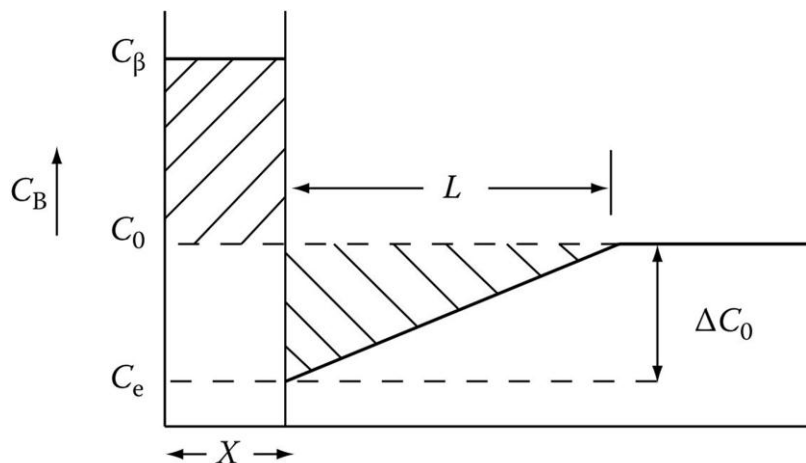


Abbildung 3.42: Vereinfachte Darstellung des Konzentrationsgefälles an Grenzflächen [19].
 Dabei ist $\Delta C_0 = C_0 - C_e$ die Konzentrationsdifferenz Matrix zu Grenzfläche und L die Weite der Diffusionszone.

Das Modell in Abbildung 3.42 ist so zu verstehen, dass die Flächen der beiden schraffierten Bereiche für die gleiche Menge an Atomen steht. Somit folgt eine vereinfachte Wachstumsrate [19]:

$$v = \frac{D \cdot (\Delta C_0)^2}{2 \cdot (C_\beta - C_e) \cdot (C_\beta - C_0) \cdot x} \tag{3.37}$$

v	Vereinfachte momentane Wachstumsrate der Ausscheidung
D	Diffusionskoeffizient der interstitiellen Diffusion
C_β	Konzentration der Atome in der Ausscheidung
C_0	Konzentration der Atome in der Matrix
C_e	Gleichgewichtskonzentration der Atome in der Matrix nahe der Ausscheidung
$\frac{dC}{dx}$	Konzentrationsgradient an der Grenzfläche Matrix zu Ausscheidung

Diese Gleichungen beschreiben eine gute Näherung, obwohl sie das Wachstum bei ebenen Grenzflächen berechnen. Für rundliche Ausscheidungen an den Korngrenzen kann gezeigt werden, dass ihr Durchmesser bei Volumendiffusion mit $\sqrt{D \cdot t}$ wächst. Rundliche Ausscheidungen an der Korngrenze haben auch noch den Effekt, dass sie wie Kollektorplatten wirken und die Atome durch Korngrenzendiffusion förmlich aufsaugen. Diese Beschleunigung ermöglicht sehr hohe Wachstumsraten und erfolgt nach PORTER ET AL. [19] in drei Schritten nach Abbildung 3.43:

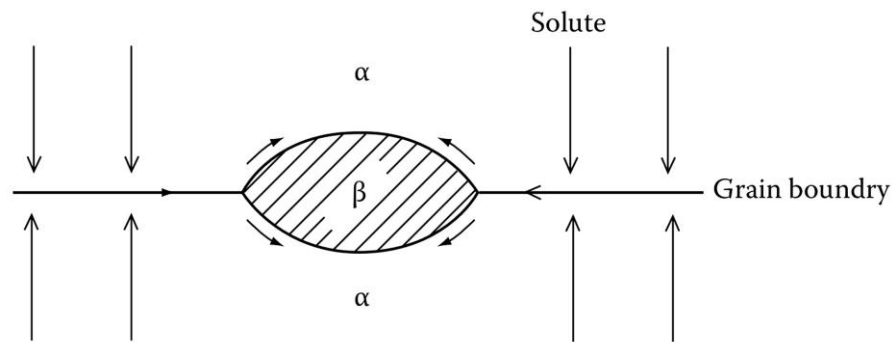


Abbildung 3.43: Wachstum eines *Kollektorplättchens* an der Korngrenze [19].

1. Volumendiffusion der Atome durch die Matrix zur Korngrenze
2. Diffusion entlang der Korngrenze und Anlagerung an der Ausscheidung
3. Diffusion an der Phasengrenze mit Volumenvergrößerung

Für diffusionskontrolliertes Längenwachstum von Platten und Nadeln an Korngrenzen, sowie Dickenwachstum von Nadeln an Korngrenzen, wird auf die Literatur verwiesen [19].

3.6.7 Vergrößerung von Ausscheidungen

Die vorhergehende Wärmebehandlung beeinflusst Form und Größe sowie Verteilung von Ausscheidungen. Wenn die Temperatur unter $(0.4 \cdot T_S)$ bleibt, sind die Ausscheidungen metastabil eingefroren und die Werkstoffeigenschaften ändern sich kaum. Wird die Temperatur jedoch für längere Zeit über die homologe Temperatur erhöht, dann beginnt die nächste Stufe, die Vergrößerung. Aufgrund von Einsparungen an freier Energie werden die kleineren Ausscheidungen wieder aufgelöst und von den Größeren aufgenommen. Diese *vergrößern* somit bei annähernd konstantem Gesamtvolumen der Ausscheidungen. Diesen Vorgang nennt man *Ostwald-Reifung*. Triebkraft für die Vergrößerung ist die Möglichkeit freie Energie einzusparen bzw. diese durch Umlagerung von Oberflächen/Volumenverhältnissen der Ausscheidungen abzusenken [3].

Grenzflächenenthalpie kann einerseits eingespart werden, weil viele kleine Ausscheidungen bei gleichem Gesamtvolumen eine größere Oberfläche besitzen als wenige Große und es deshalb energetisch günstiger ist, wenn diese sich zusammenfinden. Ein Minimum an freier Energie würde theoretisch nach unendlich langer Zeit erreicht werden. Dann wäre nur noch eine einzige große Ausscheidung in der Legierung.

Zudem ist auch das Oberflächen/Volumenverhältnis von vielen kleinen Ausscheidungen größer als das von wenigen großen Ausscheidungen, und damit auch die freie Enthalpie pro Atom. In der nahen Umgebung von kleinen Ausscheidungen ist deshalb eine höhere Konzentration von gelösten Atomen in der Matrix. Infolge dieses chemischen Konzentrationsgefälles setzt Diffusion ein und die Atome wandern zu den größeren Ausscheidungen um sich an diese anzulagern.

Diese beiden Effekte bewirken, dass sich die kleinen Ausscheidungen auflösen und die Großen immer größer werden. Der Diffusionsweg der Atome wird aber immer länger, was den Prozess somit verlangsamt. LIFSHITZ UND SLYOZOV [25] sowie WAGNER [26] haben einen Ansatz für diese Vergrößerung formuliert, der folgende Einschränkungen verlangt [3]:

- Die Veränderung der elastischen Gitterverzerrung beim Zusammenwachsen der Ausscheidungen wird vernachlässigt.
- Der Volumenanteil der Ausscheidungen ist so klein, dass der Abstand zwischen den Ausscheidungen viel größer ist als deren Durchmesser. Es wird von zufälliger und homogener Verteilung ausgegangen.

Somit kann ein Wachstumsgesetz für sphärische Ausscheidungen mit mittlerem Durchmesser d_T angeschrieben werden [3]:

$$d_T^3 - d_{T_0}^3 = k^* \cdot t \quad \rightarrow \quad k^* = 8 \cdot k \quad (3.38)$$

d_{T_0}	Mittlerer Anfangsdurchmesser der Ausscheidungen
d_T	Mittlerer Durchmesser nach der Zeit t
k	Temperaturabhängige Vergrößerungs- und Reifungskonstante

Der Zusammenhang findet sich in der Literatur oft auch als das sogenannte $t^{1/3}$ -Gesetz [3]:

$$(d_T^3 - d_{T_0}^3)^{1/3} = k^* \cdot t^{1/3} \quad \rightarrow \quad k^* = 2 \cdot k^{1/3} \quad (3.39)$$

d_{T_0}	Mittlerer Durchmesser der Ausscheidungen am Anfang
d_T	Mittlerer Durchmesser nach der Zeit t
k	Temperaturabhängige Vergrößerungs- und Reifungskonstante

Dieses $t^{1/3}$ -Gesetz wird auch die klassische LSW- Verteilung genannt. Eine vereinfachte Darstellung der Vergrößerung in der Form $[d_T = f \cdot (t^{1/3})]$ zeigt eine sogenannte *Meistergerade*, der sich alle Kurven von vergrößernden Ausscheidungen annähern. Der Vergleich solcher Kurven setzt jedoch voraus, dass die k -Werte für die Reifungskonstante identisch definiert werden. Wie Abbildung 3.44 zeigt, nähert sich die Steigung der Kurven erst nach längerer

Zeit an die *Meistergerade* an. Es besteht eine relative gute Übereinstimmung, wenn sich die Ausscheidungen etwa auf das Doppelte ihres Ausgangsdurchmessers vergrößert haben [3].

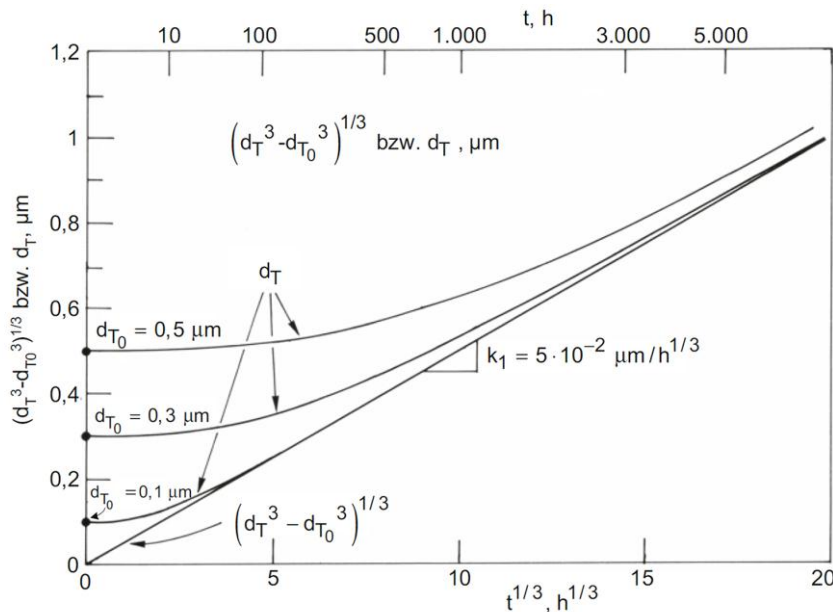


Abbildung 3.44: Durchmessererläufe d_T bei Vergrößerung für $t^{1/3}$ -LSW [3].

Bei größeren Anfangsdurchmessern dauert eine Übereinstimmung mit der "Meistergeraden" länger, um korrekte k -Werte zu erhalten.

Für gezielte Einflussmöglichkeiten auf die Vergrößerungskonstante k bei der Entwicklung von Hochtemperaturwerkstoffen wie den *Ni*-Basislegierungen wird auf die Literatur verwiesen [3].

3.6.8 Vergrößerung von Ausscheidungen an Korngrenzen

Die Ansätze in (3.38) und (3.39) für das Vergrößern von Ausscheidungen gelten bei etwa gleicher Größe, Form und zufälliger Verteilung von nicht zu hohem Anteil an Ausscheidungen. Bei einem Gefüge das Phasen heterogen ausscheidet sind diese Anforderungen nicht mehr gegeben [3].

Bei der Entwicklung der Ausscheidungen an Korngrenzen kann nicht mehr von kugelförmigen Ausscheidungen mit sphärischen Diffusionsfeldern ausgegangen werden. Dies schränkt die Gültigkeit der klassischen LSW-Verteilung laut KOZESCHNIK ET AL. [27] ein. Zuzufolge den Berechnungen von KOZESCHNIK ET AL. [27] und RADIS [22] wird für die *AlN*-Ausscheidung in mikrolegierten Stählen mit Gauß'scher Verteilung der Ausscheidungen an den Korngrenzen folgendes festgestellt:

- Je kleiner das Korn, desto schneller scheidet sich die zweite Phase aus, da die Diffusionswege vom Korninneren zur Korngrenze viel kürzer sind.
- Das Wachstum der Ausscheidungen wird stark von hoch diffusiven Pfaden wie Korngrenzen beeinflusst. Der Diffusionskoeffizienten D_{gi} an der Korngrenze und der Diffusionskoeffizienten D_{bi} im Korninneren spielen eine entscheidende Rolle für das Wachstum und die Vergrößerung der Ausscheidungen.
- Bei der klassischen Ausscheidungskinetik von zufällig verteilten Ausscheidungen mit sphärischen Diffusionsfeldern gibt es zwischen der Phase *Wachstum* und *Vergrößerung* eine "transiente Zone", bei welcher der Ausscheidungsradius für eine bestimmte Zeit konstant bleibt. Dieser Übergangsbereich geht bei heterogener Verteilung der Ausscheidungen an den Korngrenzen, mit steigendem Verhältnis (D_{gi}/D_{bi}) immer mehr verloren, und wird ab einem bestimmten Verhältnis gar nicht mehr beobachtet. Siehe Abbildung 3.45.

Ergebnisse der Berechnungen von RADIS [22] zeigt Abbildung 3.45. Für den Korndurchmesser wurde eine konstante Größe von $250 \mu m$ eingestellt. Die Berechnungen zeigen, dass mit steigendem Diffusionskoeffizienten D_{gi} an der Korngrenze die Kurven für den mittleren Durchmesser der Ausscheidungen und die Dichteverläufe zu kürzeren Zeiten verschoben werden. Das Wachstum des mittleren Korndurchmessers steigert sich mit steigendem Verhältnis von D_{gi}/D_{bi} . Für Verhältnisse von ($D_{gi}/D_{bi} > 10$) dominiert dann die Vergrößerung über das Wachstum der Ausscheidungen an Korngrenzen.

Die Kurven mit großem Verhältnis von D_{gi}/D_{bi} zeigen, dass je höher das Verhältnis ist, desto stärker dominiert die Vergrößerung durch Diffusion entlang von Korngrenzen und umso geringer wird der Anteil für das Wachstum der Ausscheidungen durch Diffusion aus dem Korninneren. Für einen mittleren Ausscheidungsdurchmesser von $10^0 nm$ ist die "transiente Zone" noch sehr ausgeprägt, für einen mittleren Durchmesser von $10^6 nm$ ist gar keine "transiente Zone" mehr festzustellen [22].

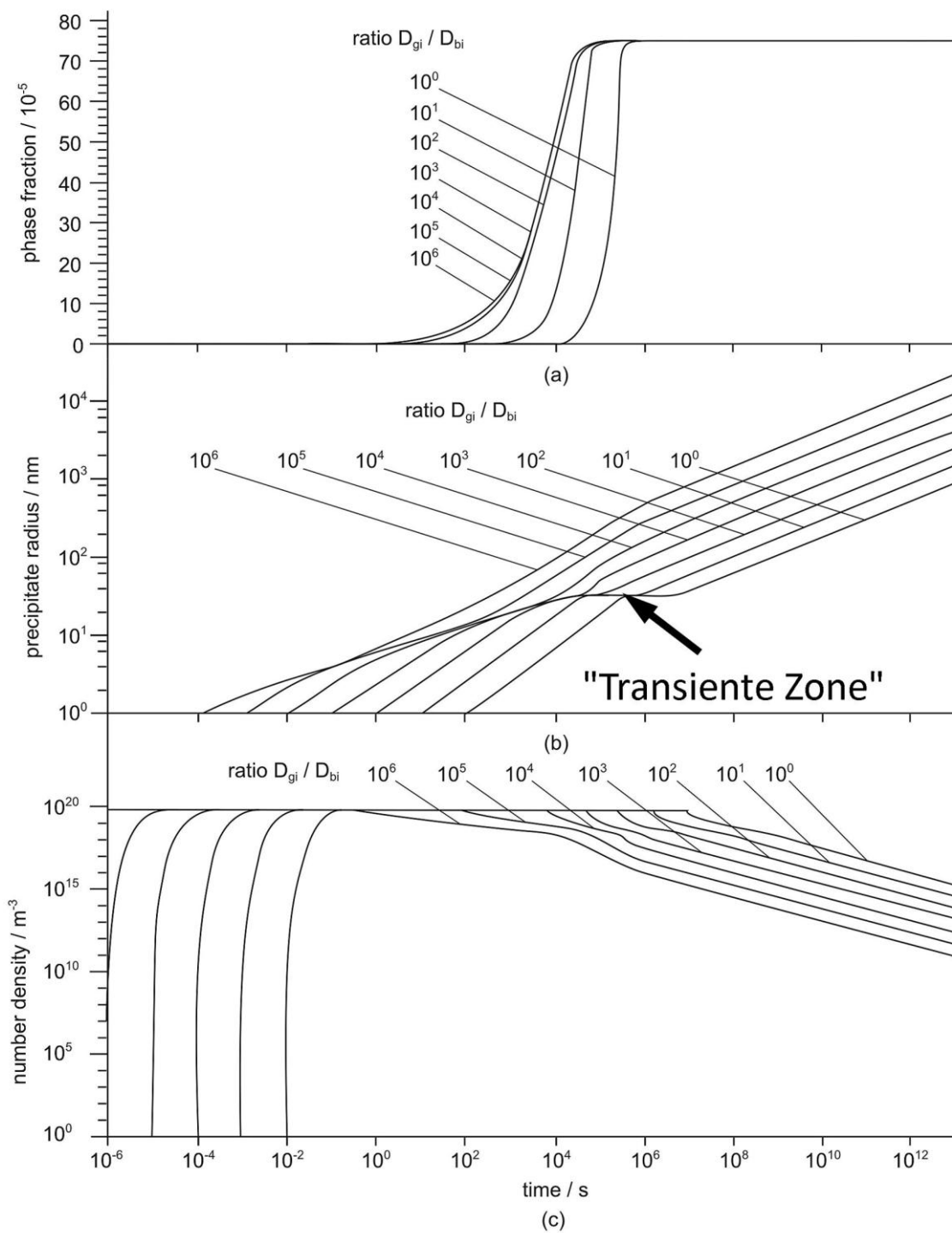


Abbildung 3.45: Entwicklung von AlN -Ausscheidungen bei konstanter Korngröße [22].
 Phasenanteil, mittlerer Radius und Dichte von AlN -Ausscheidungen als Funktion von D_{gi}/D_{bi} .

Die Ausscheidungen, die an den Korngrenzen angelagert sind, vergrößern durch Diffusion von Atomen die vom Korninneren an die Korngrenzen wandern, wobei sich die Konzentra-

tion in den Körnern ständig ändert. Wenn dieser Prozess genügend lange anhält, kann ein ähnlicher Zusammenhang für die Vergrößerung der Ausscheidungen an den Korngrenzen wie bei der klassischen *Ostwald*-Reifung im Korninneren beobachtet werden.

Berechnungen von KOZESCHNIK ET AL. [27] und RADIS [22] ergeben für das Reifungsgesetz des mittleren Radius der Ausscheidungen an den Korngrenzen eine Vergrößerung mit $t^{1/4}$. Dies steht im Gegensatz zum klassischen Vergrößerungsgesetz mit $t^{1/3}$ für zufällige Verteilung der Ausscheidung im Korninneren. Diese Vergrößerung wird durch Diffusion entlang der Korngrenzen dominiert. Abbildung 3.46 zeigt die Berechnungen von KOZESCHNIK ET AL. [27] und RADIS [22]:

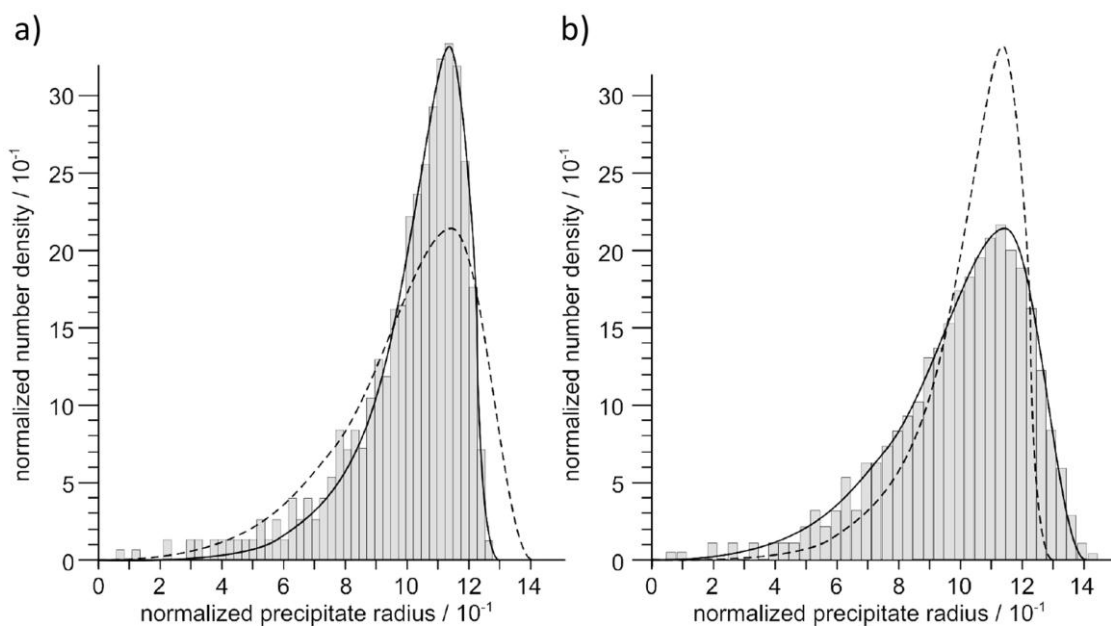


Abbildung 3.46: Rechtsverteilung der Ausscheidungen während der Vergrößerung [22,27].

a) Vergrößerung des mittleren Ausscheidungsdurchmessers mit $t^{1/4}$.

b) Vergrößerung nach der klassischen $t^{1/3}$ -LSW Verteilung.

Laut RADIS [22] ergibt die Entwicklung der Dichteverteilung der Ausscheidungen in den Berechnungen ein Wachstum von $t^{1/1.4}$. Dabei ändert sich die Form der Verteilung dynamisch und ähnelt sehr stark der klassischen *LSW*-Verteilung¹².

¹² Lifshitz-Slyozov-Wagner

3.6.9 Multipartikel Ausscheidungskinetik - MATCALC

Bisher ist die Entwicklung der Ausscheidungen in den drei Stadien *Keimbildung*, *Wachstum* und *Vergrößerung* besprochen worden. Dabei ist auf die homogene Keimbildung am binären System sowie auf die heterogene Keimbildung an Korngrenzen eingegangen worden. Diese Betrachtungen sind stark vereinfacht und zur Modellvorstellung gedacht. In praktischen Legierungssystemen werden immer viele stabile Keime gebildet, die dann je nach Migrationsmöglichkeit an Atomen zu Ausscheidungen unterschiedlicher Größe wachsen. Es können aber auch mehrere verschiedene Phasen gleichzeitig vorliegen, dann spricht man von *Multiphasenausscheidung*. Die Thermokinetik-Software "MATCALC" ist in der Lage Keimbildung, Wachstum und Vergrößerung von Ausscheidungen in Multikomponenten, Multiphasen und Multipartikelsystemen "näherungsweise" zu berechnen. Diese Näherungslösung ("mean-field-approach") basiert auf dem thermodynamischen Extremalprinzip, also dem Streben nach maximaler Entropiezunahme. Die Berechnung der Keimbildung beruht auf der erweiterten klassischen Keimbildungstheorie für Multikomponentensysteme. Die Keimbildungsrate für ein Mehrkomponentensystem kann wie folgt angeschrieben werden [28,29,30,31,22]:

$$J = J_{SS} = N_0 \cdot Z \cdot \beta^* \cdot e^{\left(-\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}\right)} \cdot e^{\left(-\frac{\tau}{T}\right)} \quad (3.40)$$

J, J_{SS}	Stationäre (ss = steady state) Keimbildungsrate pro Einheitsvolumen und Zeiteinheit wenn sich stabile Keime gebildet haben.
N_0	Anzahl der potenziellen Keimbildungsstellen pro Einheitsvolumen
Z	Zeldovich Faktor, berücksichtigt die Destabilisierung eines Keims durch thermische Vibrationen der Atome gegenüber dem nicht angeregten Zustand.
β^*	Migrationsrate von Atomen aus dem Korn in die Ausscheidung, bezogen auf die mittlere Konzentration C_0 im Korn.
k	Boltzmannkonstante, Proportionalitätskonstante beschreibt die Entropie eines Systems
T	Absolute Temperatur in [K]
τ	Inkubationszeit, charakteristische Zeit nach der eine stabile Verteilung von Keim-Clustern vorhanden ist, diese Verteilung wird auch Gleichgewichtsverteilung genannt
ΔG^*	Aktivierungsenergie für die Keimbildung, analog zu Gleichung (3.24)

Die beiden Größen N_0 und β^* sind abhängig von der Keimbildungsstelle. Sie können für homogene Keimbildung auf den Gitterparameter oder bei heterogener Keimbildung an den Korngrenzen auf die Korngröße oder bei Spannungsinduzierter Keimbildung auf die Versetzungsdichte bezogen werden [28]. Wichtig zu erwähnen ist außerdem, dass geringe Änderungen der Aktivierungsenergie ΔG^* zu wesentlichen Änderungen der Keimbildungsrate führen, da die Auswirkung exponentiell ist [22].

3.6.9.1 Das *SFFK*-Modell für Wachstum und Vergrößerung

Das *SFFK*-Modell ermöglicht die Berechnung von Systemen mit mehreren Phasen in denen Ausscheidungen in verschiedenen Größen und verschiedener chemischer Zusammensetzung vorkommen [32]. Für die Simulation von Wachstum und Vergrößerung in diesem Modell werden die Gleichungen von SVOBODA ET AL. [29] verwendet, welche auf einem Näherungsverfahren für komplexe Systeme nach dem thermodynamischen Prinzip für maximale Entropiezunahme beruhen [22].

Homogene Ausscheidungsverteilung im Korninneren

Dabei wird ein definiertes Volumen mit zufälligen Ausscheidungen verschiedener Größe betrachtet. Abbildung 3.47 schematisiert die homogene Verteilung im betrachteten Volumen [33]:

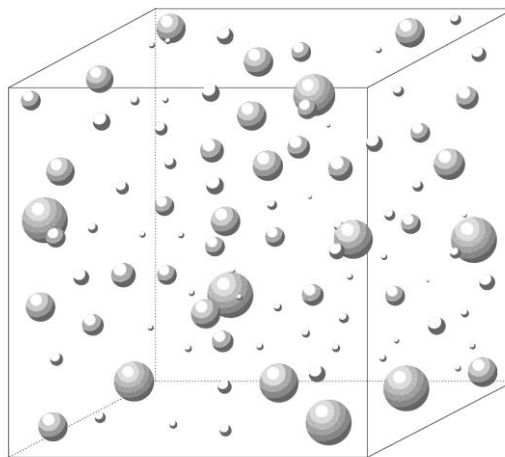


Abbildung 3.47: Schematische Darstellung von Ausscheidungen im *SFFK*-Modell [33].

3D-Darstellung von zufälliger Verteilung der Ausscheidungen in der Matrix mit radialen Diffusionsfeldern (schattiert).

Wenn ein System mit der Anzahl n an verschiedenen chemischen Elementen und der Anzahl m an zufällig verteilten Ausscheidungen mit sphärischen Diffusionsfeldern betrachtet wird, kann für die gesamte freie Energie oder *Gibbs*-Energie angeschrieben werden [27,22,29]:

$$G = \underbrace{\sum_{i=1}^n N_{0i} \mu_{0i}}_A + \underbrace{\sum_{k=1}^m \frac{4\pi\rho_k^3}{3} \cdot \left(\lambda_k + \sum_{i=1}^n c_{ki} \mu_{ki} \right)}_B + \underbrace{\sum_{k=1}^m 4\pi\rho_k^2 \gamma_k}_C \quad (3.41)$$

μ_{0i}	Chemisches Potenzial der Komponente i in der Matrix ($i = 1, \dots, n$)
N_{0i}	Anzahl Mole der Komponente i in der Matrix ($i = 1, \dots, n$)
μ_{ki}	Chemisches Potenzial der Komponente i in der Ausscheidung k ($i = 1, \dots, n, k = 1, \dots, m$)
c_{ki}	Mittlere chemische Zusammensetzung ($i = 1, \dots, n, k = 0, \dots, m$)
ρ_k	Radius des Ausscheidung
γ_k	Spezifische Energiedichte an der Grenzfläche zwischen Ausscheidung und Matrix
λ_k	Faktor für Verteilung mechanischer Energie durch das Wachstum der Ausscheidung

Die Gleichung in (3.41) beinhaltet keine Konzentrationsgradienten, sondern nur Mittelwerte, was einer Näherungslösung entspricht. Deshalb wird beim *SFFK*-Modell von einem "*mean-field-approach*" gesprochen. Jeder Term der Gleichung kann einer ganz bestimmten Energieverteilung zugeordnet werden [33,22]:

- A : Gibbs-Energie der Matrix durch summieren aller molaren Produkte von N_{0i} mit μ_{0i} .
- B : Gibbs-Energie über alle m -Ausscheidungen in der Matrix summiert. Dabei wird das Volumen $\left(\frac{4\pi\rho_k^3}{3}\right)$ jeder Ausscheidung mit ihrer spezifischen Menge an freier mechanischer Energie λ_k und freier chemischer Energie $(\sum_{i=1}^n c_{ki}\mu_{ki})$ multipliziert.
- C : Gibbs-Energie der Grenzflächen zwischen Matrix und Ausscheidungen, über alle k Ausscheidungen summiert. Die spezifische Grenzflächenenergie γ_k wird mit der Oberfläche der Teilchen $(4\pi\rho_k^2)$ multipliziert.

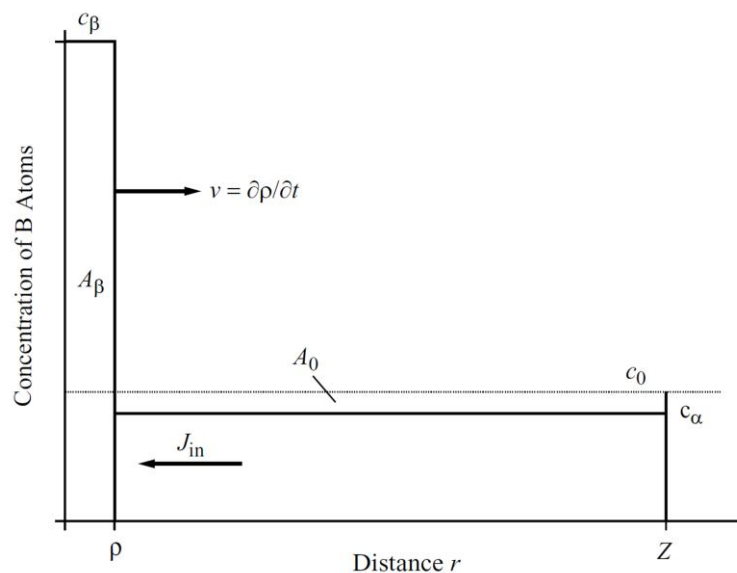


Abbildung 3.48: Mittlere Konzentrationsverteilung um eine Ausscheidung im *SFFK*-Modell [33].

J_{in} kennzeichnet die Atome, die in die Ausscheidung wandern, c_0 die Anfangskonzentration und c_α die momentane Konzentration in der Matrix, A_0 die Oberfläche und A_β die momentane Oberfläche der Ausscheidung.

In der Gleichung für die gesamte *Gibbs*-Energie (3.41) sind ρ_k und c_{ki} die unabhängigen Zustandsvariablen. Mithilfe des Massenerhaltungssatzes können abhängige Zustandsgrößen für jede Komponente i gefunden werden [33,22]:

$$N = \sum_{i=1}^n N_i \qquad N_i = N_{0i} + \sum_{k=1}^m \frac{4\pi\rho_k^3}{3} \cdot c_{ki} \qquad (3.42)$$

N	Summe aller Mole
N_i	Anzahl Mole der Komponente i und der Atome im betrachteten Volumen
c_{ki}	Mittlere chemische Zusammensetzung ($i = 1, \dots, n, k = 0, \dots, m$)
ρ_k	Mittlerer Radius der Ausscheidung

Durch Phasenumwandlungen bzw. Ausscheidungen wird die freie Energie im System abgesenkt. Die frei werdende Energie kann als Dissipationsenergie aufgefasst werden. Also die Umwandlung von freier Energie in Entropie und Wärme. Diese Dissipation besteht aus [33]:

Q_1 ...Dissipation aufgrund der Bewegung v der Phasengrenzfläche.

Q_2 ...Dissipation aufgrund von Diffusion der Atome innerhalb der Ausscheidung.

Q_3 ...Dissipation aufgrund von Diffusion der Atome in der Matrix.

Auf eine ausführlichere Erläuterung zu den Dissipationstermen wird in dieser Arbeit verzichtet und auf die Literatur verwiesen.

Heterogene Verteilung der Ausscheidungen an den Korngrenzen

Bei Ausscheidungen an Korngrenzen kann die Verteilung nicht mehr als homogen angenommen werden. Die Keime bilden sich heterogen verteilt an Gitterdefekten wie Großwinkelkorngrenzen, und auch die Annahme von sphärischen Diffusionsfeldern wie im Inneren eines Korns gilt nicht mehr. Die Diffusion der Atome in die Ausscheidungen geschieht vielmehr über Pfade mit hoher Diffusionsmöglichkeit. Korngrenzen sind z. B. solche Pfade, in denen Diffusion um mehrere Größenordnungen schneller ablaufen kann. Wie schon in Abschnitt 3.5.4 besprochen, ist der Diffusionskoeffizient an Korngrenzen viel größer als im Korninneren.

$$D_{gbi} \gg D_{bi} \qquad (3.43)$$

D_{gbi}	Diffusionskoeffizient an den Korngrenzen, Index i ...Anzahl Komponenten an den Korngrenzen
D_{bi}	Diffusionskoeffizient im Korninneren, Index i ...Anzahl Komponenten im Korninneren

Wachstum und Vergrößerung der Ausscheidungen an Korngrenzen wird primär von der Diffusion an Korngrenzen dominiert, wie in Abschnitt 3.6.8 besprochen. Nach RADIS [22] kann die Entwicklung von Ausscheidungen an Korngrenzen in zwei Prozesse unterteilt werden, die gleichzeitig ablaufen:

- **Wachstum** Atome diffundieren an die Korngrenze und migrieren dann in die Ausscheidungen, wodurch diese wachsen.
- **Vergrößerung** Gleichzeitig vergrößern die größeren Ausscheidungen, die an der Korngrenze angelagert sind, bei konstantem Gesamtvolumen der Phase. Aufgrund der hohen Diffusivität entlang der Korngrenzen lösen sich die kleinen Ausscheidungen auf bzw. verschmelzen mit den Größeren, wodurch Ausscheidungen unterschiedlicher Größe entstehen.

Auch die Verringerung der freien Energie bei primärer Korngrenzausscheidung kann in Dissipation formuliert werden [22]:

Q_{gb} ...Dissipation durch die Diffusion entlang der Korngrenze.

Q_b ...Dissipation durch Diffusion im Korn.

Abbildung 3.49 zeigt schematisch die Diffusionsfelder bei heterogener Ausscheidung [22]:

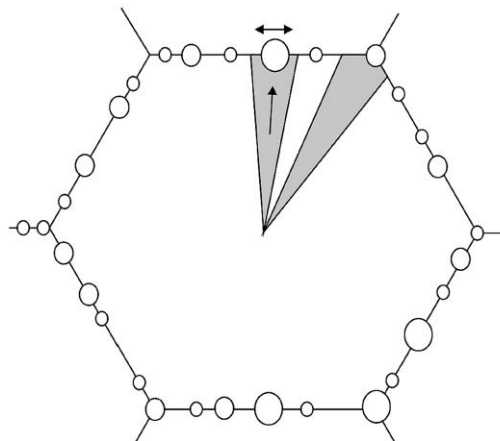


Abbildung 3.49: Heterogene Ausscheidungen an den Korngrenzen im SFFK-Modell [22].

2D-Darstellung von heterogener Verteilung der Ausscheidungen an den Korngrenzen mit ihren jeweiligen Diffusionsfeldern (schattiert). Die Diffusion vom Korninneren an die Korngrenze ist entsprechend langsam, jene entlang der Korngrenzen ist um mehrere Größenordnungen schneller.

3.6.9.2 Das numerische Kampmann-Wagner Modell

Für die numerische Integration der Zusammenhänge von *Keimbildung* (CNT¹³), *Wachstum* und *Vergrößerung* (Wachstumsgesetze, SFFK-Model) von Ausscheidungen verwendet die Thermokinetik-Software "MATCALC" das Modell von KAMPMANN und WAGNER [34,33]. Diese numerische Integration der differenziellen Gleichungen soll am Einheitsvolumen eines binären Systems von Ausscheidungen an *B*-Atomen in einer *A*-Matrix veranschaulicht werden [33]:

- Die Keimbildung wird in diskrete Zeitschritte Δt eingeteilt.
- Die Gleichung für die Keimbildung (3.40) wird für jeden dieser Zeitschritte Δt berechnet.
- Für ($J > 0$) wird eine Keimklasse ($N_{m+1} = J_{(t)} \cdot \Delta t$) generiert und die Keime mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung und gleichem Keimradius ρ_{m+1} aufsummiert. Dabei ist m die Anzahl von existierenden Keimklassen im betrachteten Volumen.
- Kennzeichen einer Keimklasse ist ihr Keimradius (ρ_{m+1}), der größer ist als der kritische Keimradius ρ^* .
- Dann wird der Radius der Ausscheidungen ρ_k nach der Beziehung ($\Delta\rho_k = \rho_k^* \cdot \Delta t$) für alle ($k = 1, \dots, m$) berechnet.
- Wenn der Radius ρ_k unter einem festgelegten Wert bleibt, wird die Keimklasse entfernt und m um 1 reduziert.
- Wenn eine neue Klasse entsteht, wird m um 1 erhöht.
- Diese Schritte werden bis zur vorgegebenen Endzeit wiederholt.

¹³ "Classical Nucleation Theory", entspricht der klassischen Keimbildungsformel in Abschnitt 3.6.9

Abbildung 3.50 zeigt diese Berechnungsschritte in Form eines Ablaufdiagramms:

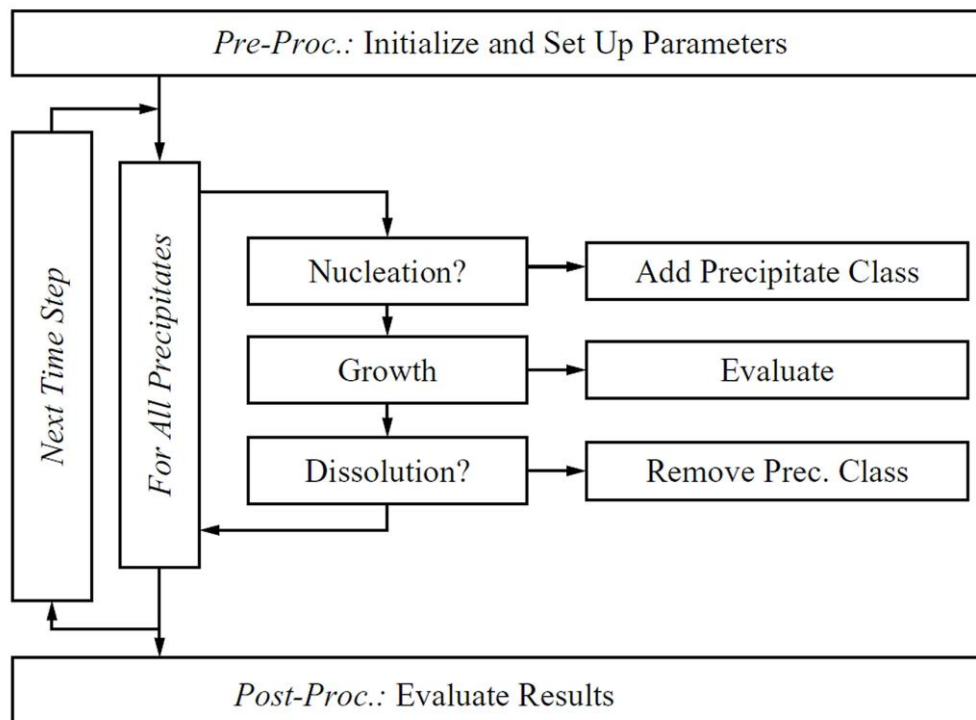


Abbildung 3.50: Ablaufdiagramm für die Integration nach Kampmann und Wagner [33].

Die Gleichungen für Keimbildung, Wachstum und Vergrößerung werden für alle Zeitabschnitte gelöst und integriert.

4 Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel wird die Durchführung der Experimente im Werkstofflabor sowie die Berechnung der δ -Ausscheidung mit der Thermokinetik-Software "MATCALC" erklärt.

4.1 Experimente im Werkstofflabor

Die Wärmebehandlung der "ATI ALLVAC 718PLUS"-Werkstoffproben sowie die Auswertung der Gefügemorphologie wurde im Werkstofflabor des "Instituts für Werkstoffkunde und Schweißtechnik (IWS)" an der Technischen Universität Graz durchgeführt. Eine zusätzliche Untersuchung zur δ -Löslichkeitstemperatur mittels Mikrosonde erfolgte an der "Montanuniversität Leoben".

4.1.1 Verwendete Werkstoffproben

Die ATI ALLVAC 718PLUS Werkstoffproben für die Experimente in dieser Arbeit wurden von der Firma Böhler-Schmiedetechnik in Kapfenberg zur Verfügung gestellt. Ein technisches Datenblatt des Werkstoffs ATI ALLVAC 718PLUS [8] ist im Anhang zu finden. Die Proben wurden mittels Drahterodieren an zufälligen Stellen, aus einer geschmiedeten Scheibe, entnommen. Sie haben \varnothing 4 mm und unterschiedliche Längen. Alle Proben werden mit Hilfe einer wassergekühlten Diamantsäge auf eine einheitliche Länge von 10 mm zugeschnitten. Als erstes folgt eine Überprüfung der Gefügemorphologie im Anlieferungszustand. Dazu werden mehrere zufällig gewählte Probestücke metallografisch aufbereitet und der Korngrößenätzung (Abschnitt 4.1.6) zugeführt. Diese Voruntersuchung hat gezeigt, dass das Gefüge nicht bei allen Proben aus gleichmäßig verteilten Körnern ähnlicher Größe besteht. Manche Proben bestehen aus sehr großen Körnern, die von sehr vielen kleinen eingesäumt sind. Die Mikrostrukturbilder (Abbildung 4.51) zeigen das Gefüge einer dynamischen Rekristallisation beim Schmieden. Solche Gefüge werden auch als "*Halskettenstruktur*" bezeichnet.

Die "*Halskettenstruktur*" ist sehr unterschiedlich ausgeprägt. Abbildung 4.51 zeigt zwei extreme Beispiele dieser Proben.

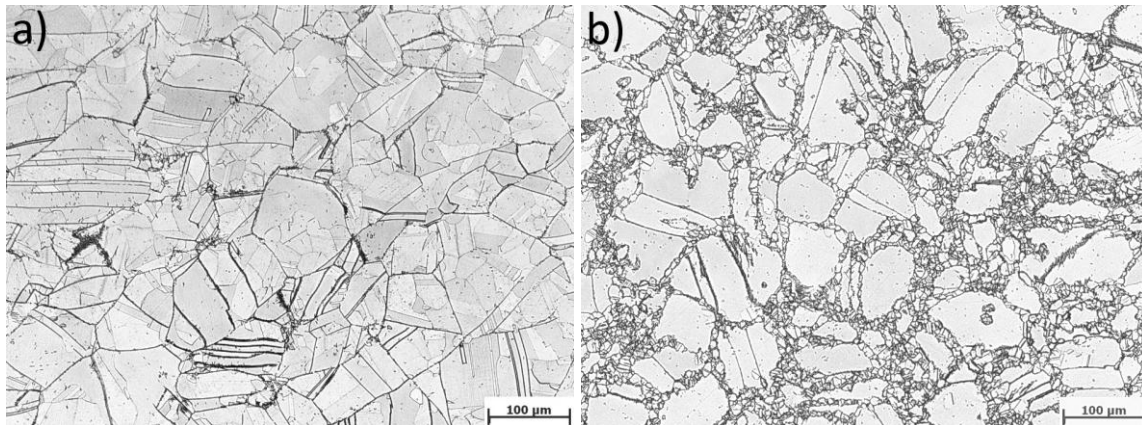


Abbildung 4.51: Klassifizierung der Allvac 718Plus Proben im Anlieferungszustand.

Dynamische Rekristallisation an Korngrenzen durch Schmiedeprozess.

a) Kornwachstum nahe dem Gleichgewicht, relativ homogene Korngröße

b) Begonnene Rekristallisation an den Korngrenzen, "*Halskettenstruktur*"

Diese "*Halskettenstruktur*" entsteht durch Rekristallisationskeime an den Korngrenzen während dem Schmiedeprozess [35]. Es werden alle Probestücke zuerst einer solchen Voruntersuchung unterzogen und in eine Klasse mit relativ homogener Korngröße und eine Klasse mit "*Halskettenstruktur*" unterteilt. Für die Experimente werden nur Proben mit ausgeprägter "*Halskettenstruktur*" verwendet. Damit wird bei der anschließenden Wärmebehandlung, auf Löslichkeitstemperatur der δ -Phase, das Wachstum der kleinen Körner bis zur Gleichgewichtsgröße ermöglicht. Für die restliche Glühzeit wachsen dann die Körner gemeinsam weiter [35].

4.1.2 Vorversuche zur Löslichkeitstemperatur der δ -Phase

Da der Anlieferungszustand der Proben eine äußerst inhomogene Kornstruktur aufweist und keine Gewissheit darüber herrscht, welche Phasen ausgeschieden sind, muss vor einer Wärmebehandlung für Versuchszwecke ein Lösungsglühen der Proben vorgenommen werden. Dazu wird die Legierung knapp über die Löslichkeitstemperatur der δ -Phase erwärmt und für eine definierte Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend erfolgt der Abschreckvorgang auf Raumtemperatur, um die Atome in diesem Zustand in der Matrix einzufrieren. In den aufgelisteten Wärmebehandlungen in Tabelle 4.8 werden Probe 02, Probe 11, und Probe 17 für die Ermittlung der Löslichkeitstemperatur der δ -Phase verwendet. Die Analyse der Proben aus den Vorversuchen erfolgt zuerst im Lichtmikroskop und dann zur Kon-

trolle im REM¹⁴ (IWS Labor der TU-Graz) sowie in der MIKROSONDE¹⁵ (Montanuniversität Leoben).

4.1.3 Temperaturgradient während der Wärmebehandlung

Bei Probe 27 werden zwei Thermoelemente aufgeschweißt, um den Temperaturunterschied zwischen Probenmitte und Probenende während der Wärmebehandlung im Dilatometer zu kontrollieren. Abbildung 4.52 zeigt die aufgeschweißten Thermoelemente:

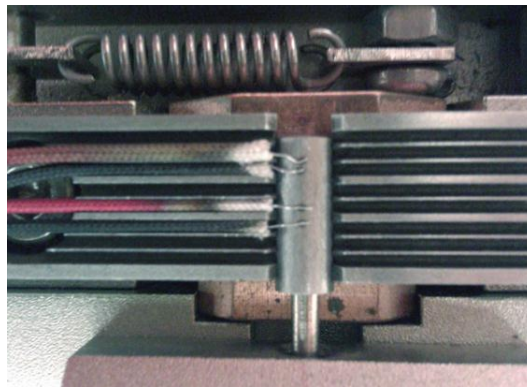


Abbildung 4.52: Kontrolle des Temperaturgradienten bei Probe 27 im Dilatometer.
Durch Aufschweißen von 2 Thermoelementen kann der Temperaturunterschied zwischen Probenmitte und Probenrand ermittelt werden.

Die Parameter der Wärmebehandlung im Dilatometer für Probe 27 sind in Tabelle 4.8 ersichtlich.

4.1.4 Durchgeführte Wärmebehandlungen

In der gesamten Versuchsreihe wurden 66 Experimente im Werkstofflabor durchgeführt. Proben die für Referenzätzungen mehrfach hergestellt wurden, sowie Proben für Versuche zur Aufheizgeschwindigkeit vor dem Ausscheidungsglühen sind nicht in Tabelle 4.8 aufgelistet. Ungültige Proben, bei denen es aufgrund von ablösen des Thermoelements während der Wärmebehandlung zum Versuchsabbruch gekommen ist, sind ebenfalls nicht gelistet. Die zweistufige Wärmebehandlung beinhaltet das Lösungsglühen bei 1050 °C und das anschließende Ausscheidungsglühen bei 950 °C mit Zwischenabschreckung. Tabelle 4.8 zeigt die

¹⁴ Rasterelektronenmikroskop im Labor der TU-Graz, Typ: Carl Zeiss LEO 1450VP

¹⁵ Elektronenstrahlmikrosonde der Montanuniversität Leoben

Parameter für die zweistufige Wärmebehandlung jener 23 Experimente, die für das Ergebnis der Versuchsreihe ausgewertet wurden:

Probe Nr.	Heizrate [K/s]	Glühen 1050 °C [°C]	Glühzeit 1050 °C [s]	quench [K/s]	Haltezeit 20 °C [s]	Heizrate [K/s]	Glühen 950 °C [°C]	Glühzeit 950 °C [s]	quench [K/s]
02	10	1050	300	100	/	/	/	/	100
11	10	1010	300	100	60	/	/	/	100
17	10	1025	300	100	60	/	/	/	100
27	10	1050	300	100	120	2	950	10800	100
31	10	1050	300	100	120	2	950	7200	100
32	10	1050	3600	100	120	2	950	10800	100
33	10	1050	10800	100	120	2	950	10800	100
35	10	1050	300	100	120	2	950	18000	100
36	10	1050	300	100	120	2	950	3600	100
40	10	1050	1800	100	120	2	950	7200	100
41	10	1050	1800	100	120	2	950	10800	100
48	10	1050	3600	100	120	2	950	18000	100
49	10	1050	3600	100	120	2	950	7200	100
50	10	1050	3600	100	120	2	950	3600	100
51	10	1050	3600	100	120	2	950	28800	100
52	10	1050	10800	100	120	2	950	28800	100
53	10	1050	1800	100	120	2	950	18000	100
54	10	1050	1800	100	120	2	950	3600	100
59	10	1050	10800	100	120	2	950	3600	100
60	10	1050	300	100	120	2	950	28800	100
64	10	1050	1800	100	120	2	950	28800	100
65	10	1050	10800	100	120	2	950	7200	100
66	10	1050	10800	100	120	2	950	18000	100

Tabelle 4.8: Auflistung aller ausgewerteten Experimente der Versuchsreihe - Allvac 718Plus.

Probe 02, Probe 11 und Probe 17 werden für Vorversuche zur Ermittlung der Löslichkeitstemperatur der δ -Phase verwendet.

4.1.5 Versuchsaufbau für die Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung der ALLVAC 718PLUS Werkstoffproben erfolgt in einer evakuierten Messkammer eines *Abschreck-Umform-Dilatometers*. Abbildung 4.53 zeigt dieses Dilatometer mit den relevanten technischen Daten für diese Versuchsreihe:



Abbildung 4.53: Eingesetztes Abschreck- und Umformdilatometer (Typ: Bähr 805 AD [36]).

- Hohl- und Vollmaterialproben können verwendet werden.
- Vollautomatischer Ablauf durch programmierbare Wärmebehandlungszyklen.
- Durchführung der Wärmebehandlungen im Vakuum möglich.
- Aufheizraten bis 4000 K/s, Abkühlraten bis 2500 K/s durch Helium möglich.

Zur Programmierung der Wärmebehandlungszyklen wurde die Software WinTA-9.0 verwendet. Die Dokumentation des Dilatometers [36] befindet sich im Anhang. Der Versuchsaufbau für die Wärmebehandlungen im Dilatometer sowie die weiteren Arbeitsschritte sind im Folgenden dokumentiert:

Als Erstes wird bei einer Versuchsprobe mit \varnothing 4 mm, Länge 10 mm die Oxidschicht entfernt und ein Thermoelement mittig aufgeschweißt. Die Punktschweißung erfolgt mittels Argon-Inertgasschutz. Das verwendete Thermoelement besteht aus einem Platin-Rhodium Draht, der standardmäßig für hoch legierte Stähle und Nickelbasislegierungen verwendet wird. Abbildung 4.54 zeigt die Punktschweißanlage:

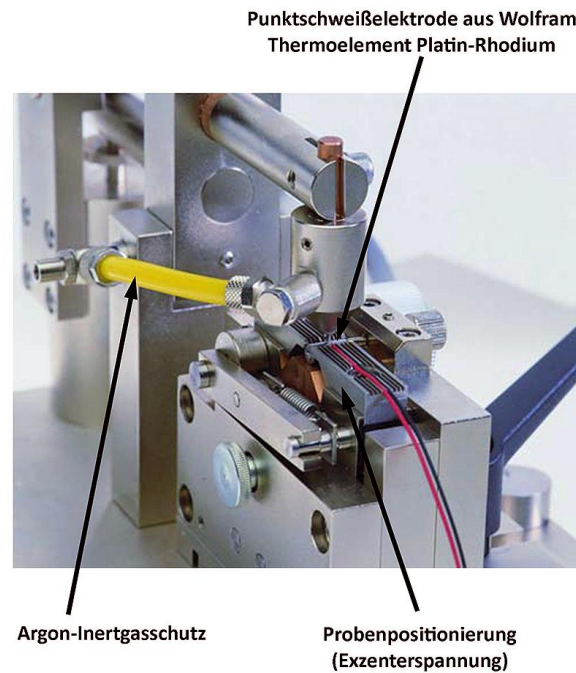


Abbildung 4.54: Aufschweißen des Platin-Rhodium Thermoelementes auf die Probe.

Entfernen der Passivierungsschicht und Argon-Inertgasschutz sind sehr wichtig.

Die Probe wird in der Heizspule des Dilatometers zentriert. Das Thermoelement wird mit dem Messsystem des Dilatometers verbunden. Anschließend wird die Messkammer verschlossen und die Atmosphäre evakuiert bis ein Unterdruck von 0.1 mbar erreicht ist. Abbildung 4.54 zeigt die Messkammer.

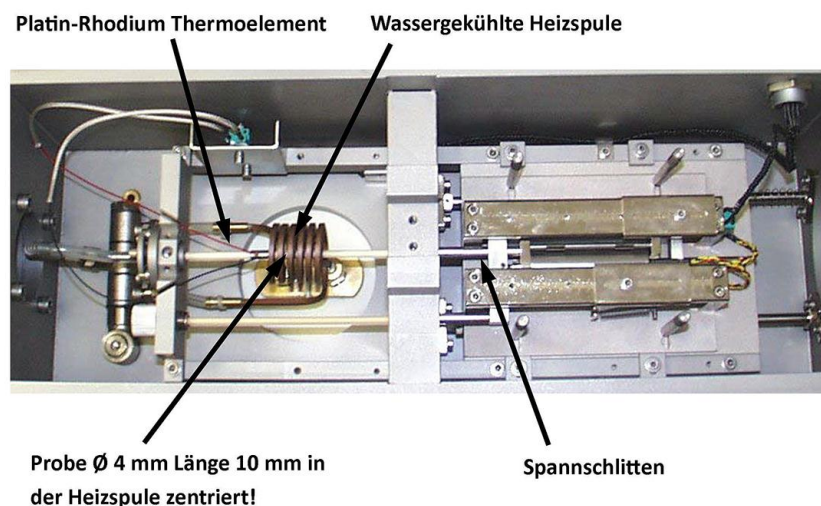


Abbildung 4.55: Einbau der Probe in die Heizspule und Verbinden des Thermoelementes.

Die Wärmebehandlung wird im Vakuum durchgeführt.

Die programmierten Wärmebehandlungsparameter werden nun vollautomatisch abgearbeitet. Als Abschreckmedium wird Helium verwendet, dieses verbleibt auch für die Zeit der Auslagerung in der Messkammer. Die Abschreckgeschwindigkeit von 100 K/s bedeutet enorme Belastungen für die Schweißverbindung des Thermoelements. Bei einzelnen Proben ist es zum Ablösen des Thermoelements, und damit zum Abbruch des Versuchs, gekommen. Abbildung 4.56 zeigt die hohe thermische Belastung während dem Lösungsglühen.

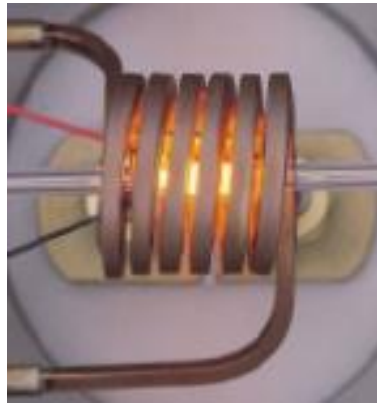


Abbildung 4.56: Allvac 718Plus Probe während des Lösungsglühens bei 1050 °C.

Die Messkammer ist während der Versuche von der Atmosphäre evakuiert.

Wenn die Wärmebehandlungszyklen fehlerfrei abgeschlossen werden, kann die Messkammer mit Atmosphärenluft geflutet und die Probe entnommen werden. Nach der Wärmebehandlung werden die Proben von den Thermoelementen befreit, erneut gereinigt und gekennzeichnet.

4.1.6 Schleifen, Polieren und Ätzen

Im Folgenden sollen die wichtigsten Arbeitsschritte für das Schleifen und Polieren sowie die erfolgreichen Ätzmethoden beschrieben werden.

Nach der Wärmebehandlung der Proben im Dilatometer werden diese in Epoxidharz (EPOVIT schwarz) warm eingebettet und nummeriert. Dafür wird die Einbettpresse Struers Simplimet 2000 verwendet. Der Einbettdruck beträgt 5 *bar* bei 250 °C. Das dreistufige Schleifen der Proben erfolgt mittels dem Poliersystem Tegrapol-21 der Firma Struers mit *SiC*-Papier der Körnung P 800, P 2400 und P 4000 (FEPA-P Norm), jeweils für 4 min. Dabei wird die Stirnseite der Probe ca. 1,5 mm abgeschliffen. Das Polieren erfolgt mit einer Körnung von 3 μ bis 1 μ (Micron Norm) für jeweils 6 min, unter Beigabe von Siliziumoxid- bzw. Diamantsuspension.



Abbildung 4.57: Poliersystem Typ Struers Tegrapol-21, Tegraforce-5 .
 Programmierbare Präparationsparameter, Andruckkraft 5-300 N,
 Drehteller Ø 250 mm, Probenhalter für 6 Einzelproben.

Nach dem Polieren erfolgen zwei verschiedene chemische Ätzzvorgänge mit Zwischenpolitur. Die erste Ätzung bringt die Korngrenzen des Mikrogefüges zum Vorschein und unterdrückt gleichzeitig die Kontrastierung der δ -Phase. Die Ätzung mit Kupferbichlorid-Dihydrat wird als Tauchätzung für 10 bis 60 s ausgeführt. Mit wachsender Korngröße verlängert sich die Einwirkdauer, da die Korngrenzenenergie steigt. Die genaue Zusammensetzung der Lösung zeigt Tabelle 4.9.

Elektrolyt für Korngrenzenätzung	Menge
HCl - Salzsäure (30%-33%)	60 ml
HNO_3 - Salpetersäure (53%)	10 ml
Kupferbichlorid-Dihydrat ($CuCl_2 + 2H_2O$)	Etwa 1 g bis zur Sättigung einrühren! Lösung färbt sich grün!

Tabelle 4.9: Ätzlösung für die Kontrastierung der Korngrenzen in Allvac 718Plus.

Die Ätzung wird durch Eintauchen der Proben ausgeführt.

Die zweite Ätzung kontrastiert die ausgeschiedene δ -Phase. Je nach Literatur werden verschieden chemische Ätzlösungen empfohlen. Für Proben die im REM untersucht werden eignet sich die folgende Ätzlösung mit dem Kurznamen "Heppanstell", da sie die Matrix abträgt und die δ -Phase erhalten bleibt [37]:

Elektrolyt für δ -Phasenätzung (REM)	Menge
<i>HCl</i> - Salzsäure (30%-33%)	80 ml
<i>HF</i> - Flußsäure (53%)	13 ml
<i>HNO₃</i> - Salpetersäure (53%)	7 ml

Tabelle 4.10: Ätzlösung für die Kontrastierung der δ -Phase mittels REM, in Allvac 718Plus [37].

Für die Untersuchung im Lichtmikroskop wurde eine modifizierte Ätzlösung mit Kurznamen "*Kellers*" verwendet [13]:

Elektrolyt für δ -Phasenätzung (REM)	Menge
<i>H₂O</i> - destilliertes Wasser	150 ml
<i>HCl</i> - Salzsäure (30%-33%)	3 ml
<i>HNO₃</i> - Salpetersäure (53%)	5 ml
<i>HF</i> - Flußsäure (53%)	1 ml

Tabelle 4.11: Ätzlösung für die Kontrastierung der δ -Phase mittels Lichtmikroskop [13].

Diese Mischung ist schwächer als die originale "*Kellers*", und die Einwirkdauer ist etwas länger. Die Ausführung erfolgt als Tauchätzung mit einer Wirkzeit von 30 bis 60 s, je nach Probe mit größerem Korn, noch länger. Die Flußsäure bewirkt einen raschen Zerfall der Lösung, deshalb sollte nach mehr als 15 Minuten eine frische Lösung verwendet werden. Probeätzungen an Referenzproben werden sehr empfohlen um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, insbesondere, da der Zerfall der Ätzlösung und die Passivierung der polierten Probenoberfläche gleichzeitig stattfinden.

4.1.7 Lichtmikroskopie der Proben

Nach dem Ätzworgang für die Kontrastierung der Korngrenzen sowie nach dem Ätzworgang für die Kontrastierung der δ -Phase werden die Proben im Lichtmikroskop¹⁶ analysiert und digitale Mikrostrukturbilder angefertigt. Die Auflösung des Mikroskops wird so gewählt, dass sich in den digitalen Mikrostrukturbildern eine Mindestanzahl von 25 Körnern befindet (50-fache bis 500-fache Vergrößerung). Abbildung 4.58 zeigt beispielhaft solche Mikrostrukturbilder.

¹⁶ Typ: Carl Zeiss Axio Observer Z1m mit Axio Cam MRc5, Datenblatt siehe Anhang

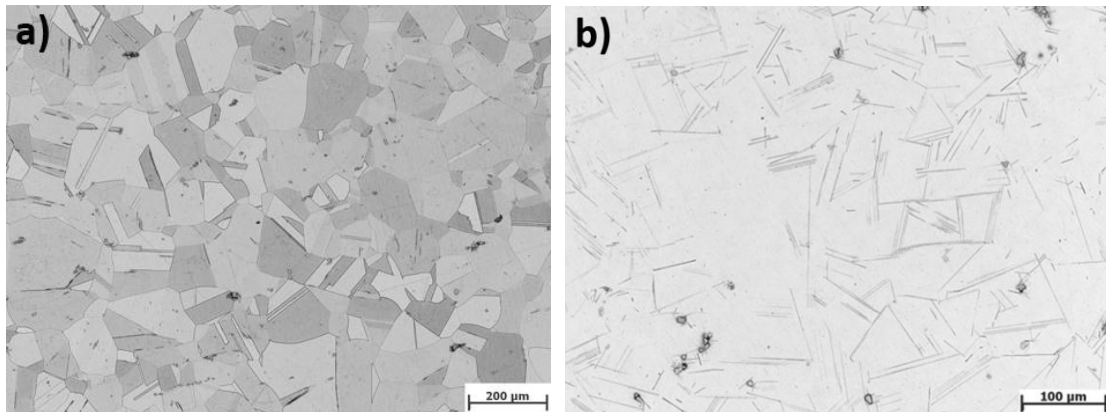


Abbildung 4.58: Angefertigte Bilder von wärmebehandelten Allvac 718Plus Proben.

a) Kontrastierung der Korngrenzen mit 100-facher Vergrößerung bei Probe 32.

b) Kontrastierung der δ -Phase mit 200-facher Vergrößerung bei Probe 60.

4.1.8 Digitale Bildanalyse mit KS400v3

Die Vermessung der Korngrenzen, zur Bestimmung des mittleren Korndurchmessers, sowie die Vermessung des ausgeschiedenen Anteils an δ -Phase erfolgt mittels digitaler Bildanalyse-Software¹⁷.

4.1.8.1 Bestimmung des mittleren Korndurchmessers

Da sehr viele kleine Karbideinschlüsse in den geätzten Schlifffbildern vorhanden sind und auch viele Zwillingsgrenzen zu sehen sind, ist eine manuelle Korrektur am Bildschirm aufwendig, da es zu Fehlinterpretationen der Software kommt. Deshalb werden die Bilder ausgedruckt und die Kontur der Körner wird auf Transparentfolie nachgezeichnet. Die erstellten Korngrenzennetzwerke werden im Maßstab wieder eingescannt. Dieses Vorgehen ermöglicht eine wirtschaftliche Vermessung des mittleren Korndurchmessers mit der Methode des Diagonal-Linienschnittverfahrens¹⁸ der Auswertesoftware. Abbildung 4.59 zeigt ein bereinigtes Korngrenzennetzwerk in der Bearbeitung.

¹⁷ Digitale Bildanalyse Software: Carl Zeiss KS400 v3

¹⁸ Linienschnittverfahren ASTM E 112: Die Bestimmung der Korngröße wird durch Auszählen der Körner, die durch eine oder mehrere Linien geschnitten werden, vorgenommen. Die Linienslänge dividiert durch die Anzahl der geschnittenen Körner ergibt den mittleren Korndurchmesser.

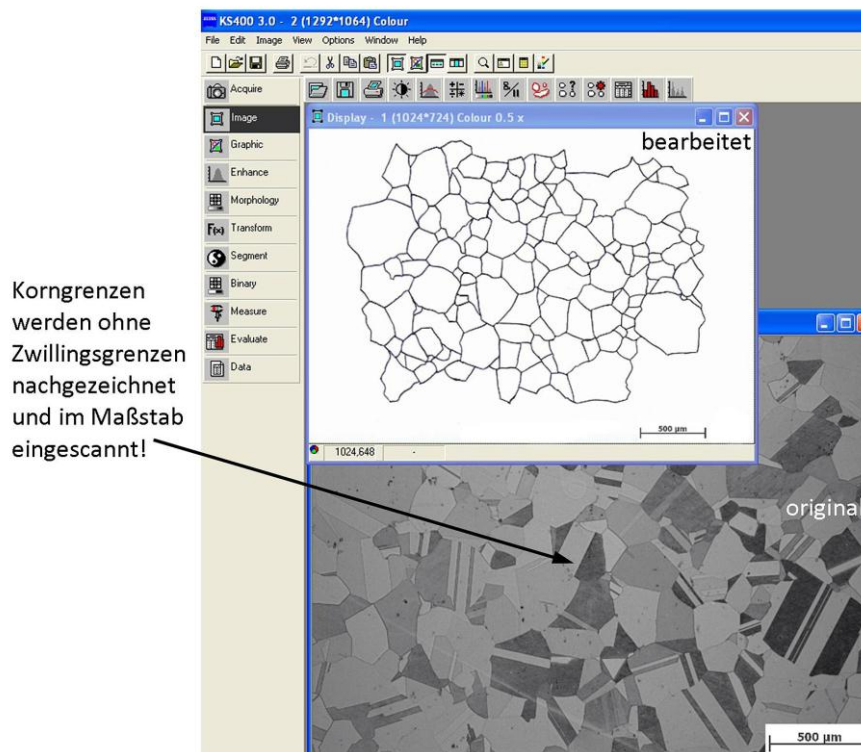


Abbildung 4.59: Vermessen der Korngrößen mit Linienschnittverfahren - Software KS400v3.

Die Daten werden gespeichert und die mittlere Korngröße mit Excel berechnet.

Die Messdaten werden als Excel Tabelle gespeichert und enthalten den Durchmesser in μm , die Fläche in Pixel^2 und die Fläche in μm^2 jedes Korn. Die mittlere Korngröße einer Probe kann somit durch Mittelwertrechnung und Standardabweichung der Normalverteilung in Excel ausgegeben werden.

4.1.8.2 Bestimmung der δ -Phasenmenge an den Korngrenzen

Die Bestimmung des Anteils an ausgeschiedener δ -Phase in den Mikrostrukturbildern erfolgt ebenfalls mit der digitalen Auswertesoftware Carl Zeiss KS400v3, durch das Modul für Flächenauswertung. Die Bilder haben alle eine 200-fache Vergrößerung und werden mit einem Stapelverarbeitungsbefehl auf die gleiche Pixelfläche von 1292 x 1064 *Pixel* zugeschnitten. Somit ist der Flächenanteil der δ -Phase zwischen den Bildern vergleichbar. Jene Grauwerte der Mikrostrukturbilder, die der δ -Phase zuzuordnen sind, werden blau dargestellt. Je nachdem, wie hoch die Verstärkung dieser Grauwerte erhöht wird, werden mehr oder weniger Pixel blau eingefärbt. Abbildung 4.60 zeigt diesen Vorgang beispielhaft.

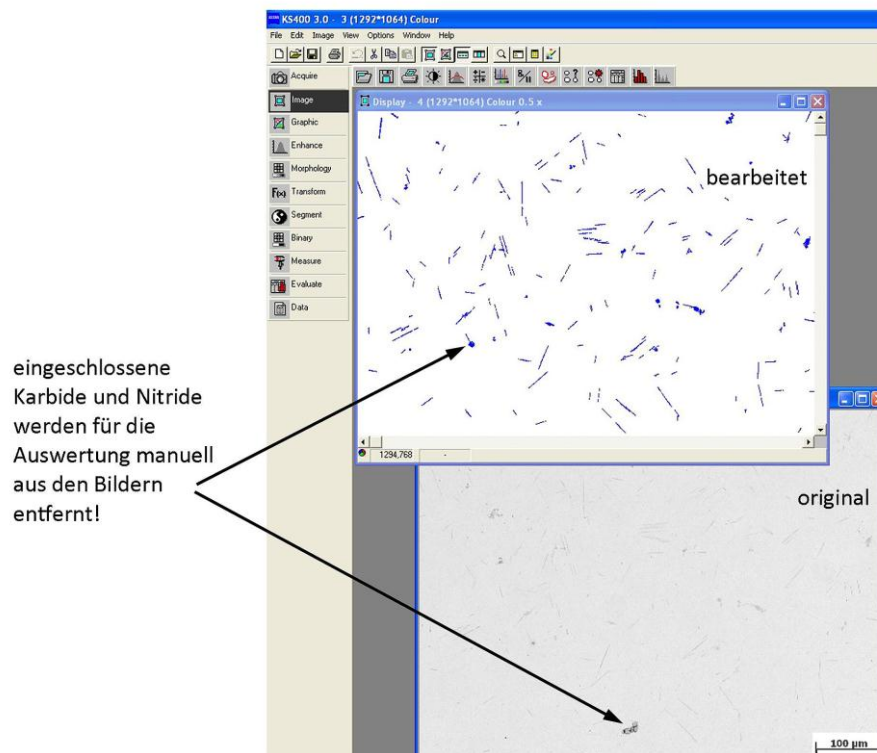


Abbildung 4.60: Auswerten des Flächenanteils der δ -Phase mit Software KS400v3.
 Festgelegte Grauwerte im Originalbild werden eingefärbt und integriert.

Die Software berechnet bei der Auswertung eines Bildes den Anteil der blauen Pixel in Prozent (δ -Phase) zu den gesamten Pixeln des Bildes. Der Phasenanteil errechnet sich dann durch folgenden Zusammenhang:

$$\frac{P_{\delta}}{P_{ges}} = \text{Phasenanteil der } \delta\text{-Phase im Mikrostrukturbild} \quad (4.44)$$

P_{δ}	Anzahl der blauen Pixel
P_{ges}	Anzahl der gesamten Pixel

Die Berechnung (4.44) wird für alle Mikrostrukturbilder durchgeführt und die Phasenanteile werden in Excel ausgegeben.

4.2 Berechnung der δ -Phase mit MatCalc

Die theoretische Untersuchung der Ausscheidungskinetik der δ -Phase in *ALLVAC 718PLUS* bei 950 °C wird mit der Thermokinetik-Software "MATCALC" durchgeführt. Verwendet wird "MATCALC" (Version 5.42), die Diffusionsdatenbank für *Ni* (Version v1.000) sowie die thermodynamik- Datenbank für *Ni* (Version 1.011).

4.2.1 Eingabe der Parameter in MatCalc

Die folgenden Abbildungen beschreiben die Eingabe der Parameter für die Berechnung der Ausscheidungsentwicklung der δ -Phase mit "MATCALC". Die Berechnung erfolgt auf Basis der mittleren Korndurchmessern, die in Abschnitt 4.1.8.1 gemessen wurden.

Chemie und Phasen von ALLVAC 718PLUS

In "MATCALC" wird eine neue "MATCALC-WORKSPACE" eingerichtet. Unter "GLOBAL" ist das Dialogfeld "DATABASES". Im Hauptfeld "THERMODYNAMICS" wird die Thermodynamik-Datenbank für *Ni* (Version 1.011) mit "READ" in die Berechnung geladen. Es werden die chemischen Elemente gemäß Tabelle 3.1 in der Liste ausgewählt (grau hinterlegt in Abbildung 4.61), wobei die für die Berechnung der δ -Phase relevanten Elemente eingetragen werden.

Für die Berechnung der gleichzeitig auftretenden Phasen werden nur die *kfz*- Phase *FCC_A1* sowie die *orthorhombische- δ -Phase*, als Ausscheidungsphase, herangezogen. Danach wird unter dem Hauptfeld "DIFFUSION DATA" noch die Diffusionsdatenbank für *Ni* geladen (v1.000) (Abbildung 4.61).

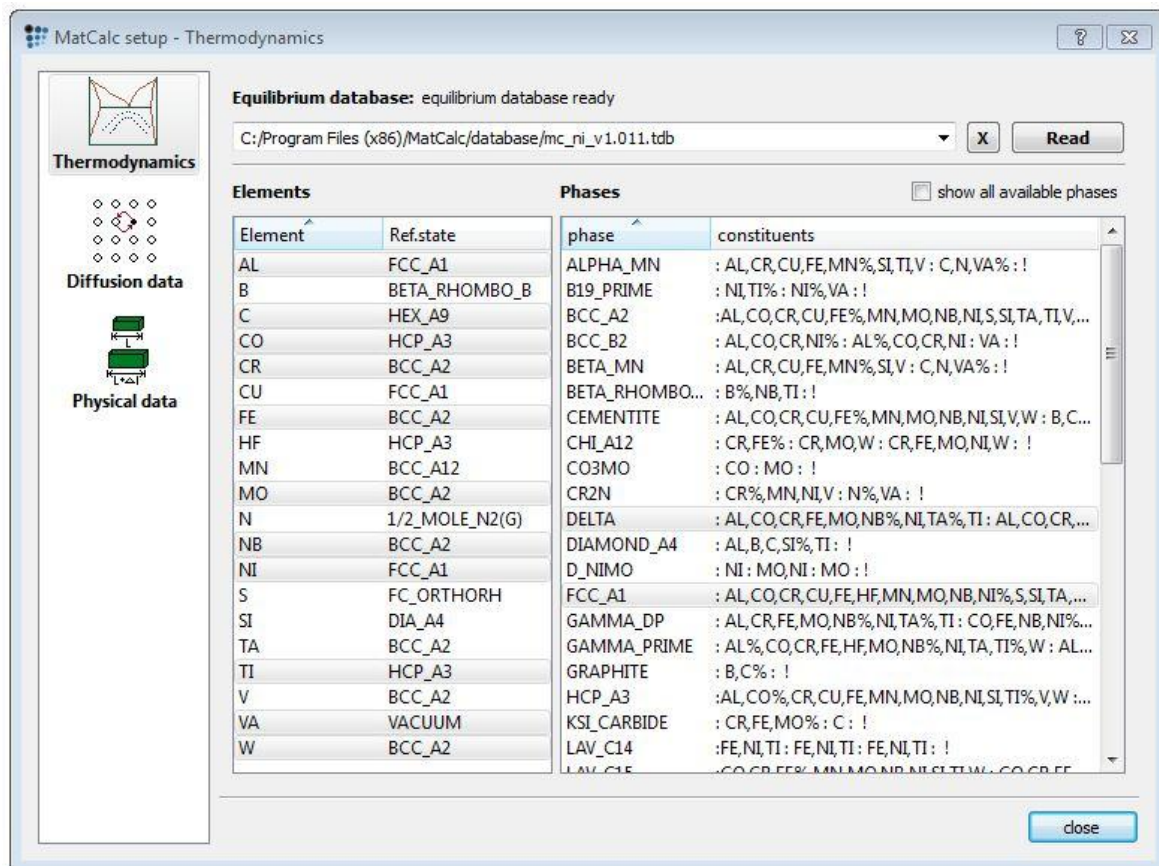


Abbildung 4.61: MatCalc Setup Dialogfeld "Equilibrium Databases".

Thermodynamische Datenbank für Nickel (Version 1.011) wird geladen.

Ebenfalls unter "GLOBAL", wird das Auswahlmeneü "COMPOSITION" angewählt. Hier werden die Gewichtsprozent der verwendeten chemischen Elemente eingetragen. Die Werte in Tabelle 3.1 werden für die Eingabe der chemischen Zusammensetzung von ALLVAC 718PLUS verwendet.

Definition der Matrixphase und der Ausscheidungsphase

Unter "GLOBAL" wird die "PRECIPITATION DOMAINS" angewählt und eine *Ni*-Matrix angelegt. Als "MATRIX PHASE" wird die *FCC_A1* gewählt und mit "OK" bestätigt (Abbildung 4.62).

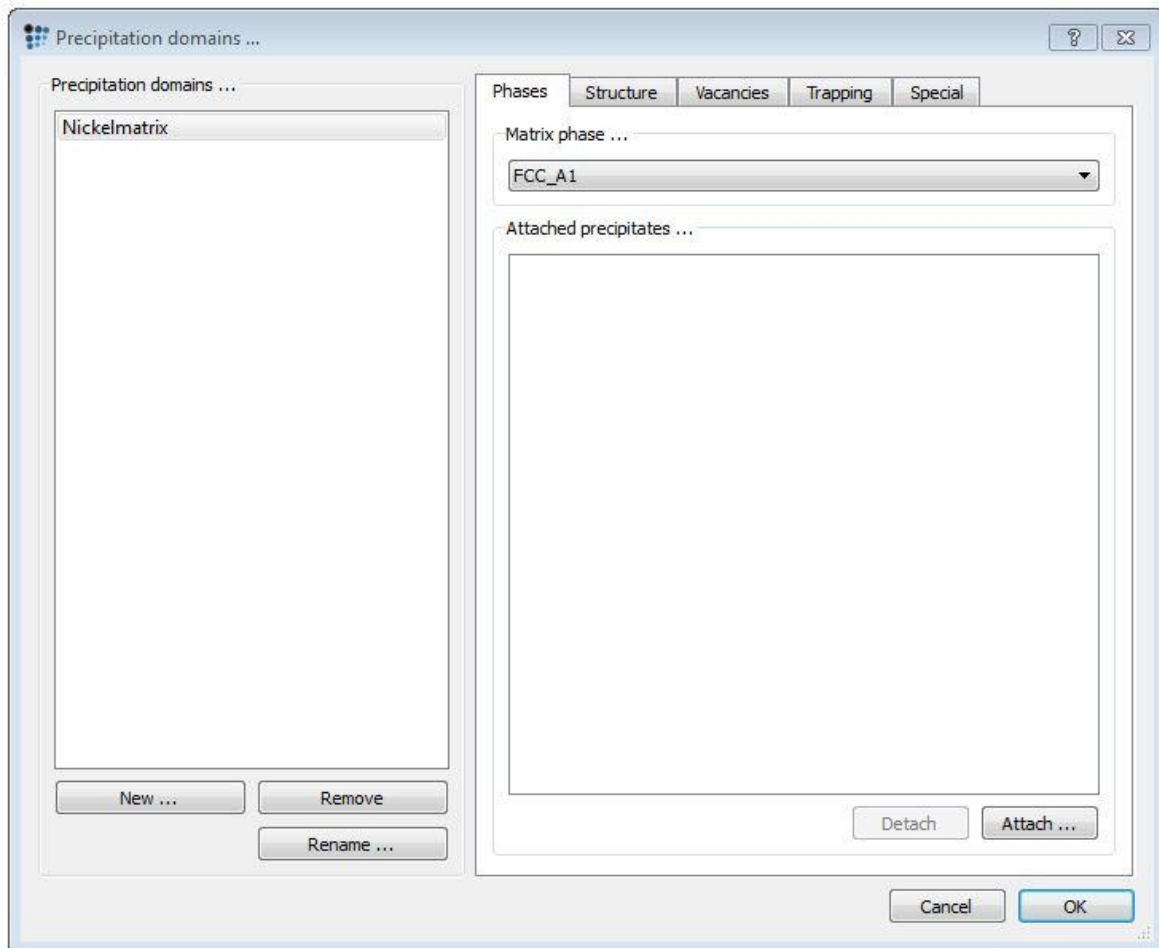


Abbildung 4.62: MatCalc Dialogfeld "Precipitation domains".
Ni-Matrix wird mit *FCC_A1*-Phase definiert.

Anschließend wird die δ -Phase generiert. Dazu wird das Eingabefeld "PHASE STATUS" unter "GLOBAL" angewählt und die *DELTA_P0* Phase ausgewählt. Mit "CREATE" wird die δ -Phase als "*precipitate_Pnn*" Phasentyp definiert (Abbildung 4.63).

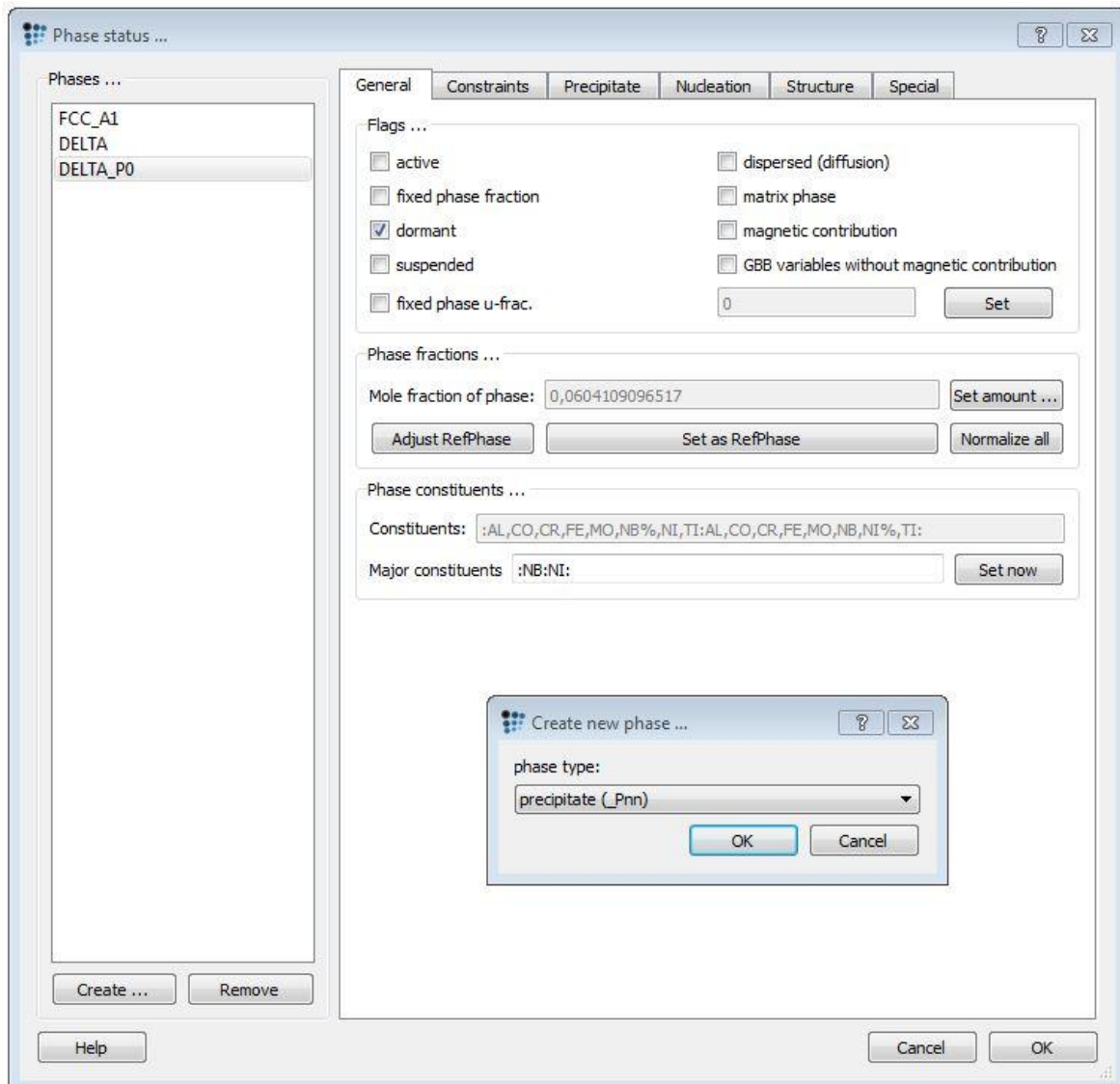


Abbildung 4.63: MatCalc Dialogfeld "Phase Status - General".

Generieren der δ -Phase und festlegen des Phasentyps "*precipitate_Pnn*"

In "PHASE STATUS" wird durch Auswahl der Registerkarte "PRECIPITATE" die Anzahl der Größenklassen von Ausscheidungen ausgewählt und mit "ATTACHED TO PD" der *Ni*-Matrix zugeordnet. Diese Anzahl der Größenklassen wird auf 20 gesetzt, dies liefert ausreichend genaue Ergebnisse für die Berechnung der δ -Phase an den Korngrenzen. Die "INTERFACIAL-ENERGY" wird auf " $0.65 \cdot CIE\$\delta$ " korrigiert (Abbildung 4.64).

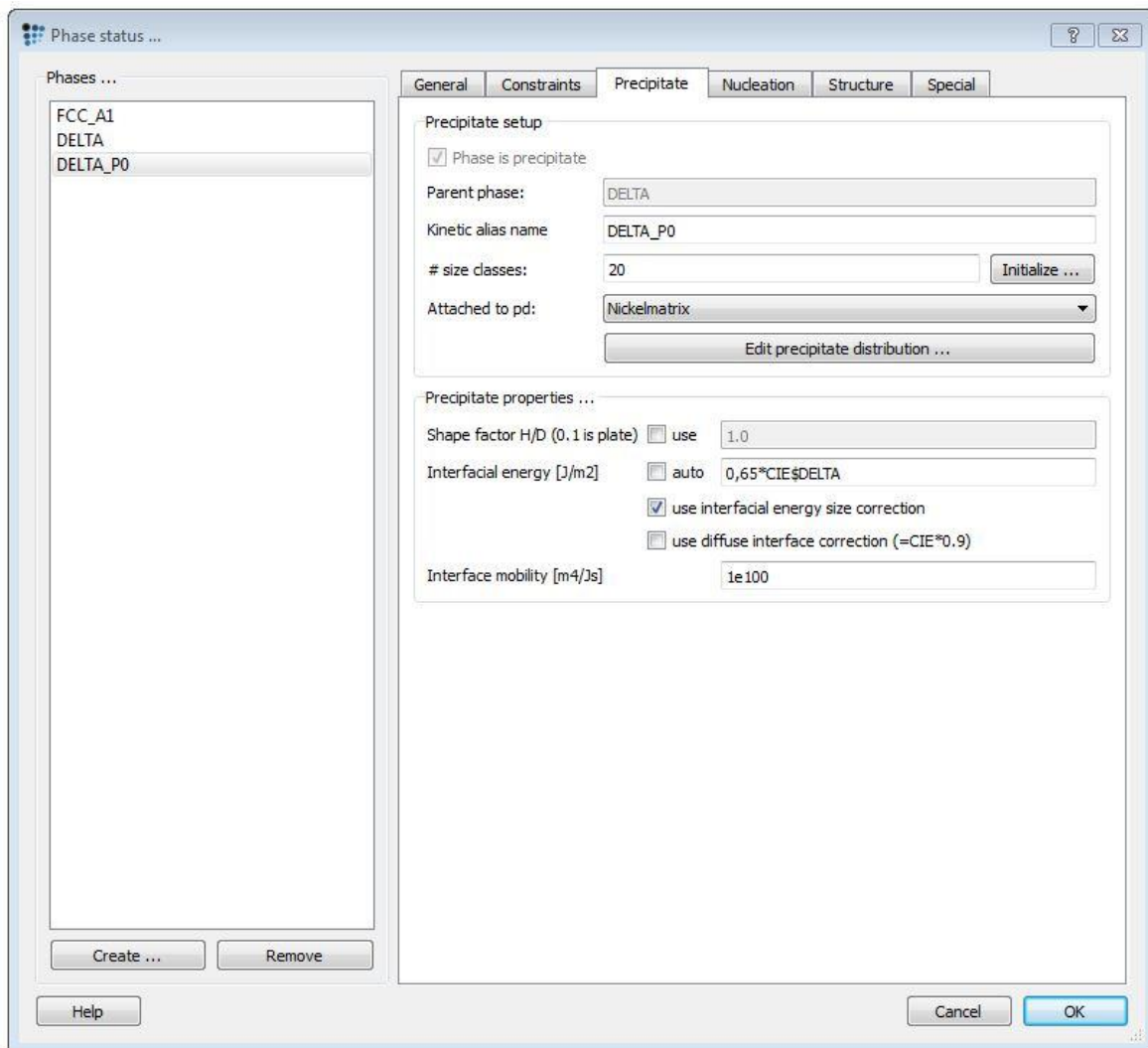


Abbildung 4.64: MatCalc Dialogfeld "Phase Status - Precipitate".

Die Anzahl der Größenklassen der Teilchen werden auf 20 gesetzt.
Anpassung der "Interfacial energy".

Unter "PHASE STATUS" werden dann die "NUCLEATION SITES" der Ausscheidung auf "GRAIN BOUNDARY" eingestellt (Abbildung 4.65).

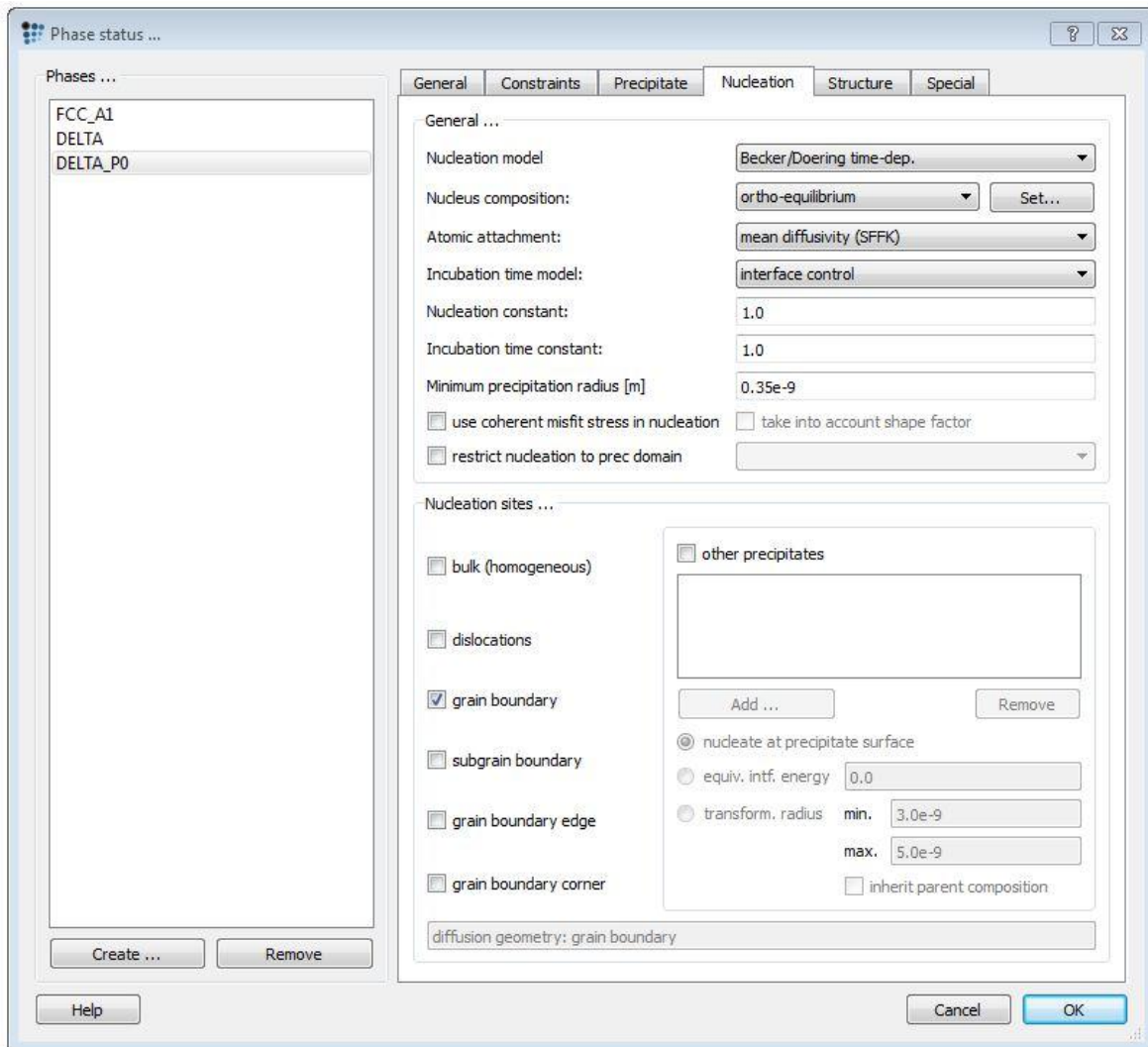


Abbildung 4.65: MatCalc Dialogfeld "Phase Status - Nucleation".
Ausscheidungsrechnung für Korngrenzen wird eingestellt.

In der Kategorie "PRECIPITATION DOMAINS - STRUCTURE" wird der mittlere Korndurchmesser bei "GRAIN DIAMETER" eingetragen (Abbildung 4.66).

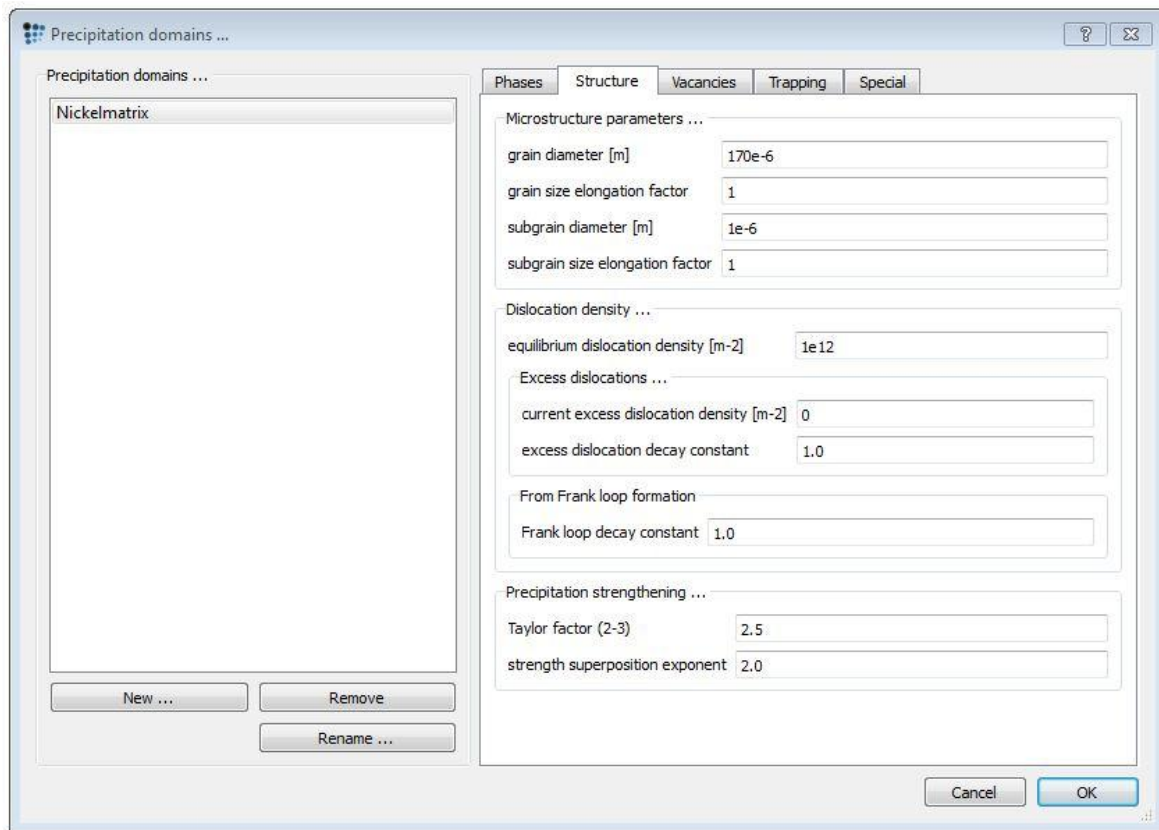


Abbildung 4.66: MatCalc Dialogfeld "Precipitation Domains - Structure".
Die mittlere Korngröße wird eingestellt.

Eine weitere Anpassung erfolgt im Reiter "PRECIPITATION DOMAINS-SPECIAL". Hier wird die Diffusion der Teilchen in der γ -Matrix "SUBSTITUTIONAL MATRIX DIFFUSION ENHANCEMENT" und "INTERSTITIAL MATRIX DIFFUSION ENHANCEMENT" auf den Faktor 50 erhöht. Dies wird mit der Morphologie der δ -Phase begründet, denn "MATCALC" rechnet mit den Standardeinstellungen die Ausscheidungen als sphärisch (Abbildung 4.67).

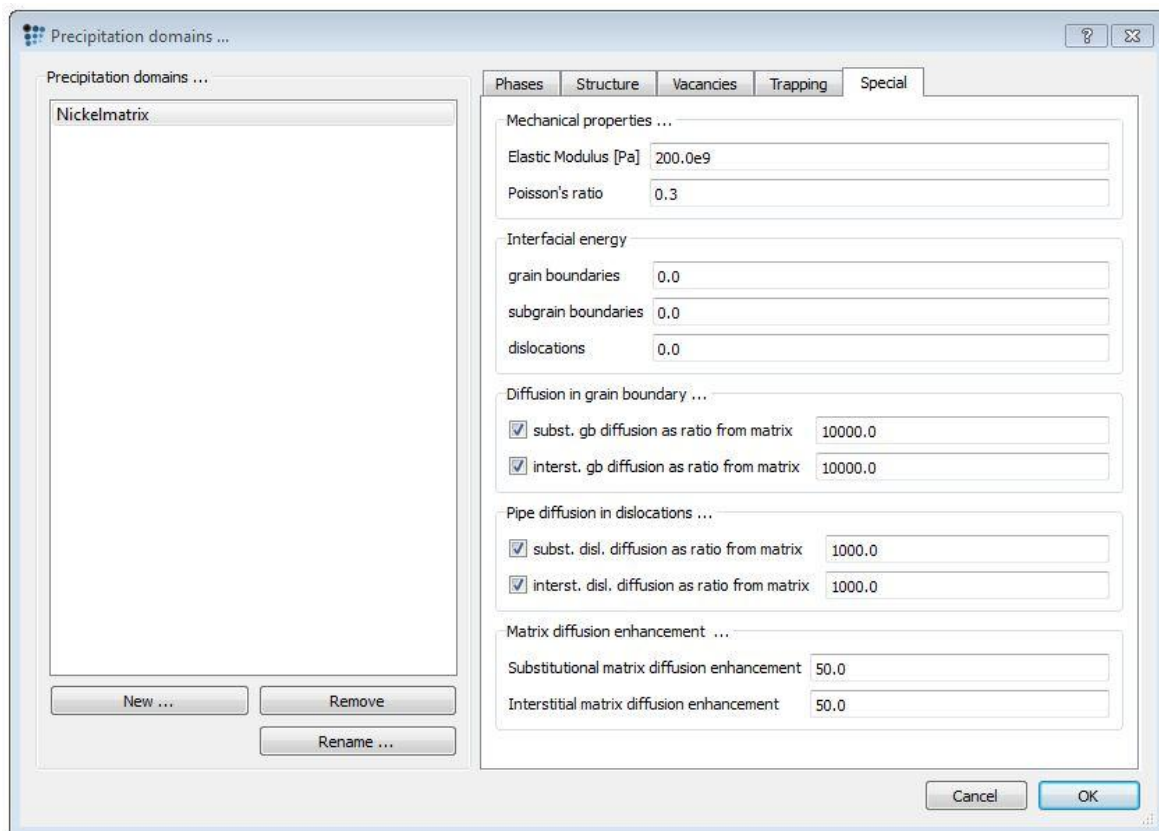


Abbildung 4.67: MatCalc Dialogfeld "Precipitation Domains - Special - Matrix Diffusion".
Die Diffusion wird aufgrund der Morphologie der δ -Phase auf den Faktor 50 erhöht.

4.2.2 Berechnen der δ -Phase für verschiedene Korngrößen

Nach diesen Einstellungen kann nun die Simulation unter "PRECIPITATION SIMULATION" aufgerufen werden, wobei in diesem Fenster die Temperatur für das isotherme Ausscheidungs-glühen bei 950 °C eingetragen wird. Die Simulations- Endzeit wird auf 10^5 s eingestellt. Alle anderen Parameter werden in dieser Rechnung bei den Standardeinstellungen belassen. Nun kann die Simulation mit "Go" gestartet werden (Abbildung 4.68).

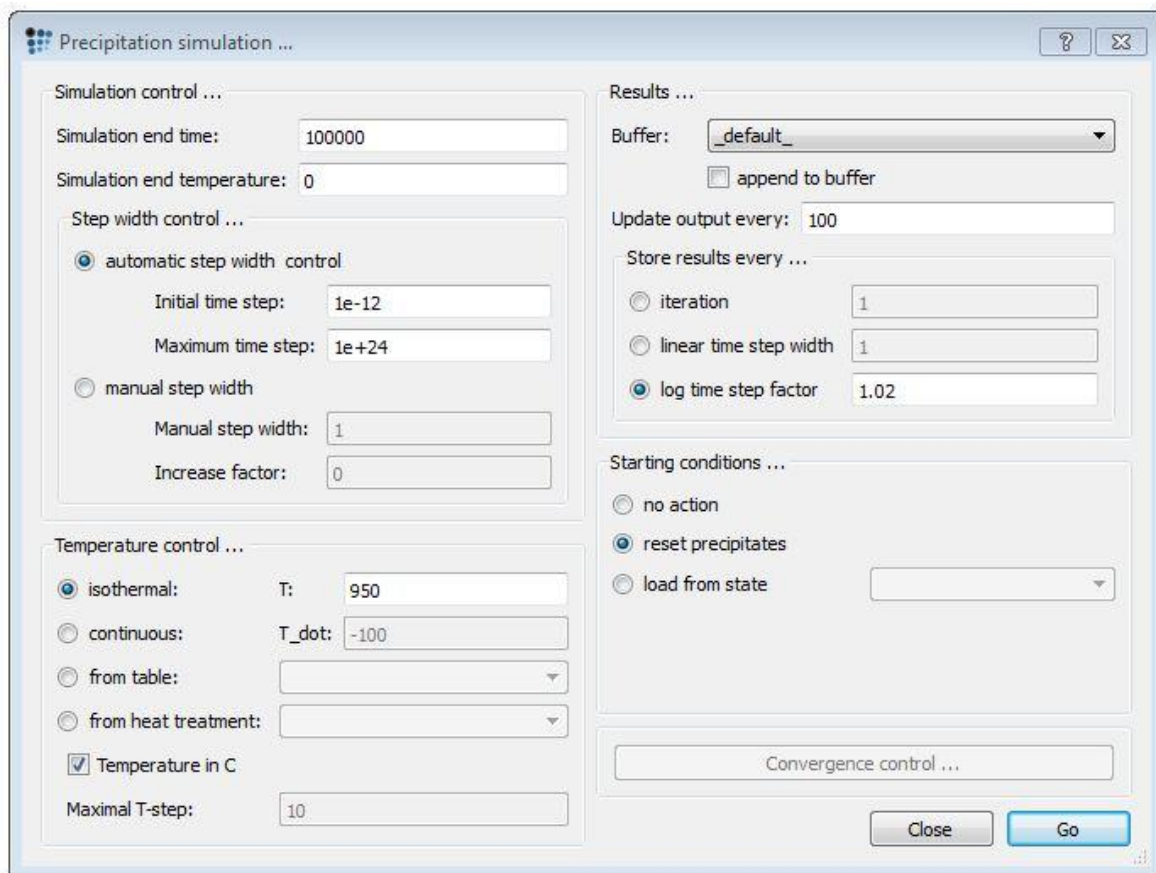


Abbildung 4.68: MatCalc Dialogfeld "Precipitation simulation - Start".

Einstellen der Glühtemperatur auf 950 °C und Start der Simulation.

Diese Rechnung wird jeweils für die auf ganze 5 μm gerundeten Korngrößen (Abschnitt 4.1.8.1), von 50 μm , 95 μm , 105 μm und 170 μm durchgeführt. Die berechneten Verläufe werden übereinandergelegt um die Entwicklung der Ausscheidung der verschiedenen Korngrößen besser vergleichen zu können.

5 Ergebnisse

In den folgenden beiden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der durchgeführten Wärmebehandlung an den ALLVAC 718PLUS Proben im Werkstofflabor sowie die Berechnung der Ausscheidung der δ -Phase mit der Thermokinetik-Software "MATCALC" dokumentiert.

5.1 Ergebnisse aus Experimenten

Die gesamte Versuchsreihe an ALLVAC 718PLUS umfasst 66 Experimente im Werkstofflabor. Von diesen Experimenten wurde ein Teil für Vorversuche verwendet. Diese Vorversuche waren zur Ermittlung der optimalen Aufheizrate für das Ausscheidungsglühen, drei Proben wurden für die Ermittlung der Löslichkeitstemperatur der δ -Phase verwendet. Einige Proben wurden für Referenzätzungen mehrfach hergestellt, um Ätzergebnisse zu bestätigen. Bei fünf Proben kam es zum automatischen Versuchsabbruch, durch ablösen des Thermoelements. Aus den gültigen Experimenten wurden 20 Proben für die Auswertung der Ergebnisse herangezogen (Abschnitt 4.1.4). In Abbildung 5.69 sind die zweistufigen Wärmebehandlungszyklen der Versuchsreihe dargestellt, wobei jede Glühzeit bei 1050 °C mit jeder Auslagerungszeit bei 950 °C kombiniert wird. Dies ermöglicht den Vergleich von verschiedenen Korngrößen mit den unterschiedlichen Mengen an ausgeschiedener δ -Phase.

Die zweistufige Wärmebehandlung besteht aus:

1. Zyklus: Isothermes Lösungsglühen der δ -Phase bei 1050 °C für verschieden lange Zeiten. Dies bewirkt verschiedene mittlere Korngrößen.
2. Zyklus: Isothermes Ausscheidungsglühen bei 950 °C. Dies bewirkt unterschiedliche Mengen an ausgeschiedener δ -Phase. Nach der Zeit q in s wird abgeschreckt.

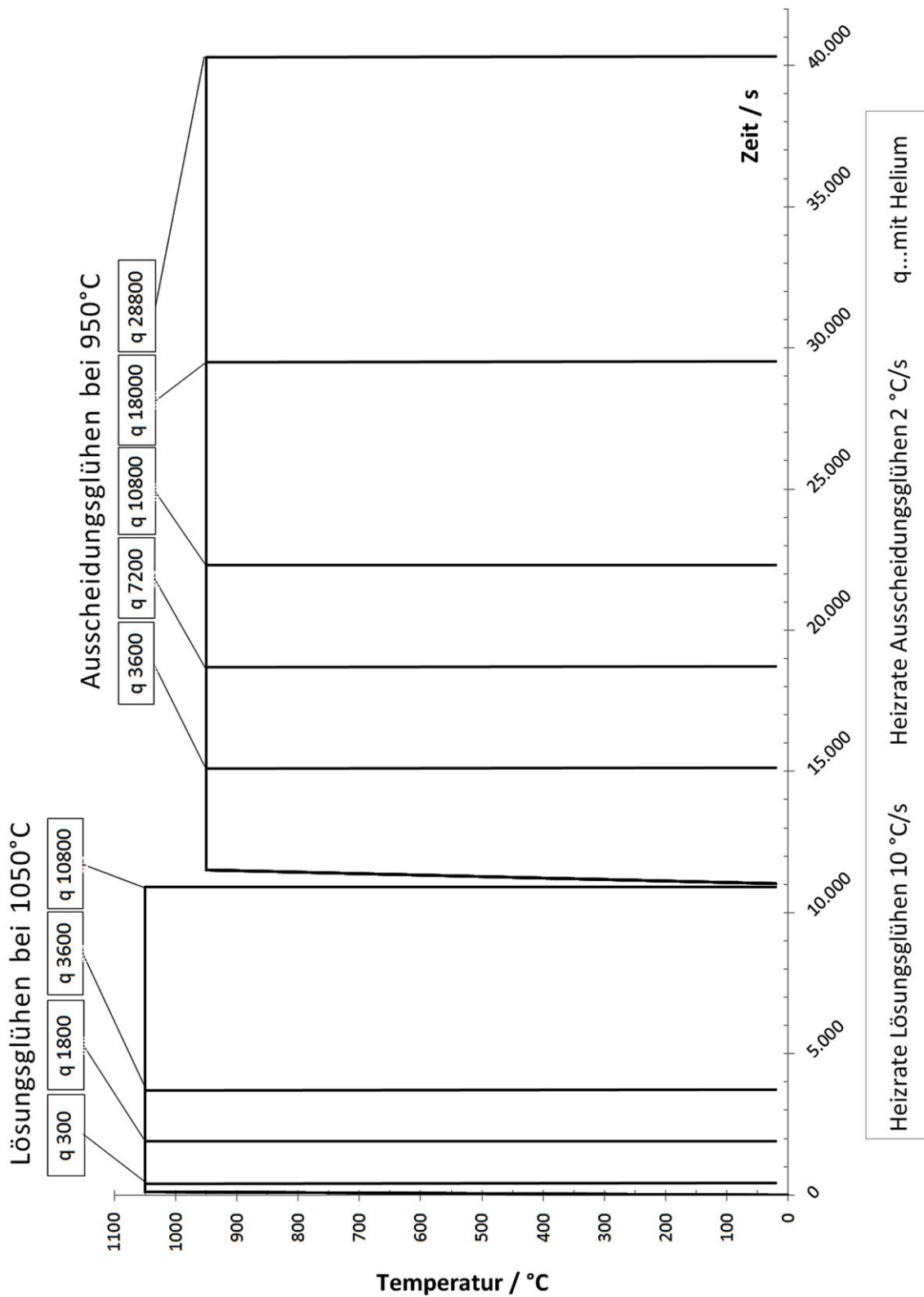


Abbildung 5.69: Wärmebehandlungszyklen der Versuchsreihe schematisch dargestellt.

5.1.1 Löslichkeitstemperatur der δ -Phase

Um die richtige Löslichkeitstemperatur der δ -Phase zu ermitteln, wurden Vorversuche durch Glühen im Dilatometer bei 1050 °C (Probe 02), 1025 °C (Probe 17) und 1010 °C (Probe 11) für jeweils 300 s, mit anschließendem Abschrecken auf Raumtemperatur durchgeführt (Tabelle 4.8). Nach dem Aufbereiten der Proben wurden diese im REM¹⁹ sowie in der Mikrosonde²⁰ untersucht. Abbildung 5.70 und Abbildung 5.71 zeigen diese Untersuchungen:

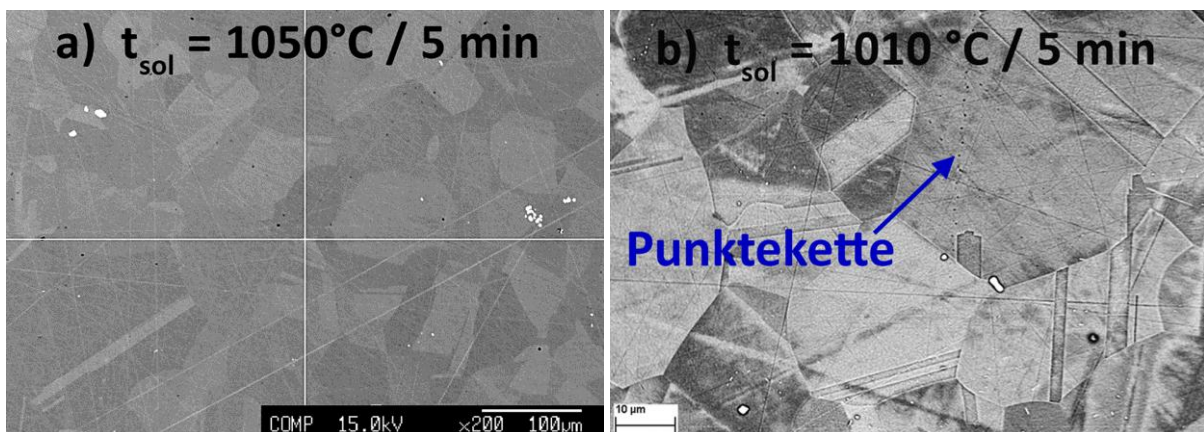


Abbildung 5.70: Ermittlung der Löslichkeitstemperatur in Allvac 718PLUS.

- a) Mikrosonde → keine Ausscheidungen feststellbar (Probe 02).
- b) REM → δ -Phase löst sich auf, erkennbar an der Punktekette (Probe 11).

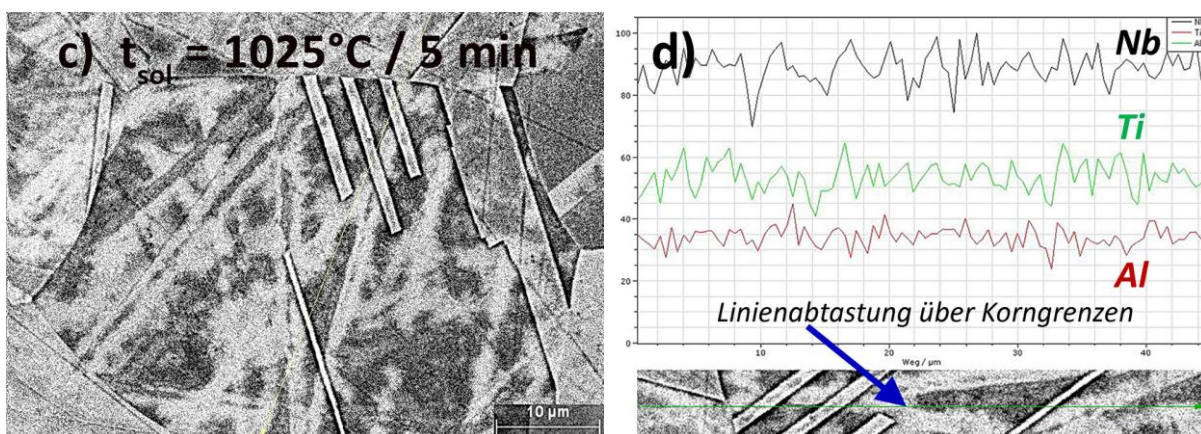


Abbildung 5.71: Ermittlung der Löslichkeitstemperatur in Allvac 718PLUS.

- c) REM → keine Ausscheidungen feststellbar (Probe 17).
- d) EDX Linienabtastrung im REM → Keine Ausscheidung der δ -Phase (Probe 17).

¹⁹ Rasterelektronenmikroskop am IWS Labor der Technischen Universität Graz

²⁰ Elektronenstrahlmikrosonde an der Montanuniversität Leoben

Die Messung der chemischen Elemente mittels Mikrosonde in Abbildung 5.70.a (Probe 02) zeigt das keine δ -Phase (Ni_3Nb) ausgeschieden ist. Abbildung 5.70.b (Probe 11) hat sehr inhomogenes Gefüge und eine Punktekette zeigt die Auflösung der δ -Phase. Abbildung 5.71.c (Probe 17) zeigt keine δ -Phase und Abbildung 5.71.d (Probe 17) zeigt eine EDX²¹-Linienabtastung im REM. Die Messung der chemischen Elemente Nb , Ti , und Al mit EDX zeigt keine Anhäufung von (Ni_3Nb), die δ -Phase ist in dieser Probe aufgelöst. Die experimentelle Ermittlung der vollständigen Löslichkeitstemperatur der δ -Phase zeigt dass diese bei 1025 °C vollständig aufgelöst ist. In der Literatur (Abschnitt 3.3.3.3) ist die Löslichkeitstemperatur der δ -Phase zwischen 1010 °C und 1050 °C. Die Vorversuche bestätigen dies. Die Löslichkeitstemperatur kann aufgrund von vorhergehenden Warmumformungen schwanken, deshalb werden alle Experimente einem Lösungsglühen bei 1050 °C zu unterzogen. Bei dieser Temperatur ist die δ -Phase jedenfalls vollständig aufgelöst.

5.1.2 Analyse des mittleren Korndurchmessers

Bei den durchgeführten Experimenten (Tabelle 4.8) wurde die Zeit für das Lösungsglühen und die Zeit für das Ausscheidungsglühen variiert (Abbildung 5.69). Der mittlere Korndurchmesser jeder Probe wurde durch digitale Bildanalyse (Abschnitt 4.1.8.1) festgestellt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Auswertung dieser Mikrostrukturbilder präsentiert.

Zur besseren Übersicht werden im Folgenden auf einer Seite immer 4 Mikrostrukturbilder in einer vertikalen Reihe gezeigt. Diese 4 Mikrostrukturbilder sind so gereiht, dass der mittlere Korndurchmesser immer vertikal von oben nach unten steigt. Diese Steigerung folgt den 4 verschiedenen Glühzeiten beim Lösungsglühen. Die Reihenfolge ist 300 s, 1800 s, 3600 s, 10800 s. Die Zeit für das Ausscheidungsglühen in dieser vertikalen Reihe ist bei allen 4 Mikrostrukturbildern gleich. Die Zeit für das Ausscheidungsglühen steigert sich mit jeder weiteren Reihe, also mit jeder weiteren Seite. Diese Zeiten sind 3600 s, 7200 s, 10800 s, 18000 s, 28800 s.

Mit der Reihe, [Abbildung 5.72 (Probe 36), Abbildung 5.73 (Probe 54) Abbildung 5.74 (Probe 50), Abbildung 5.75 (Probe 59)] wird nun erklärt, wie diese Mikrostrukturbilder zu verstehen sind. Jede Abbildung ist in der Mitte vertikal geteilt, sodass immer auf der linken Bildhälfte das maßstäblich eingescannte Bild der nachgezeichneten Körner zu sehen ist. Diese linke Bildhälfte ist von Zwillingsgrenzen, Einschlüssen von Nitriden und Karbiden sowie Artefakten bereinigt. Auf der rechten Bildhälfte ist immer das dazugehörige Originalbild aus dem Mikroskop mit abgespeichertem Maßstab zu sehen. Dieses Mikrostrukturbild zeigt die Ätzung der

²¹ Energiedispersives Röntgenspektrometer, Typ: Bruker Quantax 400, Detektor Q451

Korngrenzen. Es sind auch noch Zwillingsgrenzen sowie eingeschlossene Karbide, Nitride und Artefakte zu sehen. Rechts neben jedem Mikrostrukturbild ist die fortlaufende Nummer der Abbildung und die Probennummer des Experiments zu sehen. Unterhalb der Nummerierung sind die Informationen über die durchgeführte Wärmebehandlung der Probe, sowie der mittlere Korndurchmesser aufgelistet. Diese Daten sind z. B. in Abbildung 5.72 (Probe 36) das Lösungsglühen bei 1050 °C für 300 s und das Ausscheidungsglühen bei 950 °C für 3600 s sowie der mittlere Korndurchmesser von 49 μm . Diese Beschreibung ist bei allen Aufnahmen gleich.

Die erste Reihe mit 4 Mikrostrukturbildern wurde für 3600 s bei 950 °C ausgelagert [Abbildung 5.72 (Probe 36), Abbildung 5.73 (Probe 54) Abbildung 5.74 (Probe 50), Abbildung 5.75 (Probe 59)]. Diese Reihe zeigt, wie der mittlere Korndurchmesser von 49 μm , [Abbildung 5.72 (Probe 36)] auf 134 μm [Abbildung 5.75 (Probe 59)] steigt.

Die folgenden Reihen mit jeweils 4 Mikrostrukturbilder auf den nächsten 4 Seiten zeigen ein ähnliches Wachstum des mittleren Korndurchmessers durch längere Zeiten für das Lösungsglühen.

Die zweite Reihe mit einer Auslagerungszeit von 7200 s [Abbildung 5.76 (Probe 31), Abbildung 5.77 (Probe 40), Abbildung 5.78 (Probe 49), Abbildung 5.79 (Probe 65)] zeigt ein Wachstum des mittleren Korndurchmessers von 43 μm [Abbildung 5.76 (Probe 31)] bis 180 μm [Abbildung 5.79 (Probe 65)].

Die dritte Reihe mit einer Auslagerungszeit von 10800 s [Abbildung 5.80 (Probe 27), Abbildung 5.81 (Probe 41), Abbildung 5.82 (Probe 32), Abbildung 5.83 (Probe 33)] zeigt ein Wachstum des mittleren Korndurchmessers von 50 μm [Abbildung 5.80 (Probe 27)] bis 151 μm [Abbildung 5.83 (Probe 33)].

Die vierte Reihe mit einer Auslagerungszeit von 18000 s [Abbildung 5.84 (Probe 35), Abbildung 5.85 (Probe 53), Abbildung 5.86 (Probe 48), Abbildung 5.87 (Probe 66)] zeigt ein Wachstum des mittleren Korndurchmessers von 48 μm [Abbildung 5.84 (Probe 35)] bis 181 μm [Abbildung 5.87 (Probe 66)].

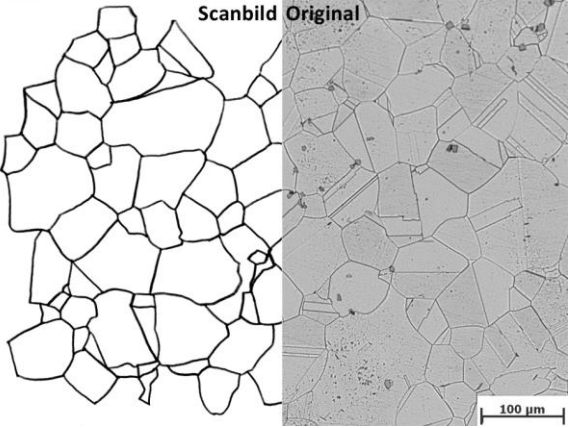
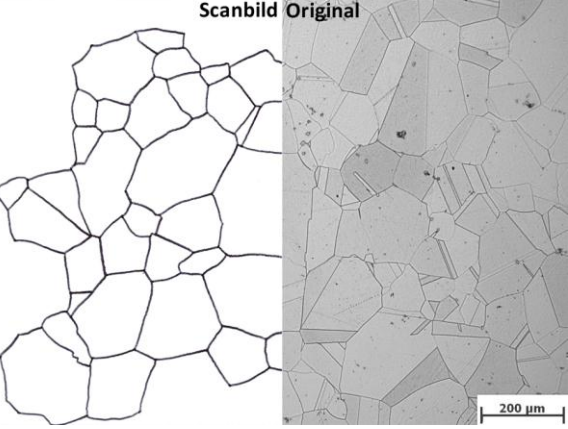
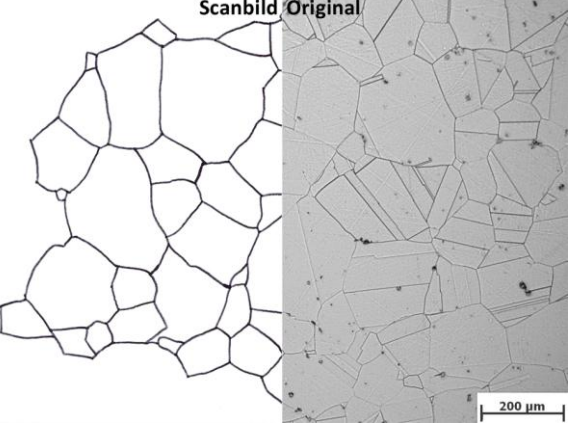
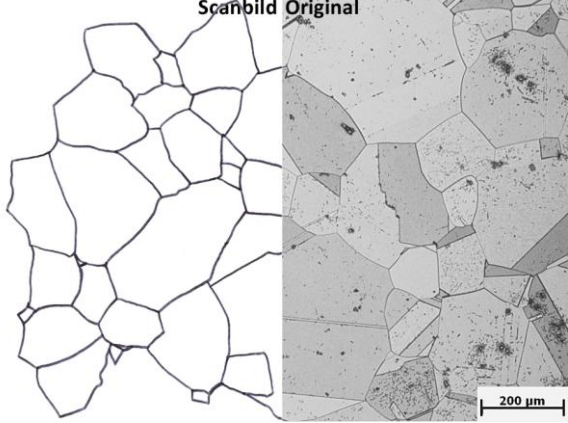
Die fünfte Reihe mit einer Auslagerungszeit von 28800 s [Abbildung 5.88 (Probe 60), Abbildung 5.89 (Probe 64), Abbildung 5.90 (Probe 51), Abbildung 5.91 (Probe 52)] zeigt ein Wachstum des mittleren Korndurchmessers von 53 μm [Abbildung 5.88] bis 186 μm [Abbildung 5.91].

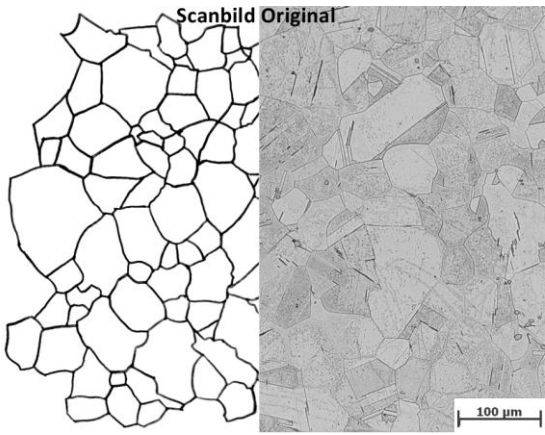
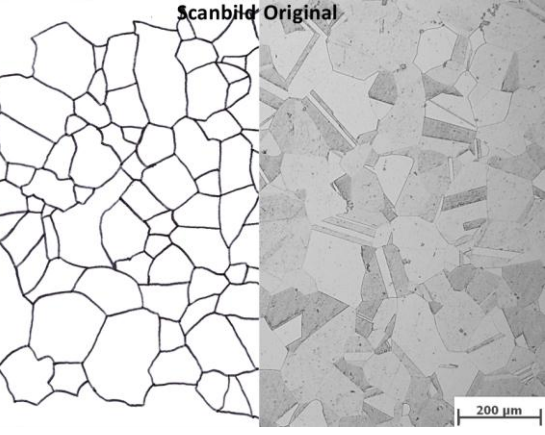
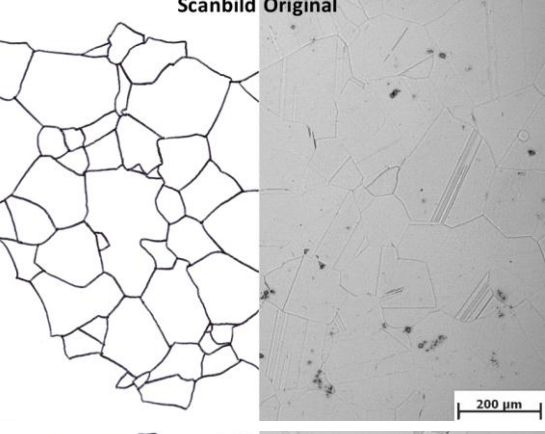
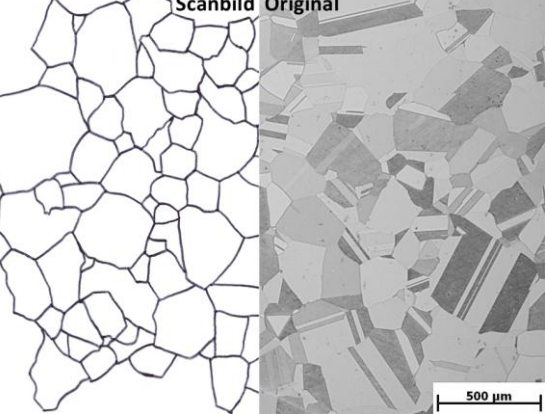
Wenn die Mikrostrukturbilder mit steigender Zeit für das Ausscheidungsglühen miteinander verglichen werden, zeigt sich bei den Proben mit einer Lösungsglühzeit von 300 s [Abbildung 5.72 (Probe 36), Abbildung 5.76 (Probe 31), Abbildung 5.80 (Probe 27), Abbildung 5.84 (Probe 35), Abbildung 5.88 (Probe 60)] das sich der mittlere Korndurchmesser nur gering ändert. Der mittlere Korndurchmesser ist bei diesen Proben ca. 50 μm .

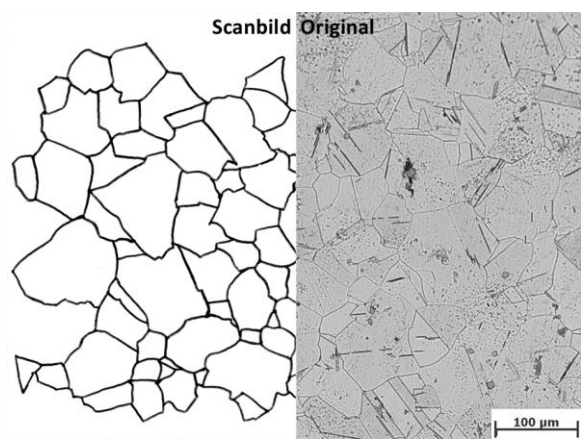
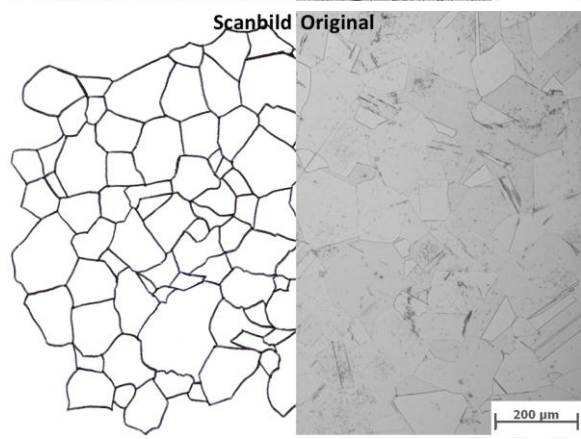
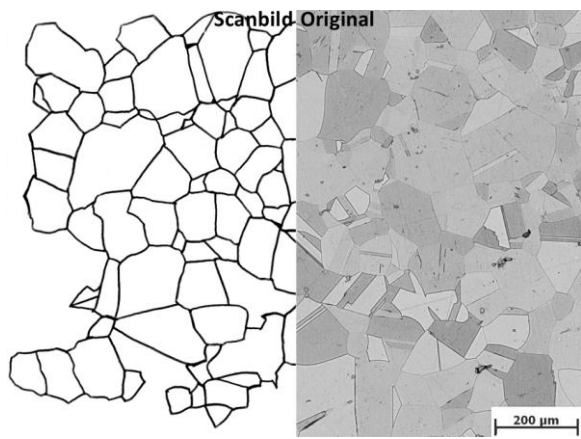
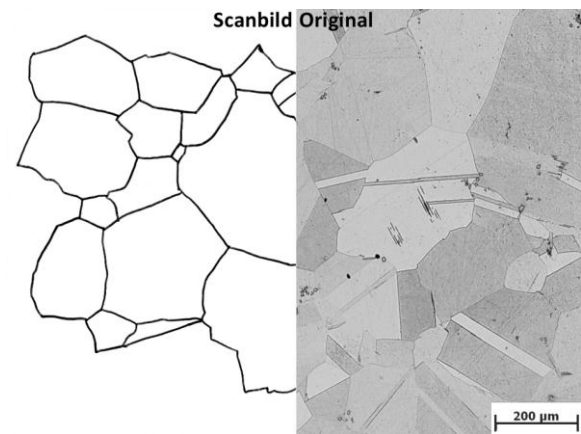
Werden Mikrostrukturbilder mit steigender Auslagerungszeit, und Lösungsglühen für 10800 s verglichen [Abbildung 5.75 (Probe 59), Abbildung 5.79 (Probe 65), Abbildung 5.83 (Probe 33), Abbildung 5.87 (Probe 66), Abbildung 5.91 (Probe 52)], so zeigt sich, dass der mittlere Korndurchmesser bei Abbildung 5.75 (Probe 59) mit 134 μm und bei Abbildung 5.83 (Probe 33) mit 151 μm , wesentlich geringer ist als bei den anderen beiden Proben in diesem Vergleich. Die Streuung der mittleren Durchmesser in diesem Vergleich ist hoch.

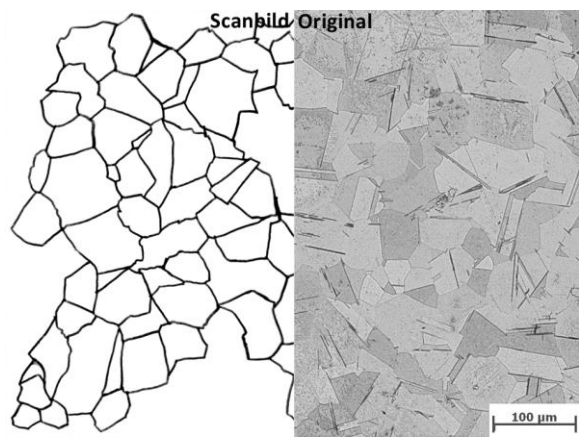
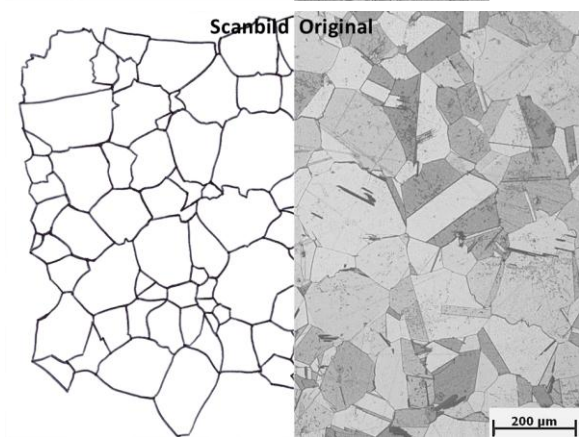
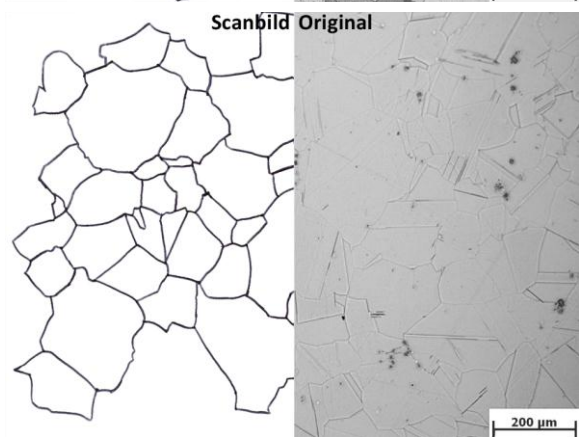
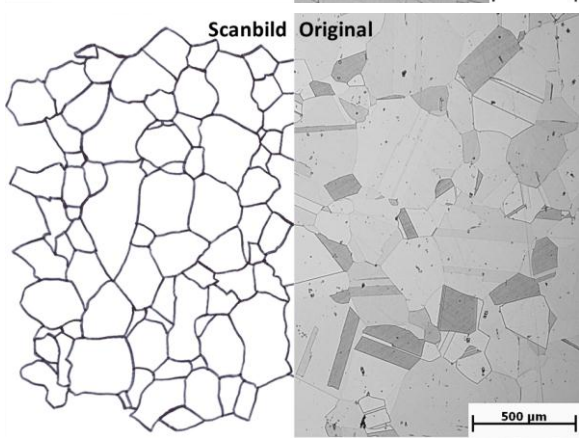
Der Vergleich der Reihen mit steigender Auslagerungszeit und 1800 s Lösungsglühzeit, sowie 3600 s Lösungsglühzeit, zeigt geringere Streuungen der mittleren Korndurchmesser, von ca. 95 μm bzw. 105 μm .

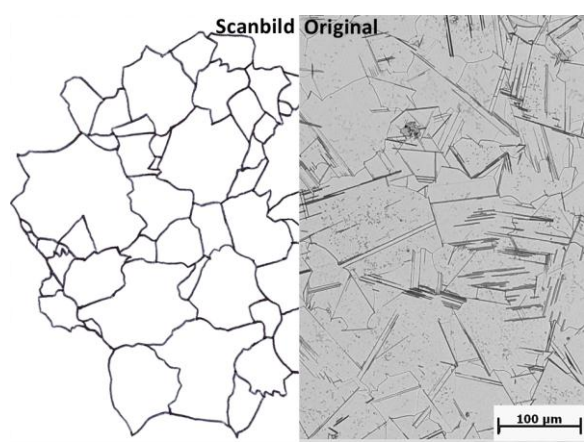
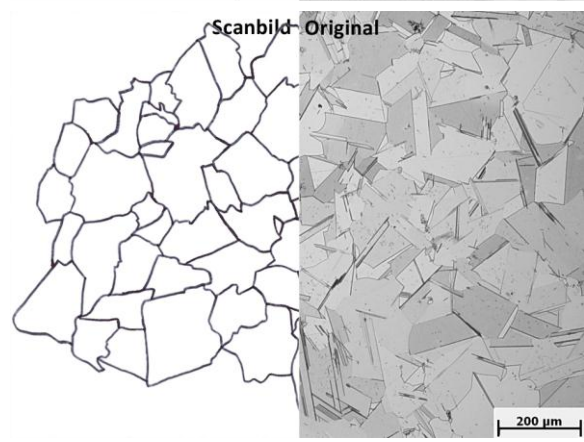
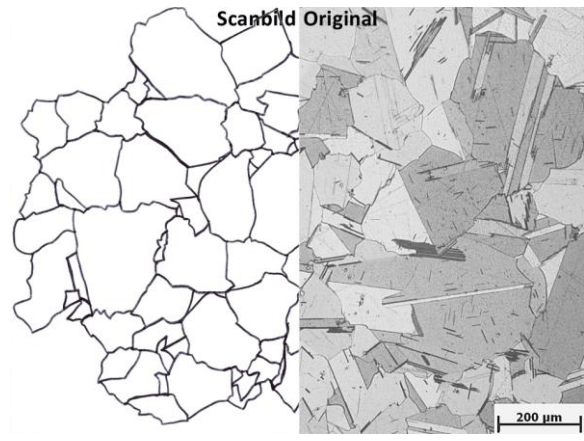
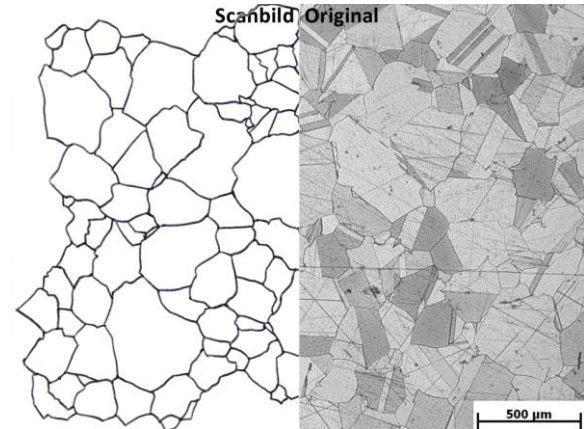
Beim Betrachten der Aufnahmen für die Vermessung des mittleren Korndurchmessers ist zu beachten, dass der Maßstab sich nach der Anzahl der Körner richtet und deshalb verschieden ist, vergleiche Abbildung 5.72 (Probe 36) bis Abbildung 5.91 (Probe 52).

	<p>Abbildung 5.72:</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C Ausscheidungsglühen 950 °C</p>	<p>Probe 36</p> <p>300 s 3600 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 49 µm</p>
	<p>Abbildung 5.73:</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C Ausscheidungsglühen 950 °C</p>	<p>Probe 54</p> <p>1800 s 3600 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 113 µm</p>
	<p>Abbildung 5.74:</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C Ausscheidungsglühen 950 °C</p>	<p>Probe 50</p> <p>3600 s 3600 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 122 µm</p>
	<p>Abbildung 5.75:</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C Ausscheidungsglühen 950 °C</p>	<p>Probe 59</p> <p>10800 s 3600 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 134 µm</p>

	<p>Abbildung 5.76: Probe 31</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 300 s Ausscheidungsglühen 950 °C 7200 s</p>	<p>Mittlerer Korndurchmesser 43 µm</p>
	<p>Abbildung 5.77: Probe 40</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 1800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 7200 s</p>	<p>Mittlerer Korndurchmesser 90 µm</p>
	<p>Abbildung 5.78: Probe 49</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 3600 s Ausscheidungsglühen 950 °C 7200 s</p>	<p>Mittlerer Korndurchmesser 111 µm</p>
	<p>Abbildung 5.79: Probe 65</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 10800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 7200 s</p>	<p>Mittlerer Korndurchmesser 180 µm</p>

<p>Scanbild Original</p>  <p>100 µm</p>	<p>Abbildung 5.80: Probe 27</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 300 s Ausscheidungsglühen 950 °C 10800 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 50 µm</p>	
<p>Scanbild Original</p>  <p>200 µm</p>	<p>Abbildung 5.81: Probe 41</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 1800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 10800 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 94 µm</p>	
<p>Scanbild Original</p>  <p>200 µm</p>	<p>Abbildung 5.82: Probe 32</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 3600 s Ausscheidungsglühen 950 °C 10800 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 83 µm</p>	
<p>Scanbild Original</p>  <p>200 µm</p>	<p>Abbildung 5.83: Probe 33</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 10800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 10800 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 151 µm</p>	

 <p>Scanbild Original</p>	<p>Abbildung 5.84: Probe 35</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 300 s Ausscheidungsglühen 950 °C 18000 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 48 µm</p>	
 <p>Scanbild Original</p>	<p>Abbildung 5.85: Probe 53</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 1800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 18000 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 96 µm</p>	
 <p>Scanbild Original</p>	<p>Abbildung 5.86: Probe 48</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 3600 s Ausscheidungsglühen 950 °C 18000 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 105 µm</p>	
 <p>Scanbild Original</p>	<p>Abbildung 5.87: Probe 66</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 10800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 18000 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 181 µm</p>	

	<p>Abbildung 5.88: Probe 60</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 300 s Ausscheidungsglühen 950 °C 28800 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 53 µm</p>	
	<p>Abbildung 5.89: Probe 64</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 1800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 28800 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 90 µm</p>	
	<p>Abbildung 5.90: Probe 51</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 3600 s Ausscheidungsglühen 950 °C 28800 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 102 µm</p>	
	<p>Abbildung 5.91: Probe 52</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 10800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 28800 s</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser 186 µm</p>	

5.1.3 Analyse der Menge an ausgeschiedener δ -Phase

Beim zweiten Wärmebehandlungszyklus scheiden sich in den Proben durch verschiedene Auslagerungszeiten unterschiedliche Mengen an δ -Phase aus. Nach der Aufbereitung der Proben im Werkstofflabor wurden Mikrostrukturbilder der ausgeschiedenen δ -Phase erstellt. Die Auswertung der Mikrostrukturbilder liefert den Anteil der δ -Phase je Probe. Das Ergebnis dieser Auswertung wird im Folgenden präsentiert.

Die Anordnung der Bilderserie erfolgt analog zu den Mikrostrukturbildern der Korngrößenvermessung im vorigen Abschnitt. Es wird jeweils eine vertikale Reihe von 4 Mikrostrukturbildern pro Seite gezeigt. Dabei steigt die mittlere Korngröße in der Reihe vertikal von oben nach unten an. Diese Steigerung folgt den längeren Zeiten für das Lösungsglühen. Die Reihenfolge ist, 300 s, 1800 s, 3600 s, 10800 s. Die Zeit für das Ausscheidungsglühen ist in der vertikalen Reihe mit 4 Mikrostrukturbildern gleich.

Mit jeder weiteren Reihe von 4 Mikrostrukturbildern wird auf den folgenden Seiten die Auslagerungszeit verlängert. Die Reihenfolge ist 3600 s, 7200 s, 10800 s, 18000 s und 28800 s, also analog der Reihenfolge bei den Mikrostrukturbildern der mittleren Korndurchmesser. Zur Orientierung wird wieder die erste Reihe von 4 Mikrostrukturbildern genauer erklärt.

Die Mikrostrukturbilder sind in der Mitte vertikal geteilt. Auf der linken Bildhälfte ist jeweils das originale Mikrostrukturbild zu sehen. Auf der rechten Bildhälfte ist das ausgewertete Mikrostrukturbild, bei der die Pixel der δ -Phase blau eingefärbt sind, zu sehen.

Zusätzlich wurden diese Mikrostrukturbilder manuell von eingeschlossenen Karbiden, Nitriden und Artefakten bereinigt. Rechts, neben dem Mikrostrukturbild, ist die fortlaufende Nummer der Abbildung sowie die Probennummer des Experiments. Die Parameter der Wärmebehandlung und der Phasenanteil der δ -Phase, in der jeweiligen Probe, sind unter der Nummerierung zu sehen. Zusätzlich ist der mittlere Korndurchmesser mit der zugehörigen Bildnummer, aus der Analyse der Korngrenzen (Abschnitt 5.1.2), für jede Probe notiert, um den Zusammenhang der mittleren Korngröße mit der Menge an ausgeschiedener Phase besser zu verdeutlichen.

Wichtig ist noch zu erwähnen, dass bei dieser Bilderserie für alle Mikrostrukturbilder der selbe Maßstab gewählt wurde, weshalb ein direkter Bildervergleich mit Mikrostrukturbildern der Korngrößenvermessung nicht sinnvoll ist.

Die ausgewerteten Mikrostrukturbilder der vertikalen Reihe mit einer Auslagerungszeit von 3600 s [Abbildung 5.92 (Probe 36), Abbildung 5.93 (Probe 54), Abbildung 5.94 (Probe 50), Abbildung 5.95 (Probe 59)] zeigen sehr wenig ausgeschiedene δ -Phase. Mit steigender Korngröße, also in vertikale Richtung (von oben nach unten) verringert sich die Ausscheidungs- menge bis sie schließlich kaum mehr feststellbar ist.

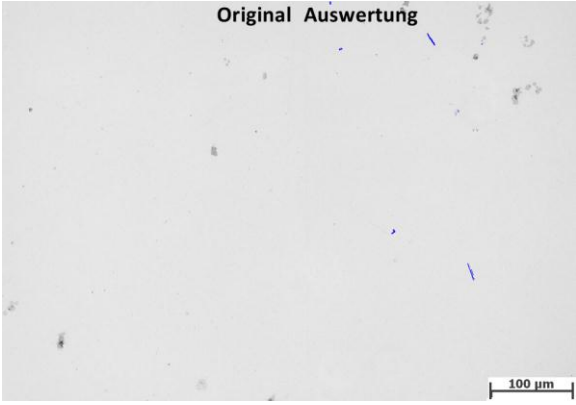
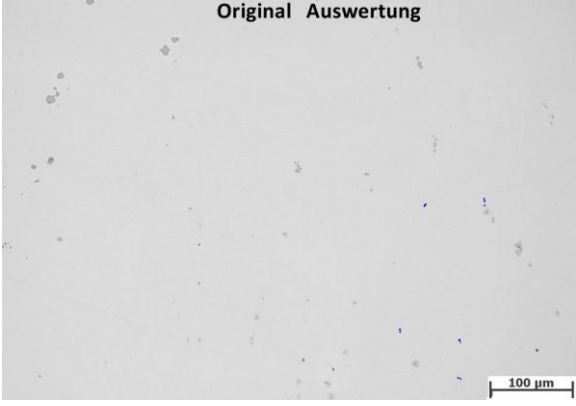
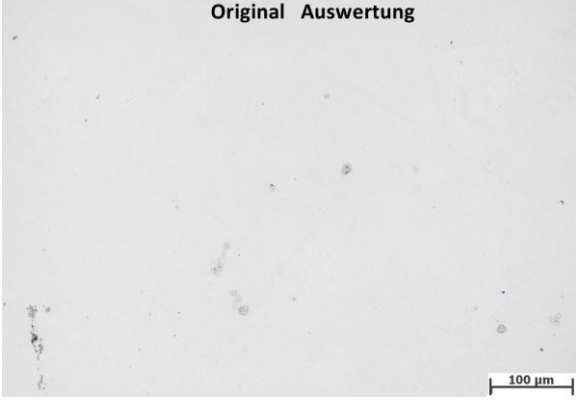
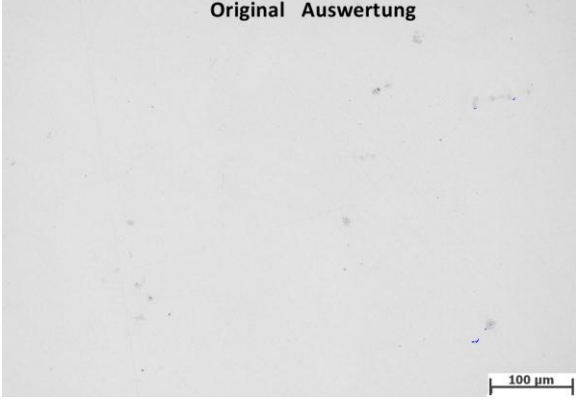
In den folgenden vertikalen Reihen mit längerer Ausscheidungszeit von, 7200 s [(Abbildung 5.96 (Probe 31), Abbildung 5.97 (Probe 40), Abbildung 5.98 (Probe 49), Abbildung 5.99 (Probe 65)] und der Ausscheidungszeit von 10800 s [(Abbildung 5.100 (Probe 27), Abbildung 5.101 (Probe 41), Abbildung 5.102 (Probe 32), Abbildung 5.103 (Probe 33)] sowie Auslagern für 18000 s [Abbildung 5.104 (Probe 35), Abbildung 5.105 (Probe 53), Abbildung 5.106 (Probe 48), Abbildung 5.107 (Probe 66)] steigt die Menge der Ausscheidung an δ -Phase immer mehr an. Wobei man erkennen kann dass die δ -Phase in vertikaler Richtung, also mit steigender Korngröße (von oben nach unten) immer geringer wird.

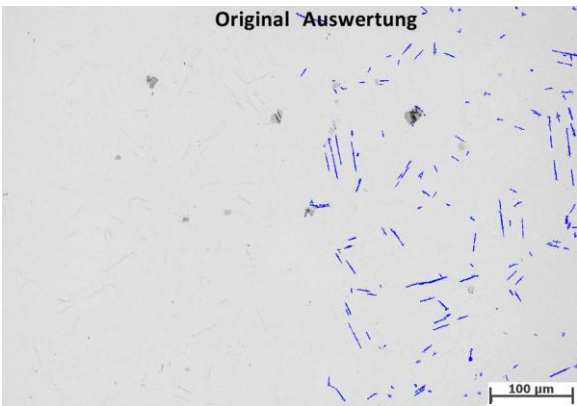
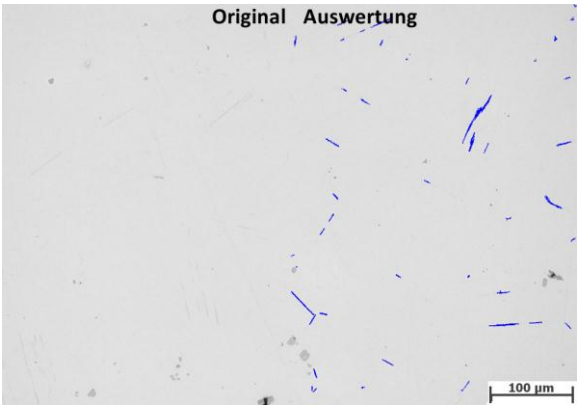
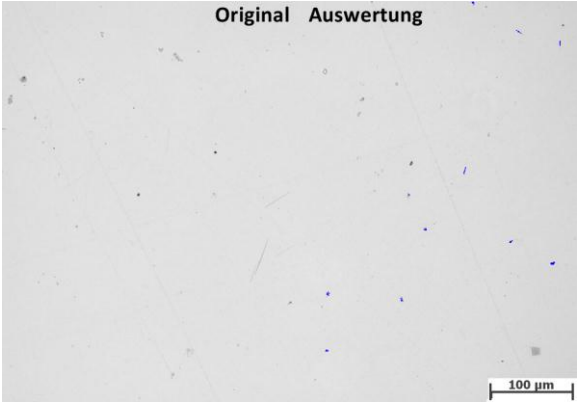
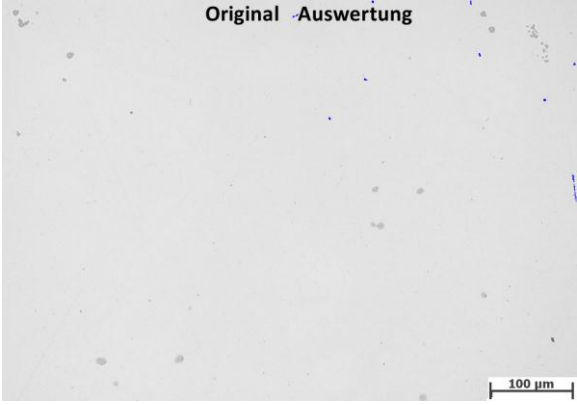
Die maximale Menge an ausgeschiedener δ -Phase findet sich in der vertikalen Reihe mit der längsten Ausscheidungszeit von 28800 s [Abbildung 5.108 (Probe 60), Abbildung 5.109 (Probe 64), Abbildung 5.110 (Probe 51), Abbildung 5.111 (Probe 52)]. Diese Reihe zeigt zusätzlich, dass der Phasenanteil mit steigendem mittleren Korndurchmesser abnimmt.

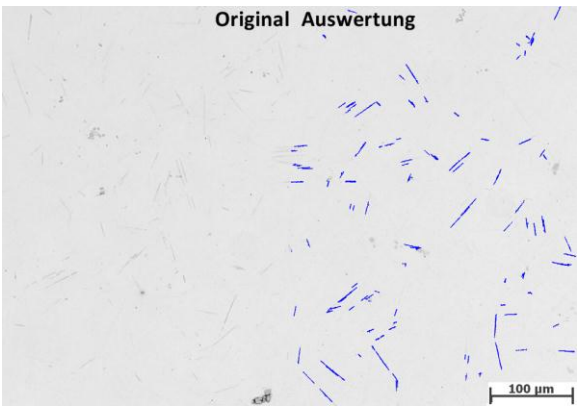
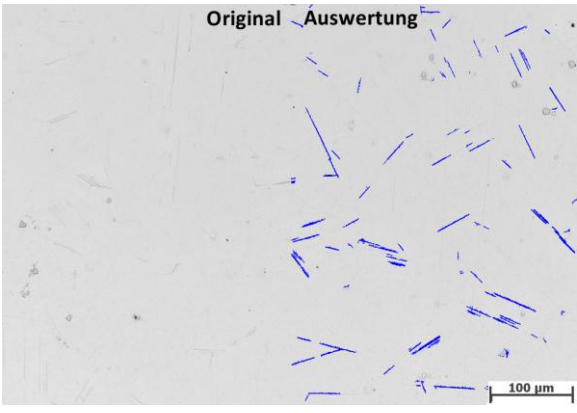
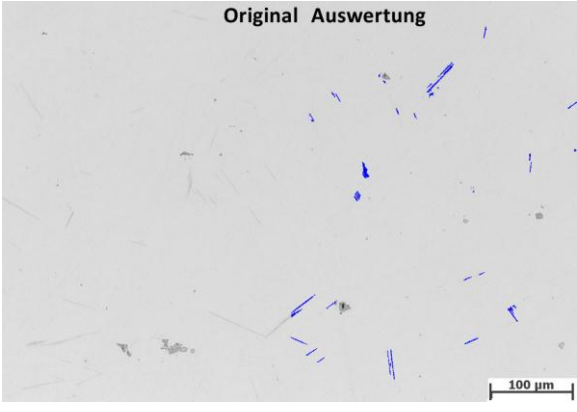
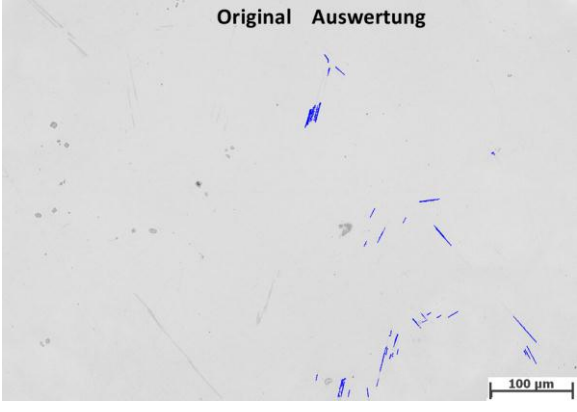
In Abbildung 5.94 (Probe 50) ist ein auffällig niedriger Anteil an ausgeschiedener δ -Phase 0.00001 festzustellen. Dieser Wert ist innerhalb der Reihe mit konstanter Auslagerungszeit von 3600 s, [Abbildung 5.92 (Probe 36), Abbildung 5.93 (Probe 54), Abbildung 5.94 (Probe 50), Abbildung 5.95 (Probe 59)], um eine Größenordnung zu gering. Dieser Wert ist der niedrigste der gesamten Versuchsreihe.

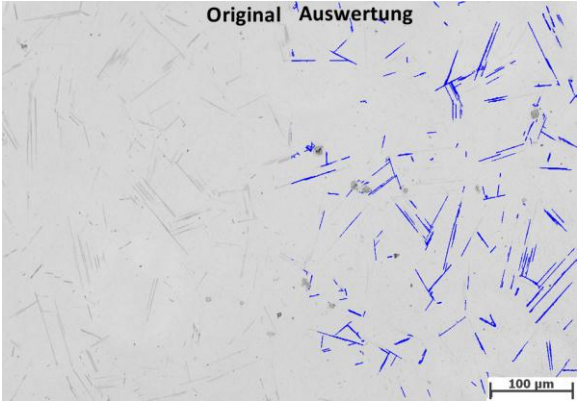
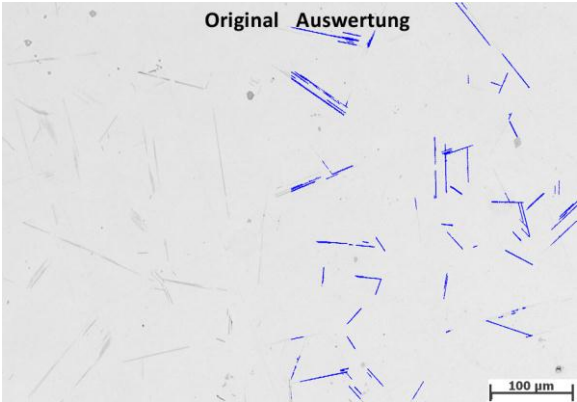
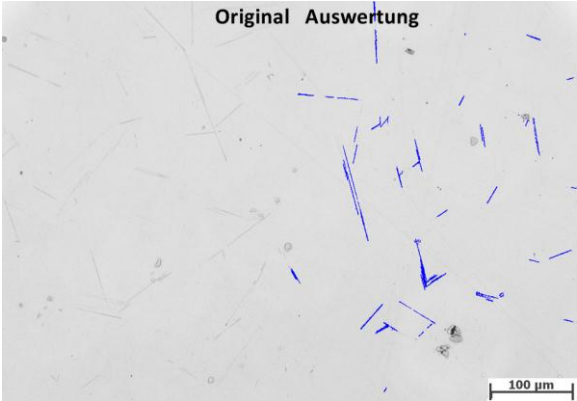
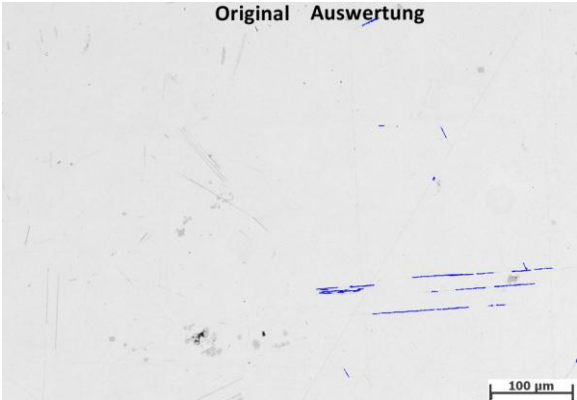
Abbildung 5.95 (Probe 59), mit der längsten Zeit für das Lösungsglühen von 10800 s, also bei großem mittleren Korndurchmesser von 134 μm , und bei der kürzesten Zeit für das Ausscheidungsglühen von 3600 s, zeigt sehr wenig Phasenanteil. Der Flächenanteil der δ -Phase beträgt in dieser Aufnahme nur 0.0002.

Abbildung 5.108 (Probe 60) mit der kürzesten Zeit für das Lösungsglühen von 300 s, also bei kleinem mittleren Korndurchmesser von 53 μm und bei der längsten Zeit für das Ausscheidungsglühen von 28800 s, beinhaltet sehr viel Phasenanteil. Der Phasenanteil der δ -Phase beträgt in diesem Mikrostrukturbild 0.0640. Dies ist zugleich der höchste Phasenanteil in der Versuchsreihe.

	<p>Abbildung 5.92:</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C Ausscheidungsglühen 950 °C</p> <p>Flächenanteil δ-Phase</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.72)</p>	<p>Probe 36</p> <p>300 s 3600 s</p> <p>0,00043</p> <p>49 µm</p>
	<p>Abbildung 5.93:</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C Ausscheidungsglühen 950 °C</p> <p>Flächenanteil δ-Phase</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.73)</p>	<p>Probe 54</p> <p>1800 s 3600 s</p> <p>0,00018</p> <p>113 µm</p>
	<p>Abbildung 5.94:</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C Ausscheidungsglühen 950 °C</p> <p>Flächenanteil δ-Phase</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.74)</p>	<p>Probe 50</p> <p>3600 s 3600 s</p> <p>0,00001</p> <p>122 µm</p>
	<p>Abbildung 5.95:</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C Ausscheidungsglühen 950 °C</p> <p>Flächenanteil δ-Phase</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.75)</p>	<p>Probe 59</p> <p>10800 s 3600 s</p> <p>0,0002</p> <p>134 µm</p>

	<p>Abbildung 5.96: Probe 31</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 300 s Ausscheidungsglühen 950 °C 7200 s</p> <p>Flächenanteil δ-Phase 0,01199</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.76) 43 µm</p>	
	<p>Abbildung 5.97: Probe 40</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 1800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 7200 s</p> <p>Flächenanteil δ-Phase 0,0047</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.77) 90 µm</p>	
	<p>Abbildung 5.98: Probe 49</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 3600 s Ausscheidungsglühen 950 °C 7200 s</p> <p>Flächenanteil δ-Phase 0,00134</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.78) 111 µm</p>	
	<p>Abbildung 5.99: Probe 65</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 10800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 7200 s</p> <p>Flächenanteil δ-Phase 0,00033</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.79) 180 µm</p>	

	<p>Abbildung 5.100: Probe 27</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 300 s Ausscheidungsglühen 950 °C 10800 s</p> <p>Flächenanteil δ-Phase 0,01001</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.80) 50 μm</p>	
	<p>Abbildung 5.101: Probe 41</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 1800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 10800 s</p> <p>Flächenanteil δ-Phase 0,01287</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.81) 94 μm</p>	
	<p>Abbildung 5.102: Probe 32</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 3600 s Ausscheidungsglühen 950 °C 10800 s</p> <p>Flächenanteil δ-Phase 0,00638</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.82) 83 μm</p>	
	<p>Abbildung 5.103: Probe 33</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 10800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 10800 s</p> <p>Flächenanteil δ-Phase 0,00419</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.83) 151 μm</p>	

	<p>Abbildung 5.104: Probe 35</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 300 s Ausscheidungsglühen 950 °C 18000 s</p> <p>Flächenanteil δ-Phase 0,02818</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.84) 48 μm</p>	
	<p>Abbildung 5.105: Probe 53</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 1800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 18000 s</p> <p>Flächenanteil δ-Phase 0,01460</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.85) 96 μm</p>	
	<p>Abbildung 5.106: Probe 48</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 3600 s Ausscheidungsglühen 950 °C 18000 s</p> <p>Flächenanteil δ-Phase 0,01046</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.86) 105 μm</p>	
	<p>Abbildung 5.107: Probe 66</p> <p>Lösungsglühen 1050 °C 10800 s Ausscheidungsglühen 950 °C 18000 s</p> <p>Flächenanteil δ-Phase 0,00457</p> <p>Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.87) 181 μm</p>	

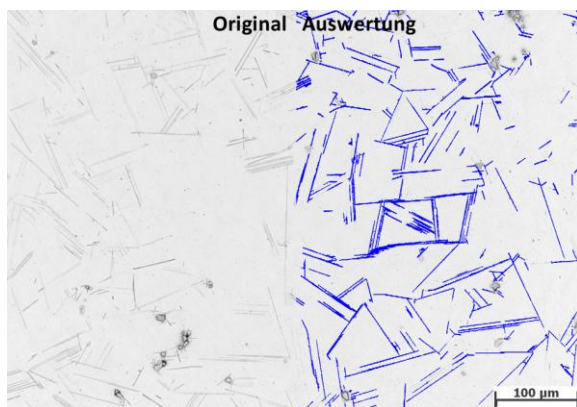


Abbildung 5.108:	Probe 60
Lösungsglühen 1050 °C	300 s
Ausscheidungsglühen 950 °C	28800 s
Flächenanteil δ -Phase	0,064
Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.88)	53 µm

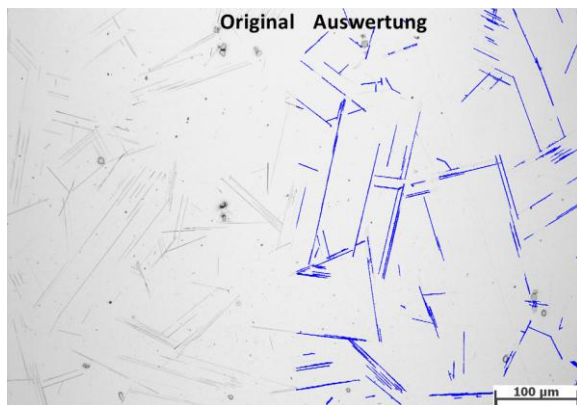


Abbildung 5.109:	Probe 64
Lösungsglühen 1050 °C	1800 s
Ausscheidungsglühen 950 °C	28800 s
Flächenanteil δ -Phase	0,043
Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.89)	90 µm



Abbildung 5.110:	Probe 51
Lösungsglühen 1050 °C	3600 s
Ausscheidungsglühen 950 °C	28800 s
Flächenanteil δ -Phase	0,028
Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.90)	102 µm



Abbildung 5.111:	Probe 52
Lösungsglühen 1050 °C	10800 s
Ausscheidungsglühen 950 °C	28800 s
Flächenanteil δ -Phase	0,014
Mittlerer Korndurchmesser (Abbildung 5.91)	186

Tabelle 5.12 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Korngrößenvermessung, sowie der Ergebnisse aus der Auswertung des Anteils an ausgeschiedener δ -Phase in ALLVAC 718PLUS in einer Matrix. In waagrechter Anordnung (von links nach rechts) steigt dabei die Zeit für das Lösungsglügen der Proben und in senkrechter Anordnung (von oben nach unten) steigt die Zeit für das Ausscheidungsglügen der Proben. Es ist jeweils die Probennummer, der mittlere Korndurchmesser sowie der gemessene Phasenanteil der δ -Phase eingetragen.

Lösungsglügen bei 1050°C					
Zeit / s	300	1800	3600	10800	Zeit / s
Experiment Nr.	36	54	50	59	
\emptyset -gemittelt [μm]	49	113	122	134	3600
δ -Phasenanteil	0,00043	0,00018	0,00001	0,00020	
Experiment Nr.	31	40	49	65	
\emptyset -gemittelt [μm]	43	90	111	180	7200
δ -Phasenanteil	0,01199	0,00470	0,00134	0,00033	
Experiment Nr.	27	41	32	33	
\emptyset -gemittelt [μm]	50	94	83	151	10800
δ -Phasenanteil	0,01001	0,01287	0,00638	0,00419	
Experiment Nr.	35	53	48	66	
\emptyset -gemittelt [μm]	48	96	105	181	18000
δ -Phasenanteil	0,02818	0,01460	0,01046	0,00457	
Experiment Nr.	60	64	51	52	
\emptyset -gemittelt [μm]	53	90	102	186	28800
δ -Phasenanteil	0,06400	0,04300	0,02800	0,01400	
Mittlerer Korndurchmesser [μm]	49	96	105	166	

Ausscheidungsglügen bei 950°C

Tabelle 5.12: Ergebnisse zur Versuchsreihe der δ -Phasenausscheidung in Allvac 718Plus. Experimente, ausgewertete δ -Phasenanteile und mittlere Korndurchmesser.

Tabelle 5.12 zeigt, dass der Anteil an ausgeschiedener δ -Phase mit steigendem Korndurchmesser abnimmt und mit längerer Auslagerungszeit zunimmt.

5.2 Ergebnisse der Berechnung mit MatCalc

Die Ausscheidungsentwicklung der δ -Phase an den Korngrenzen wurde mit der Thermokinetik-Software "MATCALC" berechnet (Abschnitt 4.2). Als Eingabeparameter für die mittlere Korngröße während des isothermen Ausscheidungsglühens bei 950 °C wurden die gemessenen Korndurchmesser aus Tabelle 5.12 (50 μm , 95 μm , 105 μm , 170 μm) verwendet, wobei diese auf ganze 5 μm gerundet sind. Das Ergebnis jeder Berechnung wird von "MATCALC" in Form eines Graphen ausgegeben. Dieser Graph zeigt für jede durchgeführte Berechnung, ausgehend von der verwendeten mittleren Korngröße, die zugehörigen ausgeschiedenen Anteile an δ -Phase über der Zeit. Die Zeit wird dabei im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Graphen aller 4 Berechnungen werden in einem Diagramm überlagert.

Die ausgewerteten Anteile der ausgeschiedenen δ -Phase aus Experimenten werden dann in Form von Punkten in dieses Diagramm eingetragen, um sie mit den Berechnungen vergleichen zu können (Abbildung 5.112).

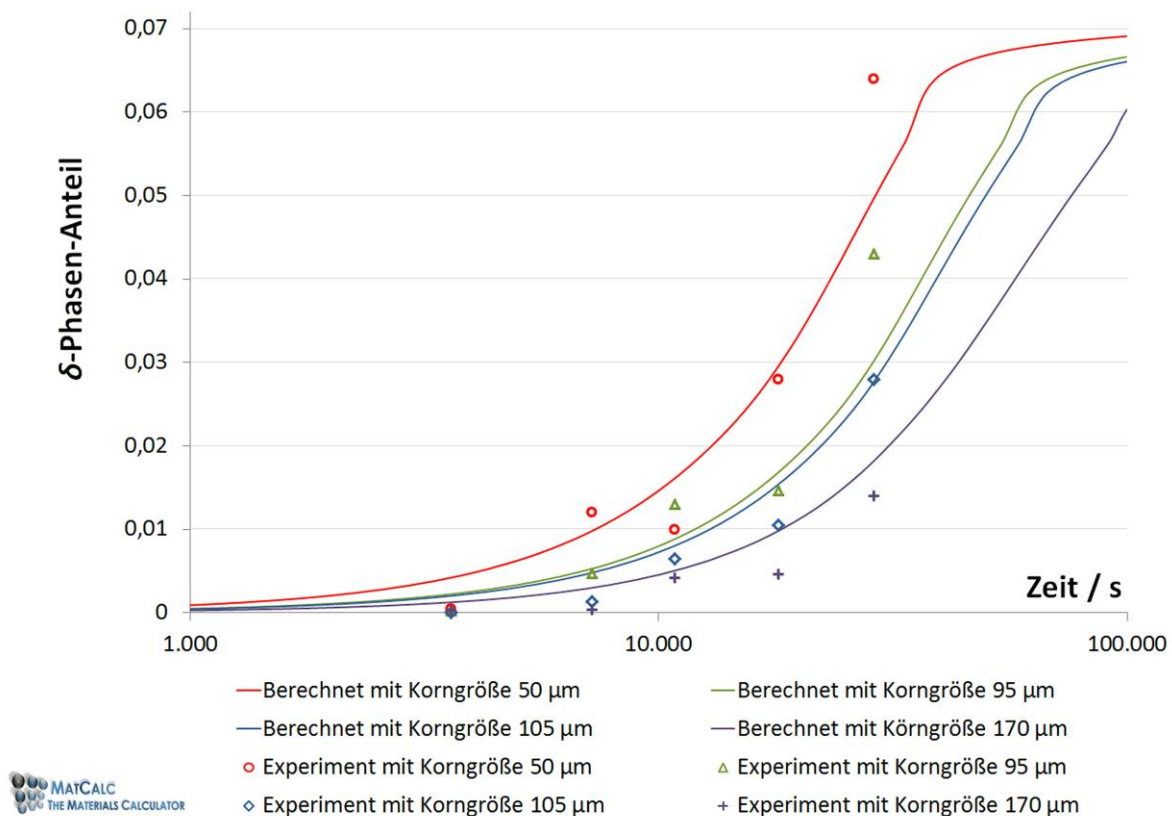


Abbildung 5.112: Die Ergebnisse aus den 20 Experimenten und den "MatCalc" Berechnungen. Die Zeit in s wird in logarithmischer Skalenteilung aufgetragen.

Die Ergebnisse der Berechnungen mit der Thermokinetik-Software "MATCALC" für die mittlere Korngröße, 50 μm (rote Linie), 95 μm (grüne Linie), 105 μm (blaue Linie) und die Berechnung für 170 μm (violette Linie), zeigen eine gute Übereinstimmung mit den durchgeführten Experimenten (Punkte).

6 Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Experimenten im Werkstofflabor (Abschnitt 5.1) und die Ergebnisse aus den Berechnungen mit der Thermokinetik-Software "MATCALC" (Abschnitt 5.2) diskutiert.

6.1 Ergebnisse aus Experimenten

Verwendetes Probenmaterial

Wie die Experimente am Beginn der Untersuchungen gezeigt haben, stammt das geschmiedete Probenmaterial ALLVAC 718PLUS aus verschiedenen Stellen am Schmiedestück und weist eine markante "Halskettenstruktur" auf (Abschnitt 4.1.1). Durch Lösungsglühen bei 1050 °C sind die kleineren Körner gewachsen bis sich eine gleichmäßige mittlere Korngröße eingestellt hat. Danach sind alle Körner gleichzeitig bis zum Ende der Glühzeit weitergewachsen. Die Mikrostrukturbilder, die nach dem Lösungsglühen untersucht wurden, bestätigen dies. Durch diese inhomogene Ausgangssituation ist aber eine gewisse Streuung der gemessenen mittleren Korngröße nicht auszuschließen.

Das Lösungsglühen bei 1050 °C hat die δ -Phase vollständig in der γ -Matrix aufgelöst. Voruntersuchungen im REM und in der Mikrosonde haben dies bestätigt (Abschnitt 4.1.2).

Streuung der mittleren Korndurchmesser

Kurze Zeiten beim Lösungsglühen streuen die Ergebnisse der mittleren Korndurchmesser gering. Durch immer längere Zeiten beim Lösungsglühen auf 1050 °C können im Gefüge verschiedene mittlere Korndurchmesser hergestellt werden. Dies haben auch die Untersuchungen ergeben. Bei längeren Zeiten für das Lösungsglühen, streuen die mittleren Korndurchmesser aber stark. Dies zeigt der mittlere Korndurchmesser in Abbildung 5.75 (Probe 59) mit

134 μm und bei Abbildung 5.83 (Probe 33) mit 151 μm . Sie sind wesentlich geringer als bei den anderen Proben mit einer Zeit von 10800 s für das Lösungsglühen. Die Differenz beträgt ca. 50 μm . Es entsteht ein geringer Ungenauigkeitsfehler beim Nachzeichnen des Korngrenzenetzwerks auf Transparenzfolie. Dieser markante Unterschied in den beiden Proben ist aber als statistische Streuung zu bezeichnen. Die Begründung ist, dass die "Halskettenstruktur" vor der Wärmebehandlung sehr unterschiedlich ist, je nachdem wie stark die dynamische Rekristallisation während des Schmiedens war. Das Ausgleichsgefüge, das sich dann beim Lösungsglühen bildet, ist in den meisten Proben sehr homogen. Es können aber solche statistischen Streuungen auftreten. Abbildung 5.75 zeigt dies, denn man kann erkennen, dass die Korngröße nicht sehr homogen ist.

Ausgeschiedene Anteile an δ -Phase

Das Vermessen der Anteile an δ -Phase, je Probenfläche, erfolgt durch digitale Bildanalyse (Abschnitt 4.1.8.2). Diese Methode der Markierung der δ -Phase durch Farbtrennung und Verstärkung birgt zwei mögliche Fehlerquellen, die nur durch optimale Ätzungen klein gehalten werden können. Einerseits entsteht durch die schräg liegenden Plättchen der δ -Phase ein gewisser Fehler, da das Lichtmikroskop immer die projizierende Fläche als eine "Nadel" darstellt. Diese ist breiter als die reale Dicke des Plättchens. In Abbildung 6.113 ist diese Problematik stark übertrieben dargestellt:

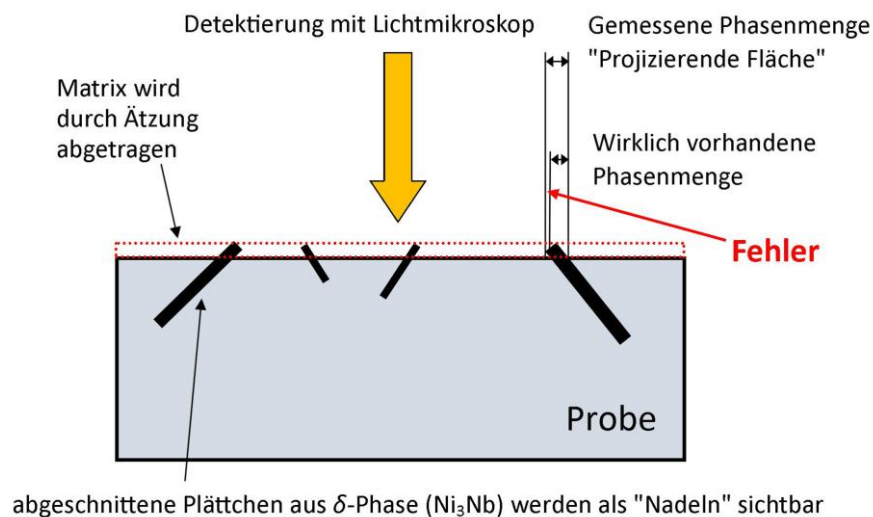


Abbildung 6.113: Mögliche Fehlerquellen bei der Ermittlung des Anteils an δ -Phase.

Gemessen wird die projizierende Fläche der schräg liegenden Plättchen.

Dieser Messungenauigkeit kann am einfachsten entgegengewirkt werden, wenn möglichst kurze Ätzzeiten durchlaufen werden, sodass die Ätztiefe möglichst gering und bei allen ange-

fertigten Proben möglichst gleich ist. Zu Bedenken ist dabei, dass verschieden große Körner im Gefüge eine unterschiedliche Korngrenzenenergie besitzen und deshalb die Ätzzeit für die Kontrastierung in einer Versuchsreihe nicht gleich sein kann. Die Erfahrung des Metallurgen ist hier ebenso entscheidend wie Ätzungen an Vergleichsproben mit bekannter Mikrostruktur.

Andererseits ist ein subjektiver Fehleranteil durch den analysierenden Metallurgen im Spiel, da er entscheidet, mit welche Einstellungen am Lichtmikroskop die beste Kontrastierung der geätzten Probe entsteht. Dabei ist eine gewisse Streuung der Helligkeit bzw. der Grauwerte in den Mikrostrukturbildern nicht zu vermeiden. Bei der digitalen Auswertung werden die Aufnahmen in ein Binärbild umgewandelt, wobei die Einstellung für alle Mikrostrukturbilder gleich ist. Deshalb muss angenommen werden, dass der ausgewertete Anteil an δ -Phase einer gewissen Streuung unterliegt. Diese beschriebenen Fehlerquellen und die statistische Ungleichheit einzelner Körner sind der Grund dafür, dass bei Abbildung 5.94 (Probe 50) ein auffällig niedriger Anteil an ausgeschiedener δ -Phase von 0.00001 festzustellen ist.

Alle anderen Proben der Versuchsreihe zeigen eine starke Abhängigkeit der ausgeschiedenen Menge an δ -Phase mit dem festgestellten mittleren Korndurchmesser sowie mit der Auslagerungszeit. Es kann festgestellt werden, dass die ausgeschiedene Menge an δ -Phase mit steigendem mittlerem Korndurchmesser sinkt und mit längeren Auslagerungszeiten steigt. Die Begründung dafür ist folgende:

Die Ausscheidung der δ -Phase in ALLVAC 718PLUS geschieht primär mit heterogener Verteilung an den Korngrenzen der Austenitkörner. Dies geschieht in den drei Stadien Keimbildung, Wachstum und Vergrößerung (Abschnitt 3.6.2). Da die freie Energie an Korngrenzen besonders hoch ist (Abschnitt 3.6.4), kommt es primär an diesen Stellen zur Keimbildung. Diese Keime wachsen durch Atome, die vom Inneren der Körner an die Korngrenzen diffundieren. Triebkraft dafür ist der übersättigte γ -Mischkristall und das chemische Konzentrationsgefälle vom Innern des Kornes zu den Korngrenzen hin. Wachstum und Vergrößerung der ausgeschiedenen δ -Phase werden dabei stark von Diffusion entlang von Korngrenzen beeinflusst, da der Diffusionskoeffizient an den Korngrenzen um mehrere Größenordnungen größer ist, als im Korninneren (Abschnitt 3.6.8). Die Kinetik dieser Ausscheidung der δ -Phase ist sehr stark von der Temperatur abhängig. Dies bedeutet, dass bei konstanter Temperatur, die Zeit für die ausgeschiedene Menge an δ -Phase an den Korngrenzen sehr entscheidend ist. Eine Auslagerungstemperatur von etwa 950 °C bewirkt die maximale Menge an ausgeschiedener δ -Phase. Dies wird durch mehrere TTP-Plots in der Literatur bestätigt (Abschnitt 3.3.3.3). Für die Auslagerung wurde deshalb diese Temperatur gewählt. Bedauerlicherweise wird in der Literatur in den meisten TTP-Plots auf die Angabe eines mittleren Korndurchmes-

sers verzichtet. Dies ist als problematisch zu betrachten, denn ausgehend von vollständiger Auflösung der δ -Phase durch Lösungsglügen und homogener Verteilung der Elemente in der γ -Matrix zu Beginn der Auslagerung, sollten zwei Effekte beachtet werden:

- Einerseits sind aufgrund der größeren mittleren Körner die Diffusionswege innerhalb der großen Körner vom Inneren des Kornes an die Korngrenzen länger als bei kleinen Körnern. Deshalb ist bei isothermer Auslagerungstemperatur die Zeit für den gleichen ausgeschiedenen Anteil an δ -Phase länger.
- Andererseits haben größere Körner eine größere Oberfläche und die heterogenen Ausscheidungen an δ -Phase, die sich durch Diffusion an der Korngrenze gebildet haben, sind über die ganze Oberfläche verteilt. Trennt man ein großes Korn durch eine zufällige Ebene, dann werden weniger Ausscheidungen geschnitten als in einem kleinen Korn.

Trotz der Streuung der mittleren Korngrößen und der Auswertefehler durch Verstärkung von detektierten Phasenanteilen zeigt diese Versuchsreihe einen eindeutigen Trend. Die Abhängigkeit des Phasenanteils der ausgeschiedenen Menge an δ -Phase von der mittleren Korngröße und der Auslagerungszeit ist klar erkennbar.

Schlussfolgerung aus dieser Versuchsreihe an ALLVAC 718PLUS ist, dass der Vergleich von TTP-Plots zur Ausscheidung von δ -Phase, primär an den Korngrenzen, nur unter Angabe des mittleren Korndurchmessers korrekt ist.

6.2 Berechnung mit MatCalc

Die Berechnungen mit "MATCALC" werden genauso wie die Experimente bei 950 °C Auslagerungstemperatur durchgeführt. Bei der Eingabe der Parameter für die Berechnungen werden die Werte für die Grenzflächenenergie "Interfacial-Energy" und die Diffusion in der Matrix angepasst. Dies wird im folgenden begründet.

Anpassen der Grenzflächenenergie

Die Grenzflächenenergie zwischen γ -Matrix und ausgeschiedener δ -Phase an den Korngrenzen ist von der Temperatur und dem Volumen bzw. der Oberflächen der Ausscheidungen

abhängig. Außerdem hat die Form dieser Oberfläche einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis von Ausscheidungsrechnungen. Zwei wichtige Aspekte für die Berechnung sind:

- Bilden sich stabile Keime während der Ausscheidung an der Korngrenze, so haben diese eine gekrümmte Oberfläche. Dabei ist die Krümmung größer, wenn der Keim noch sehr klein ist. Mit steigendem Keimradius nimmt die Krümmung immer mehr ab. "MATCALC" berechnet diese Übergangsfläche vom Ausscheidungskeim zur Matrix aber als planare Fläche, was einer Näherung entspricht.
- Die Phasengrenzfläche zwischen Ausscheidung und Matrix ist in der realen Probe diffus. Das bedeutet, dass die Atome für die Ausscheidung auf der Seite der Matrix und jene in der Ausscheidung zwar unterschiedliche Konzentrationen haben, dass aber keine klare Trennung vorhanden ist, sondern eher ein Bereich in dem sich diese verschiedenen Konzentrationen vermischen. "MATCALC" rechnet diesen Bereich als "Planar-Sharp-Interface", also als harte Trennfläche, in Form von abgestuften Konzentrationsprüngen. Auch dies ist eine gewisse Vereinfachung.

Um diese Vereinfachungen bei der Ausscheidungsrechnung der δ -Phase zu berücksichtigen, ist es notwendig, die Grenzflächenenergie anzupassen. Der Wert wird in den Einstellungen von "MATCALC" deshalb von der Multiplikation mit 0,99 auf den Faktor 0,65 reduziert (Abbildung 4.64).

Anpassen der Diffusion

Der Diffusionskoeffizient ist temperaturabhängig und an den Korngrenzen um mehrere Größenordnungen größer als im Korninneren. Die Ausscheidung der δ -Phase zeigt sich an den Korngrenzen als längliche Plättchen. Diese haben eine große Oberfläche und können sehr viel Atome in kurzer Zeit aufnehmen. Besonders über inkohärente Phasengrenzflächen der δ -Phase mit der Korngrenze ist das Wachstum bzw. die Vergrößerung sehr schnell. In den Standardeinstellungen berechnet "MATCALC" die ausgeschiedene δ -Phase an der Korngrenze mit sphärischer Form der Oberfläche. Die Diffusion muss auf den Faktor 50 erhöht werden, um der plättchenförmigen Ausscheidung der δ -Phase Rechnung zu tragen. (Abbildung 4.67).

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Korngröße auf die Ausscheidungskinetik der δ -Phase $Ni_3(Nb, Al)$ in der Nickelbasis-Superlegierung ALLVAC 718PLUS untersucht. Dies erfolgte in einer Versuchsreihe mit 23 Proben im Werkstofflabor. Diese Proben wurden einer zweistufigen Wärmebehandlung bestehend aus Lösungsglügen und Ausscheidungsglügen unterzogen. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst.

- Die Proben, die für diese Versuchsreihe verwendet wurden, zeigen im Anlieferungszustand eine unterschiedliche "Halskettenstruktur". Dies deutet darauf hin, dass die Proben an unterschiedlichen Stellen im Schmiedestück entnommen wurden. Für die Versuchsreihe wurden nur Proben mit ausgeprägter "Halskettenstruktur" verwendet.
- Die Vorversuche zur Ermittlung der Löslichkeitstemperatur der δ -Phase haben gezeigt, dass diese bei 1050 °C vollständig in der γ -Matrix aufgelöst ist.
- Durch verschieden lange Glühzeiten beim Lösungsglügen können verschieden große mittlere Korndurchmesser im Gefüge hergestellt werden. Je länger die Glühzeit, desto größer werden die mittleren Korndurchmesser.
- Beim isothermen Ausscheidungsglügen auf 950 °C kann durch steigende Auslagerungszeit der ausscheidende Phasenanteil der δ -Phase erhöht werden.
- Trotz der besprochenen Streufaktoren in den Ergebnissen der Experimente, die im Werkstofflabor durchgeführt wurden und den Ergebnissen der Berechnungen mit "MATCALC", ist ein eindeutiger Zusammenhang von mittlerer Korngröße und ausgeschiedenem δ -Phasenanteil feststellbar. Die Mikrostrukturbilder zeigen mit steigender Korngröße eine Verringerung des Phasenanteils der δ -Phase.
- Diese Untersuchung zeigt, dass es wichtig ist, für den Vergleich von TTP-Plots zur Phasenausscheidung die mittlere Korngröße anzugeben.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Kracke. *Superalloys, the most successful Alloy System of Modern Times - Past, Present and Future*. 7TH SYMPOSIUM ON SUPERALLOY 718 AND DERIVATIVES, EDITED BY E.A.OTT ET.AL., 2010:13-50, 2010.
- [2] G. A. Zickler, R. Schnitzer, R. Radis, R. Hochfellner, R. Schweins, M. Stockinger, H. Leitner. *Microstructure and mechanical properties of the superalloy ATI Allvac 718Plus*. MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING, A 523:295-303, 2009.
- [3] R. Bürgel, H.J. Maier, T. Niendorf. *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. VIEWEG & TEUBNER, Wiesbaden - Deutschland, 2011.
- [4] W. D. Cao, R. L. Kennedy. *Role of Chemistry in 718-Type Alloys-Allvac 718Plus Alloy Development*. SUPERALLOYS 2004, EDITED BY K.E.GREEN, T.M.POLLOCK, H.HARADA, TMS(THE MINERALS, METALS & MATERIAL SOCIETY), 2004:91-99, 2004.
- [5] W. D. Cao, R. L. Kennedy. *New Developments in Wrought 718-Type Superalloys*. ACTA METALLURGICA SINICA, 18:39-46, 2005.
- [6] K. Löhnert, F. Pyczak. *Microstructure Evolution in the Nickel Base Superalloy Allvac 718Plus*. 7TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERALLOY 718 AND DERIVATIVES - TMS(THE MINERALS, METALS & MATERIALS SOCIETY), Ed. by E.A. Ott et al. 2010:877-891, 2010.
- [7] R. L. Kennedy. *Allvac 718Plus, Superalloy for the Next Forty Years*. SUPERALLOYS 718, 625, 706 AND DERIVATIVES, 2005:1-14, 2005.
- [8] ATI ALLVAC, (17. September 2010), v.1. (ATI ALLVAC, Hrsg.) Abgerufen am 5. Oktober 2011 von www.atimetals.com: http://www.atimetals.com/allvac/718plus/PDFs/Ni_417.pdf
- [9] X. Xie, G. Wang, J. Dong, C. Xu, W. Cao, R. Kennedy. *Structure Stability Study on a newly Developed Nickel-Base Superalloy-Allvac 718Plus*. SUPERALLOYS 718,625,706 AND DERIVATIVES, EDITED BY E.A.LORIA, TMS(THE MINERALS, METALS & MATERIAL SOCIETY), 2005:179-192, 2005.
- [10] W. D. Cao. *Solidification and Solid Stat Phase Transformantion of Allvac 718Plus Alloy*. SUPERALLOYS 718, 625, 706 AND DERIVATIVES, EDITED BY E.A.LORIA, TMS(THE MINERALS, METALS & MATERIAL SOCIETY), 2005.

-
- [11] R. Radis, G. Zickler, M. Stockinger, C. Sommitsch, C. Kozeschnik. *Numerical Simulation of the Simultaneous Precipitation of δ and γ' Phases in the Ni-base Superalloy ATI Allvac 718Plus*. 7TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERALLOYS 718 AND DERIVATES 2010, ED. BY E.A.OTT ET AL.,TMS (THE MINERALS, METALS & MATERIALS SOCIETY), 2010:569-578, 2010.
- [12] G. Zickler, R. Radis, R. Schnitzer, E. Kozeschnik, M. Stockinger, H. Leitner. *The Precipitation Behavior of Superalloy ATI Allvac 718Plus*. ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, 12, No. 3:176-183, 2010.
- [13] C. Stotter, C. Sommitsch, J. Wagner, H. Leitner, I. Letofsky-Papst, G. Zickler, W. Prantl, M. Stockinger. *Characterization of δ -phase in Superalloy Allvac 718Plus*. INT.J.MAT.RES.(FORMERLY Z.METALLKD.), 99/4:376-380, 2008.
- [14] X. Xie, C. Xu, G. Wang, J. Dong, W. Cao, R. Kennedy. *TTT Diagramm of a newly developed Nickelbase-Superalloy-Allvac 718Plus*. SUPERALLOYS 718, 625, 706 AND DERIVATIVES 2005, 2005:194-202, 2005.
- [15] R. Radis, G. Zickler, M. Stockinger, C. Sommitsch, E. Kozeschnik. *Interaction of the Precipitation Kinetics of δ and γ' Phases in Nickel-Base Superalloy ATI Allvac 718Plus*. MATERIALS SCIENCE FORUM, 638-642:2712-2717, 2010.
- [16] C. Sommitsch, C. Stotter, H. Leitner, S. Mitsche, I. Letofsky-Papst, M. Stockinger. *δ -Phase Characterization of Superalloy Allvac 718Plus*. TMS(THE MINERALS, METALS & MATERIALS SOCIETY), Volume 2:63-68, 2008.
- [17] L. Viskari, Y. Cao, M. Norell, G. Sjöberg, K. Stiller. *Grain boundary microstructure and fatigue crack growth in Allvac 718Plus superalloy*. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, A 528:2570-2580, 2011.
- [18] C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. C. Hagel. *Superalloys II*. WILEY-INTERSCIENCE, Troy - New York, 1987.
- [19] D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Y. Sherif. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 3RD EDITION. CRC PRESS, University of Exeter - United Kingdom, 2009.
- [20] H. Mehrer. *Diffusion in Solids - Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. SPRINGER SERIES IN SOLID STATE SCIENCE 155. SPRINGER, Berlin - Germany, 2007.
- [21] H. J. Bargel, G. Schulze. *Werkstoffkunde*. AUFLAGE 9. SPRINGER-VERLAG, Berlin-Heidelberg - Germany, 2005.
- [22] R. Radis. *Numerical Simulation of the Precipitation Kinetics of Nitrides and Carbides in Microalloyed Steel*. DISSERTATION, Graz University of Technology - Graz, 2010.
- [23] D. R. Askeland, P. P. Fulay, P. P. Wright. *The Science and Engineering of Materials*. 6TH EDITION. CENGAGE LEARNING, Stamford - USA, 2010.

-
- [24] C. Zener. *Theory of growth of spherical precipitates from solid solution*. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 20:950-953, 1949.
- [25] L. M. Lifshitz, V. V. Slyozov. *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. J. PHYS. CHEM. SOLIDS, 19:35-50, 1961.
- [26] C. Wagner. *Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)*. Z. ELEKTROCHEMIE, 65:581-594, 1961.
- [27] E. Kozeschnik, J. Svoboda, R. Radis, F. D. Fischer. *Mean-field model for the growth and coarsening of stoichiometric precipitates at grain boundaries*. MODELLING SIMUL. MATER. SCI. ENG., 18:19pp, 2010.
- [28] C. Sommitsch, E. Kozeschnik, G. Wasle, B. Buchmayr. *A Precipitation Model for Multi-Component Multi-Phase Systems in Nickel-Base Superalloys*. INSTITUTE FOR MATERIAL SCIENCE, WELDING AND FORMING, GRAZ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY.
- [29] J. Svoboda, F. D. Fischer, P. Fratzl, E. Kozeschnik. *Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates I: Theory*. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A, 385:166-174, 2004.
- [30] K. C. Russell. *Nucleation in Solids: The Induction and Steady State Effekts*. ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 13:205-318, 1980.
- [31] E. Kozeschnik, J. Svoboda, P. Fratzl, F. D. Fischer. *Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates II: Numerical solution and application*. MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING A, 385:157-165, 2004.
- [32] R. Radis. *Untersuchung der Ausscheidungskinetik und der Teilchenverteilung in der Nickelbasis-Superlegierung UDIMET 720 Li*. DIPLOMARBEIT, Technische Universität Graz - Austria, 2010.
- [33] K. Janssens, G. Fans, D. Raabe, B. Nestler, E. Kozeschnik, M. A. Miodownik. *Computational Materials Engineering: An Introduction to Microstructure Evolution*. ELSEVIER ACADEMIC PRESS, Burlington - USA, 2007.
- [34] R. Kampmann, R. Wagner. *Kinetics of precipitation in metastable binary alloys - theory and applications*. ACTA SCRIPTA METALL. SERIES - DECOMPOSITION OF ALLOYS: THE EARLY STAGES, 91-103, 1984.
- [35] C. Sommitsch. *Theorie und Modell der mikrostrukturellen Entwicklung von Nickelbasis-Legierungen während des Warmwalzens - die virtuelle Walzstraße*. DISSERTATION, Institut für Werkstoffkunde, Schweißtechnik und spanlose Formgebungsverfahren - Technische Universität Graz - Graz, 1999.
- [36] Betriebsanleitung. *Leitfaden zur Inbetriebnahme eines BÄHR-Dilatometers*. HANDBUCH, Bähr Thermoanalyse GmbH - Hüllhorst, 2005.

- [37] G. Saller. *Gefügecharakterisierung von ausgewählten Nickelbasis - Superlegierungen*.
DIPLOMARBEIT, Montanuniversität Leoben - Austria, 1999.

Anhang

Der Anhang dieser Arbeit befindet sich auf dem digitalen Datenträger (Compact Disc).

Datenblatt:

- ATI Allvac 718Plus (auf CD)
- Bähr-Thermoanalyse, Abschreck- und Umformdilatometer 805 AD (auf CD)

Untersuchungen:

- Vollständige Liste der Wärmebehandlungen
- Mikrostrukturbilder aus dem Werkstofflabor
- Berechnung mit MatCalc