

Charakterisierung der hierarchischen Mikrostruktur einer Ni-Al-Ti Modell- Legierung

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Florian Vogel
geb. in Selb

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte
Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Ziegler

Gutachter: Prof. Dr. J. Banhart

Gutachter: Prof. Dr. U. Glatzel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28.02.2014

Berlin 2014

D 83

Kurzfassung

Die Phasenseparation von γ' -Ausscheidungen bestimmt die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften von Nickel-Basis Superlegierungen. Während des Alterns entstehen sphärische γ -Partikel innerhalb der geordneten ($L1_2$) γ' -Ausscheidungen, die γ -Partikel vollziehen eine morphologische transformation zu Plättchen, wachsen weiter und teilen schließlich die γ' -Ausscheidungen. Um einerseits die Identität der bislang nicht eindeutig identifizierten γ -Partikel und andererseits deren Einfluss auf die Veränderung der Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften zu verstehen, wurden verschieden wärmebehandelte Proben einer Ni-Al-Ti Modell-Legierung vom Mikrometer- bis in den atomaren Bereich untersucht.

Das einkristalline Ausgangsmaterial wurde mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenbeugung (Laue-Verfahren), dynamischer Differenzkalorimetrie sowie Elektronenstrahlmikroanalyse umfassend charakterisiert. Es wurden dendritische Seigerungen vorgefunden, wobei die Dendritenkerne eine erhöhte Konzentration an Nickel und Aluminium aufweisen als die interdendritischen Bereiche, die wiederum mit Titan angereichert sind. Auf Basis von quantitativen Analysen nach verschiedenen Homogenisierungsbehandlungen wurde eine geeignete Kombination von Temperatur und Zeit ermittelt, um die Proben ausreichend zu homogenisieren.

Die Entwicklung der hierarchischen Mikrostruktur wurde sowohl mit nm-Auflösung mittels Transmissionselektronenmikroskopie als auch mit atomarer Auflösung mittels tomographischer Atomsonde untersucht. Die kombinierten Untersuchungen zeigen, dass sich im frühen Stadium der Phasenseparation Ni-reiche Cluster in den γ' -Ausscheidungen ausbilden, die durch Koaleszenz zu sphärischen γ -Partikeln wachsen, die anschließend einer morphologischen Veränderung zu plättchenförmig unterliegen, begleitet von einer chemischen Evolution der γ -Partikel. Zu Beginn sind die sphärischen γ -Partikel im metastabilen $\gamma + \gamma'$ -Zweiphasengebiet einzuordnen, erreichen jedoch nach der morphologischen Transformation die Gleichgewichtszusammensetzung der γ -Phase. Ausserdem wurde eine Betrachtung der Energien durchgeführt um die Triebkräfte für die Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen zu beschreiben. Hiernach wurde eine Korrelation zwischen den γ -Partikeln und den mechanischen Eigenschaften der Ni-Al-Ti Legierung hergestellt. Zuletzt wurde die Phasenseparation in verschiedene Stadien eingeteilt und zur Beschreibung ein schematisches Modell entwickelt.

Abstract

Phase separation of γ' precipitates determines the microstructure and mechanical properties of nickel-based superalloys. Upon ageing, γ spheres form inside ordered ($L1_2$) γ' precipitates, undergo a morphological change to plates and finally split the γ' precipitates. To clarify the identity of the insufficiently characterized γ particles and to elucidate their influence on the evolution of the microstructure and the mechanical properties, differently heat treated samples of a Ni-Al-Ti model alloy were investigated from the micrometer to the atomic scale.

The single crystalline cast material was broadly characterized by means of light and scanning electron microscopy, the laue method (back-reflection), differential scanning calorimetry as well as electron probe microanalysis. Dendritic segregations were found, whereas the dendrite cores show an enrichment in nickel and aluminum and in turn the interdendritic regions show an enrichment in titanium. An adequate combination of temperature and time was determined on the basis of quantitative analyses after different homogenization treatments.

The evolution of the hierarchical microstructure was investigated on the nanometer scale by means of transmission electron microscopy and on the atomic scale with atom probe tomography. The combined analyses reveal that Ni-rich clusters form within the γ' precipitates during the early stages of phase separation. These Ni-rich clusters coalesce and thereby form γ spheres which undergo a morphological change to plates accompanied by a chemical evolution. In the beginning the γ spheres are located well within the metastable $\gamma + \gamma'$ two-phase region and later, after the morphological change, achieve the equilibrium composition of the γ phase. Furthermore the involved energies were considered in order to elucidate the driving forces for the phase separation of γ' precipitates. A correlation between the γ particles and the mechanical properties of the Ni-Al-Ti alloy was established. Finally the different stages of the phase separation were identified and a schematic model was proposed.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | EINLEITUNG..... | 1 |
| 2 | THEORETISCHE GRUNDLAGEN..... | 5 |
| 2.1 | LEGIERUNGSSYSTEM Ni-AL-(Ti) | 5 |
| 2.1.1 | <i>Binäres Ni-Al und Ni-Ti System.....</i> | <i>5</i> |
| 2.1.2 | <i>Ternäres Ni-Al-Ti System</i> | <i>7</i> |
| 2.2 | DENDRITISCHE MIKROSTRUKTUR..... | 9 |
| 2.2.1 | <i>Morphologie der Erstarrungsfront.....</i> | <i>10</i> |
| 2.2.2 | <i>Dendritische Seigerungen.....</i> | <i>11</i> |
| 2.3 | AUSSCHIEDUNGSVORGÄNGE..... | 12 |
| 2.3.1 | <i>Keimbildung und Wachstum</i> | <i>13</i> |
| 2.3.2 | <i>Ostwaldreifung.....</i> | <i>14</i> |
| 2.3.3 | <i>Morphologie</i> | <i>16</i> |
| 3 | PROBENHERSTELLUNG | 19 |
| 3.1 | EINKRISTALLHERSTELLUNG..... | 19 |
| 3.2 | WÄRMEBEHANDLUNG..... | 19 |
| 3.3 | PROBENPRÄPARATION | 20 |
| 3.3.1 | <i>Allgemeine Charakterisierung.....</i> | <i>20</i> |
| 3.3.2 | <i>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)</i> | <i>21</i> |
| 3.3.3 | <i>Atomsonden-Tomographie (APT).....</i> | <i>22</i> |
| 4 | EXPERIMENTELLE METHODEN | 25 |
| 4.1 | CHARAKTERISIERUNG DES AUSGANGSZUSTANDES UND DES HOMOGENISIERUNGSVERHALTENS | 26 |
| 4.1.1 | <i>Laue-Diffraktometrie (XRD).....</i> | <i>26</i> |
| 4.1.2 | <i>Lichtmikroskopie (LM)</i> | <i>26</i> |
| 4.1.3 | <i>Rasterelektronenmikroskopie (REM).....</i> | <i>26</i> |
| 4.1.4 | <i>Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....</i> | <i>27</i> |
| 4.1.5 | <i>Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA)</i> | <i>27</i> |
| 4.2 | CHARAKTERISIERUNG DER HIERARCHISCHEN MIKROSTRUKTUR | 28 |
| 4.2.1 | <i>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)</i> | <i>28</i> |
| 4.2.2 | <i>Atomsondentomographie (APT)</i> | <i>28</i> |
| 4.2.3 | <i>Mikrohärte nach Vickers</i> | <i>32</i> |
| 5 | ERGEBNISSE..... | 33 |
| 5.1 | CHARAKTERISIERUNG DES AUSGANGSZUSTANDES UND DES HOMOGENISIERUNGSVERHALTENS | 33 |
| 5.1.1 | <i>Einkristall</i> | <i>33</i> |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.1.2 | <i>Kalorimetrische Ermittlung der Reaktionstemperaturen</i> | 36 |
| 5.1.3 | <i>Dendritische Mikrostruktur</i> | 38 |
| 5.1.4 | <i>Quantitative Analyse des Gefüges</i> | 39 |
| 5.2 | ZUSAMMENFÜHRUNG DER ERGEBNISSE DER CHARAKTERISIERUNG | 42 |
| 5.3 | ENTWICKLUNG DER HIERARCHISCHEN MIKROSTRUKTUR (TEM) | 44 |
| 5.3.1 | <i>Mikrostruktur nach Homogenisierung bei 1275 °C / 4 h</i> | 44 |
| 5.3.2 | <i>Mikrostruktur nach zwei- und dreistufiger Wärmebehandlung</i> | 45 |
| 5.3.3 | <i>Vergroßerungskinetik und mikrostrukturelle Parameter</i> | 47 |
| 5.3.4 | <i>Größenverteilung der γ'-Ausscheidungen</i> | 49 |
| 5.4 | CHEMISCHE EVOLUTION DER HIERARCHISCHEN MIKROSTRUKTUR (APT)..... | 50 |
| 5.4.1 | <i>Frühes Stadium (Ni-reiche Cluster)</i> | 51 |
| 5.4.2 | <i>Intermediäres Stadium (sphärische γ-Partikel)</i> | 55 |
| 5.4.3 | <i>Späteres Stadium (plättchenförmige γ-Partikel)</i> | 58 |
| 5.4.4 | <i>Zusammenfassung der APT Ergebnisse</i> | 60 |
| 5.5 | ENERGETISCHE BETRACHTUNG DER PHASENSEPARATION | 63 |
| 5.5.1 | <i>Abschätzung von Anzahldichte und γ-Partikeloberfläche</i> | 63 |
| 5.5.2 | <i>Bestimmung der molaren Oberflächenenergie der γ-Partikel</i> | 64 |
| 5.5.3 | <i>Bestimmung der freien Gibbsschen Energie der γ'-Ausscheidungen</i> | 65 |
| 5.6 | MIKROHÄRTE NACH VICKERS | 67 |
| 6 | DISKUSSION | 69 |
| 6.1 | AUSGANGSZUSTAND UND AUSLEGUNG DER HOMOGENISIERUNGSBEHANDLUNG | 69 |
| 6.2 | PHASENSEPARATION DER γ' -AUSSCHIEDUNGEN | 71 |
| 6.2.1 | <i>Frühes Stadium: Bildung Ni-reicher Cluster</i> | 71 |
| 6.2.2 | <i>Intermediäres Stadium: Sphärische γ-Partikel</i> | 73 |
| 6.2.3 | <i>Späteres Stadium: Plättchenförmige γ-Partikel</i> | 76 |
| 6.2.4 | <i>Zusammenfassung der Phasenseparation von γ'</i> | 77 |
| 7 | ZUSAMMENFASSUNG | 79 |
| | LITERATURVERZEICHNIS | 83 |
| | PUBLIKATIONSLISTE | 89 |
| | DANKSAGUNG | 91 |
| | ERKLÄRUNG | 93 |

1 Einleitung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ Modell-Legierung gehört zur Klasse der Ni-Basis-Superlegierungen, welche die technologisch und kommerziell wichtigsten Legierungen für Hochtemperaturanwendungen in stationär betriebenen Gas- und Dampfturbinen zur Stromerzeugung oder in Flugzeugtriebwerken sind. Dort werden sie z. B. als Material für Leit- und Laufschaufeln im heißesten Teil der Turbine, unmittelbar nach der Brennkammer, eingesetzt und erreichen Materialtemperaturen von ca. 1000 °C bei hoher mechanischer Belastung. Ni-Basis-Superlegierungen zeichnen sich dabei durch hohe Kriech- und Ermüdungsfestigkeit sowie Oxidations- und Heißgaskorrosionsbeständigkeit bei gleichzeitiger Duktilität und guter Bearbeitbarkeit aus.

Die besonderen thermo-mechanischen Eigenschaften von modernen Ni-Basis-Superlegierungen basieren vor allem auf der zweiphasigen Mikrostruktur mit intermetallischen γ' -Ausscheidungen in einer Ni-Mischkristall γ -Matrix [1–4].

Um die wirtschaftliche und ökologische Bilanz der Turbinen, also den Wirkungsgrad, zu verbessern, müssen Feuerungs- und Abgastemperaturen weiter erhöht werden. Dadurch steigt die thermo-mechanische Belastung der eingesetzten Materialien. Obwohl kontinuierliche Weiterentwicklungen hinsichtlich Prozesstechnik, Konstruktion und Legierungskomposition seit den vierziger Jahren des 20. Jahrhunderts dazu geführt haben, dass die Materialtemperatur von ca. 750 °C auf ca. 1000 °C angehoben werden konnte, ist das Potential von Ni-Basis-Superlegierungen noch nicht vollständig ausgeschöpft. Bei Anwendungstemperaturen oberhalb von 500 °C hängen die Eigenschaften der eingesetzten Ni-Basis-Superlegierungen von der Stabilität der γ/γ' -Mikrostruktur, insbesondere aber von der Stabilität der γ' -Ausscheidungen ab.

In einer kürzlich veröffentlichten Studie an einer ternären $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung wurden bisher unbekannte Partikel innerhalb von γ' -Ausscheidungen beobachtet [5]. Es wurde berichtet, dass diese Partikel die Vergrößerung der γ' -Ausscheidungen beeinflussen können [5]. Weiterhin wurde festgestellt, dass diese Partikel unter Temperatureinfluss

wachsen, dabei die γ -Matrix erreichen und schließlich die γ' -Ausscheidungen teilen [5]. Da das Resultat der Teilung von γ' kleinere γ' -Ausscheidungen sind, wurde angenommen, dass dadurch die γ/γ' -Mikrostruktur verfeinert wird und somit die thermo-mechanischen Eigenschaften verbessert werden könnten [5].

Erste Beobachtungen dieser Partikel mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) können auf das Jahr 1961 datiert werden, als unbekannte Partikel in den γ' -Ausscheidungen einer überalterten Ni-Basis-Superlegierung (in Udimet 700) beobachtet wurden [6]. Damals und 10 Jahre später wurden diese Partikel (in IN-738) zunächst für Karbide oder Boride gehalten [6,7]. Kurze Zeit später wurde vorgeschlagen, dass es sich bei den noch nicht eindeutig identifizierten Partikeln um Ausscheidungen der γ -Phase handeln könnte [8]. Beobachtungen mittels TEM legten diese Folgerung aufgrund von fehlenden Beugungsreflexen in Feinbereichsbeugungsbildern (*selected area electron diffraction, SAED*) nahe, die die Partikel eindeutig als Karbide des Perovskit-Typs identifiziert hätten [8]. Außerdem erschienen die Partikel in Dunkelfeld (DF)-TEM Abbildungen ebenso wie die γ -Matrix in dunklem Kontrast [8]. In weiteren Arbeiten wurden sphärische und plättchenförmige Partikel innerhalb von γ' -Ausscheidungen beobachtet und ebenso, auf Basis von DF-TEM- und SAED-Aufnahmen, für Ausscheidungen der γ -Phase gehalten [9,10]. Außerdem wurde vorgeschlagen, dass eine Härtung der γ' -Ausscheidungen in Ni-Basis-Superlegierungen durch derartige Partikel in Betracht gezogen werden sollte, um die thermo-mechanischen Eigenschaften solcher Legierungen zu verbessern [9]. In Untersuchungen an sog. inversen Legierungen, in denen γ' die Matrix darstellt, wurden den in γ' -Ausscheidungen beobachteten Partikeln ähnelnde Ausscheidungen identifiziert, die die Härte der γ' -Matrix Legierung erheblich steigerten [11,12]. Mittels TEM-Tomographie konnten jüngst Morphologie und räumliche Verteilung plättchenförmiger Partikel innerhalb einer γ' -Ausscheidung dargestellt werden [13]. Es wurde versucht, die Partikel mittels EDS (*energy dispersive X-ray spectroscopy*) und EELS (*electron energy loss spectroscopy*) zu identifizieren und deren chemische Zusammensetzung zu bestimmen [13]. Aufgrund der limitierten analytischen und räumlichen Auflösung konnte jedoch nur das Verhältnis der Ti-Konzentrationen einer γ' -Ausscheidung und der darin enthaltenen Partikel bestimmt werden [13]. Zur Aufklärung der noch offenen Fragen und um detaillierte Informationen über die Partikel in γ' -Ausscheidungen zu erhalten wird jedoch eine Analyse mit höherer Auflösung als in diesen Studien benötigt.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt deshalb darin, mittels höchstauflösender mikroskopischer und analytischer Methoden die Identität der Partikel und die chemische und mikrostrukturelle Evolution aller Phasen während der Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen aufzuklären. Die eingesetzten höchstauflösenden Methoden sind

Transmissionselektronenmikroskopie und Laser-unterstützte Weitwinkel-Atomsondentomographie (*Laser-Assisted Wide-Angle Atom Probe Tomography, LAWA-APT*). Die APT erlaubt die ortsspezifische Charakterisierung eines Materials mit einer lateralen Auflösung von < 1 nm und einer Tiefenauflösung von $\sim 0,2$ nm. Die Nachweisempfindlichkeit der APT liegt im atomaren Bereich.

Weiterhin soll untersucht werden, ob die Teilung der γ' -Ausscheidungen zu einer Verfeinerung der γ/γ' -Mikrostruktur führt und dadurch die mechanischen Eigenschaften dieser Legierung verbessert werden. Die Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte:

Kapitel 2 enthält einen Überblick über den dieser Arbeit zugrundeliegenden Kenntnisstand zu den Ni-Al- sowie Ni-Al-Ti Legierungssystemen, zu den für diese Arbeit wichtigen Phasen und zur Partitionierung der Legierungselemente während der Erstarrung und den daraus resultierenden Implikationen für weitere Untersuchungen. Weiterhin werden die thermodynamischen Grundlagen zu Keimbildung und -wachstum, sowie die Vergrößerung durch Ostwaldreifung und die Gleichgewichtsmorphologien von Ausscheidungen vorgestellt.

In *Kapitel 3* werden die Methoden zur experimentellen Vorbereitung, Materialherstellung sowie zur anschließenden Wärmebehandlung und die zum Teil sehr aufwändige Probenpräparation für die verschiedenen Experimente dargelegt.

Kapitel 4 enthält eine ausführliche Beschreibung der angewandten experimentellen Methoden. Dabei ist es in die zwei Abschnitte „Charakterisierung des Ausgangszustandes und des Homogenisierungsverhaltens“ (*Abschnitt 4.1*) und „Charakterisierung der hierarchischen Mikrostruktur“ (*Abschnitt 4.2*) unterteilt.

In *Kapitel 5* werden die Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt. Zunächst wird in *Abschnitt 5.1* und *Abschnitt 5.2* die Charakterisierung des Ausgangszustandes und des Homogenisierungsverhaltens mittels Laue-Diffraktometrie (*Laue-x-ray diffraction, XRD*), dynamischer Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry, DSC*) sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) vorgestellt und danach zusammengefasst. Weiterhin werden in *Abschnitt 5.3* die Untersuchungen der Entwicklung der hierarchischen Mikrostruktur mittels TEM gezeigt und daraus die Vergrößerungskinetik der Ausscheidungen sowie mikrostrukturelle Parameter abgeleitet. Die Untersuchungen der chemischen Evolution der hierarchischen Mikrostruktur mittels APT sind in *Abschnitt 5.4* dargestellt. Hiernach wird in *Abschnitt 5.5* auf Basis der TEM und APT Untersuchungen eine energetische Betrachtung der Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen vorgenommen um deren Triebkräfte aufzuzeigen. Zuletzt werden in *Abschnitt 5.6* die Ergebnisse der Mikrohärt-Messungen nach Vickers

vorgelegt und ein Zusammenhang zwischen den Partikeln in γ' und der Härte der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung hergestellt.

Kapitel 6 enthält in *Abschnitt 6.1* eine Diskussion der Auslegung der Homogenisierungsbehandlung der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung. Die Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen in drei verschiedenen Stadien wird in *Abschnitt 6.2* diskutiert. Ein frühes Stadium der Phasenseparation von γ' wird durch Anwendung statistischer Analyseverfahren identifiziert. Die Entwicklung der γ' -Partikel während der Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen und die zugrunde liegenden Triebkräfte werden erläutert. Zusammenfassend wird ein schematisches Modell für den Ablauf der Phasenseparation vorgestellt.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Entstehung der Mikrostruktur in Ni-Basis-Superlegierungen erläutert. Zuerst werden in Abschnitt 2.1 anhand von Phasendiagrammen zwei der im binären Ni-Al Legierungssystem wichtigsten Phasen vorgestellt und der Einfluss des ternären Zusatzes Ti auf die Phasengrenzen beschrieben. Danach wird auf die typische Mikrostruktur von Ni-Basis-Superlegierungen eingegangen. In Abschnitt 2.2 wird der Zusammenhang zwischen Materialherstellung und dendritischer Nichtgleichgewichts-Mikrostruktur aufgezeigt und die Parameter erklärt, die darauf Einfluss nehmen. Anhand von schematischen Phasendiagrammen wird die Partitionierungsneigung der Legierungselemente während der Erstarrung dargestellt und anschließend die daraus resultierenden Eigenschaften erläutert. Zuletzt stehen in Abschnitt 2.2 thermodynamische Grundlagen von Ausscheidungsvorgängen im Vordergrund, wobei zunächst Grundlegendes zu Keimbildung und -wachstum behandelt wird. Abschließend wird die Vergrößerung von Ausscheidungen mithilfe der klassischen LSW-Theorie nach Lifshitz und Slyozov [14] und Wagner [15] beschrieben und die Gleichgewichtsmorphologie von Ausscheidungen in elastisch heterogenen Systemen erläutert.

2.1 Legierungssystem Ni-Al-(Ti)

2.1.1 Binäres Ni-Al und Ni-Ti System

Das Phasendiagramm des binären Ni-Al Legierungssystems [16] ist in Abb. 2.1 gezeigt und stellt die in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung stabilen Phasen dar. Die für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ternären $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung wichtigen Phasen liegen dabei im Ni-reichen Bereich des binären Ni-Al Phasendiagramms. Bei diesen Phasen handelt es sich um die γ -Phase, die die Matrix darstellt und die γ' -Phase, welche die Ausscheidungen in der γ -Matrix repräsentieren. In dem binären Phasendiagramm ist die stöchiometrische Zusammensetzung der γ' -Ausscheidungen, Ni_3Al , durch eine gestrichelte Linie bei $C_{\text{Ni}} = 75 \text{ at.}\%$ gezeigt.

2 Theoretische Grundlagen

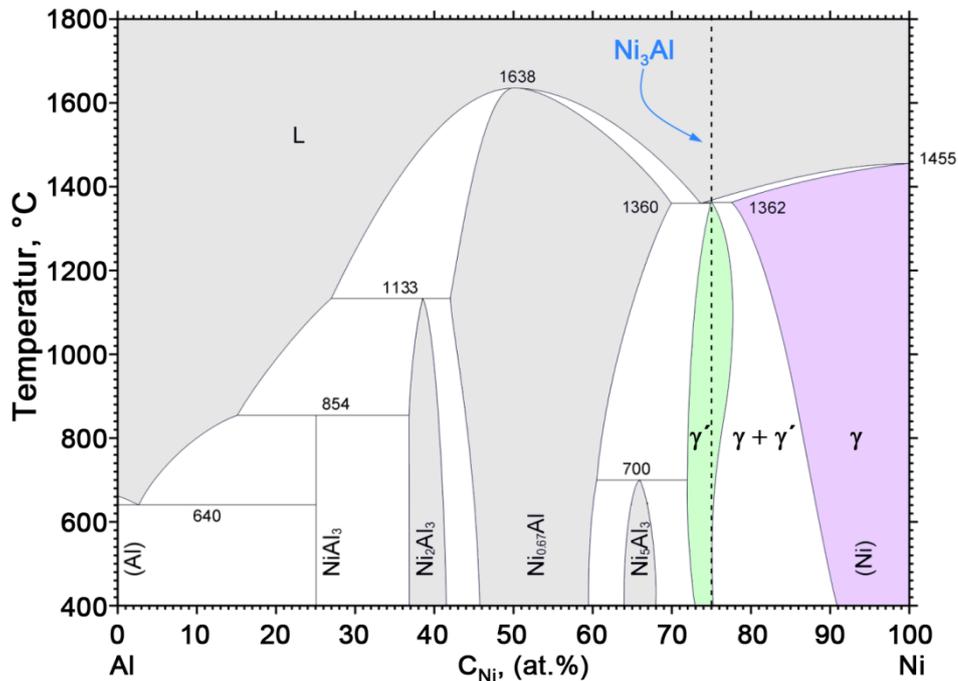


Abb. 2.1: Binäres Ni-Al Phasendiagramm (nach Okamoto 1993 [16]).

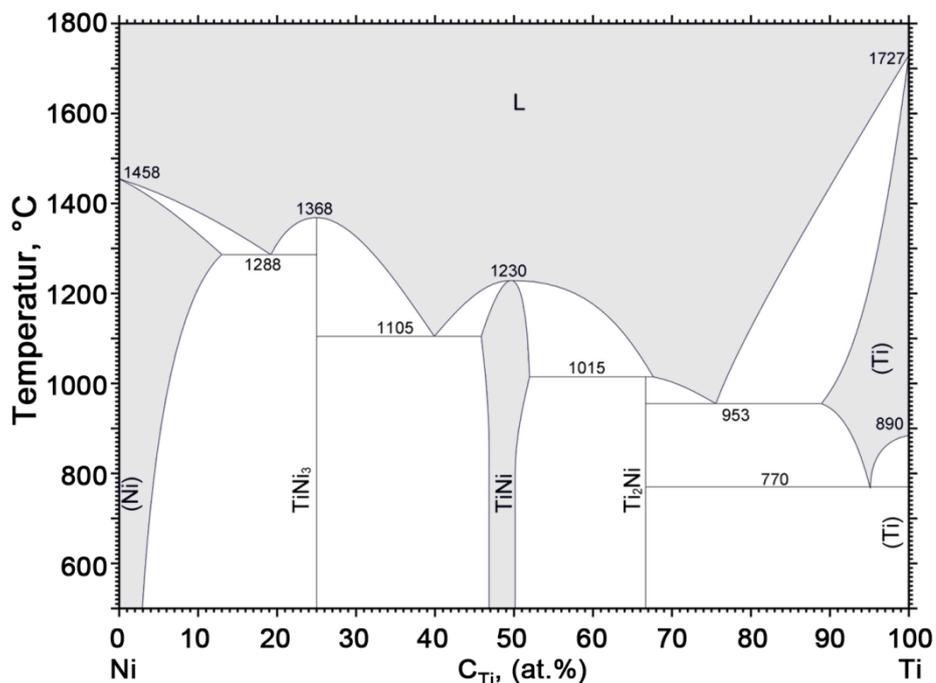


Abb. 2.2: Binäres Ni-Ti Phasendiagramm (nach Margolin 1953 [17]).

Die Zusammensetzung γ' -gehärteter Ni-Basis-Superlegierungen befindet sich üblicherweise in dem Gebiet, in welchem die γ -Phase (Matrix) und die γ' -Phase (Ausscheidungsphase) koexistieren, dem $\gamma + \gamma'$ -Zweiphasengebiet [18]. Auf der Al-reichen Seite des $\gamma + \gamma'$ -Zweiphasengebiets liegt der Existenzbereich der γ' -Phase und zur Ni-reichen Seite der Existenzbereich der γ -Phase. Die Grenzen zwischen diesen

Phasengebieten und damit die Gleichgewichtszusammensetzung der jeweiligen Phasen sind temperaturabhängig. In Abb. 2.2 ist das Phasendiagramm des binären Ni-Ti Legierungssystems [17] gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit ist dabei vor allem der Ni-reiche (linke) Bereich von Interesse.

2.1.2 Ternäres Ni-Al-Ti System

Im ternären Legierungssystem Ni-Al-X beeinflussen ternäre Zusätze X den Existenzbereich der γ' -Phase. Ni-Substituenten erweitern den Existenzbereich in Ni-X Richtung bei konstantem Al-Anteil während Al-Substituenten den Existenzbereich in Al-X Richtung erweitern [19]. Im ternären Ni-Al-Ti Legierungssystem wurde außerdem beobachtet, dass Ti den Verlauf der $\gamma/\gamma + \gamma'$ -Phasengrenze deutlich beeinflusst [12]. Sowohl im binären Ni-Al als auch im ternären Ni-Al-Ti Legierungssystem liegt die maximale Löslichkeit von Ni in der γ' -Phase bei etwa 1100 °C. Dabei sind bei dieser Temperatur im binären Ni-Al-Legierungssystem maximal 78 at.% Ni in der γ' -Phase löslich, während im ternären Legierungssystem Ni-Al-Ti 79 at.% Ni in der γ' -Phase aufgenommen werden können (Abb. 2.3b mit Ti/Al = 0,77). Mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit für Ni in der γ' -Phase in beiden Legierungssystemen ab (Abb. 2.1 und Abb. 2.3). Dabei ist jedoch die Löslichkeits-Differenz zwischen zwei Temperaturen im ternären Ni-Al-Ti Legierungssystem wesentlich größer als im binären Ni-Al Legierungssystem. Das bedeutet, dass es durch Wärmebehandlung und ausreichend schnelles Abkühlen möglich ist, eine stark Ni-übersättigte γ' -Phase zu erzeugen.

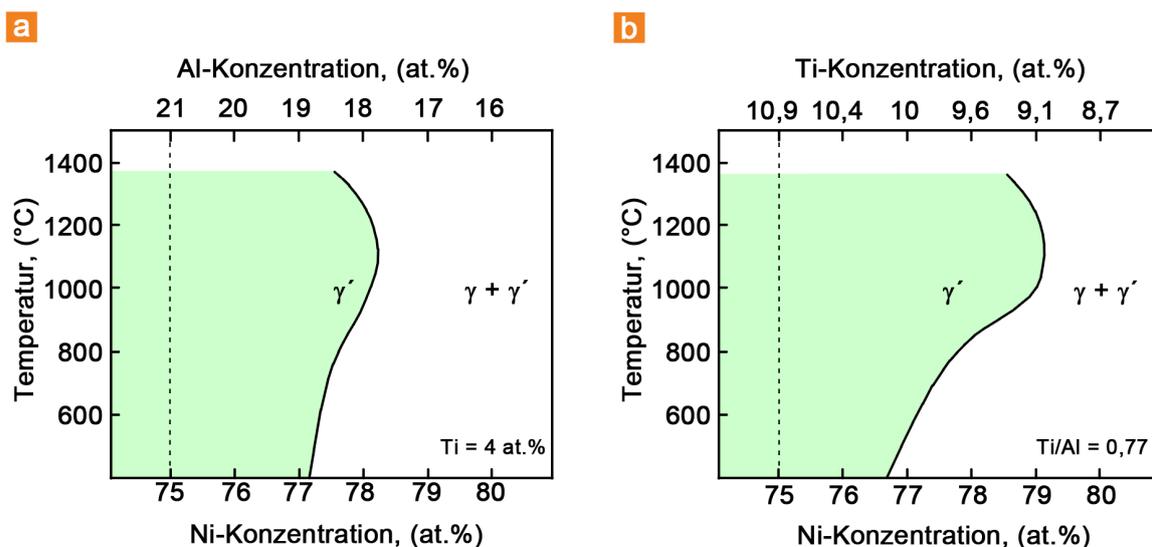


Abb. 2.3: Vertikaler Schnitt des ternären Ni-Al-Ti Phasendiagramms für (a) eine konstante Ti-Konzentration ($C_{Ti} = 4 \text{ at.}\%$) und (b) ein konstantes Ti/Al-Verhältnis ($Ti/Al = 0,77$) nach Tian 1985 [12].

γ/γ' -Mikrostruktur

Die für Ni-Basis-Superlegierungen typische zweiphasige γ/γ' -Mikrostruktur ist schematisch in Abb. 2.4a gezeigt. Die als Matrix bezeichnete γ -Phase ist ein Ni-Mischkristall und besitzt die Struktur eines kubisch-flächenzentrierten (kfz) Gitters mit der Strukturbezeichnung A1 (Abb. 2.4b). Der Ni-Mischkristall wird durch die Substitutionselemente Co, Fe, Cr, Ru, Mo, Re und W gehärtet. Diese besitzen den Ni-Atomen ähnliche Atomradien und partitionieren in die γ -Phase [20,21]. In geringeren Konzentrationen tragen die Elemente Ti, Al, Hf und Zr ebenfalls zur Mischkristallhärtung bei, besitzen jedoch größere Atomradien und fördern die Bildung der γ' -Phase [18,21].

Die γ' -Ausscheidungsphase ist eine geometrisch dichtest gepackte (*geometrically closed packed, GCP*) Phase mit der Strukturbezeichnung $L1_2$ (Cu_3Au -Typ) [18] (Abb. 2.4c). Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung Ni_3Al sitzen die Ni-Atome auf den Flächenmitten und die Al-Atome auf den Eckpositionen der Elementarzelle [22]. Dabei kann Al durch die Elemente Ti, Nb und Ta sowie Ni durch Co substituiert werden [20]. Diese Elemente besitzen einen deutlich größeren Atomradius als Ni [20]. Die geordnete Struktur von γ' wird bis zum Schmelzpunkt beibehalten [23]. Die Morphologie der γ' -Ausscheidungen ist meist würfelförmig, wobei die Kanten der Würfel entlang der elastisch „weichen“ $\langle 001 \rangle$ -Richtungen orientiert sind (niedrigster Elastizitätsmodul) [24].

Die mechanischen Eigenschaften von Ni-Basis-Superlegierungen hängen u. a. von der Kohärenz der γ/γ' -Grenzfläche ab. Die Gitterfehlpassung δ zwischen der γ -Matrix und den γ' -Ausscheidungen mit den Gitterkonstanten a_γ bzw. $a_{\gamma'}$ ist durch Gl. (2.1) definiert (Abb. 2.4d).

$$\delta = 2 \frac{a_{\gamma'} - a_\gamma}{a_{\gamma'} + a_\gamma} \quad (2.1)$$

Im Gegensatz zu anderen metallischen Werkstoffen zeigen Ni-Basis-Superlegierungen mit steigender Temperatur einen Anstieg der Festigkeit bis etwa 800 °C wonach die Festigkeit rapide abfällt [20]. Dieser Anstieg beruht auf der Fließspannungsanomalie der γ' -Ausscheidungen und wird durch den Quergleitmechanismus nach Kear-Wilsdorf beschrieben [25].

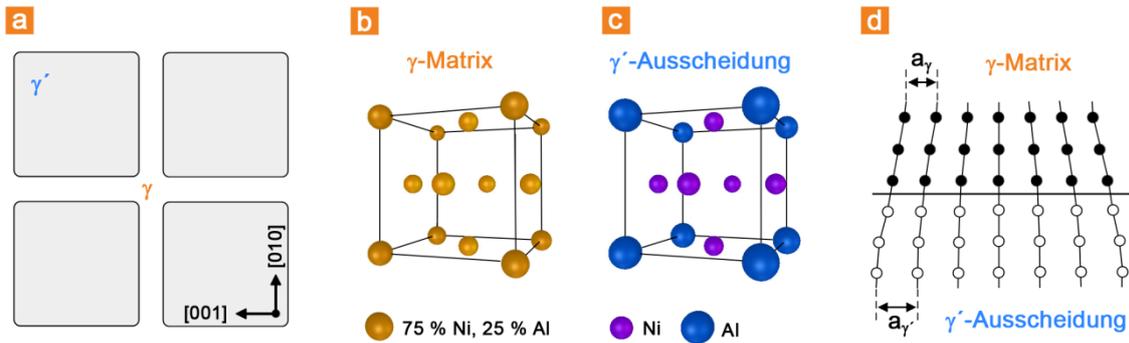


Abb. 2.4: (a) Schematische Darstellung der typischen zweiphasigen γ/γ' -Mikrostruktur von Ni-Basis-Superlegierungen. (b) Ungeordnetes kfz-Gitter der γ -Matrix mit statistisch auf den Gitterplätzen verteilten Legierungselementen (Strukturtyp: A1). (c) Geordnetes kfz-Gitter der γ' -Ausscheidungen mit Ni-Atomen auf den Flächenmitten und Al bzw. Ti auf den Eckpositionen (Strukturtyp: L1₂). (d) Schematische Darstellung der Gitterparameter der γ -Matrix a_γ und der γ' -Ausscheidungen $a_{\gamma'}$ und der aus dem Unterschied resultierenden elastischen Verzerrung des Gitters (kohärent).

2.2 Dendritische Mikrostruktur

Einkristalline Bauteile aus Ni-Basis-Superlegierungen werden nach einer modifizierten Variante des Bridgman-Verfahrens hergestellt [26]. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2.5 schematisch dargestellt. In einem geschlossenen Ofen wird das Material induktiv erschmolzen und anschließend in eine erhitzte keramische Formschale vergossen ($T_{\text{Form}} > T_1$) [27]. Der obere Teil der keramischen Formschale befindet sich im Inneren des Ofens (heiße Zone) und steht auf einer gekühlten Bodenplatte (kalte Zone) über die die Wärme abgeführt wird. Die heiße und die kalte Zone sind durch das sog. Baffle voneinander getrennt. Wird die Keramik-Formschale kontinuierlich mit der Geschwindigkeit v aus der heißen Zone herausgezogen, so wird dem Bauteil ein gerichteter Wärmestrom aufgeprägt und die Erstarrung setzt in Richtung des Temperaturgradienten G vor der Erstarrungsfront ein [27].

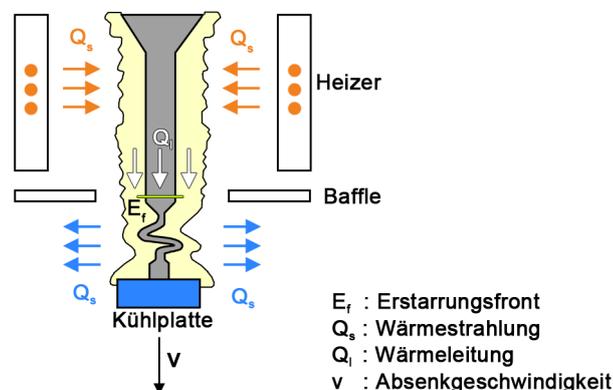


Abb. 2.5: Wärmeabfluss bei der einkristallinen Erstarrung des stabförmigen Gußteils (nach Goldschmidt 1994 [27]).

2.2.1 Morphologie der Erstarrungsfront

Bei der gerichteten Erstarrung einkristalliner Ni-Basis-Superlegierungen wird die Morphologie der Erstarrungsfront wie in Abb. 2.6 dargestellt, durch den Grad an konstitutioneller Unterkühlung der Schmelze bestimmt [27]. Mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze vor der Erstarrungsfront wird die fest/flüssig (*solid/liquid*, *s/l*)-Grenzfläche instabil und es verändert sich deren Morphologie (Abb. 2.6 (a) planar, (b) zellular, (c, d) dendritisch oder (e) globular). Der Grad an konstitutioneller Unterkühlung wird als Verhältnis des Temperaturgradienten und der Abziehggeschwindigkeit mit G/v beschrieben. Unter Berücksichtigung der realisierbaren Temperaturgradienten bei der industriellen Herstellung von einkristallinen Bauteilen ist nur die dendritische Erstarrung praktisch relevant [27].

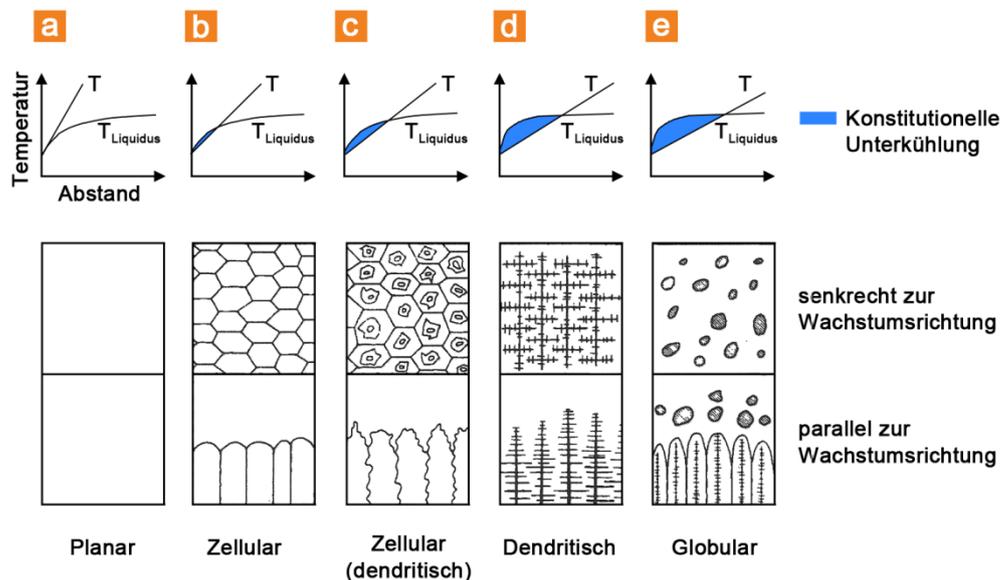


Abb. 2.6: Veränderung der Morphologie der Erstarrungsfront bei unterschiedlicher konstitutioneller Unterkühlung (nach Goldschmidt 1994 [27]).

Die Dendriten und deren Arme wachsen bevorzugt entlang niedrig indizierter kristallographischer Richtungen ($\langle 001 \rangle$ in kubischen und $\langle 0001 \rangle$ in hexagonalen Gittern) [28]. Bei der dendritischen Erstarrung wird die Erstarrungswärme in die unterkühlte Schmelze abgegeben. Dabei wachsen „Erhebungen“ verstärkt, da sie von kühlerer Schmelze umgeben sind. Außerdem wurde beobachtet, dass der Dendritenstammabstand λ_1 (eine wichtige Größe zur Beschreibung der Feinheit der dendritischen Mikrostruktur, die Rückschlüsse auf die Erstarrungsbedingungen erlaubt) nach Gl. (2.2) direkt von zu den Erstarrungsparametern G und v abhängt [28].

$$\lambda_1 = K G^{-1/2} v^{-1/4} \quad (2.2)$$

Dabei ist K ein Ansatzfreiwert, der mit $K = 750$ eine Mittelkurve für λ_1 als Funktion von G und v beschreibt [27].

2.2.2 Dendritische Seigerungen

Aus der gerichteten Erstarrung resultiert aufgrund der Partitionierung der Legierungselemente eine dendritische Nichtgleichgewichts-Mikrostruktur (dendritische Seigerungen). Die dendritischen Seigerungen entstehen aufgrund der verschiedenen Gleichgewichtskonzentrationen der Legierungselemente in der Schmelze (liquid) C_l und im Feststoff (solid) C_s . Der Verteilungskoeffizient $k_{s/l}$ (Gl. (2.3)) charakterisiert die Partitionierungsneigung des jeweiligen Elements mit der Ausgangskonzentration C_0 während der Erstarrung. In Abb. 2.7 ist die Veränderung der Zusammensetzung von C_l und C_s im Erstarrungsintervall T_l - T_s dargestellt. Elemente mit $k_{s/l} > 1$ wie z. B. W werden bevorzugt im Ni-reichen Dendritenkern angereichert, da dieser zuerst erstarrt und deren Konzentration C_s zu Beginn der Erstarrung am größten ist (Abb. 2.7a). In der Schmelze im interdendritischen Bereich reichern sich Elemente wie Al, Ti, Ta und Nb mit $k_{s/l} < 1$ an, deren Konzentration C_s am Ende der Erstarrung am größten ist (Abb. 2.7b).

$$k_{s/l} = \frac{C_s}{C_l} \quad (2.3)$$

Aufgrund der graduellen Entmischung der Restschmelze im interdendritischen Bereich während der Erstarrung kann es zur Bildung von Resteutektikum kommen. Dies ist insofern problematisch, da der Schmelzpunkt des Resteutektikums niedriger ist als der Schmelzpunkt der Legierung, was bei einer Homogenisierungsbehandlung zum Anschmelzen des Resteutektikums führen kann [29,30].

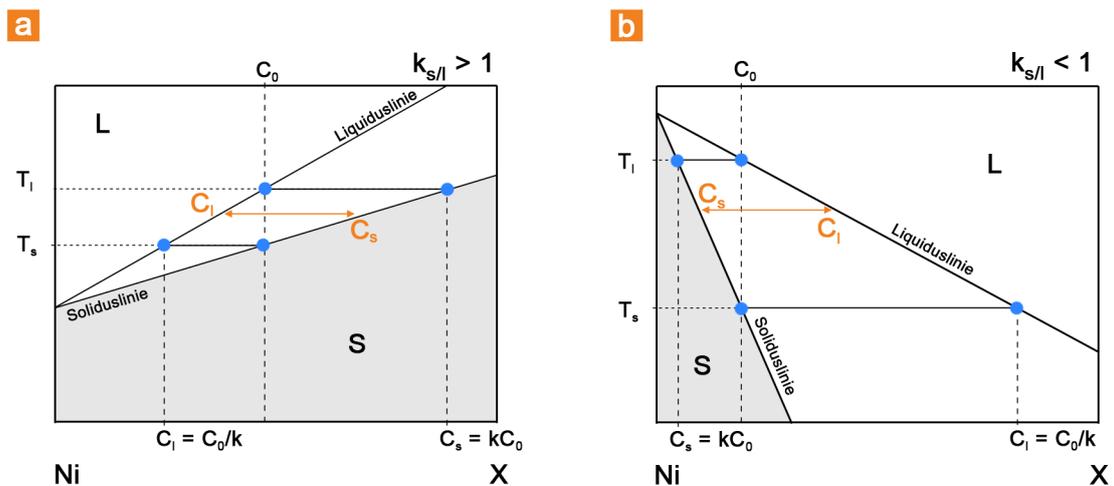


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Partitionierung der Elemente Ni und X der Ausgangskonzentration C_0 während der Erstarrung im Temperaturintervall T_l - T_s . In (a) gilt $X = Co, Fe, Cr, Ru, Mo, Re$ und W und in (b) gilt $X = Al, Ti, Nb$ und Ta .

In Abb. 2.7a und b sind die Liquidus- und Soliduslinien idealisiert als Geraden dargestellt. In reellen Phasendiagrammen werden sie allerdings durch gekrümmte Linien repräsentiert, woraus folgt, dass sich der Partitionierungskoeffizient $k_{s/l}$ mit der Konzentration nicht-linear ändert. Aus den Konzentrationsunterschieden im Dendritenkern und im interdendritischen Bereich resultiert eine lokale Variation der Gitterparameter der γ -Matrix und der γ' -Ausscheidungen und folglich der Gitterfehlpassung δ [31–33]. Eine weitere Folge der Konzentrationsunterschiede sind ein heterogener Volumenanteil sowie eine heterogene Morphologie und Größe der γ' -Ausscheidungen. Diese Variationen wirken sich nachteilig auf die thermo-mechanischen Eigenschaften von Ni-Basis-Superlegierungen aus. Verschiedene Wärmebehandlungen, sind daher erforderlich um diese Variationen weitestgehend zu beseitigen.

2.3 Ausscheidungsvorgänge

Ni-Basis-Superlegierungen weisen im Gußzustand nicht optimale thermo-mechanische Eigenschaften auf [29,32,33]. Durch eine Wärmebehandlung, bestehend aus Lösungsglühung bzw. Homogenisierung oberhalb der γ' -Solvus-Temperatur (Einphasengebiet Ni-Mischkristall) und einer Wärmebehandlung zur Ausscheidung von γ' kann die γ/γ' -Mikrostruktur gezielt eingestellt werden [29]. Dabei sollen bei der Lösungsglühung bzw. Homogenisierung einerseits grobe und feine γ' -Ausscheidungen in Lösung gebracht und andererseits dendritische Seigerungen weitestgehend ausgeglichen werden [29]. Beim anschließenden Abkühlen wird die Phasengrenze zwischen dem γ -Einphasen- und dem $\gamma + \gamma'$ -Zweiphasengebiet überschritten. Als Folge kommt es zur Ausscheidung von γ' aus dem nun übersättigten Mischkristall. Durch eine Wärmebehandlung zur Ausscheidung von γ' kann die Größe der γ' -Ausscheidungen kontrolliert werden.

Allgemein kann der Ausscheidungsprozess in drei Stadien eingeteilt werden [18]:

- Keimbildung
- Keimwachstum
- Vergrößerung/Reifung

Im Folgenden sollen die diesen Teilprozessen zugrundeliegenden thermodynamischen Triebkräfte erläutert werden.

2.3.1 Keimbildung und Wachstum

Die Änderung der gesamten freien Energie ΔG_{ges} stellt die thermodynamische Triebkraft für Ausscheidungsvorgänge dar [18]. Nur bei negativer Energiebilanz kann die Ausscheidung aus dem übersättigten Mischkristall wachsen. Bei der Ausscheidung in Ni-Basis-Superlegierungen kann von homogener Keimbildung ausgegangen werden. Deshalb beschränkt sich die folgende Betrachtung der Energiebeiträge auf diesen Fall. Die gesamte freie Energie bei der Keimbildung ist definiert durch:

$$\Delta G_{\text{ges}} = \Delta G_{\text{V}} + \Delta G_{\text{Ph}} + \Delta G_{\text{ela}} \quad (2.4)$$

Dabei ist ΔG_{V} die freie Volumenenergie, ΔG_{Ph} die freie Energie der gebildeten Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung und ΔG_{ela} die freie Gitterverzerrungsenergie. Die freie Volumenenergie ist die Differenz der freien Energien der Produkt-Phase $\Delta G_{\text{MK+A}}$ (gesättigter Mischkristall mit Ausscheidung) und der Edukt-Phase $\Delta G_{\text{Ü-MK}}$ (übersättigter Mischkristall), definiert nach Gl. (2.5). Die freie Volumenenergie nimmt mit steigender Übersättigung des Mischkristalls zu und muss ausreichend negativ sein um den entscheidenden Beitrag zur Überwindung der Keimbildungsbarriere ΔG^* zu leisten.

$$\Delta G_{\text{V}} = \Delta G_{\text{MK+A}} - \Delta G_{\text{Ü-MK}} < 0 \quad (2.5)$$

Die freie Grenzflächenenergie ΔG_{Ph} ist mit der Bildung von zusätzlicher Oberfläche verbunden und daher stets positiv. Wenn sich Ausscheidung und Matrix chemisch besonders ähnlich sind und die Phasengrenze kohärent ist, dann ist die freie Grenzflächenenergie am geringsten.

Die freie Gitterverzerrungsenergie resultiert aus der Gitterfehlpassung δ zwischen Ausscheidung und Matrix (Gl. (2.1)) und der damit einhergehenden elastischen Verzerrung des Gitters. Fehlpassungsversetzungen können diese elastische Verzerrung reduzieren.

Die Veränderung der betrachteten Energiebeiträge ist in Abb. 2.8 als Funktion des Keimradius r dargestellt. Dabei hängen die freie Volumenenergie und die freie Gitterverzerrungsenergie vom Volumen des Keims ab, während sich die Grenzflächenenergie proportional zur Keimoberfläche verhält. Die Änderung der gesamten freien Energie lässt sich daher wie folgt zusammenfassen:

$$\Delta G_{\text{ges}} = \frac{4\pi r^3}{3} (\Delta g_{\text{V}} + \Delta g_{\text{ela}}) + 4\pi r^2 \gamma_{\text{Ph}} \quad (2.6)$$

2 Theoretische Grundlagen

Dabei ist Δg_V die spezifische freie Volumenenergie, Δg_{ela} die spezifische freie Gitterverzerrungsenergie und γ_{Ph} die Phasengrenzflächenenergiedichte. Der kritische Keimradius r^* , der erreicht werden muss, damit der Keim die Keimbildungsbarriere ΔG^* überwinden und wachsen kann ist definiert als:

$$r^* = \frac{-2\gamma_{Ph}}{\Delta g_V + \Delta g_{ela}} \quad (2.7)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{Ph}^3}{(\Delta g_V + \Delta g_{ela})^2} \quad (2.8)$$

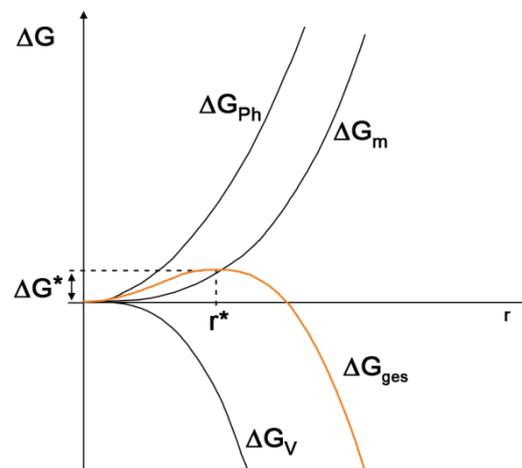


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der Änderung der gesamten freien Energie und der zu ihrer Bildung notwendigen Beiträge als Funktion des Keimradius (nach Bürgel [18]).

2.3.2 Ostwaldreifung

Obwohl nach Keimbildung und -wachstum die Übersättigung im Mischkristall (Matrix) weitestgehend abgebaut ist, besteht noch kein thermodynamisches Gleichgewicht in der Mikrostruktur [34]. Die freie Phasengrenzflächenenergie, die bei Keimbildung und -wachstum erzeugt wurde, stellt einen erheblichen Energiebeitrag dar, der dadurch verringert werden kann, dass sich aus vielen kleinen Ausscheidungen wenige große bilden [34]. Nach Abschluß der Wachstumsphase kommt es zur Ausscheidungsvergrößerung bei konstantem Volumenanteil [18]. Dieser Vorgang wird als Ostwald-Reifung bezeichnet.

Zwei unterschiedlich große Ausscheidungen mit den Radien r_1 und r_2 besitzen verschieden stark gekrümmte Oberflächen, woraus unterschiedliche chemische Potentiale resultieren

(Gibbs-Thomson-Gleichung) [34]. Das bedeutet, dass kleinere Ausscheidungen eine höhere Löslichkeit in der sie umgebenden Phase besitzen als große Ausscheidungen [15]. Danach stellt sich ein Konzentrationsgradient $\Delta C_B = C_B(r_1) - C_B(r_2)$ zwischen den beiden Ausscheidungen ein. In der Folge kommt es zu einem Diffusionsstrom von der kleinen Ausscheidung in die Grenzfläche der größeren Ausscheidung [34].

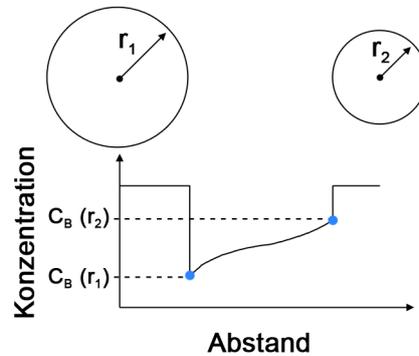


Abb. 2.9: Ostwaldreifung (nach Haasen 1994 [34]).

Die Konsequenz daraus ist, dass die kleinen Ausscheidungen immer kleiner werden und sich zuletzt auflösen während die großen dabei größer werden [18]. Die sog. LSW-Theorie, ein Gesetz zur Beschreibung der diffusionskontrollierten Ausscheidungsvergrößerung, wurde sowohl von Wagner [15] als auch Lifshitz und Slyozov [14] für die Alterung von Niederschlägen (Fluide) entwickelt, wurde aber auch für viele metallische Legierungen bestätigt [18]. Ausgehend von der mittleren Größe \bar{r}_0^3 zu Beginn der Vergrößerung verhält sich die mittlere Größe \bar{r}_t^3 der Ausscheidungen nach der Zeit t gemäß:

$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = kt \quad (2.9)$$

Dabei ist k eine Vergrößerungskonstante die von thermo-physikalischen Parametern abhängt:

$$k = \frac{8 D_B \gamma_{Ph} C_B V_m}{9 RT} \quad (2.10)$$

mit der Grenzflächenenergie γ_{Ph} , dem molaren Volumen der Ausscheidung V_m , dem Diffusionskoeffizienten der betrachteten Atomsorte D_B und deren Sättigungskonzentration C_B im Mischkristall im Gleichgewicht mit der Ausscheidung ($r = \infty$). Weiter ist R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur [35].

Die Vergrößerung, also die Abhängigkeit der mittleren Größe der Ausscheidungen von der Zeit, wird mit $r \propto t^{0,33}$ angenähert. Die theoretische Größenverteilung der Ausscheidungen

ist nach der LSW-Vorhersage selbstähnlich und kann nach folgender Gleichung beschrieben werden [15] :

$$g(u) = \frac{4u^2}{9} \left(\frac{3}{3+u} \right)^{\frac{7}{3}} \left(\frac{-\frac{3}{2}}{u-\frac{3}{2}} \right)^{\frac{11}{3}} \exp \left(\frac{u}{u-\frac{3}{2}} \right) \quad (2.11)$$

Dabei ist der normalisierte Radius u definiert durch $u = r_t/\bar{r}_t$ mit der Bedingung $u < 3/2$.

Der LSW-Theorie liegt die Annahme zugrunde, dass der Volumenanteil sphärischer Ausscheidungen konstant ist und gegen Null geht und daher der mittlere Abstand der Ausscheidungen größer ist als ihr Durchmesser. Außerdem werden elastische Verspannungen zwischen Matrix und Ausscheidung und die elastische Wechselwirkung zweier Ausscheidungen nicht berücksichtigt [18].

2.3.3 Morphologie

Viele der Eigenschaften metallischer Materialien, die durch Ausscheidungen gehärtet werden können, werden durch deren Mikrostruktur bestimmt [36]. Die Mikrostruktur in zwei- oder mehrphasigen Legierungen resultiert aus der Größe und Morphologie der Ausscheidungen [36]. Die typische γ/γ' -Mikrostruktur von Ni-Basis-Superlegierungen befindet sich aus thermodynamischer Sicht in einem metastabilen Zustand [5,36]. Zur Minimierung ihrer Energie verändern Ausscheidungen daher z. B. ihre Form, Anordnung und Größe, um einen stabileren Zustand zu erreichen [36]. Dabei fällt der Minimierung der Summe aus Oberflächenenergie E_{Ph} (äquivalent der Grenzflächenenergie) und elastischer Verzerrungsenergie E_{ela} die wichtigste Rolle bei der Bestimmung der Morphologie zu, weshalb sich die folgende Betrachtung auf diese Energiebeiträge beschränkt.

Wenn die Oberflächenenergie E_{Ph} dominiert, d. h. deren Minimierung die gesamte Energie am stärksten erniedrigt, dann ist die Gleichgewichtsform der Ausscheidung die einer Kugel [36]. Ist die elastische Verzerrungsenergie dominant und ihre Reduzierung erniedrigt die gesamte Energie am meisten, dann ändert sich die Gleichgewichtsmorphologie der Ausscheidung. Nach der Bestimmung der Gleichgewichtsmorphologie in elastisch heterogenen Systemen [37] sollen für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten $Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4}$ -Legierung zur Vereinfachung nur zwei Fälle unterschieden werden:

1. γ' -Ausscheidung / γ -Matrix (d. h. harte Ausscheidung / weiche Matrix)
2. γ -Ausscheidung / γ' -Matrix (d. h. weiche Ausscheidung / harte Matrix)

Im ersten Fall, wenn die Ausscheidung härter ist als die Matrix, verändert sich die Gleichgewichtsmorphologie mit zunehmender Größe der Ausscheidung von sphärisch zu würfelförmig. Die Würfel­flächen sind entlang der elastisch weichen $\langle 001 \rangle$ -Richtungen ausgerichtet.

Im zweiten Fall, wenn die Ausscheidung weicher ist als die Matrix, wird die Gleichgewichtsmorphologie die eines Plättchens. In Abb. 2.9 ist der Energiezustand einer γ -Ausscheidung in einer Ni-Al-Ti-Legierung als eine Funktion der Größe r dargestellt [5]. Dabei wurde die Summe aus E_{Ph} und E_{ela} mit dem Energiezustand eines Würfels normalisiert. Das Seitenverhältnis p repräsentiert dabei die Morphologie der Ausscheidung; plättchenförmig ($p = b/a$), würfelförmig ($p = 1$) und stabförmig ($1/p = a/b$). Es ist definiert durch die beiden Seitenlängen a und b wobei $a \geq b$ gilt. Ab einer Größe von $r > 5$ nm entsteht dabei ein Energieminimum das mit zunehmender Größe die plättchenförmige Morphologie begünstigt.

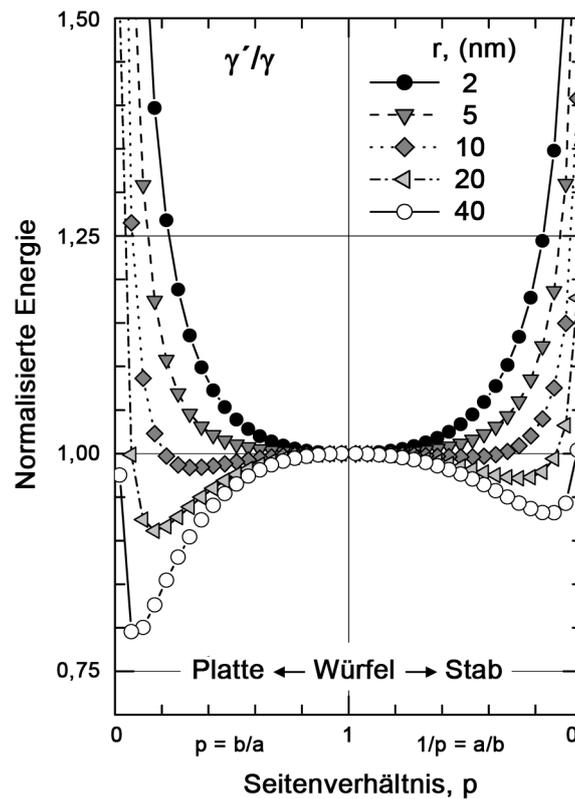


Abb. 2.10: Energiezustand eines kohärenten γ -Partikels in einer γ' -Matrix einer $Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4}$ -Legierung als Funktion der Ausscheidungsgröße r (nach Doi 2004 [5]).

3 Probenherstellung

3.1 Einkristallherstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine [001]-orientierte, einkristalline $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ Legierung untersucht. Zur Herstellung des Materials wurden zunächst die Elemente Ni, Al und Ti mit den Reinheitsgraden 4N, 5N bzw. 4N entsprechend der nominalen Zusammensetzung eingewogen. In einem Vakuum-Induktionsofen wurden danach Vorlegierungen aus Ni-Ti und Ni-Al gebildet und die dadurch entstandenen Gussstücke bis zu fünfmal umgeschmolzen. Aus diesen Vorlegierungen erfolgte die Herstellung des einkristallinen Materials am *Lehrstuhl Metallische Werkstoffe* der *Universität Bayreuth* nach dem modifizierten Bridgman-Verfahren [27]. Dabei wurde die Schmelze vor dem Abguss auf 1600 °C überhitzt und diese Temperatur für 3 min gehalten um die Schmelze zu homogenisieren. Beim Abguss lag die Formschalentemperatur bei 1450 °C. Die Abziehgeschwindigkeit betrug 3 mm/min.

3.2 Wärmebehandlung

Aus dem stabförmigen Einkristall wurden ca. 1 mm dicke Scheiben senkrecht zur Stabachse herausgetrennt. Für die Wärmebehandlung der Proben wurde ein vertikal angebrachter Einzonen-Hochtemperatur-Rohrofen (Modell STF 15/-/180) der Firma Carbolite eingesetzt. Das Mullit-Rohr ($\varnothing = 60$ mm) konnte dabei evakuiert und danach kontrolliert mit Inertgas (Ar, N) geflutet werden um eine Oxidation der Proben zu vermeiden. Im Inneren des Rohres wurden die Proben in einem Korb angebracht, der an einem pfeilförmigen Gewicht (beide aus Tantal) befestigt war. Außerdem war zur Überwachung der Temperatur ein Thermoelement (Pt-Rh, Typ R) in unmittelbarer Nähe der Proben vorhanden. Durch eine Auslöser-Vorrichtung war es möglich, das Gewicht zu lösen welches danach eine Edelstahlfolie (Dicke ~ 100 μm) durchstieß, die das Ende des Rohres vorher vakuumdicht abschloss. Danach fiel das Gewicht mit den Proben in einen Eimer mit dem Abschreckmedium (eisgekühltes Wasser).

3 Probenherstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Proben nach zwei verschiedenen Routinen wärmebehandelt. Bei der ersten Routine (Routine 1) wurden die Proben bei verschiedenen Temperaturen für unterschiedliche Zeiten homogenisiert um die optimalen Bedingungen für eine Homogenisierungsbehandlung zu ermitteln. Bei der zweiten Routine (Routine 2) wurden die Proben insgesamt dreistufig wärmebehandelt und der Charge nach jeder Stufe Proben für die Untersuchungen entnommen. Bei allen Wärmebehandlungen betrug die Heizrate 10 K/min. Das Rohr wurde mit Argon mit einer Durchflussrate von 4 l/min gespült.

Routine 1

Für die in Abschnitt 4.1 beschriebene Auslegung der Homogenisierungsbehandlung wurden vier unterschiedlich homogenisierte Zustände hergestellt:

1. 1200 °C / 3 h
2. 1225 °C / 3 h
3. 1250 °C / 3 h
4. 1275 °C / 4 h

Routine 2

Für die in Abschnitt 4.2 beschriebene Charakterisierung der hierarchischen Mikrostruktur wurden die Proben folgendermaßen wärmebehandelt:

1. 1275 °C / 4 h
(Homogenisierung)
2. 1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h
(zweistufige Wärmebehandlung)
3. 1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h + 750 °C für 6 h, 24 h, 96 h, 192 h und 384 h
(dreistufige Wärmebehandlung)

3.3 Probenpräparation

3.3.1 Allgemeine Charakterisierung

Die metallographische Vorpräparation der Proben für die Untersuchungen mittels Laue-Diffraktometrie (Laue-XRD), Licht- und Rasterelektronenmikroskopie (LM/REM), dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) und Mikrohärtmessungen nach Vickers (HV) war für die genannten Methoden gleich und wird daher zusammengefasst beschrieben. Das Probenmaterial wurde mittels

konventioneller metallographischer Methoden wie Nassschleifen und Polieren für die Untersuchungen präpariert. Hierfür wurde die Probenoberfläche mit SiC-Schleifpapier mit immer feinerer Körnung von P600 bis P4000 poliert, wobei die Probe nach jedem Schritt um 90° gedreht wurde. Vor der Endpolitur wurden die Proben im Ultraschallbad (destilliertes Wasser) 5 min lang gereinigt. Die Endpolitur fand in drei Stufen statt. Zunächst wurden die Proben mit Diamantsuspension (Struers DiaDuo mit 3 µm bzw. 1 µm Teilchengröße) und zuletzt mit kolloidaler Kieselsäuresuspension (Struers OP-U mit 0,05 µm Teilchengröße) poliert, wobei die Proben nach jedem Polierschritt sorgfältig mit destilliertem Wasser abgespült wurden.

Die Proben für die Laue-XRD, LM, REM, ESMA und HV Untersuchungen lagen in Form einer dünnen Scheibe ($\varnothing = 16$ mm, $d = 1$ mm) vor. Für die DSC Untersuchungen wurden quadratische Proben ($4 \times 4 \times 1$ mm³) aus den Scheiben gesägt. Außerdem wurden die Proben für die ESMA und HV Untersuchungen vor der Präparation in Epoxidharz eingebettet, während die Proben für die übrigen Untersuchungen mittels Heißwachs auf einer Parallelschleifvorrichtung aufgebracht wurden. Das Verwenden einer Parallelschleifvorrichtung ermöglicht ein planparalleles Polieren der beiden Probenoberflächen zueinander.

Außerdem wurden die Proben für die Laue-XRD, LM und REM Untersuchungen nach Polieren und Ablösen von der Parallelschleifvorrichtung für 10 s in einer Lösung aus H₂O, HNO₃, HCl und MoO₃ geätzt, mit destilliertem Wasser und Ethanol abgespült und abschließend unter Heißluft getrocknet. Durch das Ätzen wurde zum einen die durch das mechanische Polieren deformierte Oberfläche abgetragen (Laue-XRD), und zum anderen die dendritische Mikrostruktur für die mikroskopischen Untersuchungen im Kontrast verstärkt (LM, REM).

Für die Untersuchungen mittels DSC wurden die Proben nach Ablösen von der Parallelschleifvorrichtung sorgfältig mit Ethanol gereinigt und unter Heißluft getrocknet.

Die eingebetteten Proben für die ESMA Untersuchungen wurden ebenfalls sorgfältig mit Ethanol gereinigt und unter Heißluft getrocknet. Zur Verbesserung der Oberflächenleitfähigkeit und zur Vermeidung von Aufladungen der Probenoberfläche durch den Elektronenstrahl wurden die Proben zuletzt mit Kohlenstoff bedampft.

3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die TEM-Untersuchungen wurden die Proben mechanisch auf eine Dicke von 250 µm geschliffen. Aus den Proben wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 3 mm gestanzt, auf einen Träger aufgeklebt und anschließend von beiden Seiten ebenfalls mechanisch auf

eine Dicke von 100 μm geschliffen. Durch anschließendes Elektropolieren beider Seiten (Elektrolytisches Doppelstrahlverfahren) mit dem TenuPol-5 von Struers ($U \sim 22\text{ V}$, $I \sim 90\text{ mA}$ und $T \sim -20\text{ }^\circ\text{C}$) wurden die Proben in einer Lösung aus 10 vol.% HClO_4 in 90 vol.% $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ mit 7 g $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ bis zur Perforation gedünnt. Der Randbereich der dabei entstandenen Löcher ist bis zu einer Dicke von $\leq 120\text{ nm}$ elektronentransparent (u. a. abhängig von Ordnungszahl der Elemente des Probenmaterials und Energie der Elektronen des Primärstrahls) [38].

3.3.3 Atomsonden-Tomographie (APT)

Vorpräparation

Zunächst wurden 1 mm dicke Scheiben ($\text{Ø} = 16\text{ mm}$) der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ Legierung durch mechanisches Schleifen auf eine Dicke von 300 μm gebracht. Hieraus wurden Stäbchen mit einem annähernd quadratischem Querschnitt ($\sim 300 \times 300\ \mu\text{m}^2$) gesägt. Durch Rollen dieser Stäbchen zwischen zwei Blättern SiC-Schleifpapier wurde die oberflächliche Oxidschicht entfernt und die Stäbchen auf annähernd runden Querschnitt gebracht. Mit einer Crimpzange wurden die Stäbchen anschließend rotationssymmetrisch in 10 mm lange Cu-Röhrchen ($\text{Ø} = 1,5\text{ mm}$) gequetscht.

Elektrochemisches Polieren

Die konventionelle Methode zur Herstellung der nadelförmigen Proben, die für die APT-Analyse geeignet sind, ist das elektrochemische Polieren. Dies erfordert, dass das Material elektrisch leitfähig ist [39]. Der Radius an der Spitze der Nadel sollte 20–50 nm betragen [40]. Im Rahmen dieser Arbeit fand das elektrochemische Polieren der Probenrohlinge in zwei verschiedenen Stufen statt. Bei der ersten Stufe (Grobpolieren) entsteht eine nadelförmige Spitze mit einem Spitzenradius von $\sim 100\text{--}200\text{ nm}$. Die zweite Stufe (Feinpolieren) erzeugt einen Spitzenradius von $\sim 20\text{--}50\text{ nm}$.

Bei den Polieraufbauten ist die Probe jeweils auf einem Manipulator angebracht und kann durch ein Lichtmikroskop bei 40-facher Vergrößerung beobachtet werden. Das Grobpolieren (Abb. 3.1a) findet in einem Elektrolyten aus 15 % HClO_4 und 85 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ statt. Dabei betrug die Spannung zwischen Probe (Anode) und Platinelektrode (Kathode) $U = 10\text{--}20\text{ V DC}$ bei einer Stromstärke von $I \sim 600\text{ mA}$. An der Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Luft kommt es bei eingeschalteter Spannung zu Materialabtrag. Wird die Probe kontinuierlich auf- und abbewegt entsteht eine Taille, die im Verlauf des Polierens immer dünner wird und am Ende durch kurze Spannungsimpulse zum Abreißen gebracht wird.

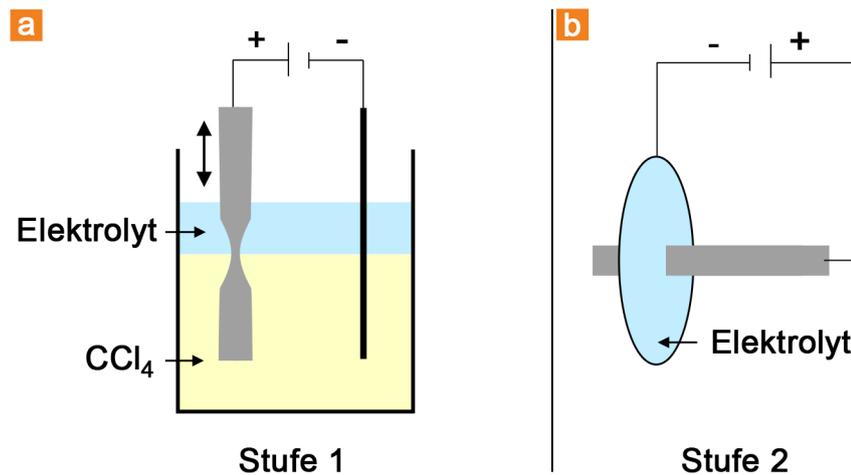


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der beiden Stufen des elektrochemischen Polierens. (a) Erste Stufe (Gropolieren). (b) Zweite Stufe (Feinpolieren), nach Miller & Smith 1989 [40].

Für das Feinpolieren (Abb. 3.1b) wurde in einem aus Platindraht geformten Ring ($\varnothing \sim 3 \text{ mm}$) eine Linse aus dem Elektrolyten gebildet. Der dabei verwendete Elektrolyt bestand aus 2 % HClO_4 und 98 % $2\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$. Das methodische Vorgehen war dabei dem von Stufe 1 ähnlich: Formen einer Taille und anschließendes Abtrennen der Spitze durch kurze Spannungsimpulse. Nach jedem Polierschritt wurden die Proben mit Methanol gereinigt.

In Abb. 3.2 ist die DF-TEM-Aufnahme einer polierten Probe der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach dreistufiger Wärmebehandlung ($1275 \text{ }^\circ\text{C} / 4 \text{ h} + 940 \text{ }^\circ\text{C} / 0,75 \text{ h} + 750 \text{ }^\circ\text{C} / 24 \text{ h}$) gezeigt. Die Probe weist einen Spitzenradius von $R < 50 \text{ nm}$ auf und ist daher für die APT-Analyse geeignet. In der Probe sind die γ -Matrix und die plättchenförmigen γ -Partikel dunkel zu erkennen, während die γ' -Ausscheidungen hell erscheinen.

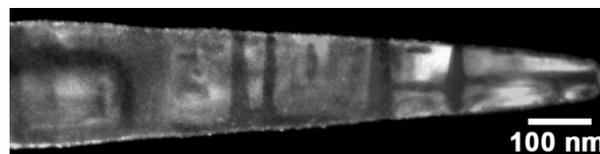


Abb. 3.2: DF-TEM-Aufnahme einer polierten Probe der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach dreistufiger Wärmebehandlung ($1275 \text{ }^\circ\text{C} / 4 \text{ h} + 940 \text{ }^\circ\text{C} / 0,75 \text{ h} + 750 \text{ }^\circ\text{C} / 24 \text{ h}$).

4 Experimentelle Methoden

Zur Untersuchung der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung und ihrer hierarchischen Mikrostruktur, insbesondere zur Aufklärung der chemischen und strukturellen Eigenschaften der γ -Partikel innerhalb der γ' -Ausscheidungen, wurden komplementär verschiedene analytische und mikroskopische Methoden angewandt. Das Spektrum der dabei erhaltenen Informationen reicht von Millimetern bis in den atomaren Bereich. Allgemein lassen sich die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen unter zwei Punkten zusammenfassen.

1. Charakterisierung des Ausgangszustandes und Auslegung der Homogenisierungsbehandlung mittels Laue-XRD, LM/REM, sowie DSC zur Bestimmung der Reaktionstemperaturen sowie ESMA-Analysen zur Quantifizierung der Elementverteilung.
2. Charakterisierung der hierarchischen Mikrostruktur sowie Aufklärung der Entwicklung der chemischen Zusammensetzung und Struktur der γ -Partikel anhand von TEM und APT und der Einfluss der γ -Partikel auf die mechanischen Eigenschaften mittels Mikrohärtmessungen nach Vickers.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten analytischen und mikroskopischen Methoden erforderten eine sehr genaue Präparation der Proben. Die methodenspezifische Probenpräparation wurde bereits in Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

4.1 Charakterisierung des Ausgangszustandes und des Homogenisierungsverhaltens

4.1.1 Laue-Diffraktometrie (XRD)

Die Orientierungsbestimmung der einkristallinen $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung wurde im XLab des HZB mit einem selbstgebauten Laue-Diffraktometer vorgenommen, das nach dem Laue-Rückstreuverfahren arbeitet. Das Laue-Muster wurde auf einer Fotoplatte ($125 \times 125 \text{ mm}^2$) aufgezeichnet und anschließend digitalisiert. Der Abstand zwischen Probenoberfläche und Fotoplatte betrug dabei 3 cm. Mit dem Programm „OrientExpress“ [41] wurde die kristallografische Orientierung der Probe bestimmt. Die Untersuchungen wurden bei einer Hochspannung von $U_{\text{H}} = 25 \text{ kV}$ mit charakteristischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,071 \text{ nm}$) und einer Messfleckgröße von $\sim 1 \times 1 \text{ mm}^2$ durchgeführt.

4.1.2 Lichtmikroskopie (LM)

Mit dem Lichtmikroskop (Zeiss, Axiophot 2), welches mit einer CCD-Kamera (Zeiss, AxioCam HRC) ausgestattet ist, wurde die dendritische Mikrostruktur der geätzten Proben analysiert. Durch die Ätzung wurden die Dendritenkerne weniger stark abgetragen als die interdendritischen Bereiche, wodurch eine Oberflächenmorphologie aus „Bergen“ und „Tälern“ entstand. Zur Abbildung wurde daher mit dem differenziellen Interferenzkontrast (*Differential Interference Contrast*) gearbeitet, da dieser lokale Variationen der optischen Weglänge als Helligkeitsunterschiede sichtbar macht. Somit erscheinen die Dendritenkerne heller (höherer Bereich, „Berg“) als die interdendritischen Bereiche (niedriger Bereich, „Tal“).

4.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die qualitative Untersuchung des Einflusses von Temperatur und Dauer der Homogenisierungsbehandlung auf die dendritische Mikrostruktur wurde unter Verwendung des REM-Systems einer Zeiss 1540EsB CrossBeam[®] durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Primärstrahlelektronen betrug $U_{\text{B}} = 2 \text{ kV}$ bei einem Arbeitsabstand zwischen Polschuh und Probenoberfläche von 5 mm. Zur Abbildung der Probenoberfläche wurde ausschließlich mit dem sog. „In-lens“-Sekundärelektronen-Detektor (*In-lens SE*) gearbeitet. Dieser ringförmige SE-Detektor ist im Inneren der Säule rotationssymmetrisch um deren optische Achse angebracht. Die mit $U_{\text{B}} \leq 2 \text{ kV}$ direkt angeregten niedrigerenergetischen SE geben Aufschluss über die materialabhängige elektrische Leitfähigkeit [42].

4.1.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie wurden die Reaktionstemperaturen beim Aufheizen und Abkühlen, d. h. die Temperatur der γ' -Auflösung bzw. -Ausscheidung sowie Solidus- und Liquidustemperatur der Legierung im Zustand „wie gegossen“ untersucht. Hierfür stand ein Gerät des Typs DSC 404 C Pegasus[®] von Netzsch zur Verfügung. Die DSC-Messungen fanden unter einem kontinuierlichem Argonstrom von 30 ml/min bei einer Heiz- bzw. Abkühlrate von 10 K/min in dem Temperaturintervall von 30–1450 °C statt. Die Haltezeit zwischen dem Erreichen von 1450 °C und dem Abkühlen betrug 5 min. Die Masse der DSC-Proben betrug dabei $m = (110 \pm 2)$ mg.

4.1.5 Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA)

Für die Untersuchung der dendritischen Mikrostruktur, d. h. zur Analyse der inhomogenen Elementverteilung im Dendritenkern und im interdendritischen Bereich mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie wurde an der *Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZELMI)* der *TU-Berlin* mit einer Elektronenstrahlmikrosonde vom Typ Hyperprobe JXA-8530F mit einer Schottky Feldemissionsquelle von Jeol gearbeitet. Bei der Wechselwirkung der Elektronen des Primärstrahls mit den Elektronen der Orbitale von Atomen in der Probe entsteht charakteristische Röntgenstrahlung [38]. Im Gegensatz zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) sind bei der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDX) Nachweisempfindlichkeit und Energieauflösung deutlich besser [42]. Die von den Elektronenübergängen in den Orbitalen der Probenatome stammende charakteristische Röntgenstrahlung der Elemente wird an einem Analysator-Kristall gebeugt und analysiert, wodurch selektiv die charakteristische Röntgenstrahlung eines einzelnen Elementes untersucht werden kann. Die detektierte Intensität ist dabei proportional zum Anteil des untersuchten Elements in der Probe. Die Eichmessung an Reinelement-Standards wurde an einer Stelle der Probe mit einer Messfleckgröße von 3 μm Durchmesser durchgeführt. Zur qualitativen Darstellung der inhomogenen Elementverteilung wurden WDX-Elementverteilungskarten über einen Messbereich von 1 \times 1 mm^2 mit einer lateralen Auflösung von 2 \times 2 μm^2 aufgezeichnet. Ausgehend von diesen Darstellungen wurden in einem zweiten Schritt je 20 Messpunkte in zwei Dendritenkernen und zwei interdendritischen Bereichen ausgewählt und quantitativ analysiert. Die Konzentration der Elemente in den verschiedenen Bereichen ergibt sich dabei als Mittelwert aus den Punktmessungen der jeweiligen Bereiche. Bei den ESMA Untersuchungen wurde mit fokussiertem Elektronenstrahl, einer Beschleunigungsspannung von $U_B = 30$ kV und einem Probenstrom von $I = 250$ nA gearbeitet. Für die Analyse der Elemente Ni, Al und Ti wurden Lithiumfluorid (LIF), Thallium Acid Phtalat (TAP) bzw. Pentaerythritol (PET) Analysator Kristalle verwendet.

4.2 Charakterisierung der hierarchischen Mikrostruktur

4.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die Untersuchungen der Mikrostruktur und der Morphologie der γ' -Ausscheidungen sowie der γ -Partikel wurde das Transmissionselektronenmikroskop CM30 der Firma Philips eingesetzt. Es ist mit einer LaB₆-Kathode und einer SuperTWIN-Linse ausgestattet und wird bei einer Beschleunigungsspannung von $U_B = 300$ kV betrieben. Gegenüber einer Wolframhaarnadelkathode bietet eine LaB₆-Kathode die Vorteile, dass ihr Strahlstrom bis zu zehnmal größer sein kann, ihr Strahldurchmesser kleiner sowie die Energiestrebweite der emittierten Elektronen geringer ist, wodurch die chromatische Aberration reduziert wird [43]. Aufgrund der SuperTWIN-Linse ist die sphärische Aberration reduziert ($c_s = 1,2$ mm), wodurch das Auflösungsvermögen des Geräts erhöht wird (Punktauflösung 0,2 nm; Objektauflösung 0,14 nm).

Die selektive Abbildung der γ' -Ausscheidungen wurde mittels der sog. zentrierten Dunkelfeldabbildung (*Centered Dark-Field, CDF*) realisiert. Hierzu wurde der einfallende Elektronenstrahl (Primärstrahl) derart abgelenkt, dass einer der ausschließlich von den γ' -Ausscheidungen stammenden L₁₂-Überstrukturreflexe der [001]-Zonenachse auf der optischen Achse des Mikroskops lag. Mit Hilfe der Objektivblende ($\varnothing = 10$ μ m) wurde dieser Bragg-Reflex des Beugungsbildes zur Abbildung ausgewählt. Diese Art der Dunkelfeld-Abbildung bietet gegenüber der normalen DF-Abbildung den Vorteil einer geringeren sphärischen Aberration (Öffnungsfehler) der gebeugten Strahlen, da diese sich nach Beugung in der Probe auf der optischen Achse der Objektivlinse befinden. Daraus resultiert eine höhere Auflösung des Bildes, da zwischen dem Öffnungsfehler und dem Aperturwinkel der Zusammenhang $d_{s, \min} \propto \alpha^3$ besteht [44,45].

4.2.2 Atomsondentomographie (APT)

Die chemische Zusammensetzung und die Verteilung der Atome der γ -Matrix, der γ' -Ausscheidungen und der nur wenige Nanometer großen γ -Partikel wurde mit Hilfe der APT untersucht. Hierfür wurde eine am *Institut für Materialphysik (AG Schmitz)* an der *Universität Münster* entwickelte Laser-unterstützte Weitwinkel-Atomsonde eingesetzt [46]. Dabei wurde eine lokale Elektrode (*Local Electrode, LE*) [47,48] mit einem Durchmesser von $D = 50$ μ m in einem Abstand von $d = 50$ μ m zentrisch über der Spitze platziert. Dadurch wird die auf die Spitze wirksame Feldstärke um den Faktor 2 erhöht [46] was dazu führt, dass die kritische Verdampfungsfeldstärke bei nadelförmigen Spitzen auch mit einem größeren Spitzenradius von $R \leq 150$ nm als bei traditionellen Atomsonden erreicht werden kann (vgl. Gl. (4.1)) [47]. Die Weitwinkel-Konfiguration wird durch einen

Abstand von 130 mm zwischen der Spitze und einem sog. Delayline-Detektor ($\varnothing = 120$ mm) [49] erreicht der sich hinter der sogenannten Mikrokanalplatten-Einheit (*Micro-Channel Plate, MCP*) befindet, womit der Öffnungswinkel $\pm 30^\circ$ beträgt [46]. Zur thermisch-aktivierten Feldverdampfung wurde ein Yb-dotierter Faserlaser des Systems Impulse von Clark-MXR [50] bei einer Wellenlänge von $\lambda = 343$ nm (Ultraviolett, UV), einer Pulslänge von $t_{\text{puls}} = 200$ fs und einer Pulsfrequenz von $f_{\text{puls}} = 200$ kHz betrieben. Laut Hersteller beträgt der Durchmesser des Laserbrennflecks (Spotsize) etwa $60 \mu\text{m}$ [50]. Die Messungen fanden bei einem Druck von $P < 10^{-8}$ hPa bei einer Temperatur von $T = 47$ K statt. Die an die Probenspitze angelegte Hochspannung wurde computergestützt gesteuert, sodass eine Detektionsrate von 0,02–0,04 Ionen/Puls gewährleistet wurde. Die Rekonstruktion und Analyse der APT-Messdaten wurde mit dem in der *Groupe de Physique des Matériaux* an der *Université de Rouen* entwickelten Program *Tap3Ddata* (kommerziell nicht erhältliche Version) durchgeführt [51]. Für die 3D-Rekonstruktion wurde dabei eine feste Geometrie mit definiertem Schaftwinkel und Radius der Probenspitze angenommen [52–54].

Bei der APT werden die Oberflächenatome einer feinen nadelförmigen Probe mit einem Spitzenradius von $R \leq 50$ nm sukzessive feldverdampft. Die zur Feldverdampfung notwendige hohe Feldstärke F wird durch den Krümmungsradius R der Probe und die zwischen der Probe und der Gegenelektrode hohe elektrische Gleichspannung der Größenordnung $U_{\text{DC}} = 2\text{--}20$ kV erreicht (vgl. Gl. (4.1)). Dabei ist k ein Formfaktor der vom Schaftwinkel der Probe abhängt ($k = 4\text{--}9$) [40].

$$F = \frac{U_{\text{DC}}}{k R} \quad (4.1)$$

Tab. 4.1: Kritische Verdampfungsfeldstärken F (V/nm) der Legierungselemente Ni, Al und Ti in Abhängigkeit des Ladungszustandes des jeweiligen Ions [40].

| Element | Verdampfungsfeldstärke (V/nm) | | |
|---------|----------------------------------|-----------|----|
| | Ladungszustand | | |
| | +1 | +2 | +3 |
| Ni | 35 | 36 | 65 |
| Al | 19 | 35 | 50 |
| Ti | 41 | 26 | 43 |

Wird zur Induzierung der Feldverdampfung dieser Basisspannung ein Hochspannungspuls U_{P} mit einer Pulslänge von $t_{\text{puls}} \leq 10$ ns überlagert, ergibt sich die an der Probenspitze anliegende Gesamtspannung zu $U_{\text{tot}} = U_{\text{DC}} + U_{\text{P}}$ und man spricht von spannungsinduzierter Feldverdampfung [55]. Wird die Feldverdampfung mit einem auf die Spitze der Nadel

fokussierten ($\varnothing \sim 60 \mu\text{m}$) gepulsten Laser, dessen Pulslänge typischerweise im Nano- bis Femtosekunden-Bereich liegt, induziert, spricht man von Laser-induzierter oder auch thermisch-induzierter Feldverdampfung [56,57]. Diese bietet nicht nur den Vorteil, dass anorganische Materialien mit einem hohen spezifischen elektrischen Widerstand im Bereich $\rho > 10^4 \Omega\text{m}$ und organische Materialien feldverdampft werden können [58], sondern ermöglicht auch höhere Verdampfungsraten [39]. Die feldverdampften Ionen treffen auf einen bildauflösenden Sekundärelektronenvervielfacher (die sog. *Micro Channel Plate, MCP*) wo sie eine Elektronenlawine auslösen. Durch eine Nachbeschleunigungsstrecke wird die Elektronenwolke auf einen Detektor gelenkt und dort positionssensitiv detektiert. Die x- und y-Koordinate eines Ions ergibt sich aus der Ermittlung des Ladungsschwerpunktes der detektierten Elektronenwolke. Die Flugzeit t_{flug} eines Ions ist die Zeit zwischen Einsetzen des Pulses (elektrisch oder Laser), der die Feldverdampfung auslöst und dem Moment, in dem das Ion am Ende der MCP ein Signal erzeugt hat, nachdem es die Fluglänge L_{flug} zurückgelegt hat [40]. Die Flugzeitverschiebung t_0 resultiert aus der zeitlichen Differenz zwischen dem Start der Zeitmessung und der tatsächlichen Ankunft des Pulses auf der Probe.

$$M = \frac{m}{n} = 2eU_{\text{tot}} \left(\frac{t_{\text{flug}} - t_0}{L_{\text{flug}}} \right)^2 \quad (4.2)$$

Nach dem Prinzip der Flugzeitmassenspektrometrie wird dabei auf Basis der gemessenen Werte für die Masse m und die Ladung n des Ions nach Gl. (4.2) das Masse-Ladungsverhältnis M bestimmt. Dabei ist e die Elementarladung. Dies erlaubt die chemische Identifikation des verdampften Atoms und somit die elementspezifische 3D-Rekonstruktion und Analyse des untersuchten Probenvolumens [40]. M wird bevorzugt in der Einheit Dalton (Da) angegeben, früher wurde M jedoch als atomare Masseneinheit (*atomic mass unit, amu*) pro Coulomb gegeben.

Die laterale Auflösung (x, y) ist durch die Genauigkeit der Bestimmung des Ladungsschwerpunktes der Elektronen am Detektor und von Abweichungen von der angenommenen Flugbahn der Ionen begrenzt und beträgt $\sim 0,5 \text{ nm}$ [39,40]. Die Tiefenauflösung (z) ist durch den Abstand zwischen den atomaren Ebenen der Probe gegeben und beträgt $\sim 0,2 \text{ nm}$. Die Masse-Auflösung hängt von der richtigen Kalibrierung der Fluglänge L_{flug} und der Flugzeitverschiebung t_0 ab und ist außerdem gerätespezifisch. Die Masse-Auflösung ist definiert als $\Delta M/M$, wobei ΔM die Breite eines Signals bei z. B. 50 % Signalhöhe (*full-width at half-maximum, FWHM*) ist. Im Laser-Puls Modus können bei Atomsonden mit direktem Flugweg Masse-Auflösungen von mehr als 1000 FWHM erreicht werden [39,56].

Tiefenprofil

Eine der gebräuchlichsten Darstellungen der Analyse von Atomsondendaten ist das Konzentrations-Tiefenprofil. Hierfür wird aus dem zu untersuchenden Bereich (*region of interest, ROI*) wie z. B. eine Grenzfläche zwischen zwei Phasen oder eine Korngrenze, ein Zylinder mit $R = 1\text{--}2$ nm senkrecht zur Grenzfläche orientiert. Entlang der Längsrichtung des Zylinders wird die Zusammensetzung als Funktion der Länge (Tiefe) analysiert. Dabei wird das erhaltene zylindrische Volumen entlang der Längsrichtung in eine Sequenz von Blöcken einer festen Tiefe eingeteilt und die mittlere Konzentration jedes Elements in einem Block bestimmt. Die feste Tiefe eines Blocks beträgt dabei üblicherweise $\Delta z_{\text{Block}} = 0,5$ nm (ca. zwei bis drei Netzebenen einer Ni-Mischkristall Elementarzelle in [111]-Richtung, $d_{111} \sim 0,2$ nm). Unter Verwendung dieser Parameter enthält ein Block damit $N_{\text{at}} \sim 100$ Atome womit nach Gl. (4.3) die Standardabweichung σ der Konzentrationsangabe C_i etwa $\pm 0,1$ at.% beträgt. Für die individuelle Bestimmung der Zusammensetzung einer Phase oder eines Bereichs werden üblicherweise größere Volumen analysiert ($N_{\text{at}} \sim 10^4\text{--}10^6$), wodurch σ Werte im Bereich von $\pm 0,01\text{--}0,05$ at.% annimmt.

$$\sigma = \sqrt{\frac{C_i(100 - C_i)}{N_{\text{at}}}} \quad (4.3)$$

Isokonzentrationsfläche

Zur Visualisierung der Atomsonden-Daten können, neben der Darstellung der einzelnen Atome als Punkte oder Kugeln in 3D, durch eine Isokonzentrations-Analyse zusätzliche Informationen gewonnen oder ein besseres Bild der Verteilung der Elemente innerhalb des Datensatzes ermöglicht werden [39]. Bei einer Isokonzentrations-Analyse wird die Konzentration in würfelförmigen Volumenelementen ermittelt. Über einen vorher definierten Konzentrationswert (z. B. $C = 80$ at.% Ni) werden dabei nur Volumenelemente berücksichtigt, in welchen die betrachtete Atomsorte die entsprechende Konzentration aufweist. Die Kombination dieser Volumenelemente bildet eine Isokonzentrations-Fläche und kann in der Rekonstruktion hervorgehoben dargestellt werden [39].

Konzentrationsbasierte Clusteranalyse

Chemische Heterogenitäten, die häufig aus wenigen Atomen bestehen, werden als Cluster bezeichnet. Für die Identifizierung von Clustern existieren einige Methoden, die auf verschiedenen Ansätzen basieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vor allem die γ' -Ausscheidungen hinsichtlich des Vorhandenseins Ni-reicher Cluster analysiert. Dabei

wurde ein in dem Programm *Tap3Ddata* implementierter Cluster-Suchalgorithmus zur konzentrationsbasierten Clusteranalyse eingesetzt. Bei dieser Clusteranalyse wird ein Kugelvolumen mit dem Radius $d_{\max} = 1,1 \text{ nm}$ (d_{\max} frei wählbar) über jedes Atom oder über definierte würfelförmige Volumenelemente ($x = 0,6 \text{ nm}$) in dem zu analysierenden Bereich der Rekonstruktion bewegt und die Konzentration der Elemente bestimmt. Dabei wird ein Atom dann als Zentrum eines Clusters definiert, wenn die Konzentration C_i des Elements i innerhalb des Kugelvolumens um dieses Atom einen Grenzwert C_x überschreitet. Werden zwei Atome als Zentral-Atome identifiziert, werden sie als geclustert bezeichnet, wenn die Distanz zwischen ihnen geringer ist als der Radius d_{\max} des Kugelvolumens.

4.2.3 Mikrohärtة nach Vickers

Für die Ermittlung der Mikrohärtة nach Vickers der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach zwei- und dreistufiger Wärmebehandlung wurde mit einem Härteprüfgerät des Typs MHT-10 Microhardness Tester der Firma Anton Paar gearbeitet. Bei der Messung wurde eine Kraft von $F = 2 \text{ N}$ für $t = 20 \text{ s}$, bei einer Belastungsrate von $0,2 \text{ N/s}$ auf die Probe aufgebracht. Die Vickers-Härte für einen Zustand ergibt sich als Mittelwert aus 20 Einzelmessungen. Die Fehlerangabe entspricht Standardabweichung σ .

5 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Charakterisierung des Ausgangszustandes der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung und die Untersuchungen zur Auslegung der Homogenisierungsbehandlung vorgestellt. Weiterhin wird die Charakterisierung der hierarchischen Mikrostruktur mittels TEM und die Erfassung charakteristischer mikrostruktureller Parameter behandelt. Es wird gezeigt, dass die γ -Partikel sowohl die Vergrößerungskinetik als auch die Größenverteilung der γ' -Ausscheidungen beeinflussen. Außerdem wird mittels APT die chemische Evolution aller Phasen während der Phasenseparation dargestellt. Besondere Aufmerksamkeit gebührt dabei den γ' -Ausscheidungen bzw. den sich darin bildenden γ -Partikeln. Auf Basis der Ergebnisse aus den TEM und APT Untersuchungen wird eine energetische Betrachtung der Phasenseparation vorgenommen. Hierbei wird die molare Oberflächenenergie der γ -Partikel und die molare freie Gibbssche Energie der γ' -Ausscheidungen in verschiedenen Stadien der Phasenseparation ermittelt. Zuletzt wird anhand von Mikrohärtemessungen nach Vickers ein Zusammenhang zwischen der Härte des Materials und den γ -Partikeln in den γ' -Ausscheidungen hergestellt.

5.1 Charakterisierung des Ausgangszustandes und des Homogenisierungsverhaltens

5.1.1 Einkristall

Kristallorientierung

Zur Orientierungsbestimmung der einkristallinen $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung wurden mittels des Laue-Rückstreuverfahrens Beugungsreflexe des Kristallgitters auf einer Fotoplatte aufgezeichnet. In Abb. 5.1a ist eine Laue-Aufnahme einer Probe des Zustandes „wie gegossen“ dargestellt. Die [001]-Orientierung ist markiert und weicht um ca. 10° von der Bildnormalen ab. Weiterhin hängt die Anzahl der rückgestreuten Punkte je Reflex von der Anzahl der rückstreuenden Körner ab. Diese hängt wiederum von der Korngröße, dem

Durchmesser des einfallenden Röntgenstrahls (Meßfleck) und der Eindringtiefe ab. In Abb. 5.1b ist der Bereich um das Beugungszentrum aus Abb. 5.1a vergrößert dargestellt. Der gelbe Pfeil markiert dabei die zentralen [001]-Reflexe von fünf Subkörnern. Die Misorientierung der einzelnen Subkörner untereinander ist dabei $< 2^\circ$ und typisch für einen guten Einkristall (Mosaikstruktur) [59]. Unter Berücksichtigung der Meßfleckgröße mit einem Durchmesser von ~ 1 mm lässt dies auf eine Subkorngröße von ~ 200 μm schließen.

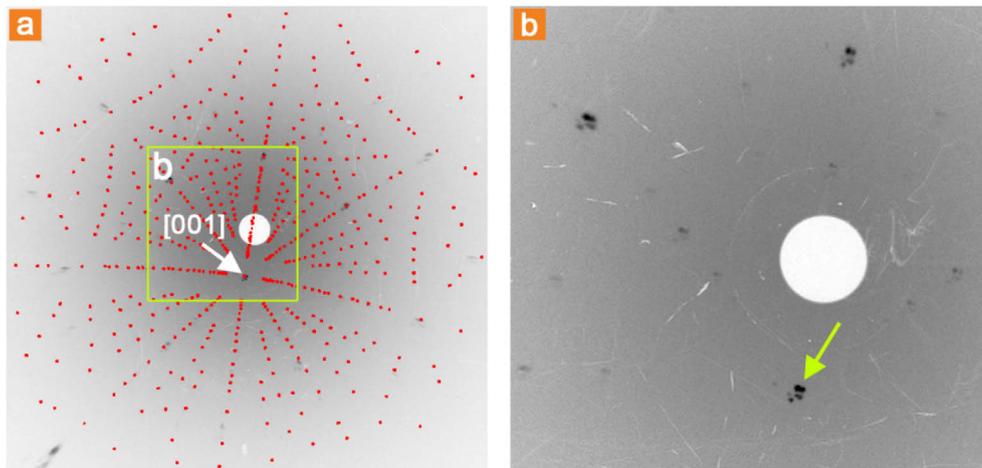


Abb. 5.1: (a) Laue-Aufnahme einer Probe der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung im Zustand „wie gegossen“. Das simulierte Beugungsmuster der [001]-Orientierung ist überlagert. (b) Vergrößerter Bereich aus (a) zeigt die [001]-Reflexe von fünf Subkörnern (markiert durch Pfeil).

Mikrostruktur

In Abb. 5.2 sind licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der durch Ätzen sichtbar gemachten Mikrostruktur der einkristallinen $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung im Zustand „wie gegossen“ dargestellt. Eine lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges der dendritischen Mikrostruktur ist in Abb. 5.2a dargestellt, wobei die Dendriten (hell) kreuzförmig erscheinen und der sie umgebende interdendritische Bereich (dunkel) zu erkennen ist. Die Wachstumsrichtung der Dendriten entspricht der [001]-Orientierung, während die Dendritenarme jeweils in [010]- und in [100]-Richtung zeigen. Das gelbe Rechteck markiert den Bereich eines einzelnen Dendriten und seiner Umgebung, der in Abb. 5.2b vergrößert dargestellt ist. Der Bildkontrast (vgl. Abschnitt 4.1.3) ist auf dendritische Segregation zurückzuführen. Dies deutet auf eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung hin. Die beiden gelben Rechtecke markieren jeweils eine Region im Dendriten und eine im interdendritischen Bereich und sind in Abb. 5.2c bzw. d vergrößert zu sehen. In Abb. 5.2c wird deutlich, dass der Mangel an γ' -Bildnern zu einer feinen Verteilung sehr kleiner γ' -Ausscheidungen mit Radien bis zu ~ 40 nm und kleiner γ' -Population führt. Im Gegensatz dazu sind in Abb. 5.2d große grobe γ' -Ausscheidungen mit

Radien bis zu ~ 400 nm und einer dichteren γ' -Population zu erkennen. Außerdem ist in Abb. 5.2c und d eine Art Kette (markiert durch gelben Pfeil) zu erkennen.

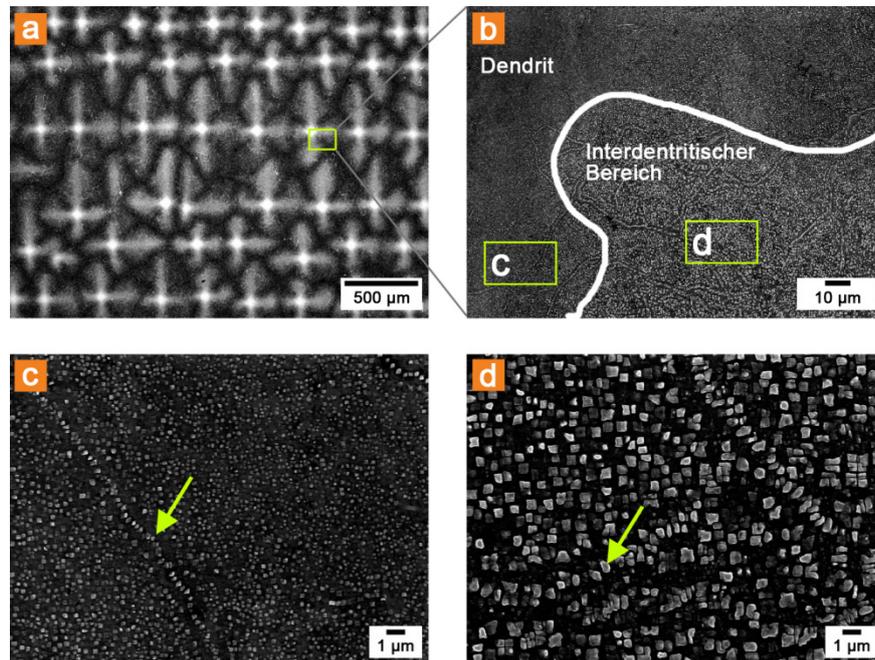


Abb. 5.2: Dendritische Mikrostruktur der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung im Zustand „wie gegossen“. (a) LM-Aufnahme. (b) REM-Aufnahme (In-Lens SE) des Grenzbereichs Dendritenkern / interdendritischer Bereich. (c) Detail REM-Aufnahme der Mikrostruktur im Dendritenkern. (d) Detail REM-Aufnahme der Mikrostruktur im interdendritischen Bereich.

Um eine einheitliche Mikrostruktur zu erhalten ist eine Homogenisierungsbehandlung erforderlich. Zur Auslegung der Homogenisierungsbehandlung ist es zunächst notwendig, die Größenordnung der Diffusionsstrecke, also den primären Dendritenstammabstand λ_1 , zu kennen. Der Dendritenstammabstand λ_1 wurde nach Gl. (5.1) anhand von sechs lichtmikroskopischen Aufnahmen der dendritischen Mikrostruktur zu $(403 \pm 4) \mu\text{m}$ bestimmt. Dabei besteht der in Abschnitt 2.2.1 erläuterte Zusammenhang (vgl. Gl. 2.2) zwischen dem Temperaturgradienten G beim Erstarren und λ_1 .

Zur Bestimmung des Dendritenstammabstandes λ_1 nach Gl (5.1) wurden Aufnahmen der dendritischen Mikrostruktur sowohl vom Rand als auch vom mittleren Bereich der Scheiben ausgewertet um die Anzahl N der Dendritenstämme auf einer bestimmten Fläche A zu erhalten.

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{A}{N}} \quad (5.1)$$

Unter der Annahme, dass die Dendriten wie in Abb. 5.3 dargestellt, in Form eines quadratischen Gitters angeordnet sind, ergibt sich der Abstand zwischen Dendritenkern

und interdendritischem Bereich und somit die für den Ausgleich dendritischer Seigerungen zu überwindende Diffusionsstrecke x zu:

$$x = \frac{\lambda_1}{\sqrt{2}} \quad (5.2)$$

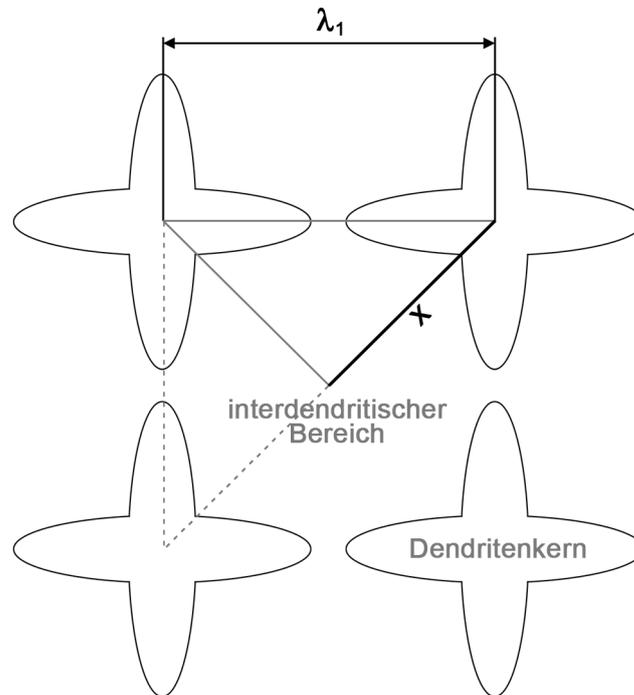


Abb. 5.3: Schematische Darstellung der tatsächlichen Diffusionsstrecke x zwischen Dendritenkern und interdendritischem Bereich.

5.1.2 Kalorimetrische Ermittlung der Reaktionstemperaturen

Für die Bestimmung des Wärmebehandlungsfensters für die Homogenisierungsbehandlung, wurden mittels DSC die Reaktionstemperaturen, d. h. die Temperatur des Ausscheidungsvorgangs, der Ausscheidungsauflösung und der Schmelzpunkt des Resteutektikums und der Dendriten untersucht. Abb. 5.4a zeigt den relevanten Ausschnitt der Aufheizkurve (10 K/min) eines DSC-Diagramms der Legierung des Zustandes „wie gegossen“. Der endotherme Anstieg im Temperaturbereich 800–1080 °C ist u. a. auf die Auflösung der γ' -Ausscheidungen zurückzuführen (vgl. quasi binäres Phasendiagramm bei gegebener Zusammensetzung). Bei dem Maximum von ca. 1080 °C liegt die γ' -Solvustemperatur $T_{\gamma' \text{ Solvus}}$. Der endotherme Höhepunkt repräsentiert den Schmelzvorgang der Legierung. Damit beginnt das Einsetzen des Schmelzvorgangs bei der Solidustemperatur $T_{\text{Solidus}} = 1350 \text{ °C}$. Bei der Liquidustemperatur

$T_{\text{Liquidus}} = 1400\text{ °C}$ liegt die Legierung als Schmelze vor. Da der Schmelzpunkt des etwaigen Resteutektikums oft sehr nahe am Schmelzpunkt der Legierung liegt, ist dieser mittels DSC Messungen nur bedingt nachweisbar [60] und konnte im Rahmen dieser Messung nicht identifiziert werden. In Abb. 5.4b ist die Abkühlkurve (10 K/min) des entsprechenden DSC-Diagramms dargestellt. Der exotherme Verlauf der Kurve von 1400 °C bis 1300 °C ist dem Phasenübergang von flüssig nach fest und somit der frei werdenden Kristallisationswärme zuzuschreiben. Das Minimum bei $\sim 1050\text{ °C}$ markiert den Beginn der γ' -Ausscheidung, die im weiteren Verlauf bis $\sim 850\text{ °C}$ stattfindet. Auf Basis dieser Beobachtungen resultiert das mögliche Wärmebehandlungsfenster ΔT_{WB} für die Homogenisierungsbehandlung als Temperaturbereich von $1080\text{--}1350\text{ °C}$ (Abb. 5.4a).

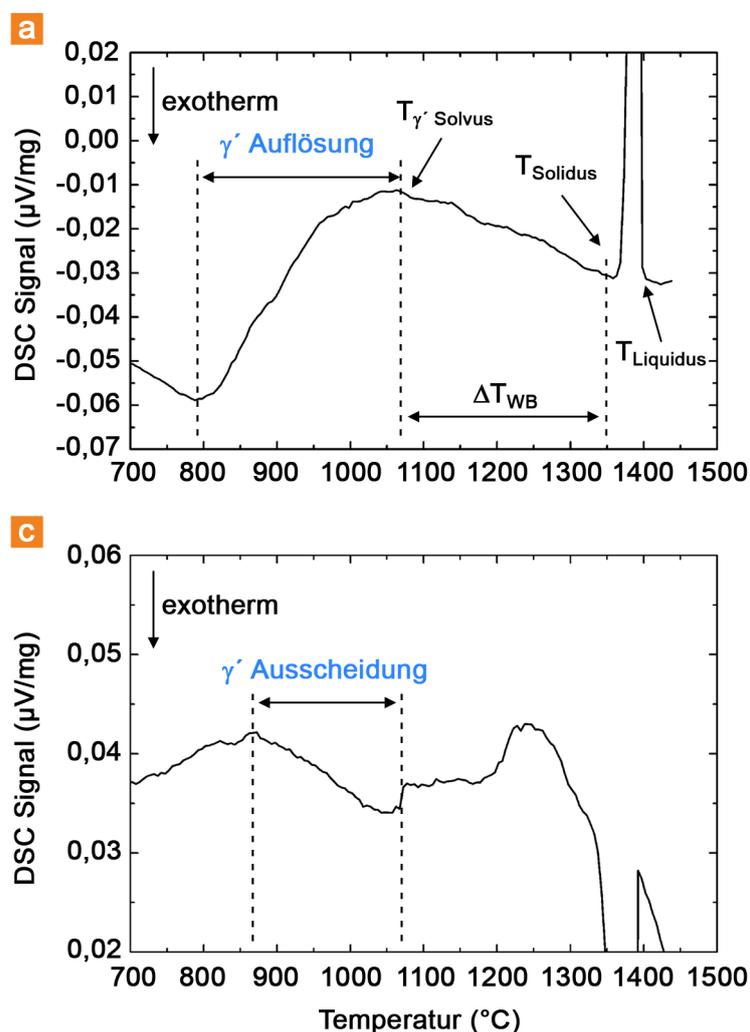


Abb. 5.4: DSC-Diagramme von Proben der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung im Zustand „wie gegossen“ für das (a) Aufheizen und (b) Abkühlen, jeweils mit einer Heiz- bzw. Abkühlrate von $10\text{ K}/\text{min}$. In (a) ist das mögliche Wärmebehandlungsfenster (ΔT_{WB}) gekennzeichnet.

5.1.3 Dendritische Mikrostruktur

Für die Beurteilung des Einflusses der Homogenisierungstemperatur auf die dendritische Mikrostruktur wurden Proben der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung im oberen Temperaturbereich des in Abschnitt 5.1.2 ermittelten Wärmebehandlungsfensters, nämlich bei 1200 °C , 1225 °C und 1250 °C für 3 h und bei 1275 °C für 4 h, homogenisiert. Nach metallographischer Präparation (Polieren, Ätzen) wie in Abschnitt 3.3 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** beschrieben, wurden die Proben mittels REM (In-lens SE-Detektor) untersucht. Die dendritische Mikrostruktur einer Probe der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung des Zustandes „wie gegossen“ ist in Abb. 5.5 dargestellt. Der gelbe Pfeil markiert die Mitte eines Dendritenkerns. Die dunklen „Kreuze“ repräsentieren dabei die Dendritenstämme und dazwischen erscheinen die interdendritischen Bereiche hell.

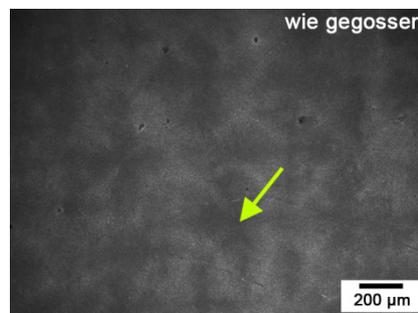


Abb. 5.5: REM-Aufnahme (In-lens SE) der dendritischen Mikrostruktur der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung im Zustand „wie gegossen“. Der gelbe Pfeil markiert die Mitte eines Dendritenkerns.

In Abb. 5.6a–d sind REM-Aufnahmen der dendritischen Mikrostruktur der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach verschiedenen Homogenisierungsbehandlungen dargestellt. Abb. 5.6a zeigt die dendritische Mikrostruktur nach einer Homogenisierungsbehandlung bei 1200 °C für 3 h. Abb. 5.6b stellt die dendritische Mikrostruktur nach 1225 °C für 3 h dar. Der Kontrast zwischen den beiden Bereichen ist hier schwächer ausgeprägt als in Abb. 5.6a. Außerdem erscheint die Grenze zwischen den beiden Bereichen verwischt und nicht mehr so scharf wie in Abb. 5.6a. Nach 1250 °C für 3 h ist in Abb. 5.6c eine dendritische Mikrostruktur kaum noch zu erkennen. Auch in Abb. 5.6d nach 1275 °C für 4 h ist eine dendritische Mikrostruktur praktisch nicht mehr erkennbar.

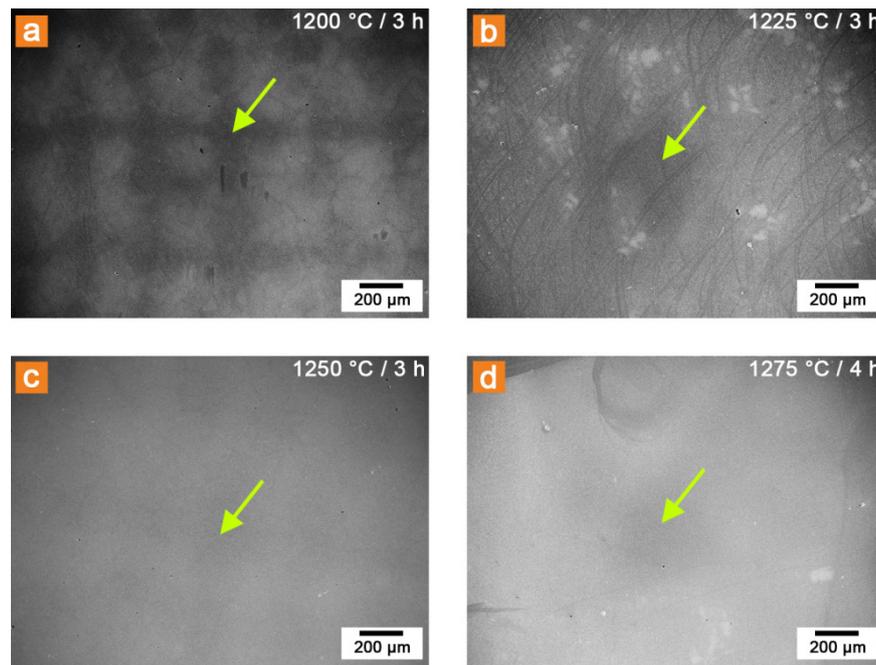


Abb. 5.6: REM-Aufnahmen (In-lens SE) der dendritischen Mikrostruktur der $\text{Ni}_{86.1}\text{Al}_{8.5}\text{Ti}_{5.4}$ -Legierung nach verschiedenen Homogenisierungsbehandlungen. Der gelbe Pfeil markiert jeweils die Mitte eines Dendriten. (a) 1200 °C, (b) 1225 °C, (c) 1250 °C für je 3 h und (d) 1275 °C / 4 h.

Anhand der Beobachtungen mit dem REM kann allerdings nur eine qualitative Einschätzung über die Effektivität der Homogenisierungsbehandlung getroffen werden. Eine detaillierte Quantifizierung der Konzentrationsunterschiede ist daher erforderlich.

5.1.4 Quantitative Analyse des Gefüges

WDX-Elementverteilungskarte

Die qualitativen Ergebnisse der ESMA Analysen als WDX-Elementverteilungskarte für die Elemente Ni, Al und Ti der Zustände „wie gegossen“ und homogenisiert bei 1275 °C für 4 h sind in Abb. 5.7a bzw. b gezeigt. Wie bereits anhand der REM-Untersuchungen in Abb. 5.2 dargestellt, ist auch in Abb. 5.7a die dendritische Mikrostruktur auf Basis unterschiedlicher Elementverteilungen erkennbar. Es zeigt sich, dass die maximale Konzentration von Ni und Al in den Dendriten, vor allem aber im Dendritenkern vorzufinden ist. Ti hingegen ist bevorzugt im interdendritischen Bereich angereichert und weist dort maximale Konzentrationswerte auf. Abb. 5.7d-f zeigt die Verteilung der Legierungselemente nach dem Homogenisieren (1275 °C / 4 h). In der WDX-Elementverteilungskarte für Ni (Abb. 5.7d) ist keine dendritische Mikrostruktur bzw. Konzentrationsverteilung erkennbar. Der vorhandene Kontrast wird als Channelling Kontrast bezeichnet und ist auf die minimal verschiedene Orientierung der Subkörner zurückzuführen (vgl. Abschnitt 5.1.1). Dieser wird vor allem für Ni sichtbar, da dies das

Hauptelement der Legierung ist. Auch die Konzentration von Al (Abb. 5.7e) in beiden Bereichen scheint nahezu ausgeglichen, da die dendritische Mikrostruktur nur sehr schwach zu erkennen ist. In der WDX-Elementverteilungskarte für Ti (Abb. 5.7f) ist die dendritische Mikrostruktur deutlicher ausgeprägt und weist daher auf eine nicht vollständig homogene Verteilung hin.

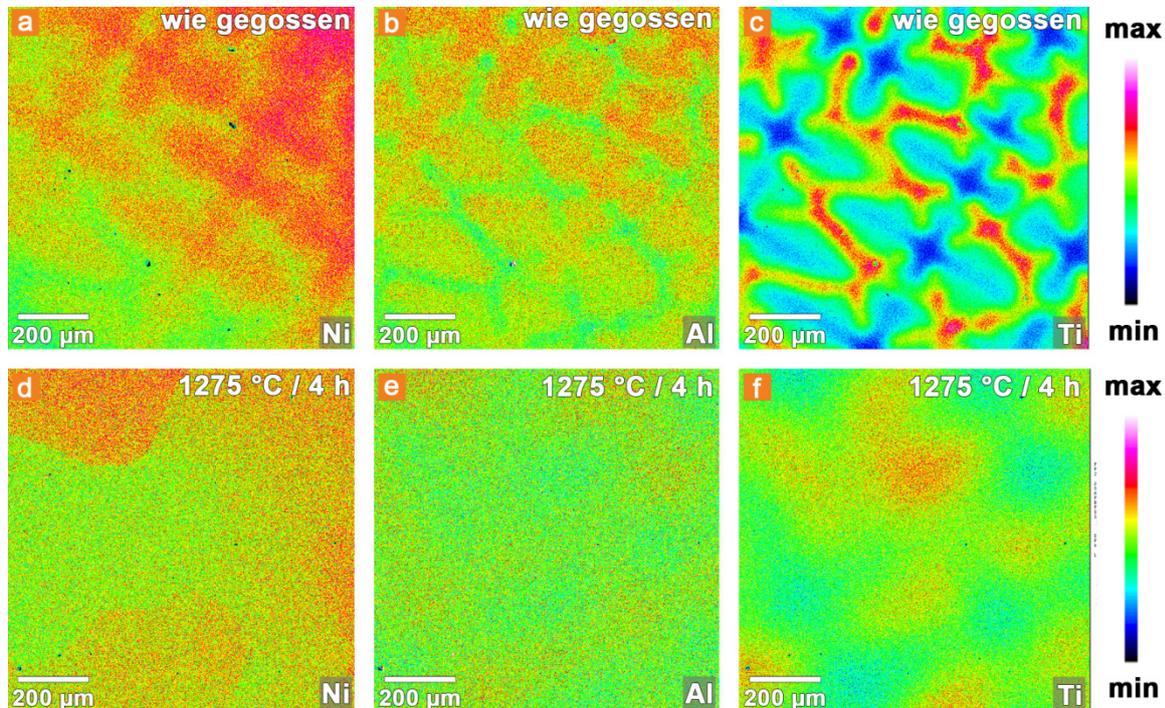


Abb. 5.7: WDX-Elementverteilungskarten für Proben der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung. Für die Elemente Ni, Al und Ti im Zustand (a-c) „wie gegossen“ bzw. (d-f) homogenisiert bei 1275 °C / 4 h.

Da eine WDX-Elementverteilungskarte nur ein qualitatives Bild der Verteilung der Legierungselemente darstellt, ist es für eine Interpretation der Elementverteilung notwendig, die Konzentrationsunterschiede zu quantifizieren.

Quantifizierung der Konzentrationsunterschiede nach verschiedenen Homogenisierungsbehandlungen

Eine quantitative Untersuchung der Konzentrationen der Elemente im Dendritenkern (DK) und im interdendritischen Bereich (ID) wurde mittels WDX-Punktanalyse durchgeführt. Es wurden die Zustände „wie gegossen“, und nach Homogenisierung bei 1200 °C, 1225 °C und 1250 °C für je 3 h und bei 1275 °C für 4 h untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Der Fehler repräsentiert dabei die Standardabweichung σ aus den Einzelmessungen. Aus diesen Werten wurde der Verteilungskoeffizient k' , der ein Maß für die Gleichverteilung der Legierungselemente ist, nach Gl. (5.3) berechnet. Das

Ergebnis ist in Abb. 5.8 dargestellt. Je näher der Wert von k' dabei an 1 liegt, umso gleichmäßiger ist das betreffende Element in den beiden Bereichen (DK und ID) verteilt.

Tab. 5.1: Ergebnisse der ESMA-Untersuchungen von Proben der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung des Zustandes „wie gegossen“ und nach verschiedenen Homogenisierungsbehandlungen (Konzentrationsangaben in at.%).

| Bezeichnung | Dendritenkern | | | Inderdendritischer Bereich | | |
|---------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|-----------------|-----------------|
| | Ni | Al | Ti | Ni | Al | Ti |
| wie gegossen | $86,98 \pm 0,78$ | $9,37 \pm 0,46$ | $4,51 \pm 0,34$ | $83,76 \pm 3,05$ | $7,57 \pm 1,44$ | $8,36 \pm 1,65$ |
| 1200 °C / 3 h | $85,72 \pm 0,12$ | $9,38 \pm 0,10$ | $4,89 \pm 0,07$ | $85,04 \pm 0,18$ | $8,34 \pm 0,14$ | $6,62 \pm 0,11$ |
| 1225 °C / 3 h | $85,79 \pm 0,15$ | $9,19 \pm 0,12$ | $5,03 \pm 0,08$ | $85,19 \pm 0,14$ | $8,35 \pm 0,11$ | $6,46 \pm 0,08$ |
| 1250 °C / 3 h | $85,61 \pm 0,11$ | $9,13 \pm 0,09$ | $5,17 \pm 0,07$ | $85,13 \pm 0,15$ | $8,46 \pm 0,13$ | $6,40 \pm 0,08$ |
| 1275 °C / 4 h | $85,64 \pm 0,18$ | $8,89 \pm 0,12$ | $5,36 \pm 0,10$ | $85,46 \pm 0,16$ | $8,51 \pm 0,09$ | $6,07 \pm 0,15$ |

Zur Quantifizierung der Elementverteilung wurde aus den Konzentrationswerten für die Elemente im Dendritenkern C_{DK} und im interdendritischen Bereich C_{ID} nach Gl. (5.3) der effektive Verteilungskoeffizient k' bestimmt.

$$k' = \frac{C_{\text{DK}}}{C_{\text{ID}}} \quad (5.3)$$

In Abb. 5.8 ist der Verteilungskoeffizient k' vor und nach den verschiedenen Homogenisierungsbehandlungen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Ni im Zustand „wie gegossen“ vorwiegend in den Dendritenkern segregiert und Al diesem Trend folgt. Dabei ist k' für Ni näher an 1 als k' für Al. Das bedeutet, dass Al noch stärker als Ni dazu neigt in den Dendritenkern zu segregieren. Für Ti geht der Trend sehr stark Richtung interdendritischen Bereich. Mit $k' \sim 0,5$ bedeutet das, dass im interdendritischen Bereich die Konzentration von Ti zweimal größer ist als im Dendritenkern. Im Verlauf der Homogenisierung zeigen die k' -Werte für alle Legierungselemente einen Trend in Richtung $k' \sim 1$. Nach 1275 °C / 4 h ist Ni in beiden Bereichen etwa gleichmäßig verteilt. Für Al und Ti hingegen ist noch immer ein Ungleichgewicht erkennbar.

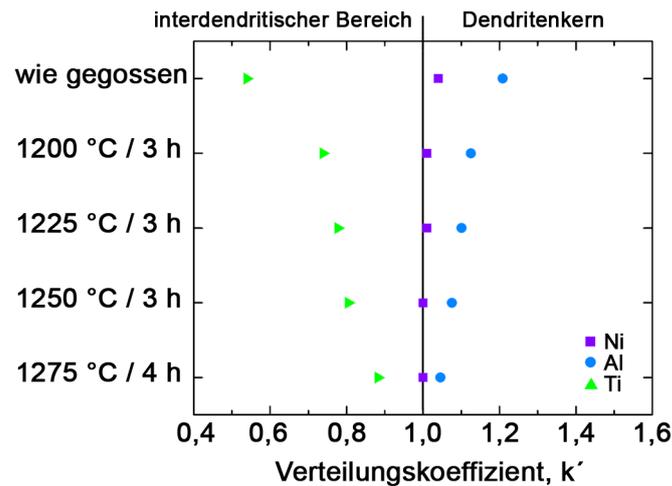


Abb. 5.8: Verteilungskoeffizient k' für die Elemente Ni, Al und Ti für die Zustände "wie gegossen" und nach verschiedenen Homogenisierungsbehandlungen, berechnet mit den Konzentrationswerten in Tab. 5.1.

5.2 Zusammenführung der Ergebnisse der Charakterisierung

Auf Basis der Zusammenführung der Ergebnisse aus Abschnitt 5.1 kann das Homogenisierungsverhalten der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,6}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung dargestellt werden. Anhand der lichtmikroskopischen Untersuchungen wurde der primäre Dendritenstammabstand zu $\lambda_1 = (403 \pm 4) \mu\text{m}$ bestimmt. Damit ergibt sich für die zur Homogenisierung notwendige Diffusionsstrecke nach Gl. (5.2) ein Wert von $x = (285 \pm 2) \mu\text{m}$. Anhand der DSC-Untersuchungen wurde der für die Homogenisierungsbehandlung relevante Temperaturbereich ΔT_{HB} ermittelt. In diesem Temperaturbereich wurden die Temperaturen $T_1 = 1200 \text{ °C}$, $T_2 = 1225 \text{ °C}$, $T_3 = 1250 \text{ °C}$ und $T_4 = 1275 \text{ °C}$ gewählt und Proben für die Zeiten $t_{1-3} = 3 \text{ h}$ bzw. $t_4 = 4 \text{ h}$ homogenisiert. Mittels ESMA wurde der Einfluss dieser Parameter (T , h) auf die Verteilung der Legierungselemente zwischen dem Dendritenkern und dem interdendritischen Bereich quantifiziert.

Die Zeit t , die notwendig ist, um den Konzentrationsunterschied auf eine relative Restseigerung δ zu reduzieren, kann nach Gl. (5.4) berechnet werden (nach Ref. [61]):

$$t = - \frac{x^2 \ln \delta}{4\pi^2 D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (5.4)$$

Dabei ist D_0 der Frequenzfaktor für die Volumendiffusion, Q die Aktivierungsenergie für die Volumendiffusion, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Der relative Restseigerungsindex δ ist durch Gl. (5.5) gegeben. In der Gleichung wird von

Flemmings λ_1 anstelle von x verwendet [61]. Dabei ist C_{DK}^t bzw. C_{ID}^t die Konzentration des Elements nach der Zeit t im Dendritenkern bzw. im interdendritischen Bereich, wobei C_{DK}^0 bzw. C_{ID}^0 die Konzentration des Elements im Zustand „wie gegossen“ im jeweiligen Bereich darstellt.

$$\delta = \frac{C_{DK}^t - C_{ID}^t}{C_{DK}^0 - C_{ID}^0} \quad (5.5)$$

Nach Gl. (5.4) und unter Verwendung der Literaturwerte für D_0 und Q aus Tab. 5.2 ergibt sich damit der in Abb. 5.9 dargestellte theoretische Verlauf des relativen Restseigerungsindex δ_{Th} bei der Homogenisierungstemperatur T_n sowie der Zeit t_n bei gegebener Diffusionsstrecke x . Zum Vergleich ist der nach Gl. (5.5) aus den in Tab. 5.1 gegebenen Konzentrationswerten experimentell ermittelte relative Restseigerungsindex δ_{Exp} gezeigt. Bei der Wahl der Parameter D_0 und Q wurde annähernd deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung berücksichtigt (vgl. Tab. 5.2). Abb. 5.9a zeigt für die Homogenisierungsparameter $1200^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$, dass δ_{Exp} für die Elemente Ni, Al und Ti kleiner ist als der theoretisch berechnete Wert δ_{Th} , wobei Ti am stärksten abweicht. In Abb. 5.9b ist nach einer Homogenisierung bei $1225^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ zu erkennen, dass δ_{Exp} für Ni und Al (im Rahmen der Fehler, sehr gut mit δ_{Th} übereinstimmt). Für Ti ist δ_{Exp} noch deutlich kleiner als δ_{Th} . Für die Homogenisierung bei $1250^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$ ist in Abb. 5.9c im Rahmen der Fehler eine sehr gute Übereinstimmung von δ_{Exp} und δ_{Th} erreicht. Während Ni mit $\delta_{Exp} < 0,2$ bereits ausreichend homogen verteilt ist, ist dies für Al und Ti mit $\delta_{Exp} > 0,2$ nicht zutreffend. In Abb. 5.9d ist erkennbar, dass δ_{Exp} für Ni und Ti (im Rahmen der Fehler) sehr gut mit δ_{Th} übereinstimmt, jedoch liegt δ_{Exp} etwas oberhalb von δ_{Th} . Allerdings wird deutlich, dass mit $\delta_{Exp} < 0,2$, also $< 20 \%$ der Seigerung des Ausgangszustandes, eine ausreichend homogene Verteilung der Legierungselemente zu beobachten ist.

Tab. 5.2: Frequenzfaktor D_0 und Aktivierungsenergie Q für Volumendiffusion für die Elemente Ni, Al und Ti in γ -Mischkristall.

| Element | Konzentration (at.%) | D_0 (m^2/s) | Q ($\text{J}/\text{mol K}$) | Ref. |
|---------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------|
| Ni | 86 | $1,0 \times 10^{-3}$ | 271960 | [62] |
| Al | 10,28 | $1,5 \times 10^{-3}$ | 282000 | [63] |
| Ti | 2,86 | $3,9 \times 10^{-4}$ | 272000 | [63] |

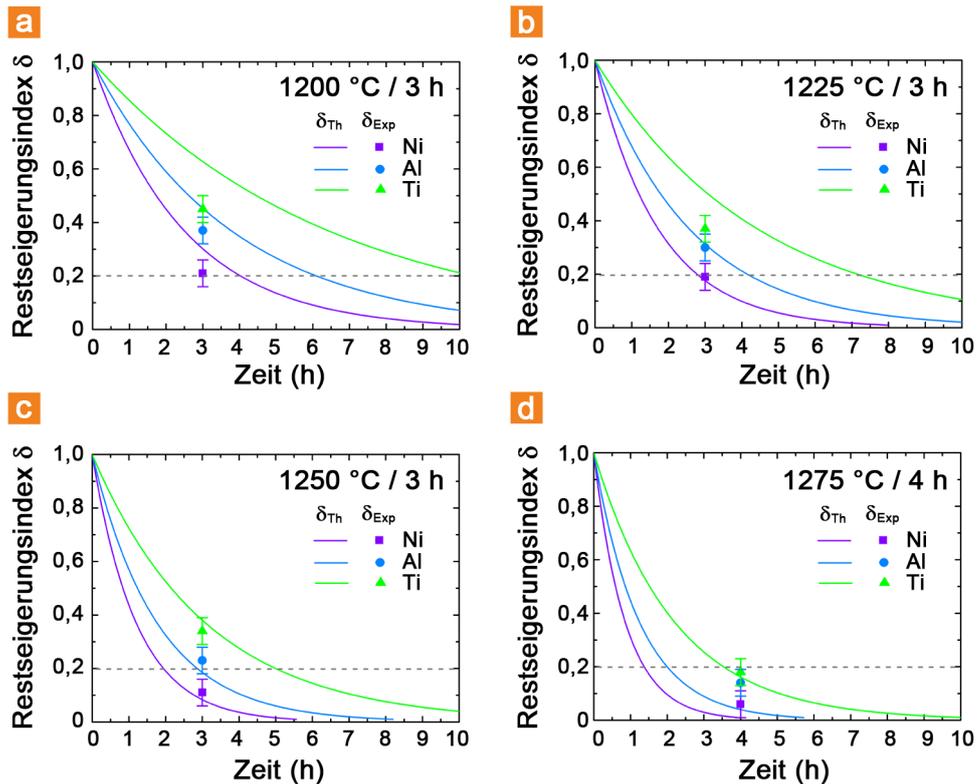


Abb. 5.9: Theoretischer und experimentell bestimmter relativer Restseigerungsindex δ_{Th} bzw. δ_{Exp} für die Elemente Ni, Al, und Ti nach verschiedenen Homogenisierungsbehandlungen, berechnet aus den Konzentrationswerten in Tab. 5.1 nach Gl. (5.7). (a) 1200 °C, (b) 1225 °C, (c) 1250 °C für 3 h und (d) 1275 °C für 4 h. Die Fehlerangabe für δ_{Exp} entspricht 10 %.

5.3 Entwicklung der hierarchischen Mikrostruktur (TEM)

Im folgenden Abschnitt wird die Untersuchung der durch die Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen gebildeten hierarchischen Mikrostruktur der $Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4}$ -Legierung nach verschiedenen Wärmebehandlungen mittels TEM vorgestellt. Es wird gezeigt, dass innerhalb der γ' -Ausscheidungen sphärische γ -Partikel entstehen, die im Verlauf der Phasenseparation bei 750 °C einer Transformation zur plättchenförmigen Morphologie unterliegen. Außerdem wird auf Basis der TEM-Untersuchungen das Wachstumsverhalten der γ' -Ausscheidungen und der γ -Partikel sowie die γ' -Partikelgrößenverteilung analysiert.

5.3.1 Mikrostruktur nach Homogenisierung bei 1275 °C / 4 h

In Abb. 5.10 ist eine DF-TEM-Aufnahme der Mikrostruktur der $Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4}$ -Legierung nach dem Homogenisieren bei 1275 °C / 4 h gezeigt. Die Mikrostruktur besteht aus der γ -Matrix (dunkel) in welcher die γ' -Ausscheidungen (hell) eingebettet sind. Die zugehörige

SAED-Aufnahme der $[001]$ -Zonenachse ist in das Bild (oben rechts) eingebettet. In der SAED-Aufnahme sind neben den deutlich stärkeren Hauptreflexen die $L1_2$ -Überstrukturreflexe der γ' -Ausscheidungen zu erkennen. Die γ' -Ausscheidungen sind geordnet und besitzen eine $L1_2$ -Kristallstruktur (Cu_3Au -Typ).

Die γ' -Ausscheidungen wurden mit einem (110) -Überstrukturreflex abgebildet, daher erscheinen diese hell, während dunkle Bereiche der ungeordneten (A1) γ -Matrix (γ_M) entsprechen. Diese γ/γ' -Mikrostruktur ist typisch für Ni-Basis-Superlegierungen. Wie in Abschnitt 5.1.4 erläutert, wurden bei der Homogenisierungsbehandlung grobe und feine γ' -Ausscheidungen aufgelöst und die Verteilung der Legierungselemente homogenisiert. Beim anschließenden Abkühlen entstehen die γ' -Ausscheidungen gleichmäßig und fein verteilt. Dabei besteht ein Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Größe der γ' -Ausscheidungen [24]. Abb. 5.10 zeigt rechteckige γ' -Ausscheidungen (in 3D würfelförmig) die in der γ -Matrix fein verteilt vorliegen. Der mittlere äquivalente Radius von 100 vermessenen γ' -Ausscheidungen beträgt $\langle R \rangle = (31,85 \pm 4,73)$ nm.

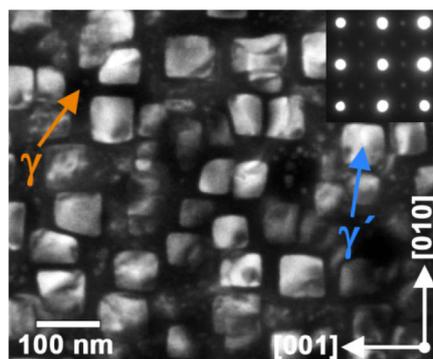


Abb. 5.10: DF-TEM-Aufnahme der Mikrostruktur der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach dem Homogenisieren bei 1275°C für 4 h. In der γ -Matrix (dunkel) sind fein verteilte würfelförmige γ' -Ausscheidungen (hell) zu erkennen.

5.3.2 Mikrostruktur nach zwei- und dreistufiger Wärmebehandlung

Abb. 5.11a zeigt eine DF-TEM-Aufnahme der typischen γ/γ' -Mikrostruktur nach zweistufiger Wärmebehandlung ($1275^\circ\text{C} / 4 \text{ h} + 940^\circ\text{C} / 0,75 \text{ h}$) und die entsprechende SAED-Aufnahme. Die γ' -Ausscheidungen liegen in Reihen angeordnet vor und sind entlang der $\langle 001 \rangle_\gamma$ Matrix-Richtungen ausgerichtet.

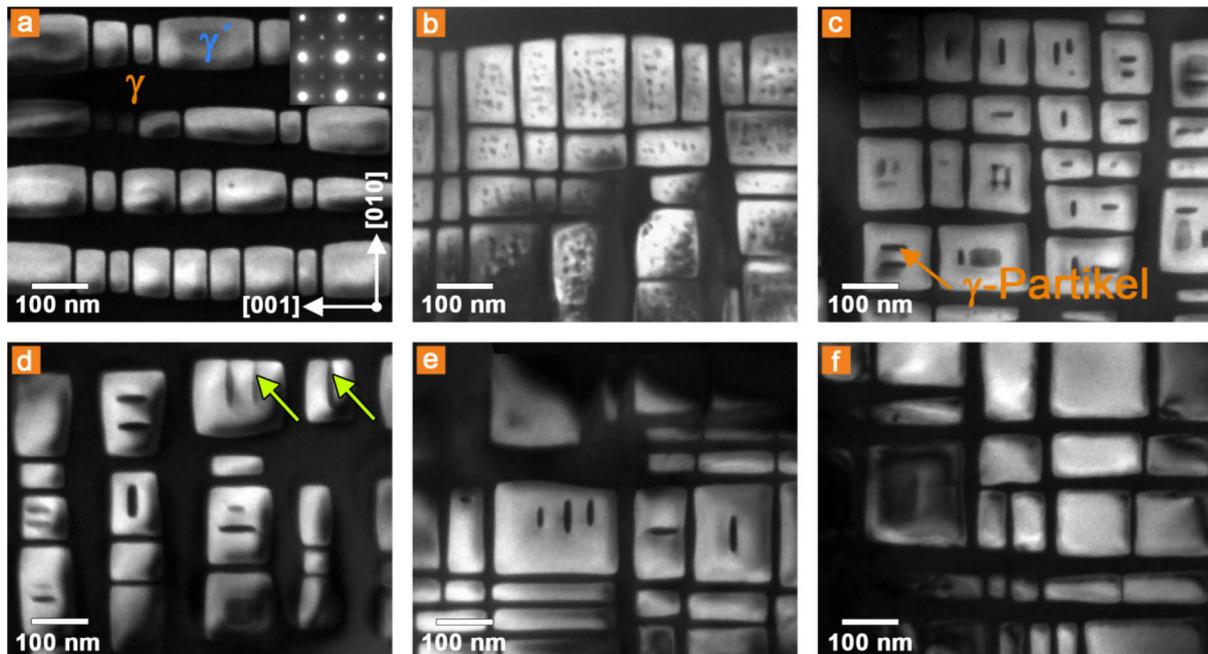


Abb. 5.11: DF-TEM Aufnahmen der Mikrostruktur der $\text{Ni}_{86.1}\text{Al}_{8.5}\text{Ti}_{5.4}$ -Legierung nach (a) zweistufiger Wärmebehandlung ($1275\text{ °C} / 4\text{ h} + 950\text{ °C} / 0,75\text{ h}$). Das Gefüge besteht aus γ -Matrix und γ' -Ausscheidungen. Die zugehörige SAED-Aufnahme entlang der $[001]$ -Zonenachse (oben rechts) zeigt die Überstrukturreflexe der γ' -Ausscheidungen. Nach zusätzlicher Wärmebehandlung bei 750 °C kann die Bildung von γ -Partikeln innerhalb der γ' -Ausscheidungen nach (b) 6 h, (c) 24 h, (d) 96 h, (e) 192 h und (f) 384 h beobachtet werden. Die sphärischen γ -Partikel in (b) werden zu Plättchen (c), diese wiederum vergrößern und zerteilen schließlich die γ' -Ausscheidungen, angedeutet durch Pfeile in (d).

Nach dreistufiger Wärmebehandlung (weiteres Altern bei 750 °C für 6–384 h) kommt es zu einer sekundären Phasenseparation, bei der γ -Partikel (γ_P , dunkel) innerhalb der γ' -Ausscheidungen (γ') entstehen, wobei eine hierarchische Mikrostruktur gebildet wird: $\gamma_M \supset \gamma' \supset \gamma_P$ (Abb. 5.11b-f). Die γ -Partikel weisen eine ungeordnete Struktur auf, da sie in den DF-TEM Aufnahmen dunkel erscheinen. Nach 6 h Altern entstehen sphärische γ -Partikel innerhalb der γ' -Ausscheidungen, wobei an deren Randbereich eine partikelfreie Zone zu erkennen ist (Abb. 5.11b). Werden die Proben 24 h lang gealtert, vergrößern die sphärischen γ -Partikel und die Gleichgewichts-Morphologie [37] ändert sich von sphärisch zu plättchenförmig (Abb. 5.11c). Nach 96 h Altern erreichen einige der plättchenförmigen γ -Partikel die γ' -Grenzfläche und teilen schließlich die γ' -Ausscheidungen (Abb. 5.11d). Im Verlauf des Alterns für 192 h und 384 h (Abb. 5.11e und f) wachsen die plättchenförmigen γ -Partikel weiter, wobei die kleineren γ' -Ausscheidungen nun keine γ -Partikel mehr enthalten, da sich diese nach dem Teilen der γ' -Ausscheidungen mit der γ -Matrix vereinigt haben. Die γ' -Ausscheidungen ohne γ -Partikel sind nun Ergebnis der Teilung. Schließlich sind in Abb. 5.11e und f nur noch in wenigen γ' -Ausscheidungen plättchenförmige γ -Partikel zu beobachten. Einige der γ' -Ausscheidungen erscheinen vergrößert und sind deutlich von den durch Teilung entstandenen zu unterscheiden.

5.3.3 Vergrößerungskinetik und mikrostrukturelle Parameter

Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob die γ' -Ausscheidungen während der dritten Stufe der Wärmebehandlung vergrößern, wurde deren Größe quantitativ erfasst und ausgewertet. Zur Bestimmung der Teilchengröße der γ' -Ausscheidungen und der γ -Partikel wurden je Zustand 100 γ' -Ausscheidungen und die ggf. darin enthaltenen γ -Partikel mit dem Programm "ImageJ" manuell vermessen. Wie in Abb. 5.12a und b gezeigt wurden dabei die zueinander senkrechten Abstände a und b zweier gegenüberliegender Seiten erfasst und daraus die Fläche A berechnet.

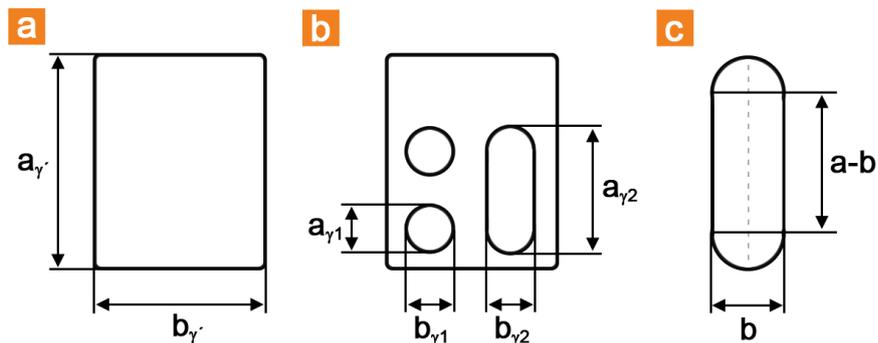


Abb. 5.12: Schematische Darstellung der Vermessung der γ' -Ausscheidungen und der γ -Partikel. (a) Ermittlung der Fläche einer γ' -Ausscheidung als $A_{\gamma'} = a_{\gamma'} \times b_{\gamma'}$. (b) Bestimmung der Fläche der sphärischen und plättchenförmigen γ -Partikel nach Gl. (5.7). (c) Erläuterung des geometrischen Zusammenhangs zur Flächenbestimmung der sphärischen und plättchenförmigen γ -Partikel.

Die Annahme eines Rechtecks als Grundfläche trifft jedoch nur für die γ' -Ausscheidungen zu. Die zweidimensionale (2D) Grundform der sphärischen γ -Partikel entspricht einem Kreis und die der plättchenförmigen γ -Partikel je nach Perspektive in erster Näherung einem Kreis bzw. einem Oval (siehe Abb. 5.12c). Mit Gl. (5.6) werden die möglichen Formen von γ -Partikeln berücksichtigt:

$$A_{\gamma\text{-Partikel}} = \left(\frac{b}{2}\right)^2 \pi + b(a - b); \quad a \geq b \quad (5.7)$$

Um die Größe von γ' -Ausscheidungen bzw. γ -Partikeln verschiedener Form vergleichen zu können, wurde der äquivalente Radius R eines flächengleichen Kreises nach Gl. (5.8) berechnet.

$$R = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (5.8)$$

5 Ergebnisse

Für die γ' -Ausscheidungen ist somit der mittlere äquivalente Radius $\langle R \rangle$ der Mittelwert aus 100 ermittelten Radien R . Für die γ -Partikel wurde $\langle R \rangle$ anhand von 1009 (6 h), 196 (24 h), 56 (96 h), 42 (192 h) und 10 (384 h) ermittelten Radien R bestimmt.

Der mittlere äquivalente Radius $\langle R \rangle$ ist in Abb. 5.13 nach zwei- und dreistufiger Wärmebehandlung dargestellt. Für die Ni-reichen Cluster nach zweistufiger Wärmebehandlung wurde $\langle R \rangle$ anhand von APT-Analysen ermittelt (siehe Abschnitt 5.4.1). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung σ . Die geraden Linien repräsentieren lineare Anpassungen an $\langle R \rangle$, deren Steigung m gemäß der Proportionalität von $\langle R \rangle$ zu t^m das Wachstumsverhalten widerspiegelt. Dabei wurde für $\langle R \rangle$ der γ' -Ausscheidungen der Bereich 0,75–384 h angepasst. Mit $\langle R \rangle \propto t^{0,03 \pm 0,01}$ erscheint das Wachstum der γ' -Ausscheidungen im Gegensatz zu Vorhersagen der LSW-Theorie ($R \propto t^{0,33}$) [14,15] stark verlangsamt. Für $\langle R \rangle$ der γ -Partikel wurden zwei Bereiche unterschieden. Dabei liegt der erste Zeitbereich im Intervall 0,75–24 h und der zweite im Intervall 24–384 h. Im ersten Intervall gilt für das Wachstumsverhalten der γ -Partikel $\langle R \rangle \propto t^{0,85 \pm 0,02}$. In diesem Intervall findet auch die morphologische Transformation von sphärisch nach plättchenförmig statt. Im zweiten Intervall verhält sich die γ -Partikelgröße gemäß $\langle R_{\gamma} \rangle \propto t^{0,20 \pm 0,06}$ und wächst damit deutlich langsamer als im ersten Intervall.

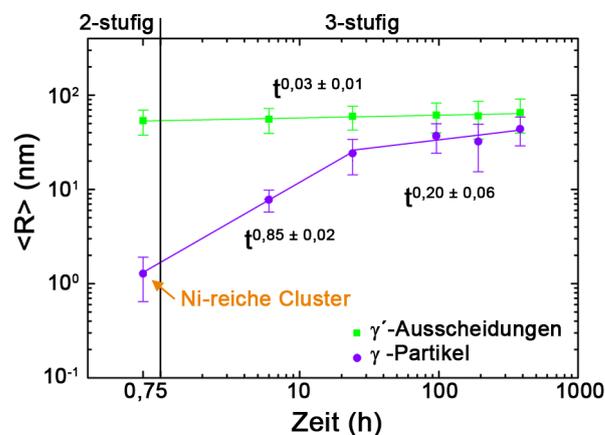


Abb. 5.13: Mittlerer äquivalenter Radius $\langle R \rangle$ der γ' -Ausscheidungen (grün) und der darin enthaltenen γ -Partikel (lila) der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach zwei- (1275°C / 4 h + 950 °C / 0,75 h) und dreistufiger (+ 750 °C / 6–384 h) Wärmebehandlung. Der äquivalente Radius $\langle R \rangle$ repräsentiert den Mittelwert aus 100 vermessenen γ' -Ausscheidungen und den darin enthaltenen γ -Partikeln. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung σ .

Die morphologische Transformation der γ -Partikel wird durch den in Abb. 5.14 dargestellten Zusammenhang zwischen dem Seitenverhältnis p und dem Radius der γ -Partikel deutlich. Das Seitenverhältnis p der beiden Seitenlängen a und b ist dabei definiert durch $p = b/a$, wobei $a \geq b$ gilt. Beträgt $p \sim 1$ kann dies als annähernd sphärische ($R < 10$ nm) oder quadratische ($R > 10$ nm) Form des γ -Partikels interpretiert werden. Für

die Zeit 6 h sind vorwiegend sphärische γ -Partikel zu beobachten (vgl. Abb. 5.11b). Im Zeitfenster von 24–384 h weicht das Seitenverhältnis im Mittel deutlich von $p \sim 1$ ab, da nur noch plättchenförmige γ -Partikel vorliegen. Zusammenfassend ist deutlich zu erkennen, dass das Seitenverhältnis mit zunehmendem Radius der γ -Partikel kleiner wird.

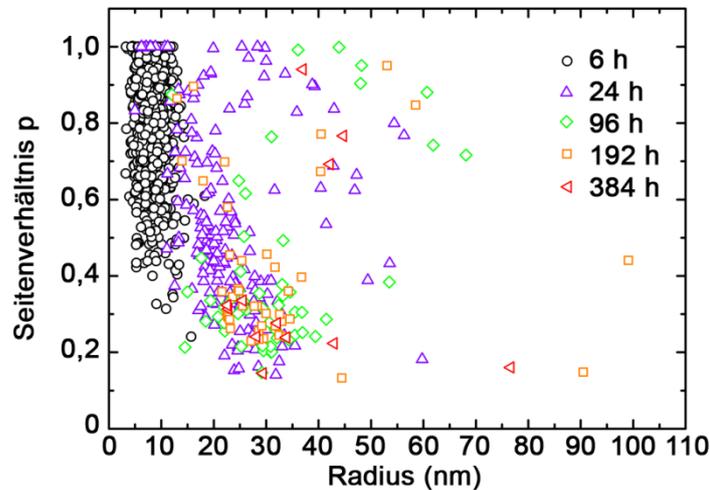


Abb. 5.14: Seitenverhältnis $p = b/a$ der γ -Partikel als Funktion des Radius.

5.3.4 Größenverteilung der γ' -Ausscheidungen

In Abb. 5.15 ist die Größenverteilung der γ' -Ausscheidungen für die in Abb. 5.11 gezeigten Zustände (zwei- und dreistufige Wärmebehandlung) dargestellt. Zum Vergleich ist jeweils die nach der LSW-Theorie [14,15] vorhergesagte Partikelgrößenverteilung $g(u)$ mit dem normalisierten Radius $u = r_t/\bar{r}_t$ als gestrichelte Linie überlagert (Gl. (2.11)).

Nach zweistufiger Wärmebehandlung liegt eine γ' -Größenverteilung vor, die annähernd der Vorhersage der LSW-Theorie entspricht (Abb. 5.15a). Im Verlauf der Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen, nach dreistufiger Wärmebehandlung, weicht die γ' -Größenverteilung von der theoretisch vorhergesagten Verteilung deutlich ab (Abb. 5.15b–f). Nach 6 h und 24 h, wenn sphärische (Abb. 5.15b) bzw. plättchenförmige (Abb. 5.15c) γ -Partikel in den γ' -Ausscheidungen vorliegen, verschmälert sich die γ' -Größenverteilung und das Maximum für $g(u)$ liegt bei $u < 1$. Im weiteren Verlauf der Phasenseparation, wenn plättchenförmige γ -Partikel die γ' -Ausscheidungen teilen (Abb. 5.15d und e), verbreitert sich die γ' -Partikelgrößenverteilung deutlich und ein scharfes Maximum ist nicht mehr zu erkennen. Nach 384 h enthalten die γ' -Ausscheidungen im Mittel nur noch sehr wenige γ -Partikel (siehe Abschnitt 5.3.3) und die Mikrostruktur setzt sich sowohl aus kleinen als auch aus stark vergrößerten γ' -Ausscheidungen zusammen (Abb. 5.15f). Auch hier ist kein eindeutiges, scharfes Maximum erkennbar.

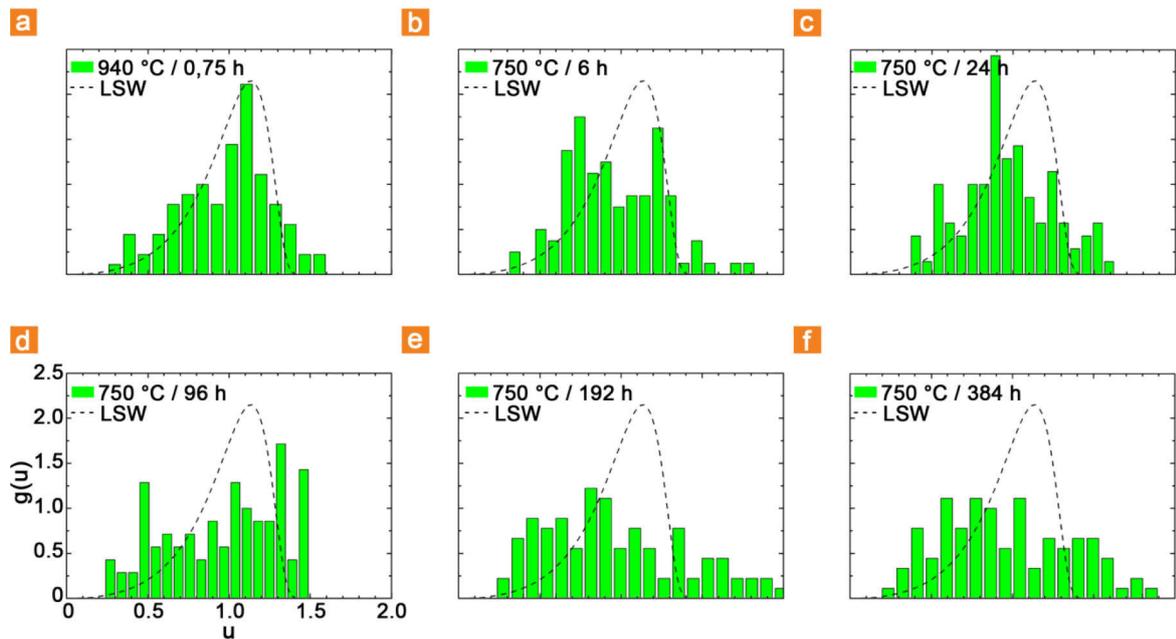


Abb. 5.15: Partikelgrößenverteilung der γ' -Ausscheidungen der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach (a) zweistufiger Wärmebehandlung. Nach weiterer Wärmebehandlung bei 750°C ist eine Verbreiterung der γ' -Größenverteilung zu erkennen: (b) 6h, (c) 24h, (d) 96h, (e) 192h und (f) 384h.

5.4 Chemische Evolution der hierarchischen Mikrostruktur (APT)

Um die chemische Evolution aller Phasen, insbesondere aber der γ -Partikel bzw. der γ' -Ausscheidungen während der Phasenseparation auf atomarer Ebene zu verfolgen und zu verstehen, ist es erforderlich, die exakte Verteilung der Legierungselemente innerhalb der Phasen zu kennen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher nadelförmige Proben der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach verschiedenen Wärmebehandlungen und somit in verschiedenen Stadien der Phasenseparation mittels LAWA-APT untersucht. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt und erläutert. Dabei liegt der Fokus auf drei Zuständen, die durch verschiedene Wärmebehandlungen eingestellt wurden:

- Frühes Stadium: Bildung Ni-reicher Cluster (vgl. Abb. 5.11a)
- Intermediäres Stadium: Bildung sphärischer γ -Partikel (vgl. Abb. 5.11b)
- Späteres Stadium: Bildung plättchenförmiger γ -Partikel (vgl. Abb. 5.11c)

5.4.1 Frühes Stadium (Ni-reiche Cluster)

Massenspektrum

Das typische Massenspektrum einer γ' -Ausscheidung in einer $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach zweistufiger Wärmebehandlung ($1275\text{ °C} / 4\text{ h} + 940\text{ °C} / 0,75\text{ h}$) ist in Abb. 5.16 dargestellt. Zu sehen ist die Anzahl der detektierten Ionen als Funktion des Masse-Ladungs-Verhältnisses M eines $25 \times 25 \times 25\text{ nm}^3$ großen Ausschnitts ($\sim 1,07 \times 10^6$ Atome) der γ' -Ausscheidung der in Abb. 5.17 dargestellten Messung. Die Atommassen, Ladungszustände und Isotope der Legierungselemente Ni, Al und Ti sind unterschiedlich genug, dass ihre Signale im Massenspektrum nicht überlappen und sie daher eindeutig zugewiesen werden können. Während bei spannungsinduzierter Feldverdampfung Ni und Al bevorzugt als zweifach positiv geladene Ionen entstehen, werden bei thermisch induzierter Feldverdampfung auch einfach positiv geladene Ionen für Ni und Al beobachtet. Der Ladungszustand in welchem ein Element detektiert wird hängt von seiner kritischen Verdampfungsfeldstärke und der nach der Post-Ionisations-Theorie erhaltenen relativen Häufigkeit der verschiedenen Ladungszustände für jedes Element ab (Kingham-Kurven) [64–66]. Die prozentuale Häufigkeit der Isotope für Ni und Ti entspricht annähernd den natürlich vorkommenden Isotopenverhältnissen (Tab. 5.3).

Tab. 5.3: Die Legierungselemente Ni, Al und Ti mit ihren am häufigsten vorkommenden Ladungszuständen (fett) und der prozentualen Häufigkeit der verschiedenen Isotope (Werte in Klammern) (nach Gault et al. 2012 [39]).

| Element | Ladungszustand | Isotopenhäufigkeit, (%) |
|---------|---------------------------|--|
| Ni | 2+ , +, (3+) | ⁵⁸ Ni (67,3), ⁶⁰ Ni (26,1), ⁶¹ Ni (1,31), ⁶² Ni (3,6), ⁶³ Ni (0,91) |
| Al | 2+ , +, 3+ | ²⁷ Al (100) |
| Ti | 2+ , 3+ , + | ⁴⁶ Ti (8,0), ⁴⁷ Ti (7,3), ⁴⁸ Ti (73,8), ⁴⁹ Ti (5,5), ⁵⁰ Ti (5,3) |

Der hohe Untergrund und der thermische Ausläufer nach der rechten Flanke des Signals und somit die Massenauflösung werden bei thermisch induzierter Feldverdampfung vor allem durch Probentemperatur und Abkühlzeit der Probenspitze beeinflusst. Diese hängt u.a. von der Probengeometrie und der Einstellung des Lasers (Position, Energie, Frequenz und Dauer des Pulses) ab [39]. Bei dieser Messung wurden die Al-Ionen im zwei- und einfach positiv geladenen Zustand detektiert. Dabei konnten die Al^{2+} -Ionen im Intervall von 13,4–13,8 Da und die Al^+ -Ionen im Intervall 26,9–27,4 Da identifiziert werden. Für Ti wurden ausschließlich Ti^{2+} -Ionen im Intervall 22,9–25,4 Da beobachtet. Im Intervall von 28,9–32,5 Da wurden Ni^{2+} -Ionen und im Intervall 57,8–65,5 Da Ni^+ -Ionen erfasst. Dabei fällt auf, dass die Intervalle derselben Elemente für größere M breiter werden. Das ist auf

Energiedefizite der Ionen zurückzuführen, wodurch deren Flugzeiten t_{Flug} gleichmäßig verbreitert werden. Da das Masse-Ladungs-Verhältnis proportional zum Quadrat der Flugzeit ist ($M \propto t_{\text{Flug}}^2$, vgl. Gl. (4.2)), ist die Breite der Intervalle für M nicht konstant und wird mit größer werdendem M ebenfalls größer [39]. Hydride, ein Artefakt welches meistens für Atome mit niedriger kritischer Verdampfungsfeldstärke (vgl. Tab. 4.1) und Affinität zu H beobachtet werden kann und üblicherweise zu Beginn der Messung auftritt [39], wurden nicht beobachtet.

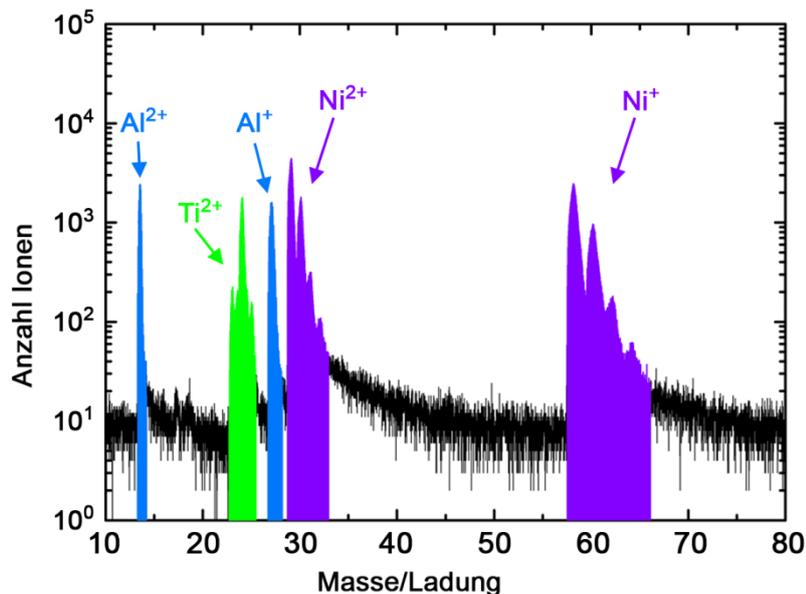


Abb. 5.16: Massenspektrum eines $25 \times 25 \times 25 \text{ nm}^3$ großen Ausschnitts ($\sim 1,07 \times 10^6$ Atome) einer γ' -Ausscheidung der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach zweistufiger Wärmebehandlung ($1275 \text{ °C} / 4 \text{ h} + 940 \text{ °C} / 0,75 \text{ h}$).

Bildung Ni-reicher Cluster

In Abb. 5.17a ist die dreidimensionale (3D)-Rekonstruktion der Messung einer Probe der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach zweistufiger Wärmebehandlung gezeigt. Zur Visualisierung der 3D-Morphologie der Phasen wurden Isokonzentrationsflächen berechnet. Die γ -Matrix ist mittels einer Ni-Isokonzentrationsfläche (lila) mit einem Konzentrationswert 80 at.% Ni dargestellt, während für die γ' -Ausscheidungen eine Ti-Isokonzentrationsfläche (grün) mit einem Konzentrationswert von 9 at.% Ti berechnet wurde. Diese Elemente wurden zur Visualisierung ausgewählt, da ihre hohe Konzentration charakteristisch für die jeweilige Phase ist. In dem Volumen von $74 \times 74 \times 160 \text{ nm}^3$ sind vier angeschnittene γ' -Ausscheidungen, welche von γ -Matrix-Kanälen umgeben sind, zu erkennen. Auf die Darstellung einzelner Atome wurde übersichtshalber verzichtet.

Da dieser Zustand der Ausgangszustand vor der Phasenseparation ist, wird er vor allem hinsichtlich Heterogenitäten (insbesondere Ni-reiche) innerhalb der γ' -Ausscheidungen untersucht. Das in Abb. 5.17a durch den gelben Kasten markierte Volumen von $20 \times 20 \times 5 \text{ nm}^3$ ($\sim 1,21 \times 10^5$ Atome) wurde isoliert um die Daten statistisch zu analysieren. Hierfür wurde die konzentrationsbasierte Clusteranalyse des Programms „*Tap3Ddata*“ [51], mit einem Schwellwert von $\geq 82 \text{ at.}\%$ Ni durchgeführt. Die 3D-Rekonstruktion der dabei erhaltenen Ni-reichen Cluster ist in Abb. 5.17b gezeigt. Die Ni-reichen Cluster besitzen Radien im Bereich 1–4 nm. Während die kleineren Ni-reichen Cluster eine annähernd sphärische Form aufweisen (Abb. 5.17c), weichen die größeren teilweise deutlich davon ab (Abb. 5.17d). Aufgrund von Koaleszenz vereinigen sich einige der Ni-reichen Cluster und werden dadurch größer. Wie in Abb. 5.17d zu erkennen ist, bildet sich dabei zunächst ein Hals zwischen zwei benachbarten Ni-reichen Clustern aus (siehe Pfeil), bevor sie sich vereinigen. Die Zusammensetzung der γ -Matrix beläuft sich auf $\text{Ni}_{89,2}\text{Al}_{7,2}\text{Ti}_{3,6}$ während die Analyse der γ' -Ausscheidungen inklusive der Ni-reichen Cluster $\text{Ni}_{77,5}\text{Al}_{13,8}\text{Ti}_{8,2}$ ergibt. Die getrennte Analyse von γ' -Ausscheidung bzw. Ni-reichen Clustern ergibt $\text{Ni}_{75,6}\text{Al}_{13,3}\text{Ti}_{11,4}$ bzw. $\text{Ni}_{82,0}\text{Al}_{10,1}\text{Ti}_{8,0}$ (alle Konzentrationsangaben in at.%). Auf eine detaillierte Darstellung der quantitativen Analyse der Zusammensetzung der γ -Matrix und der γ' -Ausscheidungen mit und ohne Ni-reichen Clustern wird an dieser Stelle übersichtshalber verzichtet. Diese Ergebnisse sind in Abschnitt 5.4.4 in Tab. 5.4 für alle Messungen zusammengefasst und können somit leichter verglichen werden.

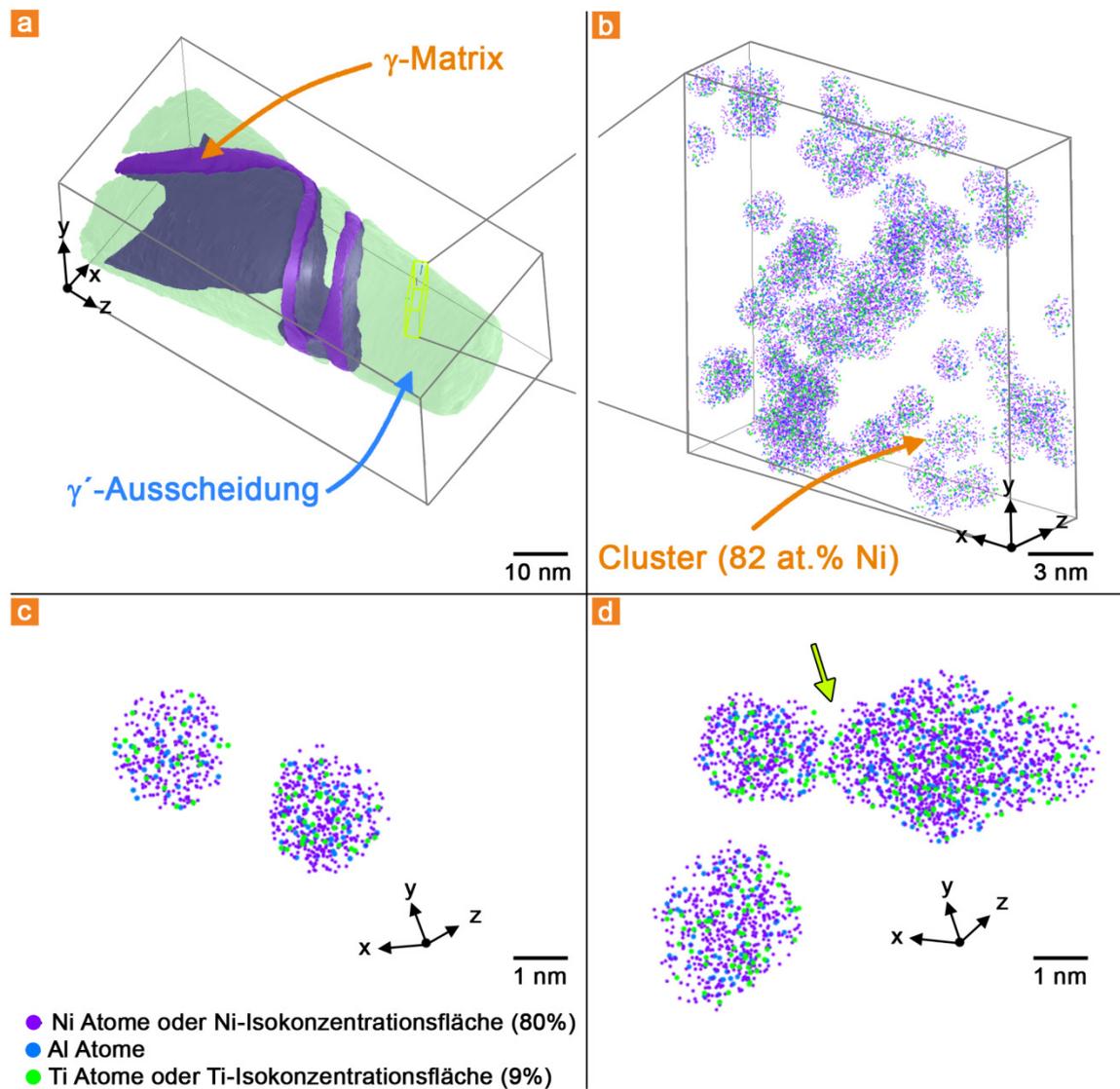


Abb. 5.17: (a) 3D-Rekonstruktion einer APT-Analyse der $\text{Ni}_{86.1}\text{Al}_{8.5}\text{Ti}_{5.4}$ -Legierung nach zweistufiger Wärmebehandlung ($1275\text{ °C} / 4\text{ h} + 940\text{ °C} / 0,75\text{ h}$). In dem Volumen von $74 \times 74 \times 160\text{ nm}^3$ sind die γ -Matrix (lila) und die γ' -Ausscheidungen (grün) durch Isokonzentrationsflächen (80 at.% Ni bzw. 9 at.% Ti) definiert. Einzelne Atome sind übersichtshalber nicht gezeigt. (b) Cluster-Analyse ($> 82\text{ at.\% Ni}$) eines $20 \times 20 \times 5\text{ nm}^3$ Ausschnitts aus einer γ' -Ausscheidung. (c,d) Detaillierte Betrachtung einzelner Ni-reicher Cluster.

5.4.2 Intermediäres Stadium (sphärische γ -Partikel)

Abb. 5.18a zeigt die Gegenüberstellung einer APT-Analyse und einer DF-TEM-Aufnahme der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach dreistufiger Wärmebehandlung ($1275\text{ °C} / 4\text{ h} + 940\text{ °C} / 0,75\text{ h} + 750\text{ °C} / 6\text{ h}$). Zur Vereinheitlichung der Perspektive wurde die DF-TEM-Aufnahme gedreht. Der markierte Bereich in der DF-TEM Aufnahme (gelbes Rechteck) könnte derjenigen APT-Analyse entsprechen, die in der Mitte von Abb. 5.18a dargestellt ist. In dem Volumen von $130 \times 130 \times 75\text{ nm}^3$ ist nur ein Drittel der gesamten Messung gezeigt. Zur Darstellung der 3D-Morphologie der γ -Matrix und insbesondere der nur wenige nm großen γ -Partikel wurden Isokonzentrationsflächen mit 80 at.% Ni (lila) berechnet. Für die Visualisierung der γ' -Ausscheidungen wurden Isokonzentrationsflächen mit 10 at.% Ti (grün) berechnet, da Ti ein γ' -Bildner ist. Die Isokonzentrationsflächen sind durch feine Punkte repräsentiert, da sie dadurch transparent erscheinen und somit die γ -Partikel innerhalb der γ' -Ausscheidung sichtbar werden. Oben in Abb. 5.18a ist ein vergrößerter Ausschnitt eines kleinen Volumens ($50 \times 60 \times 50\text{ nm}^3$) der γ' -Ausscheidung im Vordergrund separat dargestellt, um Morphologie und räumliche Verteilung der γ -Partikel aufzuzeigen. Hier sind die γ -Partikel mittels geschlossener Isokonzentrationsflächen dargestellt. Für eine übersichtlichere Darstellung sind nur 2 % der detektierten Al und Ti Atome gezeigt (blaue und grüne Punkte). In dem separierten Volumen sind ca. 15 γ -Partikel mit Radien von 2–8 nm zu erkennen, wobei einige von einer ideal sphärischen Geometrie abweichen und verbunden erscheinen. Der mittlere Radius der γ -Partikel beträgt 6 nm. In Abb. 5.18b ist die 3D-Darstellung des einzelnen γ -Partikels gezeigt, der in Abb. 5.18a durch den gelben Kasten markiert ist. Eine detaillierte Betrachtung dieses γ -Partikels ist darunter in einer x-z, y-z und einer y-x Projektion gezeigt. In der z-y Projektion erscheint der γ -Partikel leicht gestaucht, was auf die unterschiedlichen Verdampfungsfeldstärken des γ -Partikels und der γ' -Ausscheidung zurückgeführt werden kann [39]. Außerdem markiert der gelbe Zylinder mit $r = 1\text{ nm}$ den Bereich, in dem das unten in Abb. 5.18b gezeigte Konzentrationsprofil von y_0 nach y_1 für Ni und Ti berechnet wurde. Die Schrittweite beträgt dabei 0,5 nm und jeder Datenpunkt repräsentiert den Mittelwert aus ~ 100 Atomen, was nach Gl. (4.3) in einer relativ großen Standardabweichung σ resultiert. Die linke bzw. die rechte Ordinate sind Ni bzw. Ti zugeordnet. Durch die gestrichelten Linien wird die Grenzfläche zwischen dem γ -Partikel und der γ' -Ausscheidung markiert. Die Zusammensetzung (in at.%) der γ -Matrix beträgt $\text{Ni}_{89,5}\text{Al}_{7,1}\text{Ti}_{3,5}$ und die der γ' -Ausscheidungen $\text{Ni}_{75,4}\text{Al}_{13,7}\text{Ti}_{10,9}$. Im Vergleich zum ternären Phasendiagramm für Ni-Al-Ti bei 750 °C [67] besitzen beide Phasen somit annähernd die jeweilige Gleichgewichtszusammensetzung. Im Gegensatz dazu weisen die sphärischen γ -Partikel eine Zusammensetzung von $\text{Ni}_{85,8}\text{Al}_{9,0}\text{Ti}_{5,2}$ auf und sind daher im $\gamma+\gamma'$ -Zweiphasengebiet einzuordnen. Die Ergebnisse einer detaillierten, quantitativen Analyse der chemischen Zusammensetzung der γ -Matrix, der sphärischen γ -Partikel und

der γ' -Ausscheidungen sind in Tab. 5.4 dargestellt. Der statistische Fehler der Konzentrationswerte ist mit 2σ angegeben wobei σ nach Gl. (4.3) berechnet wurde.

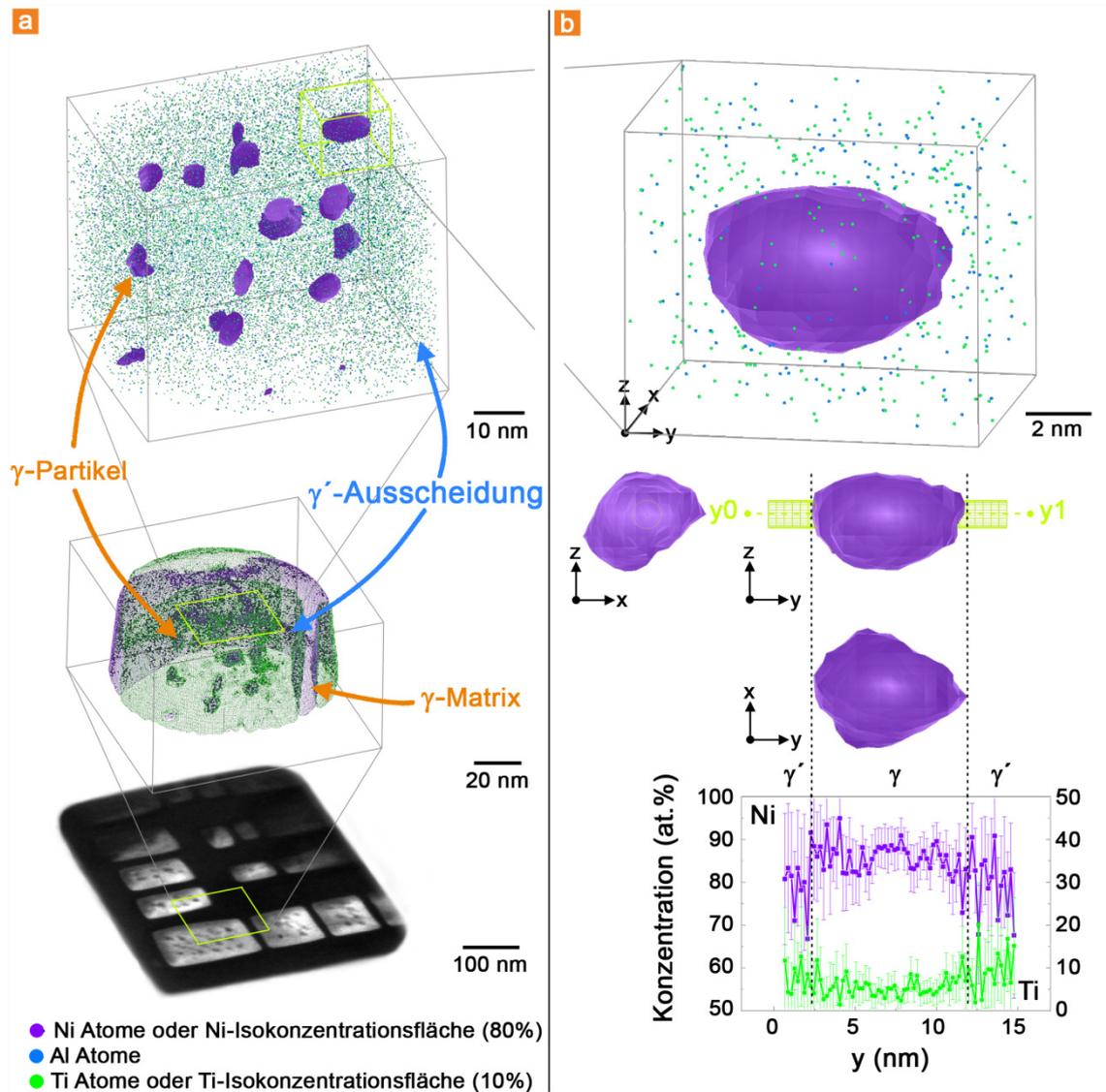


Abb. 5.18: Korrelation zwischen einer DF-TEM Aufnahme und einer APT-Analyse einer Probe nach dreistufiger Wärmebehandlung (1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h + 750 °C / 6 h). (a) Innerhalb der γ' -Ausscheidung (grün) sind sphärische γ -Partikel (lila) zu erkennen. Beide Phasen wurden mittels Isokonzentrationsflächen visualisiert (80 at.% Ni bzw. 10 at.% Ti). (b) Detaillierte Analyse des γ -Partikels aus (a), verschiedene Projektionen des γ -Partikels und ein Konzentrations-Tiefenprofil für die Elemente Ni und Ti.

Ein Ausschnitt der oben in Abb. 5.18a dargestellten Visualisierung sphärischer γ -Partikel ist in Abb. 5.19 gezeigt. In dem Volumen von $20 \times 10 \times 20 \text{ nm}^3$ ($\sim 2,72 \times 10^5$ Atome) ist die Morphologie zweier sphärischer γ -Partikel mittels Isokonzentrationsflächen mit 80 at.% Ni (lila) dargestellt. Außerdem ist die 3D-Rekonstruktion Ni-reicher Cluster, die nach der Clusteranalyse mit einem Schwellwert von ≥ 82 at.% Ni erhalten wurden, zu sehen. Im Gegensatz zu Abb. 5.17b ist die Koaleszenz Ni-reicher Cluster bereits weiter vorangeschritten. Während vereinzelt noch einige kleine Cluster erkennbar sind, fällt auf, dass die Übrigen zwei Supercluster gebildet haben, in deren Zentren die sphärischen γ -Partikel liegen.

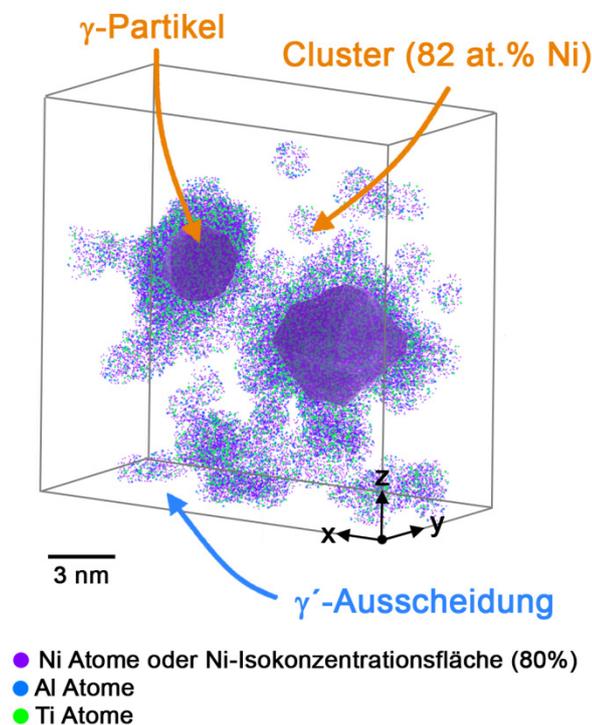


Abb. 5.19: 3D-Rekonstruktion eines Ausschnitts einer APT-Analyse einer Probe nach dreistufiger Wärmebehandlung ($1275 \text{ °C} / 4 \text{ h} + 940 \text{ °C} / 0,75 \text{ h} + 750 \text{ °C} / 6 \text{ h}$). Das Volumen von $20 \times 10 \times 20 \text{ nm}^3$ repräsentiert einen Ausschnitt aus der oben in Abb. 5.18a gezeigten Visualisierung sphärischer γ -Partikel. Zwei sphärische γ -Partikel wurden mittels 80 at.% Ni Isokonzentrationsflächen dargestellt. Ni-reiche Cluster (Schwellwert 82 at.% Ni) sind ebenfalls gezeigt.

5.4.3 Späteres Stadium (plättchenförmige γ -Partikel)

Abb. 5.20a zeigt die 3D-Rekonstruktion der APT-Messung einer Probe nach dreistufiger Wärmebehandlung (1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h + 750 °C / 24 h). Zur Visualisierung der γ -Matrix und der γ -Partikel wurden Isokonzentrationsflächen mit 80 at.% Ni (lila) berechnet. Die γ' -Ausscheidungen sind durch eine berechnete Isokonzentrationsfläche mit 10 at.% Ti (grün) dargestellt. In dem Volumen von $55 \times 55 \times 120 \text{ nm}^3$ sind vier angeschnittene γ' -Ausscheidungen umgeben von der γ -Matrix zu sehen. Außerdem sind in der vorderen γ' -Ausscheidung zwei ebenfalls angeschnittene plättchenförmige γ -Partikel enthalten. Eine genaue Darstellung der Morphologie der angeschnittenen plättchenförmigen γ -Partikel ist unten in Abb. 5.20a gegeben. Unter der Annahme, dass etwa ein Drittel der γ' -Ausscheidung von der Messung erfasst wurde, beläuft sich der mittlere Radius der γ' -Ausscheidung auf $\sim 28 \text{ nm}$. In Abb. 5.20b ist für Ni, Al und Ti (lila, blau und grün) ein Konzentrationsprofil über den etwa 120 nm langen, der durch den gelben Zylinder ($r = 1 \text{ nm}$) definierten Bereich gezeigt, das von z_0 nach z_1 berechnet wurde. Die Längsachse des Zylinders wurde senkrecht zu den Phasengrenzflächen γ/γ' positioniert. Im Verlauf des Konzentrationsprofils sind die alternierenden Phasen γ' -Ausscheidung, γ -Matrix, γ' -Ausscheidung, γ -Partikel, γ' -Ausscheidung, γ -Partikel, γ' -Ausscheidung und γ -Matrix zu erkennen. Weiterhin würde der äquivalente Radius der plättchenförmigen γ -Partikel $\sim 9 \text{ nm}$ betragen, während sie im Mittel eine Dicke von 7 nm aufweisen. Der Abstand zwischen den plättchenförmigen γ -Partikeln beläuft sich auf 9 nm und der Abstand zu den Grenzflächen zwischen γ' -Ausscheidung und γ -Matrix beträgt im Mittel 20 nm. Diese Beobachtungen stimmen gut mit den Ergebnissen der TEM-Untersuchung überein (siehe Abb. 5.11c). Die Zusammensetzung der γ -Matrix beträgt $\text{Ni}_{91,4}\text{Al}_{6,1}\text{Ti}_{2,5}$ und die der γ' -Ausscheidungen $\text{Ni}_{74,6}\text{Al}_{11,9}\text{Ti}_{13,5}$ (in at.%). Die plättchenförmigen γ -Partikel besitzen mit $\text{Ni}_{91,0}\text{Al}_{6,4}\text{Ti}_{2,3}$ (in at.%) im Rahmen der Fehler die gleiche Zusammensetzung wie die γ -Matrix. Wie bei den vorher untersuchten Zuständen sind die Ergebnisse einer detaillierten quantitativen Analyse der chemischen Zusammensetzung der γ -Matrix, der γ' -Ausscheidungen und der plättchenförmigen γ -Partikel in Tab. 5.4 zusammengefasst. Der statistische Fehler der Konzentrationswerte beträgt 2σ wobei σ nach Gl. (4.3) berechnet wurde.

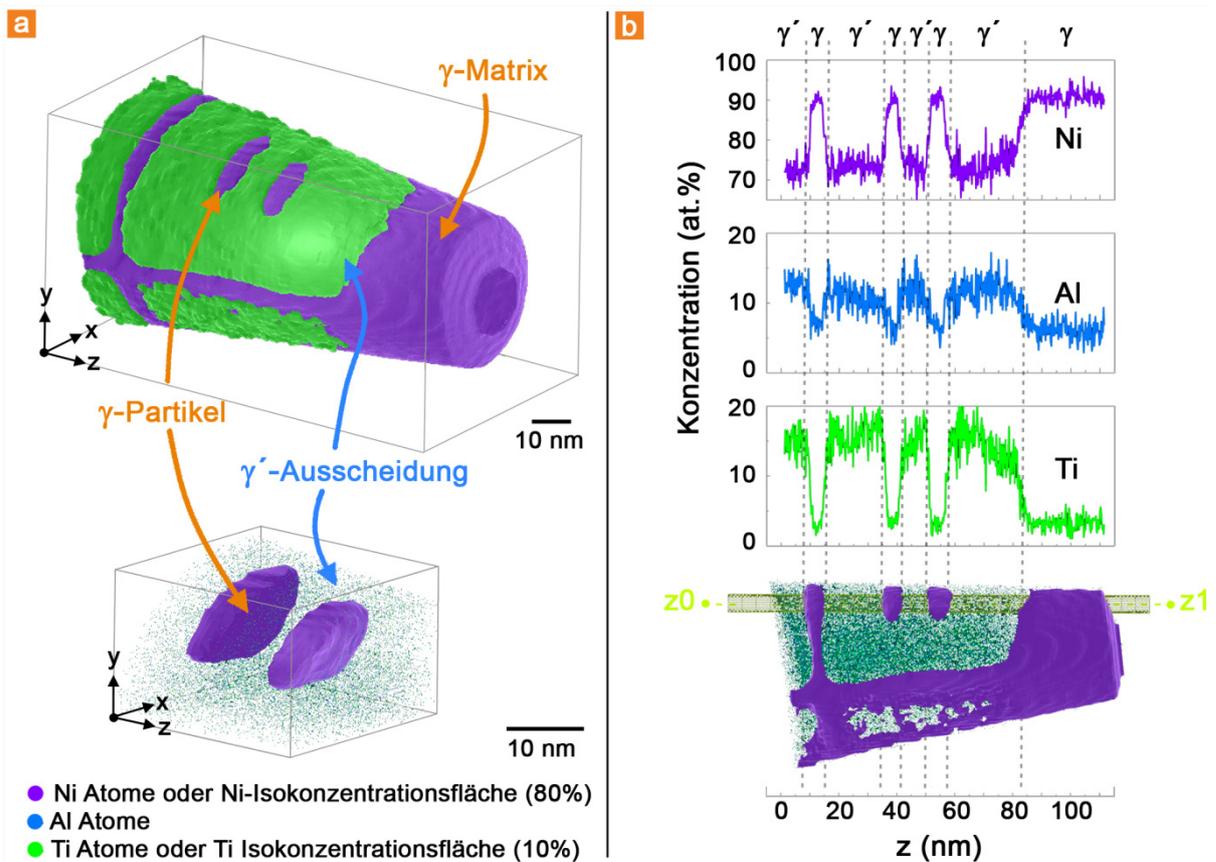


Abb. 5.20: APT-Analyse einer Probe nach dreistufiger Wärmebehandlung ($1275\text{ °C} / 4\text{ h} + 940\text{ °C} / 0,75\text{ h} + 750\text{ °C} / 24\text{ h}$). **(a)** Die Visualisierung mittels Isokonzentrationsflächen zeigt vier angeschnittene γ' -Ausscheidungen (10 at.% Ti, grün) umgeben von γ -Matrix (80 at.% Ni, lila). Die γ' -Ausscheidung im Vordergrund enthält zwei ebenfalls angeschnittene plättchenförmige γ -Partikel (lila). Für eine detaillierte Ansicht wurden die γ -Partikel separiert. **(b)** Das Konzentrations-Tiefenprofil für die Elemente Ni, Al und Ti über den Inhalt des gelben Zylinders mit $r = 1$ zeigt deutlich die sich abwechselnden Phasen. Die gestrichelten Linien zeigen Grenzflächen zwischen $\gamma' / \gamma / \gamma' / \gamma / \gamma' / \gamma / \gamma' / \gamma$.

Um die Verteilung der Ni-Atome innerhalb der γ' -Ausscheidung und in Umgebung der plättchenförmigen γ -Partikel zu charakterisieren wurde eine Clusteranalyse mit einem Schwellwert von ≥ 82 at.% Ni an dem unten in Abb. 5.20a gezeigten Volumen durchgeführt. Die 3D-Rekonstruktion der dabei erhaltenen Ni-reichen Cluster ist in Abb. 5.21 in dem Volumen von $35 \times 23 \times 35\text{ nm}^3$ ($\sim 2,05 \times 10^6$ Atome) gezeigt. Außerdem wurde die Morphologie der plättchenförmigen γ -Partikel mittels Isokonzentrationsflächen mit 80 at.% Ni (lila) visualisiert. Es wird deutlich, dass (abgesehen von den plättchenförmigen γ -Partikeln) kaum noch Heterogenitäten mit ≥ 82 at.% Ni vorhanden sind. Vereinzelt sind noch sehr kleine ($r \sim 1\text{ nm}$) Ni-reiche Cluster zu erkennen, z. B. genau zwischen den plättchenförmigen γ -Partikeln.

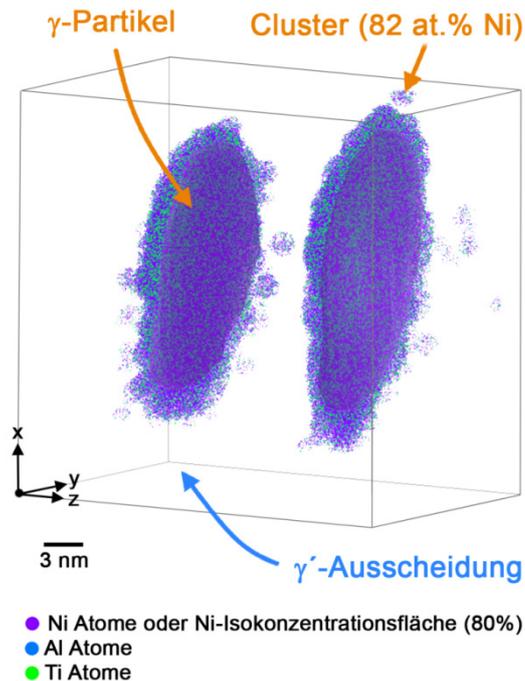


Abb. 5.21: 3D-Rekonstruktion eines Ausschnitts einer APT-Analyse nach dreistufiger Wärmebehandlung (1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h + 750 °C / 24 h). Das Volumen von $20 \times 10 \times 20 \text{ nm}^3$ repräsentiert einen Ausschnitt aus der oben in Abb. 5.20a gezeigten Visualisierung plättchenförmiger γ -Partikel. Zwei annähernd plättchenförmige γ -Partikel wurden mittels 80 at.% Ni-Isokonzentrationsflächen visualisiert. Ni-reiche Cluster (Schwellwert 82 at.% Ni) sind ebenfalls gezeigt.

5.4.4 Zusammenfassung der APT Ergebnisse

In Tab. 5.4 sind die Ergebnisse der quantitativen Analysen der Zusammensetzung der γ -Matrix, der γ' -Ausscheidungen und der γ -Partikel (und Ni-reichen Cluster) für die vorher gezeigten Zustände nach zwei- und dreistufiger Wärmebehandlung zusammengefasst. Bei der Analyse der γ' -Ausscheidungen des Zustandes nach zweistufiger Wärmebehandlung (1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h) wurde zunächst die integrale Zusammensetzung bestimmt. Nach Anwendung der statistischen Clusteranalyse konnten Ni-reiche Cluster mit $\geq 82 \text{ at.}\% \text{ Ni}$ identifiziert werden, sodass eine separate Zusammensetzungsanalyse von γ' -Ausscheidungen und Ni-reichen Clustern möglich war. Bei den Zuständen nach dreistufiger Wärmebehandlung (1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h + 750 °C für 6 h bzw. 24 h) wurde die Zusammensetzung der γ' -Ausscheidungen ebenfalls isoliert von den γ -Partikeln ermittelt.

Tab. 5.4: APT-Analyse der Zusammensetzung (in at.%) der Phasen nach zwei- und dreistufiger Wärmebehandlung (1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h + 750 °C für 6 h und 24 h). Gegeben ist die Zusammensetzung der γ -Matrix, der γ' -Ausscheidungen (für den ersten Zustand mit und ohne Ni-reicher Cluster) und der γ -Partikel. Die zweite Zeile in Grau zeigt die Werte der getrennten Analyse von γ' -Ausscheidung und Ni-reicher Cluster. Der statistische Fehler ist 2σ , wobei σ nach Gl. (4.3) ermittelt wurde.

| T / h | γ -Matrix | | | | γ' -Ausscheidung | | | | γ -Partikel | | | |
|-----------------|------------------|-------------|-------------|--|-------------------------|--------------|--------------|--|--------------------|--------------|-------------|--|
| | Ni | Al | Ti | | Ni | Al | Ti | | Ni | Al | Ti | |
| 940 °C / 0,75 h | 89,2 ± 0,1 | 7,2 ± 0,1 | 3,6 ± 0,1 | | 77,5 ± 0,2 | 13,8 ± 0,2 | 8,2 ± 0,1 | | - | - | - | |
| | - | - | - | | 75,56 ± 0,29 | 13,30 ± 0,23 | 11,14 ± 0,21 | | 81,95 ± 0,53 | 10,00 ± 0,41 | 8,04 ± 0,37 | |
| 750 °C / 6 h | 89,49 ± 0,05 | 7,05 ± 0,04 | 3,46 ± 0,03 | | 75,43 ± 0,19 | 13,65 ± 0,15 | 10,93 ± 0,14 | | 85,83 ± 0,21 | 9,00 ± 0,17 | 5,16 ± 0,13 | |
| 750 °C / 24 h | 91,40 ± 0,10 | 6,10 ± 0,10 | 2,50 ± 0,10 | | 74,60 ± 0,30 | 11,90 ± 0,20 | 13,50 ± 0,20 | | 91,00 ± 0,30 | 6,40 ± 0,20 | 2,30 ± 0,20 | |

5 Ergebnisse

Der Verteilungskoeffizient $k_i^{\gamma'/n}$ wurde zur Darstellung der Verteilung der Legierungselemente Ni, Al und Ti zwischen den γ' -Ausscheidungen und der γ -Matrix ($n = \gamma_{(M)}$) bzw. zwischen den γ' -Ausscheidungen und den γ -Partikeln ($n = \gamma_{(P)}$) nach Gl. (5.9) aus den in Tab. 5.4 gegebenen Konzentrationswerten berechnet (Abb. 5.22a bzw. b). Dabei bezeichnet $C_i^{\gamma'}$ die Konzentration des Elements i in den γ' -Ausscheidungen und $C_i^{\gamma_{(M)}}$ bzw. $C_i^{\gamma_{(P)}}$ dessen Konzentration in der γ -Matrix bzw. den γ -Partikeln.

$$k_i^{\gamma'/n} = \frac{C_i^{\gamma'}}{C_i^n} \quad (5.9)$$

In Abb. 5.22a ist die Verteilung der Elemente zwischen den γ' -Ausscheidungen und der γ -Matrix gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich nach zweistufiger Wärmebehandlung (1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h) Ni bevorzugt in der γ -Matrix anreichert ($k < 1$) während die γ' -bildenden Elemente Al und Ti ($k > 1$) in den γ' -Ausscheidungen angereichert sind. Dabei zeigt Ti die stärkste Tendenz, sich in γ' anzureichern. Nach dreistufiger Wärmebehandlung (+750 °C / 6 h bzw. 24 h) verändert sich die Verteilung von Ni ($k \sim 0,8$) und Al ($k \sim 2$) nur geringfügig. Hingegen ist für Ti ($k \sim 6$) ein starker Trend für die Anreicherung in γ' zu erkennen. In Abb. 5.22b ist die Verteilung der Elemente zwischen den γ' -Ausscheidungen und den γ -Partikeln dargestellt. Qualitativ ist das Verteilungsverhalten der Elemente dem in Abb. 5.22a ähnlich. Es fällt jedoch auf, dass die Separation nach zweistufiger Wärmebehandlung weniger stark ausgeprägt ist. Das gilt vor allem für Al und Ti ($k < 2$). Im Verlauf der dreistufigen Wärmebehandlung streben die Elemente der bereits in Abb. 5.22a beobachteten Verteilung entgegen.

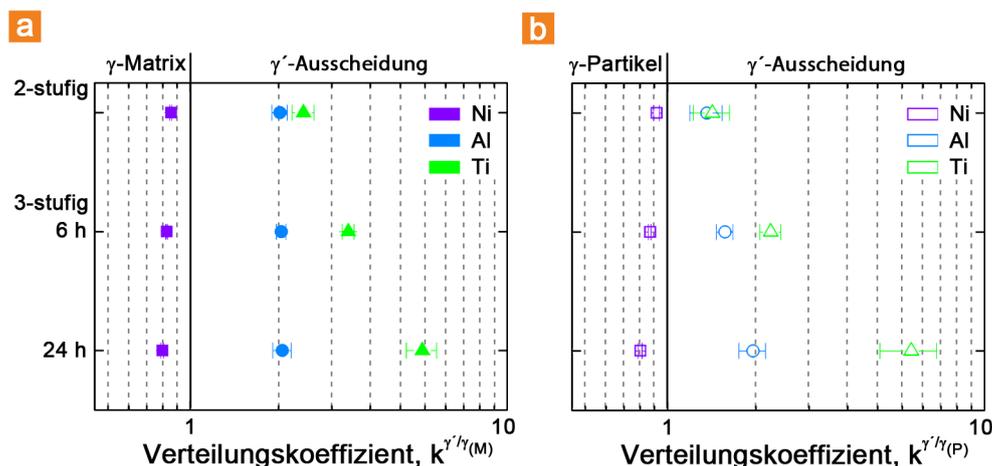


Abb. 5.22: Verteilungskoeffizienten $k_i^{\gamma'/n}$ der Elemente Ni, Al und Ti für die Zustände nach zwei- (1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h) und dreistufiger (+ 750 °C für 6 h bzw. 24 h) Wärmebehandlung. (a) Für $n = \gamma_{(M)}$ bzw. (b) $n = \gamma_{(P)}$ berechnet mit den Konzentrationswerten aus Tab. 5.4. Die Werte für die γ -Partikel nach zweistufiger Wärmebehandlung repräsentieren die Ni-reichen Cluster. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung σ und wurden mittels Standard-Fehlerfortpflanzungsmethoden ermittelt [68].

5.5 Energetische Betrachtung der Phasenseparation

Im Folgenden wird eine energetische Betrachtung der Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen vorgenommen. Hierzu wird zunächst die Anzahldichte und die Oberfläche der γ -Partikel ermittelt und im Weiteren deren molare Oberflächenenergie und deren freie Gibbsche Energie bestimmt. Anhand dieser Betrachtungen ist es möglich, die treibenden Kräfte für die Phasenseparation zu identifizieren.

5.5.1 Abschätzung von Anzahldichte und γ -Partikeloberfläche

Auf Basis der 2D TEM-Aufnahmen wurde die Anzahl der γ -Partikel innerhalb der γ' -Ausscheidungen bestimmt (Abb. 5.23). Mit der Dicke einer TEM-Folie von ~ 70 nm als dritte Dimension wurde das Volumen einer γ' -Ausscheidung abgeschätzt und darauf die Anzahl der enthaltenen γ -Partikel bezogen. Der Mittelwert aus 100 vermessenen γ' -Ausscheidungen je Zustand bildet die Größe N_V . Die Anzahldichte für die in Abschnitt 5.4.1 dargestellten Ni-reichen Cluster wurde anhand der APT-Analysen ermittelt. Die Fehlerbalken repräsentieren den relativen statistischen Fehler (Zählstatistik). Für die Betrachtung der Grenzflächen zwischen den γ' -Ausscheidungen und den γ -Partikeln war es notwendig, die Oberfläche der γ -Partikel abzuschätzen. Diese Abschätzung erfolgte ebenfalls anhand von 2D TEM-DF-Aufnahmen. Für die rechnerische Abschätzung wurden die in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Seitenlängen a und b verwendet. Dabei wurde zwischen sphärischer und plättchenförmiger Morphologie unterschieden. Die Oberfläche der sphärischen γ -Partikel (oder Ni-reicher Cluster) entspricht annähernd einer Kugeloberfläche mit $r=R$, wobei R nach Gl. (5.8) bestimmt wurde. Da von den plättchenförmigen γ -Partikeln anhand von 2D DF-TEM-Aufnahmen nur a und b (2D) ermittelt werden konnten, musste die dritte Seite c (3D) abgeschätzt werden. Daher wurde angenommen, dass die 3D Form der plättchenförmigen γ -Partikel der einer quadratischen Platte entspricht (Spezialfall des Quaders mit $a=c$). Die Oberfläche der plättchenförmigen γ -Partikel wurde als die Oberfläche dieser quadratischen Platte ($a=c > b$) angenommen. Aus den Einzelwerten wurde die mittlere Oberfläche S_p (γ'/γ -Grenzfläche) eines γ -Partikels für jeden Zustand bestimmt und in einem Diagramm dargestellt (Abb. 5.23). Die mittlere volumenbezogene spezifische Oberfläche S_V der γ -Partikel eines Zustandes wurde nach Gl. (5.10) bestimmt und ist ebenfalls in Abb. 5.23 dargestellt, wobei N_V deren Anzahldichte repräsentiert. Die Fehlerbalken entsprechen jeweils der Standardabweichung σ .

$$\text{Spezifische } \gamma\text{-Partikeloberfläche:} \quad S_V = S_p N_V \quad (5.10)$$

Es wird mit Hilfe von Abb. 5.23 deutlich, dass die Anzahldichte im Verlauf der Phasenseparation abnimmt.

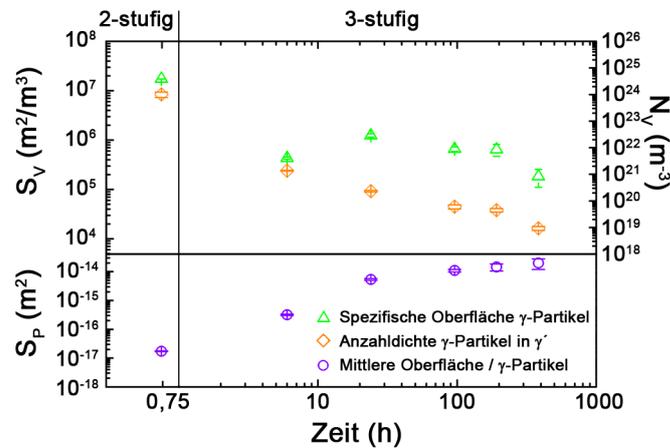


Abb. 5.23: Mittlere Oberfläche eines γ -Partikels S_P , die Anzahldichte N_V der γ -Partikel in γ' und die volumenbezogene spezifische Oberfläche S_V der γ -Partikel in den γ' -Ausscheidungen der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach zwei- und dreistufiger Wärmebehandlung ($1275\text{ °C} / 4\text{ h} + 940\text{ °C} / 0,75\text{ h} + 750\text{ °C} / 6\text{--}384\text{ h}$). S_P und N_V repräsentieren den Mittelwert aus den je Zustand vermessenen 100 γ' -Ausscheidungen und den darin enthaltenen γ -Partikeln. Die Fehlerbalken für N_V entsprechen dem relativen statistischen Fehler (Zählstatistik) und für S_P und S_V der Standardabweichung σ .

5.5.2 Bestimmung der molaren Oberflächenenergie der γ -Partikel

Um eine Energiebilanz aufstellen zu können, muss die mit der Oberfläche der γ -Partikel assoziierte Energie auf die γ -Partikeloberfläche in einem Mol γ' -Ausscheidung bezogen werden. Die molare Oberflächenenergie E_m wurde nach Gl. (5.11) definiert als das Produkt aus der molaren γ -Partikeloberfläche S_m und der Oberflächenenergiedichte γ_S .

$$\text{Molare Oberflächenenergie:} \quad E_m = S_m \gamma_S \quad (5.11)$$

Die Anisotropie der Oberflächenenergiedichte wurde zur Vereinfachung der Betrachtung nicht berücksichtigt. Während $\gamma_S = 0,018\text{ J/m}^2$ für γ/γ' -Grenzflächen in $[001]$ -Richtungen aus der Literatur [5] bekannt ist, wurde S_m nach Gl. (5.12) als das Produkt aus der spezifischen γ -Partikeloberfläche S_V und dem molaren Volumen der γ' -Ausscheidungen V_m definiert. Hierbei wurde S_V nach Gl. (5.10) als Produkt aus der mittleren Oberfläche S_P je γ -Partikel und der Anzahldichte N_V der γ -Partikel innerhalb der γ' -Ausscheidungen definiert.

$$\text{Molare } \gamma\text{-Partikeloberfläche:} \quad S_m = S_V V_m \quad (5.12)$$

Mit Gl. (5.13) ist $\Sigma V_{m,i}$ der γ' -Ausscheidungen die Summe über die molaren Volumen $V_{m,i}$ der Elemente i gewichtet mit deren Konzentrationsanteil C_i (at.%). Die Werte für C_i wurden dabei aus Tab. 5.4 entnommen. Bei der Berechnung von ΣV_m wurde angenommen, dass die Zusammensetzung der γ' -Ausscheidungen für die Zustände nach dreistufiger Wärmebehandlung bei 750 °C für 24–384 h konstant ist.

Molares Volumen:
$$\Sigma V_m = \sum_{i=1}^n (V_{m,i} C_i) \quad (5.13)$$

Die Ergebnisse der Berechnungen von S_m , ΣV_m und E_m sind in Tab. 5.5 zusammengefasst. Die Fehlerangabe repräsentiert dabei die Standardabweichung σ .

Tab. 5.5: Ergebnis der Berechnungen der molaren γ -Partikeloberfläche S_m , des molaren Volumens ΣV_m der γ' -Ausscheidungen und der molaren Oberflächenenergie E_m . Die Fehler repräsentieren die Standardabweichung σ .

| T / t | S_m (m ² /mol) | ΣV_m (m ³ /mol) | E_m (J/mol) |
|-----------------|--------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| 940 °C / 0,75 h | 129,8 ± 0,1 | 7,47 ± 0,04 | 2,34 ± 0,07 |
| 750 °C / 6 h | 3,3 ± 0,2 | 7,51 ± 0,04 | 0,06 ± 0,01 |
| 750 °C / 24 h | 9,4 ± 0,7 | 7,55 ± 0,06 | 0,17 ± 0,01 |
| 750 °C / 96 h | 5,0 ± 0,5 | 7,55 ± 0,06 | 0,09 ± 0,01 |
| 750 °C / 192 h | 4,9 ± 1,3 | 7,55 ± 0,06 | 0,09 ± 0,02 |
| 750 °C / 384 h | 1,4 ± 0,5 | 7,55 ± 0,06 | 0,02 ± 0,01 |

5.5.3 Bestimmung der freien Gibbsschen Energie der γ' -Ausscheidungen

Die Gibbsche Energie ΔG_{mix} (kJ/mol) der γ' -Ausscheidungen wurde unter Verwendung der Mischungsenthalpien ΔH_{mix}^{ij} von drei binären Subsystemen und der in Tab. 5.4 angegebenen Konzentrationswerte für die γ' -Ausscheidungen nach Gl. (5.14) bestimmt.

Gibbs-Energie:
$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (5.14)$$

Mischungsenthalpie:
$$\Delta H_{mix} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \Omega_{ij} C_i C_j \quad (5.15)$$

5 Ergebnisse

Wechselwirkungsparameter: $\Omega_{ij} = 4 \Delta H_{\text{mix}}^{ij}$

Mischungsentropie:
$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i \quad (5.16)$$

Dabei ist ΔH_{mix} die Mischungsenthalpie, ΔS_{mix} die Mischungsentropie mit der Temperatur T (in K) und Ω_{ij} ist ein Wechselwirkungsparameter zwischen dem Element i und j in regulären Lösungen [69].

Tab. 5.6: Mischungsenthalpien binärer Systeme der Legierungselemente Ni, Al und Ti (nach Takeuchi & Inoue 2000 [69]).

| Binäres Subsystem | $\Delta H_{\text{mix}}^{ij}$ (kJ/mol) |
|-------------------|--|
| Ni-Al | -22 |
| Ni-Ti | -35 |
| Al-Ti | -30 |

Bei der Berechnung von ΔG_{mix} der γ' -Ausscheidungen für die Zustände nach dreistufiger Wärmebehandlung (1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h + 750 °C / 24–384 h) wurde angenommen, dass die Zusammensetzung der γ' -Ausscheidungen konstant ist. Die Fehlerangaben repräsentieren die Standardabweichung σ . Die Ergebnisse der Berechnung von ΔG_{mix} sind in Tab. 5.7 zusammengefasst.

Tab. 5.7: Molare freie Gibbsche Energie ΔG_{mix} der γ' -Ausscheidungen.

| T / t | ΔH_{mix} (kJ/mol) | $T\Delta S_{\text{mix}}$ (kJ/mol) | ΔG_{mix} (kJ/mol) |
|-----------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 940 °C / 0,75 h | -18,99 ± 0,36 | 6,82 ± 0,80 | -25,80 ± 0,87 |
| 750 °C / 6 h | -21,49 ± 0,37 | 6,18 ± 0,58 | -27,67 ± 0,69 |
| 750 °C / 24 h | -22,88 ± 0,56 | 6,31 ± 0,77 | -29,19 ± 0,96 |
| 750 °C / 96 h | -22,88 ± 0,56 | 6,31 ± 0,77 | -29,19 ± 0,96 |
| 750 °C / 192 h | -22,88 ± 0,56 | 6,31 ± 0,77 | -29,19 ± 0,96 |
| 750 °C / 384 h | -22,88 ± 0,56 | 6,31 ± 0,77 | -29,19 ± 0,96 |

5.6 Mikrohärtigkeit nach Vickers

Um Aussagen über die mechanischen Eigenschaften der Legierung nach zwei- und dreistufiger Wärmebehandlung treffen zu können wurden Mikrohärtmessungen nach Vickers durchgeführt. Der Verlauf der Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von Wärmebehandlung und Zeit ist in Abb. 5.24 dargestellt. Die Fehlerbalken repräsentieren dabei die Standardabweichung von 20 Einzelmessungen. Die angepasste Kurve ist übersichtshalber gezeigt, um die Tendenz zu verdeutlichen.

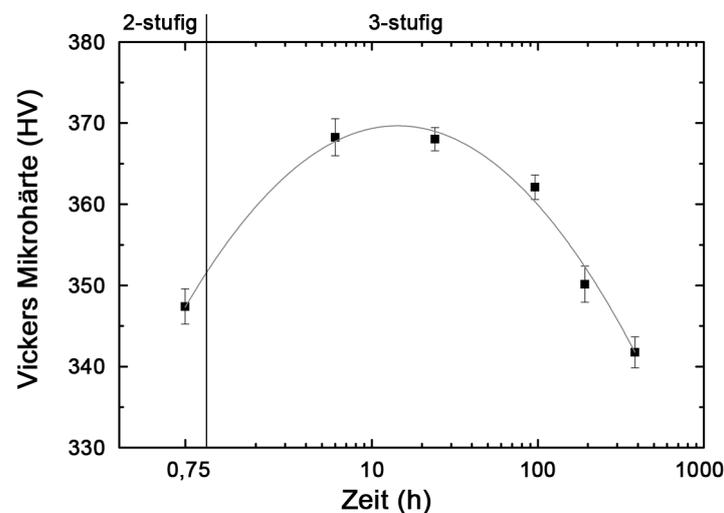


Abb. 5.24: Mikrohärtigkeit nach Vickers für Proben nach zwei- und dreistufiger Wärmebehandlung. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung σ aus 20 Einzelmessungen.

Der Verlauf der Mikrohärtigkeit weist dabei ein Maximum für Proben der Zustände nach dreistufiger Wärmebehandlung ($1275\text{ °C} / 4\text{ h} + 940\text{ °C} / 0,75\text{ h} + 750\text{ °C} / 6\text{--}24\text{ h}$) auf. Diese Zustände entsprechen der in Abb. 5.11 b und c gezeigten Mikrostruktur mit sphärischen bzw. plättchenförmigen γ -Partikeln in den γ' -Ausscheidungen. Im weiteren Verlauf der Phasenseparation, d.h. nach dreistufiger Wärmebehandlung für 96–384 h, ist ein deutlicher Abfall der Mikrohärtigkeit zu erkennen. Entsprechend der Abb. 5.11d–f findet in diesem Zeitfenster die Teilung der γ' -Ausscheidungen statt.

6 Diskussion

Auf der Grundlage der in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse wurde mit Hilfe der in Kapitel 2 erläuterten Grundlagen wurde zunächst eine geeignete Homogenisierungsbehandlung der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung ausgelegt, um anschließend das Verständnis der Bildung der hierarchischen Mikrostruktur durch Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen umfassend weiter zu entwickeln. Im Folgenden wird zuerst die Entstehung der dendritischen Nichtgleichgewichts-Mikrostruktur und der Einfluss verschiedener Homogenisierungsparameter auf die dendritischen Seigerungen auf Basis theoretischer Berechnungen und experimenteller Beobachtungen diskutiert. Anschließend wird die Evolution der hierarchischen Mikrostruktur beschrieben und mithilfe mikrostruktureller und thermodynamischer Betrachtungen ein Modell der Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen entwickelt.

6.1 Ausgangszustand und Auslegung der Homogenisierungsbehandlung

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte einkristalline $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung weist im Zustand „wie gegossen“ eine dendritische Nichtgleichgewichts-Mikrostruktur auf, wie sie typisch ist für derartig hergestellte Ni-Basis-Superlegierungen [27,70]. Diese Struktur basiert auf der Partitionierung der Legierungselemente während der dendritischen Erstarrung [71], bei der kontinuierlich eine Entmischung der zwischen den Dendritenstämmen verbleibenden Restschmelze stattfindet. Folglich entsteht eine inhomogene Verteilung der Legierungselemente (dendritische Seigerungen) im mm-Bereich, mit der Periodizität λ_1 . Mit Hilfe der analytisch hochauflösenden ESMA Untersuchungen wurden die dendritischen Seigerungen des Ausgangszustandes und deren Abhängigkeit von den Homogenisierungsparametern (T, t) quantifiziert, um das Material für die nachfolgenden chemischen Untersuchungen im nm- bis atomaren Bereich optimal zu homogenisieren.

Die dendritische Nichtgleichgewichts-Mikrostruktur ist in der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abb. 5.2a dargestellt. Wie anhand der REM-Aufnahmen in Abb. 5.2b–c vermutet, ergab die Berechnung des Verteilungskoeffizienten k' auf Basis der ESMA Analysen der Zusammensetzung der Dendritenkerne und der interdendritischen Bereiche (Abb. 5.8), dass eine inhomogene Verteilung der Legierungselemente in beiden Bereichen vorliegt. Anders als in der Literatur berichtet [29], reichert sich der γ' -Bildner Al mit $k' = 1,43$ jedoch nicht so wie Ti mit $k' = 0,54$ bevorzugt im interdendritischen Bereich, sondern im Dendritenkern an (vgl. Abb. 5.8). Im binären Ni-Al-Phasendiagramm [72] kann für $C_{Ni} = 91,4$ at.% bei $T = 1400$ °C ein Verteilungskoeffizient für Al zwischen Feststoff und Schmelze von $k_{s/l} = 0,81$ beobachtet werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte ternäre Ni-Al-Ti-Legierung folgt daraus, dass Ti das Partitionierungsverhalten von Al während der Erstarrung invertiert, so dass Al sich ähnlich dem Ni verhält. Mit $k' = 0,54$ ist Ti mit doppelt so hoher Konzentration wie Al im interdendritischen Bereich vorzufinden. Für das Erstarren einer binären Ni-Ti-Legierung (mit $C_{Ni} = 94,6$ at.%) bei $T = 1400$ °C ergibt sich der Verteilungskoeffizient für Ti gemäß dem Ni-Ti-Phasendiagramm (vgl. Abb. 2.2) [17] zu $k_{s/l} = 0,53$. Daraus kann gefolgert werden, dass Ti während der Erstarrung kontinuierlich an der s/l Grenzfläche zurückgewiesen wird, so dass sich die Restschmelze im weiteren Verlauf der Erstarrung immer mehr mit Ti anreichert (siehe Abb. 5.7c). Die Ti-Anreicherung der Restschmelze hat wiederum zur Folge, dass die Ti-Konzentration in der voranschreitenden Erstarrungsfront ebenfalls steigt (siehe Abb. 5.7c). Weiterhin ist aufgrund der geringeren Konzentration des γ' -Bildners Ti im Dendritenkern die Größe der γ' -Ausscheidungen mit Radien $R \sim 40$ nm relativ klein (vgl. Abb. 5.2c), während die erhöhte Konzentration von Ti im interdendritischen Bereich (vgl. Abb. 5.2d) eine dichte Population der γ' -Ausscheidungen mit Größen bis $R \sim 400$ nm mit sich bringt. Derartige Unterschiede in der Mikrostruktur bzw. in der Zusammensetzung sind nicht nur für die mechanisch-technologischen Eigenschaften nachteilig [29]. Sie müssen vor allem für die Untersuchung der Phasenseparation im nm- bzw. atomaren Bereich ausgeglichen werden, da Inhomogenitäten mit einer Periodizität im mm- bis μ m-Bereich die Interpretation von APT-Analysen drastisch verfälschen könnten.

Bei der Auslegung einer Homogenisierungsbehandlung einer einkristallin erstarrten Ni-Basis-Superlegierung ist es daher erforderlich, deren Temperatur und Dauer optimal anzupassen [61]. Eine rein theoretische Ermittlung dieser Parameter ist wie in Ref. [61] gezeigt zwar möglich, jedoch mit der Einschränkung, dass die dabei verwendeten Werte für D_0 und Q hauptsächlich von den Konzentrationsgradienten der diffundierenden Elemente selbst, aber auch von denen der anderen Elemente abhängig sind [63] und daher nicht für jede Legierung zur Verfügung stehen. Bei der Berechnung des theoretischen Verlaufs des relativen Restseigerungsindex δ_{Th} konnte generell eine gute

Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten für δ_{Exp} beobachtet werden. Jedoch fällt auf, dass die experimentell erreichte relative Restseigerung bei den niedrigeren Homogenisierungstemperaturen (1200 °C und 1225 °C) besser ist als theoretisch berechnet und vor allem für Ti stark abweicht. Das mag daran liegen, dass bei diesen Betrachtungen die Zeit bis zum Erreichen der Homogenisierungstemperatur ($t_{\text{Heiz}} \sim 2$ h) nicht berücksichtigt wurde. Weiterhin entsprechen die für Ti verwendeten Werte für D_0 und Q zur Berechnung von δ_{Th} einer Ti-Konzentration, die deutlich unter der im Dendritenkern und im interdendritischen Bereich beobachteten Ti-Konzentration liegt ($C_{\text{Ti}} = 2.86$ at.%). In Ref. [63] wird z. B. gezeigt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit von Al mit steigender Al-Konzentration ebenfalls zunimmt. Anhand der Untersuchungen zur Auslegung der Wärmebehandlung wurde für die Homogenisierungsparameter $T_4 = 1275$ °C und $t_4 = 4$ h nach Abb. 5.9d mit $\delta_{\text{Exp}} < 0,2$ für alle Legierungselemente eine ausreichende Homogenisierung der Proben erreicht, bei der die Glühdauer möglichst kurz ist.

6.2 Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen

6.2.1 Frühes Stadium: Bildung Ni-reicher Cluster

Wie in Abb. 5.11a gezeigt, besitzt die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung nach zweistufiger Wärmebehandlung eine typische γ/γ' -Mikrostruktur, wie sie bereits früher beobachtet wurde [5]. Dieser Zustand wird für die weiteren Betrachtungen als Referenz-Zustand vor der Bildung sphärischer bzw. plättchenförmiger γ -Partikel betrachtet. Anhand der DF-TEM Untersuchungen wurden würfelförmige γ' -Ausscheidungen mit $\langle R \rangle = (54 \pm 16)$ nm beobachtet, deren Größe mit früheren Untersuchungen in Übereinstimmung ist [5,13].

Mit Hilfe der APT Analyse konnte die chemische Zusammensetzung der γ -Matrix und der γ' -Ausscheidungen ermittelt werden. Dabei wurde die Ni-Konzentration der γ' -Ausscheidungen zu $C_{\text{Ni}} = 77,5$ at.% bestimmt. Die Konzentration des Al ($C_{\text{Al}} = 13,8$ at.%) ist höher als die des Ti ($C_{\text{Ti}} = 8,2$ at.%) und das Ti/Al-Verhältnis von γ' beträgt $\sim 0,59$. Im Folgenden wird der Verlauf der Phasenseparation beschrieben. Hierzu sind die Zusammensetzungen der Phasen im ternären Ni-Al-Ti Phasendiagramm bei 940 °C in Abb. 6.1 [67] dargestellt. Dabei wurde festgestellt, dass sich die γ' -Ausscheidungen mit der Zusammensetzung C_{Referenz} in dem im ternären Phasendiagramm dargestellten Existenzbereich ($C_{\text{Ni}} = 73\text{--}80$ at.%) der γ' -Phase befindet.

Gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung (dargestellt durch die gestrichelte Linie in Abb. 6.1) der intermetallischen Phase $\text{Ni}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)$ besitzt γ' damit eine um 2,5 at.% erhöhte Ni-Konzentration (vgl. Tab. 5.4). In Ref. [12] wird die Ni-Gleichgewichts-Konzentration von $\text{Ni}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)$ in einer vergleichbaren ternären Ni-Al-Ti-Legierung bei 940 °C zu $C_{\text{Ni}} = 78$ at.% angegeben. Der Unterschied zu der in dieser Arbeit untersuchten Legierung besteht in einer höheren Ti-Konzentration in der Legierung, woraus ein größeres Ti/Al-Verhältnis von 0,77 resultiert [12]. Das nominale Ti/Al-Verhältnis der hier untersuchten Legierung beträgt dagegen 0,64.

Mittels der statistischen Analyse der APT-Daten konnten die in Abb. 5.17b–c gezeigten Ni-reichen Cluster in den γ' -Ausscheidungen und somit eine heterogene Verteilung der Legierungselemente nachgewiesen werden. Eine derartige heterogene Verteilung der Legierungselemente in den γ' -Ausscheidungen wurde beispielsweise auch in einer $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung gefunden, jedoch nach einer anderen Wärmebehandlung [73]. In dieser Studie [73] wurde die Bildung Ni-reicher Cluster als Frühstadium der Entmischung bzw. Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen interpretiert.

Die Ni-reichen Cluster weisen Größen von 1–3 nm und eine Ni-Konzentration von $C_{\text{Ni}} = 81,95$ at.% auf. Gemäß ihrer Zusammensetzung liegen die Ni-reichen Cluster im metastabilen $\gamma + \gamma'$ -Zweiphasengebiet des ternären Phasendiagramms (Abb. 6.1). Eine Betrachtung der Zusammensetzung der γ' -Ausscheidungen exklusive der Ni-reichen Cluster ergibt eine Ni-Konzentration von $C_{\text{Ni}} = 75,56$ at.% welche damit (im Rahmen der Fehler) nahe der stöchiometrischen Ni-Konzentration liegt (vgl. Tab. 5.4). Weiterhin ist die Konzentration des Al ($C_{\text{Al}} = 13,30$ at.%) kaum verändert, während die des Ti ($C_{\text{Ti}} = 11,14$ at.%) höher wurde. Damit beträgt das Ti/Al-Verhältnis von γ' ohne die Ni-reichen Cluster 0,84. Die Bildung Ni-reicher Cluster deutet darauf hin, dass die Ni-Übersättigung der γ' -Ausscheidungen dadurch lokal bereits nach zweistufiger Wärmebehandlung abgebaut wurde (vgl. Abb. 6.1). Weiterhin folgt daraus, dass Ti eine ausgeprägte Tendenz zeigt, sich in der γ' -Phase anzureichern. Der in Abb. 5.22a und b gezeigte Verteilungskoeffizient $k_{\text{Ti}}^{\gamma'/n}$ ($n = \gamma_{(\text{M})}$ bzw. $n = \gamma_{(\text{P})}$) bestätigt diese Annahme.

In Ref. [12] wurde von einer mit sinkender Temperatur rückläufigen Ni-Löslichkeit in $\text{Ni}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)$ berichtet, wobei die Zugabe von Ti dieses Verhalten verstärkt [74]. Die Ni_3Al -Phase [19,23,75–77] bzw. Ni_3Al -Legierungen [78] wurden bisher sehr ausführlich untersucht. Es wurde berichtet, dass Ni_3Al die geordnete Struktur bis nahe an den Schmelzpunkt beibehält [23,79,80]. Weiterhin wurde die Bildungsenthalpie der $L1_2$ -Typ intermetallischen Phase Ni_3Al zu -33 kJ/mol angegeben und die Ordnungsenthalpie zu -8 kJ/mol [81]. Das heißt, es existiert eine starke Triebkraft, die γ' -Phase in das stöchiometrische Gleichgewicht zu bringen. Die thermodynamische Betrachtung in dieser

Arbeit zeigt deutlich, dass eine γ' -Ausscheidung mit Ni-reichen Clustern ($\Delta G_{\text{mix}} = -28,8 \text{ kJ/mol}$, siehe Tab. 5.7), trotz der Bildung zusätzlicher Oberfläche durch die Ni-reichen Cluster ($E_m = 2,34 \text{ J/mol}$, siehe Tab. 5.5) eine niedrigere gesamte Energie aufweist, als eine γ' -Ausscheidung mit einer überstöchiometrischen Ni-Konzentration ($\Delta G_{\text{mix}} = -25,8 \text{ kJ/mol}$). Der Beitrag von E_m unterliegt dem von ΔG_{mix} dabei um fünf Größenordnungen.

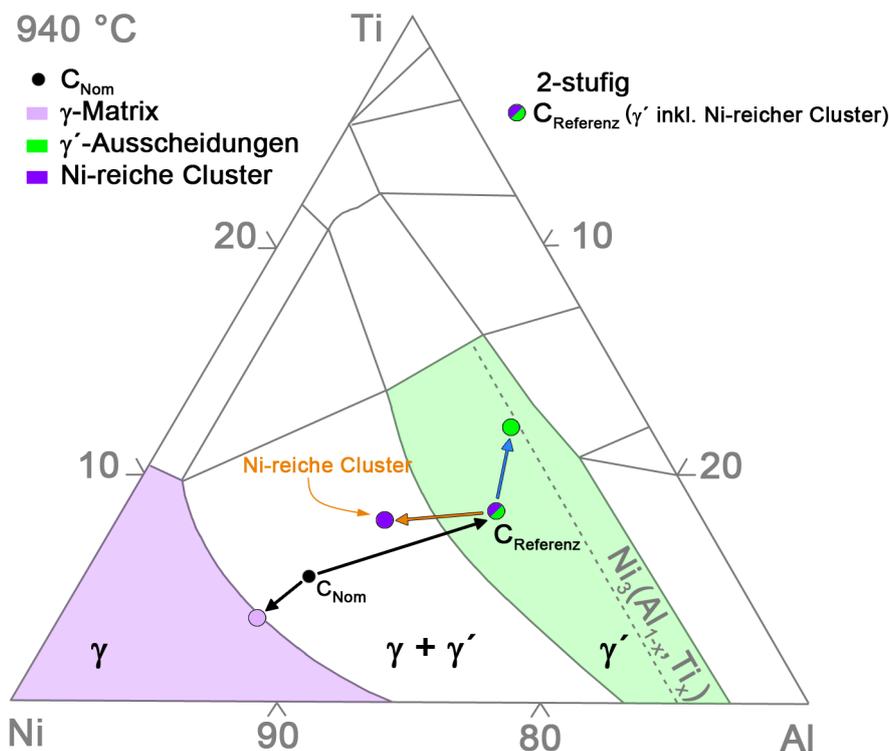


Abb. 6.1: Ternäres Ni-Al-Ti Phasendiagramm bei 940 °C (nach Raghavan 2005 [67]). Nominelle Zusammensetzung der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung (schwarzer Punkt). Zusammensetzung der γ -Matrix (rosa), der γ' -Ausscheidungen (grün) und der Ni-reichen Cluster (lila) nach zweistufiger Wärmebehandlung entsprechend der Konzentrationswerte aus Tab. 5.4. Die stöchiometrische Ni-Konzentration der intermetallischen $\text{Ni}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)$ Phase (γ') ist durch eine gestrichelte Linie repräsentiert.

6.2.2 Intermediäres Stadium: Sphärische γ -Partikel

Nach dreistufiger Wärmebehandlung (6 h) wurden anhand von DF-TEM Untersuchungen γ' -Ausscheidungen mit $\langle R \rangle = (56 \pm 16) \text{ nm}$ beobachtet, innerhalb derer sphärische γ -Partikel mit $\langle R \rangle = (8 \pm 2) \text{ nm}$ identifiziert wurden. Übereinstimmende Ergebnisse wurden bereits in der Literatur beschrieben [5,8]. Weiterhin befindet sich am Rand der γ' -Ausscheidungen eine $\sim 17 \text{ nm}$ breite γ -Partikel-freie Zone (vgl. Abb. 5.11b) wie sie auch in Ref. [8,10] beobachtet wurde. Die partikelfreie Zone wird damit erklärt, dass ab einer

gewissen Diffusionslänge überschüssiges Ni in der γ' -Phase ausscheidet anstatt in die γ -Matrix zu diffundieren [8]. Auf Basis dieser Überlegung wird angenommen, dass diese Diffusionslänge der Hälfte der Breite der partikelfreien Zone entsprechen muss ($\sim 8,5$ nm). Um eine Einschätzung dieser Größenordnung zu entwickeln, wurde eine Maximalabschätzung mit Hilfe der Diffusionslänge $x_i = \sqrt{Dt}$ für die Legierungselemente i vorgenommen. Für die Abschätzung der Weglänge wurden Diffusionsdaten für Ni und Ti aus Ref. [82], sowie für Al aus Ref. [76] in Ni_3Al verwendet. Diese Abschätzung liefert $x_{\text{Ni}} = 52$ nm, $x_{\text{Al}} = 1$ nm und $x_{\text{Ti}} = 2$ nm für eine Diffusionszeit von 6 h bei 750 °C. Die abgeschätzten maximalen Diffusionswege sind für alle Elemente sehr unterschiedlich. Es fällt auf, dass der mögliche Diffusionsweg für Ni um eine Größenordnung größer ist als der von Al und Ti. In Ni_3Al sind Ni-Atome die acht nächsten Nachbarn von Ni, während ein Al-Atom ausschließlich von Ni-Atomen umgeben ist. Das bedeutet, dass Ni seine Position mit einem benachbarten Ni-Gitterplatz tauschen kann [77,82]. Im Fall des Al erzeugt ein Tausch mit einem benachbarten Gitterplatz Unordnung, da es ein Ni-Gitterplatz ist [77,82]. Da dadurch die Entropie erhöht wird ist dieser Platzwechsel energetisch ungünstig. Der zugrunde liegende Diffusionsmechanismus, dass Al-Atome nur über das Ni-Subgitter diffundieren und sich als Al-Antistrukturatome über Ni-Leerstellen fortbewegen, sagt eine geringere Mobilität von Al und seinen Substituenten voraus [77,82]. Dabei behindert Ti aufgrund seiner starken Bindung zu Ni die Diffusion von Al [82,83].

Die Ni-Konzentration der γ' -Ausscheidungen ($C_{\text{Ni}} = 75,43$ at.%) liegt im Rahmen der Fehler auch nach dreistufiger Wärmebehandlung nahe dem stöchiometrischen Ni-Anteil in $\text{Ni}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)$ und hat sich somit nicht verändert. Im Rahmen der Fehler hat sich auch die Konzentration des Al ($C_{\text{Al}} = 13,65$ at.%) und des Ti ($C_{\text{Ti}} = 10,93$ at.%) sowie das Ti/Al-Verhältnis (0,80) kaum verändert. Das gilt auch für die molare freie Gibbsche Energie, die mit $-27,7$ kJ/mol im Rahmen der Fehler gleich geblieben ist. Daraus wird gefolgert, dass die treibende Kraft für die Evolution von Ni-reichen Clustern zu sphärischen γ -Partikeln nicht in der molaren freien Gibbschen Energie der γ' -Phase zu sehen ist.

Die Zusammensetzung sowohl der sphärischen γ -Partikel als auch die der γ' -Ausscheidungen sind in einem ternären Ni-Al-Ti Phasendiagramm bei 750 °C [67] in Abb. 6.2 dargestellt. Die Zusammensetzung der sphärischen γ -Partikel hat sich im Vergleich zu den Ni-reichen Clustern deutlich verändert. Dabei kann vor allem ein Zugewinn des Ni ($C_{\text{Ni}} = 85,83$ at.%) und ein Verlust des Ti ($C_{\text{Ti}} = 5,16$ at.%) beobachtet werden (siehe Abb. 5.22b). Damit liegen die sphärischen γ -Partikel im metastabilen $\gamma + \gamma'$ -Zweiphasengebiet des ternären Phasendiagramms (siehe Abb. 6.2). Im Vergleich zu den Ni-reichen Clustern hat sich ihre Zusammensetzung in Richtung der $\gamma / \gamma + \gamma'$ -Phasengrenze verändert. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu Folgerungen aus TEM-Beobachtungen von

6.2.3 Späteres Stadium: Plättchenförmige γ -Partikel

Nach dreistufiger Wärmebehandlung (24 h) konnten anhand von DF-TEM Untersuchungen würfelförmige γ' -Ausscheidungen mit $\langle R \rangle = (60 \pm 17)$ nm beobachtet werden. Innerhalb der γ' -Ausscheidungen wurden plättchenförmige γ -Partikel mit $\langle R \rangle = (24 \pm 10)$ nm identifiziert, die entlang der [001]-Richtungen ausgerichtet sind. Diese Beobachtungen wurden bereits früher gemacht [5]. Daraus folgt, dass eine morphologische Transformation der γ -Partikel von sphärisch nach plättchenförmig stattgefunden hat.

Die Morphologie eines kohärent eingebetteten (γ)-Partikels (Gleichgewichts-Partikelform) wird aus thermodynamischer Sicht durch die Minimierung der Summe $E_{Ph} + E_{ela}$ aus der Oberflächenenergie E_{Ph} und der elastischen Spannungsenergie E_{ela} bestimmt [5,36]. Für weiche Partikel (γ) in einer harten Matrix (γ') verändert sich ab einem bestimmten Verhältnis E_{Ph} / E_{ela} Gleichgewichtsform der Partikel von sphärisch zu plättchenförmig [37]. Für kleine Partikel, wie im Fall der sphärischen γ -Partikel, ist die energetisch günstige Form kugelhähnlich (Seitenverhältnis $p \sim 0,5-1$). Nimmt der Radius der γ -Partikel zu, folgt daraus, dass der Anteil von E_{ela} proportional zu dem Volumen des γ -Partikels ebenfalls zunimmt. Das bedeutet, dass es für die Minimierung von $E_{Ph} + E_{ela}$ effektiver ist, wenn der γ -Partikel die Form eines Plättchens (Quader) annimmt. Aus Abb. 5.14 geht hervor, dass das Seitenverhältnis $p = b/a$ der γ -Partikel mit zunehmendem Radius kleiner wird, wobei der Übergang von sphärischer zu plättchenförmiger Morphologie bei $R \sim 10$ nm beobachtet wurde. In Ref. [5] wurde bei Betrachtung von $E_{Ph} + E_{ela}$ gezeigt, dass bereits ab einem γ -Partikelradius von $R = 14$ nm ein Energieminimum existiert, das die plättchenförmige Morphologie begünstigt. Interessant ist hierbei, dass diese Beobachtungen auch in einer Ni-Al-Ti-Legierung mit invertierter Mikrostruktur, also einer γ' -Matrix mit γ -Ausscheidungen gemacht wurden [85]. Für die plättchenförmigen γ -Partikel ergibt sich die molare Oberflächenenergie E_m zu $(0,17 \pm 0,01)$ J/mol, woraus gefolgert werden kann, dass diese mit der morphologischen Transformation der γ -Partikel größer wurde.

Die Betrachtung der Zusammensetzung der γ' -Ausscheidungen zeigt, dass sich die Ni-Konzentration ($C_{Ni} = (74,60 \pm 0,30)$ at.%) im Rahmen der Fehler nicht verändert hat und nach wie vor nahe dem stöchiometrischen Ni-Anteil in $Ni_3(Al_{1-x}Ti_x)$ liegt. Die chemische Evolution der γ -Partikel und der γ' -Ausscheidungen wurde in Abb. 6.2 demonstriert. Es wurde eine Zunahme von Ti ($C_{Ti} = (13,50 \pm 0,20)$ at.%) auf Kosten des Al ($C_{Al} = (11,90 \pm 0,20)$ at.%) beobachtet. Daraus resultiert ein Ti/Al-Verhältnis von 1,13. Mit der Veränderung der Zusammensetzung wurde die molare freie Gibbsche Energie weiter reduziert ($\Delta G_{mix} = (-29,19 \pm 0,96)$ kJ/mol). Dabei unterliegt der Betrag der molaren

Oberflächenenergie E_m ($(0,17 \pm 0,01)$ J/mol) dem von ΔG_{mix} um sechs Größenordnungen. Aus der energetischen Betrachtung folgt, dass die Phasenseparation von γ' und damit das Wachstum der γ -Partikel in diesem Stadium nicht nur von der Minimierung von $E_{\text{Ph}} + E_{\text{ela}}$, sondern auch von ΔG_{mix} angetrieben wird.

Die plättchenförmigen γ -Partikel weisen die Gleichgewichtszusammensetzung der γ -Phase auf (vgl. Tab. 5.4). Dabei wurde eine deutliche Zunahme von Ni ($C_{\text{Ni}} = (91,00 \pm 0,30)$ at.%) beobachtet, während der Anteil der γ' -bildenden Elemente Al ($C_{\text{Al}} = (6,40 \pm 0,20)$ at.%) und Ti ($C_{\text{Ti}} = (2,30 \pm 0,20)$ at.%) deutlich abnahm. Damit liegen sie im ternären Phasendiagramm für Ni-Al-Ti bei 750 °C auf der Grenzlinie zwischen γ und $\gamma + \gamma'$. Weiterhin wurde anhand der in Abb. 5.21 gezeigten Clusteranalyse beobachtet, dass die Ni-reichen Cluster konzentriert um die plättchenförmigen γ -Partikel vorliegen. Daraus folgt, dass die plättchenförmigen γ -Partikel aus der Koaleszenz sowohl der schwammförmigen Netzwerke Ni-reicher Cluster um die sphärischen γ -Partikel als auch der sphärischen γ -Partikel entstanden sind.

6.2.4 Zusammenfassung der Phasenseparation von γ'

Zusammenfassend ist die Evolution der Phasenseparation von γ' in Abb. 6.3 schematisch dargestellt. Der Ablauf und die zugrundeliegenden Triebkräfte der Phasenseparation wurden aus dem Gefügebild und der Zusammensetzung der Phasen abgeleitet.

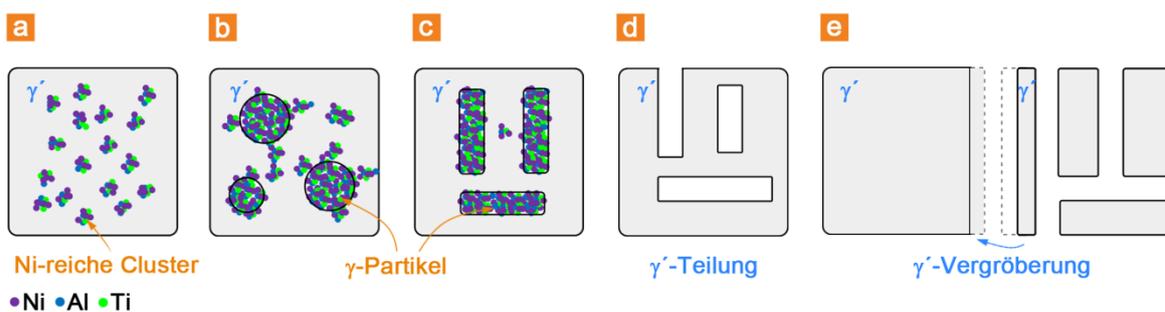


Abb. 6.3: Schematische Darstellung des Ablaufs der Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen. (a) Bildung Ni-reicher Cluster. (b) Koaleszenz Ni-reicher Cluster führt zur Bildung sphärischer γ -Partikel. (c) Weitere Koaleszenz und Einfluss elastischer Energie führt zur Bildung plättchenförmiger γ -Partikel. (d) Einige der plättchenförmigen γ -Partikel erreichen die γ -Matrix und teilen somit γ' . (e) Größere γ' -Ausscheidungen vergrößern auf Kosten der kleineren, durch Teilung entstandenen γ' -Ausscheidungen weiter.

Nach zweistufiger Wärmebehandlung kommt es zur Bildung von Ni-reichen Clustern in den γ' -Ausscheidungen (Abb. 6.3a). Dadurch erreicht die γ' -Phase den stöchiometrischen Ni-Gehalt von $\text{Ni}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)$ und folglich einen energetisch niedrigeren Zustand. Nach

dreistufiger Wärmebehandlung (6 h) führt die Koaleszenz der Ni-reichen Cluster zur Bildung sphärischer γ -Partikel (Abb. 6.3b). Nach längerer Wärmebehandlung (24 h) findet eine morphologische Transformation der γ -Partikel von sphärisch nach plättchenförmig statt wobei die plättchenförmigen γ -Partikel entlang der [001]-Richtungen in γ' ausgerichtet sind. Dabei erreichen die plättchenförmigen γ -Partikel die Gleichgewichtszusammensetzung der γ -Phase (Abb. 6.3c). Im Gegensatz zu der von der LSW-Theorie vorhergesagten Vergrößerung von γ' , die mit $R \propto t^{0,33}$ angenähert werden kann, vergrößert γ' mit $R \propto t^{0,03 \pm 0,01}$. Dies deutet darauf hin, dass die Vergrößerung von γ' größtenteils unterdrückt ist. Die gehemmte Vergrößerung der γ' -Ausscheidungen wurde auch schon in anderen Studien [5,13] beobachtet. Nach dreistufiger Wärmebehandlung (96 h) erreichen einige der plättchenförmigen γ -Partikel die γ -Matrix und teilen somit die γ' -Ausscheidungen (Abb. 6.3d). In der Literatur [5,13] wird gefolgert, dass die Teilung der γ' -Ausscheidungen zu einer Verfeinerung der γ/γ' -Mikrostruktur führt, was im Hinblick auf die thermo-mechanischen Eigenschaften derartiger Legierungen höchst wünschenswert wäre.

Im Rahmen dieser Arbeit kommt es nach der Teilung von γ' jedoch zu einer deutlichen Verbreiterung der γ' -Größenverteilung (vgl. Abb. 5.15) und damit zu einer Abweichung von der durch die LSW-Theorie vorhergesagten Größenverteilung. Große γ' -Ausscheidungen wachsen durch Ostwaldreifung weiter auf Kosten der kleineren, durch Teilung entstandenen γ' -Ausscheidungen (Abb. 6.3e). Deshalb wird angenommen, dass die Teilung der γ' -Ausscheidungen durch plättchenförmige γ -Partikel nicht zu einer Verfeinerung der γ/γ' -Mikrostruktur führt. Weiterhin zeigt der Verlauf der Mikrohärtigkeit nach Vickers (siehe Abb. 5.24), repräsentativ für die Festigkeit der Legierung, Maxima für die Stadien mit sphärischen oder plättchenförmigen γ -Partikeln in den γ' -Ausscheidungen. Die Härtung von γ' -Ausscheidungen durch γ -Partikel wurde bereits in einer früheren Arbeit [9] vorgeschlagen. Eine Erhöhung der Härte durch γ -Partikel in einer „inversen“ Legierung wurde ebenfalls beobachtet [11]. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass es im Sinne der thermo-mechanischen Eigenschaften erstrebenswert ist, die γ -Partikel in der γ' -Phase zu erhalten und nicht die Teilung von γ' -Ausscheidungen zu provozieren.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Phasenseparation in γ' -Ausscheidungen einer $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ -Legierung untersucht. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der höchstauflösenden mikroskopischen und analytischen Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Atomsondentomographie, zur Aufklärung der Identität und mikrostrukturellen Entwicklung der Partikel die sich in γ' -Ausscheidungen bilden.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die aus der Einkristallherstellung nach dem Bridgman-Verfahren resultierende dendritische Nichtgleichgewichts-Mikrostruktur mittels Laue-Rückstreuung, Licht- und Rasterelektronenmikroskopie sowie dynamischer Differenzkalorimetrie und Elektronenstrahlmikrosonde analysiert und der Einfluss verschiedener Homogenisierungsbehandlungen auf die Verteilung der Legierungselemente charakterisiert. Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Sowohl theoretisch als auch experimentell resultiert, dass im Rahmen der betrachteten Kombinationen von Temperatur und Zeit für die Homogenisierungsbehandlung mit den Parametern $T = 1275 \text{ °C}$ und $t = 4 \text{ h}$ eine ausreichende Homogenisierung der Legierung erreicht werden kann.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die hierarchische Mikrostruktur im Detail untersucht und hinsichtlich qualitativer als auch quantitativer mikrostruktureller Merkmale, wie Vergrößerungskinetik der γ' -Ausscheidungen sowie der γ -Partikel und Größenverteilung der γ' -Ausscheidungen, mittels Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Weiterhin konnte in dieser Arbeit mittels höchstauflösender Atomsondentomographie erstmals sowohl die Identität der γ -Partikel aufgeklärt als auch die chemische Evolution aller Phasen während der Phasenseparation in den γ' -Ausscheidungen beobachtet werden. Die Kernaussagen der Kombination aus Untersuchungen mittels TEM und APT können wie folgt zusammengefasst werden:

- Im Frühen Stadium der Phasenseparation nach zweistufiger Wärmebehandlung (1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h) kommt es zur Bildung Ni-reicher Cluster in den γ' -Ausscheidungen, da dies für die γ' -Phase energetisch günstiger ist.
- Im intermediären Stadium, nach dreistufiger Wärmebehandlung (1275 °C / 4 h + 940 °C / 0,75 h + 750 °C / 6 h) entstehen durch Koaleszenz der Ni-reichen Cluster sphärische γ -Partikel, die im metastabilen $\gamma + \gamma'$ -Zweiphasengebiet des ternären Ni-Al-Ti Phasendiagramms bei 750 °C eingeordnet werden können.
- Im späteren Stadium, d.h. nach Altern für 24 h, bilden sich plättchenförmige γ -Partikel deren Zusammensetzung der Gleichgewichtszusammensetzung der γ -Phase entspricht.

In Bezug auf die bisher in der Literatur berichteten Ergebnisse zur Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen wurden die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über Entstehung und Evolution der γ -Partikel eingeordnet. Dabei konnte der bereits früher vorgeschlagene Entstehungsmechanismus der γ -Partikel weiterentwickelt werden. Im Gegensatz zur bisherigen Interpretation [5,8,13], die γ -Partikel innerhalb der γ' -Ausscheidungen besäßen bereits im frühen Stadium der Phasenseparation die Gleichgewichtszusammensetzung der γ -Phase, konnte eine chemische Evolution von Ni-reichen Cluster über sphärische γ -Partikel hin zu plättchenförmigen γ -Partikeln beobachtet werden. Anders als in der Literatur behauptet, führt die Teilung der γ' -Ausscheidungen durch die γ -Partikel nicht zu einer Verfeinerung der γ/γ' -Mikrostruktur, sondern zu einer Verbreiterung der γ' -Größenverteilung, die damit deutlich von der theoretischen LSW-Verteilung abweicht. Weiterhin wurde behauptet, dass mit der Teilung von γ' -Ausscheidungen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften einhergehe. Im Gegensatz dazu zeigen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Mikrohärtmessungen nach Vickers, dass die Härte in Gegenwart der sphärischen oder plättchenförmigen γ -Partikel am größten ist und es somit als wünschenswert erscheint, die γ -Partikel in den γ' -Ausscheidungen zu erhalten, anstatt deren Teilung zu provozieren.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, welche Triebkräfte der Phasenseparation zugrunde liegen. Dabei ist die initiale Triebkraft der Phasenseparation von γ' -Ausscheidungen die Reduzierung der freien Gibbsschen Energie, was die Bildung Ni-reicher Cluster zur Folge hat. Im weiteren Verlauf treibt die Minimierung der dadurch entstandenen Oberfläche durch Koaleszenz der Ni-reichen Cluster die Phasenseparation voran, wobei sphärische γ -Partikel entstehen. Werden die sphärischen γ -Partikel größer,

steht die Minimierung der elastischen Energie im Vordergrund, weshalb eine morphologische Transformation von sphärisch nach plättchenförmig stattfindet. Außerdem konnte die Identität und chemische Entwicklung der γ -Partikel aufgeklärt werden und somit frühere Interpretationen weiterentwickelt werden. Damit konnte ein wesentlicher Beitrag zur Aufklärung der Phasenseparation der γ' -Ausscheidungen und damit zu der bereits vor über 50 Jahren gestellten Frage nach der Identität der γ -Partikel geleistet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Mughrabi, γ/γ' Rafting and its Effect on the Creep and Fatigue Behaviour of Monocrystalline Superalloys, in: R.J. Arsenault, D. Cole, T. Fross, G. Kostorz, P.K. Liaw, S. Parameswaran, et al. (Eds.), The Johannes Weertman Symposium, The Minerals, Metals and Materials Society, 1996: pp. 267–278.
- [2] T. Gnäupel-Herold, W. Reimers, Stress states in the creep deformed single crystal nickelbase superalloy SC 16, *Scripta Metallurgica et Materialia*. 33 (1995) 615–621.
- [3] Y. Zhang, N. Wanderka, G. Schumacher, R. Schneider, W. Neumann, Phase Chemistry of the Superalloy SC16 after Creep Deformation, *Acta Materialia*. 48 (2000) 2787–2793.
- [4] T.M. Pollock, S. Tin, Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure, and Properties, *Journal of Propulsion and Power*. 22 (2006) 361–374.
- [5] M. Doi, D. Miki, T. Moritani, T. Kozakai, Gamma/Gamma-Prime Microstructure Formed by Phase Separation of Gamma-Prime Precipitates in a Ni-Al-Ti Alloy, in: K.A. Green, T.M. Pollock, H. Harada, T.E. Howson, R.C. Reed, J.J. Schirra, et al. (Eds.), *Superalloys 2004*, The Minerals, Metals & Materials Society, 2004: pp. 109–114.
- [6] J.F. Radavich, W.H. Coats, Effect of temperature exposure on the microstructure of 4.5 Al-3.5 Ti Nickel-base alloy, *Transactions of the ASM*. 54 (1961) 591–597.
- [7] J.F. Radavich, W.H. Coats, Metallography of the superalloys, *Revision of High Temperature Materials*. 1 (1971) 55–96.
- [8] H.F. Merrick, Precipitation within γ' particles in Nickel-base superalloys, *Metallurgical Transactions*. 4 (1973) 885–887.
- [9] L.R. Cornwell, G.R. Purdy, Precipitation of γ in γ' Particles in a Nickel-Aluminum Alloy, *Metallurgical Transactions*. 5 (1974) 780–781.
- [10] J.M. Oblak, J.E. Doherty, A.F. Giamei, Precipitation of γ in the γ' of Nickel-base superalloys, *Metallurgical Transactions*. 5 (1974) 1252–1255.
- [11] W.H. Tian, T. Sano, M. Nemoto, Hardening of γ' -Ni₃(Al,Ti) by Precipitation of Disordered γ , *Scripta Metallurgica*. 20 (1986) 933–936.
- [12] W.H. Tian, T. Sano, M. Nemoto, Precipitation of Disordered γ Phase in an L1₂ Ordered γ' -Ni₃(Al, Ti) Phase, *Journal of the Japan Institute of Metals*. 53 (1989) 1013–1021.

- [13] S. Hata, K. Kimura, H. Gao, S. Matsumura, M. Doi, T. Moritani, et al., Electron Tomography Imaging and Analysis of γ' and γ Domains in Ni-based Superalloys, *Advanced Materials*. 20 (2008) 1905–1909.
- [14] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 19 (1961) 35–50.
- [15] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung), *Zeitschrift Für Elektrochemie*. 65 (1961) 581–591.
- [16] H. Okamoto, Al-Ni (Aluminium-Nickel), *Journal of Phase Equilibria*. 14 (1993) 257–259.
- [17] H. Margolin, E. Ence, J.P. Nielsen, Titanium-Nickel Phase Diagram, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. 197 (1953) 243–247.
- [18] R. Bürgel, H. Jürgen, M. Thomas, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, 4. Auflage, Vieweg+Teubner, 2011.
- [19] S. Ochiai, Y. Oya, T. Suzuki, Alloying behaviour of Ni₃Al, *Acta Metallurgica*. 32 (1984) 289–298.
- [20] R.C. Reed, *Superalloys 2006*, Cambridge University Press. (2006).
- [21] N. Wanderka, U. Czubyko, V. Naundorf, D. Mukherji, J. Rüsing, J. Rösler, Rhenium distribution in the matrix and near the particle–matrix interface in a model Ni–Al–Ta–Re superalloy, *Scripta Materialia*. 46 (2002) 235–240.
- [22] N. Wanderka, U. Glatzel, Chemical composition measurements of a nickel-base superalloy by atom probe field ion microscopy, *Materials Science and Engineering A*. 203 (1995) 69–74.
- [23] D.P. Pope, J.L. Garin, The Temperature Dependence of the Long-Range Order Parameter of Ni₃Al, *Journal of Applied Crystallography*. 10 (1977) 14–17.
- [24] D.N. Duhal, Single Crystal Superalloys, in: *Superalloys, Supercomposites and Superceramics*, Academic Press, Inc., 1989: pp. 149–182.
- [25] B. Kear, G. Wilsdorf, Dislocation configurations in plastically deformed polycrystalline Cu₃Au alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 224 (1962) 382–386.
- [26] D. Ma, P.R. Sahm, Untersuchung des Erstarrungsvorgangs der gerichtet erstarrten Superlegierung CMSX 6, *Zeitschrift Für Metallkunde*. 86 (1995) 764–768.
- [27] D. Goldschmidt, Einkristalline Gasturbinenschaufeln aus Nickelbasis-Legierungen. Teil I: Herstellung und Mikrogefüge, *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*. 25 (1994) 311–320.

- [28] W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Fourth Edi, Trans Tech Puplications Ltd, Uetikon-Zuerich, Switzerland, 1998.
- [29] D. Goldschmidt, *Einkristalline Gasturbinenschaufeln aus Nickelbasis-Legierungen - Teil II: Wärmebehandlung und Eigenschaften*, *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*. 25 (1994) 373–382.
- [30] S.L. Semiatin, R.C. Kramb, R.E. Turner, F. Zhang, M.M. Antony, *Analysis of the homogenization of a nickel-base superalloy*, *Scripta Materialia*. 51 (2004) 491–495.
- [31] R. Völkl, U. Glatzel, M. Feller-Kniepmeier, *Measurement of the lattice misfit in the single crystal nickel based superalloys CMSX-4, SRR99 and SC16 by convergent beam electron diffraction*, *Acta Materialia*. 46 (1998) 4395–4404.
- [32] U. Hemmersmeier, M. Feller-Kniepmeier, *Element Distribution in the Macro- and Microstructure of Nickel Base Superalloy CMSX-4*, *Materials Science and Engineering A*. 248 (1998) 87–97.
- [33] A. Epishin, T. Link, U. Brückner, B. Fedelich, P. Portella, *Effects of Segregation in Nickel-Base Superalloys: Dendritic Stresses*, in: G. K.A., T.M. Pollock, H. Harada, T.E. Howson, R.C. Reed, J.J. Schirra, et al. (Eds.), *Superalloys 2004*, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, USA, 2004: pp. 537–543.
- [34] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
- [35] J.W. Martin, R.D. Doherty, *Stability of Microstructure in Metallic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge - New York - Melbourne, 1976.
- [36] M. Doi, *Elasticity Effects on the Microstructure of Alloys Containing Coherent Precipitates*, *Progress in Materials Science*. 40 (1996) 79–180.
- [37] X. Li, K. Thornton, Q. Nie, P.W. Voorhees, J.S. Lowengrub, *Two- and three-dimensional equilibrium morphology of a misfitting particle and the Gibbs–Thomson effect*, *Acta Materialia*. 52 (2004) 5829–5843.
- [38] E. Hornbogen, B. Skrotzki, *Mikro-und Nanoskopie der Werkstoffe*, 3. Auflage, Springer, 2009.
- [39] B. Gault, M. Moody, J. Cairney, S. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer Science+Business Media, New York, 2012.
- [40] M.K. Miller, G.D.W. Smith, *Atom Probe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems*, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1989.
- [41] L. Jean, B. Bochu, *LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments*, (n.d.).

- [42] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer in Optical Sciences, 1998.
- [43] S. Flegler, J. Heckmann, K. Klomparens, Elektronenmikroskopie Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Spektrum, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg - Berlin - Oxford, 1995.
- [44] L. Reimer, H. Kohl, Transmission Electron Microscopy - Physics of Image Formation, Fifth Edit, Springer Science+Business Media, New York, 2007.
- [45] D.B. Williams, C.B. Carter, The Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science, 2nd Editio, Springer Science+Business Media, New York; NY, 2009.
- [46] R. Schlesiger, C. Oberdorfer, R. Würz, G. Greiwe, P. Stender, M. Artmeier, et al., Design of a laser-assisted tomographic atom probe at Münster University, Review of Scientific Instruments. 81 (2010) 1–8.
- [47] O. Nishikawa, M. Kimoto, Toward a scanning atom probe—computer simulation of electric field, Applied Surface Science. 76/77 (1994) 424–430.
- [48] T.F. Kelly, D.J. Larson, Local electrode atom probes, Materials Characterization. 44 (2000) 59–85.
- [49] H. Keller, G. Klingelhöfer, E. Kankleit, A Position Sensitive Microchannelplate Detector Using a Delay Line Readout Anode, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 258 (1987) 221–224.
- [50] Clark-MXR, Inc., (2013).
- [51] G. Da Costa, A. Bostel, F. Vurpillot, Tap3Ddata, (2004).
- [52] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, D. Blavette, A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data, Applied Surface Science. 87-88 (1995) 298–304.
- [53] B.P. Geiser, D.J. Larson, E. Oltman, S. Gerstl, D. Reinhard, T.F. Kelly, et al., Wide-Field-of-View Atom Probe Reconstruction, Microscopy and Microanalysis. 15 (2009) 2–3.
- [54] B. Gault, A. La Fontaine, M.P. Moody, S.P. Ringer, E.A. Marquis, Impact of laser pulsing on the reconstruction in an atom probe tomography., Ultramicroscopy. 110 (2010) 1215–22.
- [55] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J.M. Sarrau, M. Bouet, A. Menand, The tomographic atom probe: A quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale, Rev. Sci. Instrum. 64 (1993) 2911–2919.

- [56] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, et al., Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe, *Review of Scientific Instruments*. 77 (2006) 043705.
- [57] G.L. Kellogg, T.T. Tsong, Pulsed-laser atom-probe field-ion microscopy, *Journal of Applied Physics*. 51 (1980) 1184.
- [58] K. Thompson, J. Sebastian, S. Gerstl, Observations of Si field evaporation, *Ultramicroscopy*. 107 (2006) 124–30.
- [59] U. Glatzel, Private Mitteilung, (2012).
- [60] L.A. Chapman, Application of high temperature DSC technique to nickel based superalloys, *Journal of Materials*. 39 (2004) 7229–7236.
- [61] M.C. Flemings, *Solidification Processing*, McGraw Hill, New York, 1974.
- [62] M.M.P. Janssen, Diffusion in the Nickel-Rich Part of the Ni-Al System at 1000°C to 1300°C Ni₃Al Layer Growth, Diffusion Coefficients, and Interface Concentrations, *Metallurgical Transactions*. 1 (1973).
- [63] M.S.A. Karunaratne, P. Carter, R.C. Reed, On the diffusion of aluminium and titanium in the Ni-rich Ni–Al–Ti system between 900 and 1200°C, *Acta Materialia*. 49 (2001) 861–875.
- [64] R. Haydock, D.R. Kingham, Post-ionization of field-evaporated ions, *Physical Review Letters*. 44 (1980) 1520–1523.
- [65] R. Haydock, D.R. Kingham, Some predictions of a theory of post-ionization of field-evaporated ions, *Surface Science Letters*. 104 (1981) 194–198.
- [66] D.R. Kingham, The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states, *Surface Science*. 116 (1982) 273–301.
- [67] V. Raghavan, Phase Diagram Evaluations: Al-Ni-Ti (Aluminium-Nickel-Titanium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 26 (2005) 268–272.
- [68] L.G. Parratt, *Probability and Experimental Errors in Science*, John Wiley, New York, 1966.
- [69] A. Takeuchi, A. Inoue, Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys, *JIM, Materials Transactions*. 41 (2000) 1372–1378.
- [70] A.J. Elliott, T.M. Pollock, S. Tin, Directional solidification of large superalloy castings with radiation and liquid-metal cooling: A comparative assessment, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 35 (2004) 3221–3231.
- [71] S.N. Tewari, M. Vijakumar, J.E. Lee, P.A. Curreri, Solutional partitioning coefficients in nickel-based superalloy PWA-1480, *Materials Science and Engineering A*. 141 (1991) 97–102.

- [72] I. Ansara, N. Dupin, H.L. Lukas, B. Sundman, Thermodynamic assessment of the Al-Ni system, *Journal of Alloys and Compounds*. 247 (1997) 20–30.
- [73] F. Vogel, N. Wanderka, S. Matsumura, J. Banhart, Early stages of decomposition within the γ' phase of a Ni–Al–Ti model alloy, *Intermetallics*. 22 (2012) 226–230.
- [74] R.K. Ham, R.H. Cook, G.R. Purdy, Solidification Behaviour and γ Precipitation in Nickel-Rich γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$), *Metal Science Journal*. 6 (1972) 73–77.
- [75] F.J. Bremer, M. Beyss, H. Wenzl, The Order-Disorder Transition of the Intermetallic Phase Ni_3Al , *Physica Status Solidi*. 110 (1988) 77–82.
- [76] C. Cserháti, A. Paul, A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, F.J.J. van Loo, Intrinsic diffusion in Ni_3Al system, *Intermetallics*. 11 (2003) 291–297.
- [77] H. Numakura, T. Ikeda, M. Koiwa, A. Almazouzi, Self-diffusion mechanism in Ni-based L_{12} type intermetallic compounds, *Philosophical Magazine A*. 77 (1998) 887–909.
- [78] K. Glock, C. Knobloch, U. Glatzel, Creep Properties of $\text{Ni}_3(\text{AlTiTa})$ γ' Phase Single Crystals, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 31A (2000) 1733–1740.
- [79] K. Aoki, O. Izumi, Defect Structures and Long-Range-Order Parameters in Off-Stoichiometric Ni_3Al , *Physica Status Solidi*. 32 (1975) 657–664.
- [80] R.W. Guard, J.H. Westbrook, Alloying Behavior of Ni_3Al ($-\gamma'$ phase), *Trans. MS AIME*. 215 (1959) 807–814.
- [81] A.R. Yavari, S. Gialanella, M.-D. Baro, G. Le Caer, Enthalpies of Formation of L_{12} Intermetallics Derived from Heats of Reordering, *Physical Review Letters*. 78 (1997) 4954–4957.
- [82] S.V. Divinski, S.T. Frank, U. Södervall, C. Herzig, Solute diffusion of Al-substituting elements in Ni_3Al and the diffusion mechanism of the minority component, *Acta Materialia*. 46 (1998) 4369–4380.
- [83] C.H. Liebscher, R. Voelkl, U. Glatzel, Electron energy losses by channelling-enhanced microanalysis in a γ' -strengthened Ni-base alloy with Ti additions, *Acta Materialia*. 57 (2009) 4217–4223.
- [84] Z. Mao, C.K. Sudbrack, K.E. Yoon, G. Martin, D.N. Seidman, The mechanism of morphogenesis in a phase-separating concentrated multicomponent alloy, *Nature Materials*. 6 (2007) 210–6.
- [85] T. Maebashi, M. Doi, Coarsening behaviours of coherent γ' and γ precipitates in elastically constrained Ni–Al–Ti alloys, *Materials Science and Engineering A*. 373 (2004) 72–79.

Publikationsliste

- F. Vogel, N. Wanderka, S. Matsumura and J. Banhart, “Early stages of decomposition within the γ' phase of a Ni–Al–Ti model alloy“, *Intermetallics*, vol. 22, pp. 226–230, 2012.
- F. Vogel, N. Wanderka, Z. Balogh, M. Ibrahim, P. Stender, G. Schmitz and J. Banhart, “Mapping the evolution of hierarchical microstructures in a Ni-based superalloy“, *Nat. Commun.* 4:2955 doi: 10.1038/ncomms3955, 2013.
- F. Vogel, N. Wanderka, Z. Balogh, M. Ibrahim, P. Stender, G. Schmitz, T. Fedorova and J. Banhart, “Nanoscale Clusters in the Ni-supersaturated γ' phase of a Ni-Al-Ti model alloy“, *Ultramicroscopy*, (accepted), 2014.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein Dank gebührt Herrn Prof. Dr. **John Banhart** für die Möglichkeit dieses interessante Thema in seiner Abteilung bearbeiten zu können sowie für die Begutachtung der Arbeit. Außerdem danke ich Herrn Prof. Dr. **Uwe Glatzel** für die Bereitschaft diese Arbeit zu begutachten. Frau Dr. **Nelia Wanderka** gebührt ganz besonderer Dank für ihr fortwährendes Interesse an dieser Arbeit und die stete Unterstützung und Bereitschaft zur Diskussion, welche wesentlich zum Gelingen beigetragen haben. Weiter danke ich Herrn PD Dr. **Gerhard Schumacher** für viele fruchtbare Diskussionen über Hochtemperaturwerkstoffe. Herrn Dr. **Nikolai Lazarev** möchte ich für hilfreiche Anregungen bei den Diffusions- und Energiebetrachtungen danken. Bei Frau Dr. **Christiane Stephan** und Herrn **Hannes Jahnke** sowie Herrn Dipl.-Ing (FH) **Jörg Nissen** möchte ich mich für die Unterstützung bei den ESMA Analysen bedanken. Herrn Prof. Dr. **Guido Schmitz** und seiner Arbeitsgruppe in Münster, insbesondere den Herren Dr. **Patrick Stender**, Dr. **Zoltan Balogh** und **Mohammed Ibrahim**, für die freundliche Unterstützung bei den APT-Messungen während des sehr lehr- und hilfreichen Aufenthalts in Münster.

Ein besonderes Dankeschön gebührt Frau **Christiane Förster** einerseits für die Unterstützung im Chemielabor und andererseits für die Präparation der Proben für das TEM. Außerdem danke ich Frau **Claudia Leistner** für ihre Hilfe im Materiallabor und bei den Wärmebehandlungen der Proben. Den Herren **Harald Stapel** und **Norbert Beck** danke ich für ihre Unterstützung bei technischen Problemen mit dem TEM oder der TAP. Herrn Dipl.-Ing. **Jörg Bajorat** möchte ich für die stete Unterstützung bei allen EDV-Belangen danken. Herrn **Ernst Fleischmann** gebührt mein Dank für das Gießen des Einkristalls. Frau Dr. Melanie Timpel und Frau Dr. **Anna Manzoni** möchte ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Meinen Kollegen Herr Dr. **Tobias Scherb**, Herr Dr. **Jatin Rana**, Herr Dr. **Scott Williams**, Herr Dipl.-Ing. **Frank Wieder**, Herr Dr. **Stephan Mechler**, Frau Dipl.-Min. **Jessica Kohnke** und Herr **Amit Verma** danke ich für viele fruchtbare Diskussionen und eine mehr als angenehme Atmosphäre am HZB.

Erklärung

Ich erkläre an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation in allen Teilen von mir selbstständig angefertigt wurde und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben worden sind. Weiter erkläre ich, dass ich nicht schon anderweitig einmal die Promotionsabsicht angemeldet oder ein Promotionseröffnungsverfahren beantragt habe.

Berlin, 12. Dezember 2013

Florian Vogel