

Montanuniversität Leoben

**Untersuchungen zum Ausscheidungsverhalten
von H-Karbiden in einer TiAl-Legierung**



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Leoben, März 2017

Eidesstattliche Erklärung:

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

Leoben, 22.03.2017

(Katharina Kirchheimer)

Danksagung

Zu Beginn möchte ich an dieser Stelle Herrn Univ.-Prof. DI Dr. mont. Helmut Clemens sehr herzlich für die Ermöglichung und die großartige Unterstützung bei der Durchführung meiner Masterarbeit sowie für die stets offenen Türen, die zahlreichen Denkanstöße und die Korrektur dieser Arbeit danken. Univ.-Prof. Clemens konnte die Leidenschaft und Faszination für neuartige Werkstoffe in mir wecken und eröffnete mir neue Sichtweisen, die weit über das Fachgebiet meines Studiums hinausgehen. Das intensive persönliche Betreuungsverhältnis ermöglichte eine rasche Umsetzung dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Dipl.-Ing. Michael Burtscher, der mir in der Anfangszeit eine schnelle Einarbeitung in das Themengebiet der TiAl Werkstoffe ermöglichte sowie mir mit seinen fachlichen Anregungen im weiteren Verlauf stets zur Seite stand. Sein fundiertes Wissen konnte er mir in unzähligen Besprechungen näher bringen und trägt somit wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit bei.

Frau Dipl.-Ing. Irmgard Weißensteiner sei an dieser Stelle für ihren unermüdlichen Einsatz und die akribische Arbeit bei den zahlreichen Untersuchungen mittels Elektronenrückstreubeugung gedankt.

Des Weiteren möchte ich mich bei folgenden Personen für ihre tatkräftige Unterstützung bedanken: Herrn A. Gajsek für die geduldige Hilfe bei der Anfertigung der Wärmebehandlungsproben, Frau S. Pölzl und Frau Dr. B. Rashkova für die Unterstützung im Bereich der Metallographie und Mikroskopie, Herrn G. Hawranek für die zahlreichen Mikrostrukturuntersuchungen am Rasterelektronenmikroskop, Herrn Dipl.-Ing. M. Kastenhuber und Herrn Dipl.-Ing. P. Haslberger für die Anregungen zu den Auswertungen der dynamischen Differenzkalorimetrie.

Ein besonderer Dank gilt ebenfalls Herrn Ao. Univ.-Prof. DI Dr. mont. Christian Bernhard, der mir die Möglichkeit gab, Messungen am Laserkonfokalmikroskop durchzuführen, und Herrn Ing. B. Lederhaas, der mir mit Rat und Tat jederzeit zur Seite stand und mit hoher Genauigkeit die Messungen durchführte.

Ich möchte mich bei allen Kollegen sehr herzlich für das angenehme Arbeitsklima und die Unterstützung bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, meinem Freund Maximilian und meinem Freundeskreis, die mir während der gesamten Zeit meines Studiums eine große Stütze waren und für den nötigen privaten Rückhalt sorgten.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1 Legierungssystem TNM	3
2.1.1 Phasendiagramm und auftretende Phasen	3
2.1.2 Einfluss der Legierungselemente	5
2.2 Legierungskonzept TN1.5Mo0.5C	6
2.2.1 Erstarrung über das β -Einphasengebiet.....	6
2.2.2 Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgänge im Zuge der Erstarrung	7
2.2.3 Struktur und Entstehung der H-Phase	9
3. EXPERIMENTELLE METHODEN.....	12
3.1 Herstellung der Legierung	12
3.2 Probenvorbereitung	12
3.3 Wärmebehandlungen.....	13
3.4 Gefügeuntersuchungen	13
3.4.1 Präparation der Proben	13
3.4.2 Lichtmikroskopie	14
3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie.....	15
3.4.4 Härtemessung	15
3.5 Röntgendiffraktometrie	16
3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie	16
3.7 Hochtemperatur-Konfokalmikroskopie	17
3.8 Elektronenrückstreubeugung	20
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	21
4.1 Charakterisierung des Ausgangsgefüges.....	21

4.2	Bestimmung der Umwandlungscharakteristika mittels DSC	22
4.3	Ergebnisse der Wärmebehandlungsstudien	25
4.3.1	Lichtmikroskopie im Vergleich zur Rasterelektronenmikroskopie	25
4.3.2	Energiedispersive Röntgenanalyse	30
4.3.3	Härteprüfung	31
4.4	Auftretende Phasen und Karbidarten	33
4.5	LSCM-Messungen in Kombination mit EBSD-Untersuchungen	35
4.5.1	In-situ Ausscheidungen von H-Karbidan aus der β -Phase	35
4.5.2	α -Phasenbildung an H-Karbidan während der Abkühlung	38
4.5.3	Messung der Orientierungsbeziehung mittels EBSD	42
5.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	50
6.	LITERATURVERZEICHNIS	I

Abkürzungsverzeichnis

°C	<i>Grad Celsius</i>
Å	<i>Angström</i>
Al	<i>Aluminium</i>
Al ₂ O ₃	<i>Aluminiumoxid</i>
at.%	<i>Atomprozent</i>
B	<i>Bor</i>
BSE	<i>Backscattered electrons</i>
C	<i>Kohlenstoff</i>
CO ₂	<i>Kohlendioxid</i>
DSC	<i>Dynamische Differenzkalorimetrie</i>
EBSD	<i>Electron backscatter diffraction</i>
EDX	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
hdp	<i>hexagonal-dichtgepacktes Gitter</i>
HIP	<i>heißisostatisches Pressen</i>
HT-LSCM	<i>Hochtemperatur-Laserkonfokalmikroskopie (engl.: high temperature laser scanning confocal microscopy)</i>
HV	<i>Vickers-Härte</i>
IQ	<i>Beugungsmusterqualität (engl.: Image Quality)</i>
krz	<i>kubisch-raumzentriertes Gitter</i>
kV	<i>Kilovolt</i>
L	<i>Schmelze (engl.: Liquid)</i>
LIMI	<i>Lichtmikroskop</i>
m.%	<i>Massenprozent</i>
mA	<i>Milliampere</i>
mg	<i>Milligramm</i>
mm	<i>Millimeter</i>
Mo	<i>Molybdän</i>
MPa	<i>Megapascal</i>
Nb	<i>Niob</i>
nm	<i>Nanometer</i>
NO _x	<i>Stickoxide</i>
OP-S	<i>kolloidale Si-Suspension zum Endpolieren</i>
ppm	<i>Millionstel (engl.: parts per million)</i>
REM	<i>Rasterelektronenmikroskop</i>
RT	<i>Raumtemperatur</i>
s	<i>Sekunde</i>
T _{eut}	<i>eutektoide Temperatur [°C]</i>
tfz	<i>tetragonal-flächenzentriertes Gitter</i>
Ti	<i>Titan</i>
Ti ₂ AlC	<i>Ti-Karbid mit hexagonalem Gitter (H-Phase)</i>
Ti ₃ AlC	<i>Ti-Karbid mit kubischer Perovskit-Struktur (P-Phase)</i>

Abkürzungsverzeichnis

TiAl	<i>Titanaluminide</i>
$T_{L, \text{Onset}}$	<i>Temperatur, über der erste schmelzflüssige Phasen auftreten [°C]</i>
$T_{L, \text{Peak}}$	<i>Liquidustemperatur [°C]</i>
TNM	<i>Titanaluminid-Legierung mit hohem Nb und Mo Gehalt</i>
TNM+C	<i>TNM-Legierung mit C legiert</i>
T_{α}	<i>α-Transustemperatur [°C]</i>
T_{β}	<i>β-Transustemperatur [°C]</i>
$T_{\gamma, \text{Peak}}$	<i>Temperatur, bei der sich die γ-Phase auflöst [°C]</i>
VAR	<i>Vakuum-Lichtbogenumschmelzen (engl.: Vacuum Arc Remelting)</i>
VIM	<i>Vakuum-Induktionsschmelzen (engl.: Vacuum Induction Melting)</i>
W	<i>Watt</i>
WBH	<i>Wärmebehandlung</i>
WQ	<i>Wasserabschreckung (engl.: water quenching)</i>
XRD	<i>Röntgenbeugung (engl.: X-Ray Diffraction)</i>
α_2 -Ti ₃ Al	<i>geordnete, intermetallische Phase mit DO₁₉-Struktur</i>
$\alpha_{2, \text{wid}}$	<i>Widmannstätten-α_2-Phase</i>
α -Ti	<i>titanreicher Mischkristall mit hdp-Gitter</i>
β_o -TiAl	<i>intermetallische Ordnungsphase mit B2-Struktur</i>
β -Ti	<i>titanreicher Mischkristall mit krz-Gitter</i>
γ -TiAl	<i>intermetallische Ordnungsphase mit L1₀-Struktur</i>
λ	<i>Wellenlänge [Å]</i>
μm	<i>Mikrometer</i>

1. Einleitung und Problemstellung

Innovative Werkstoffe, wie intermetallische Titanaluminide (TiAl), bieten zum heutigen Stand der Technik eine optimale Ausgangsbasis für den Einsatz in der Luft- und Raumfahrt sowie in anderen Bereichen der Hochtemperaturanwendungen. Die Vorteile gegenüber konventionellen Werkstoffen, wie Stahl oder Nickelbasislegierungen, sind neben einer geringen Dichte, eine hohe Steifigkeit und eine ausgezeichnete spezifische Festigkeit bei einer ausreichenden Oxidationsbeständigkeit bis zu Temperaturen von 800 °C. Aufgrund dessen findet diese neue Legierungsklasse im Bereich der dynamisch hoch belasteten Bauteile, wie etwa in Turbinenschaufeln von Flugzeugtriebwerken und Turboladerlaufrädern in Verbrennungsmotoren, vermehrt Anwendung. Das entwickelte Eigenschaftsprofil trägt zur Gewichtsreduktion der Bauteile und folglich zu einer Verringerung des Beschleunigungsmomentes bei. Dies ermöglicht eine weitaus effizientere Anwendung von hochbelasteten Triebwerken und Verbrennungsmotoren. Ein geringerer Treibstoffverbrauch und in folgedessen deutlich geringere Emissionen der Treibhausgase, wie CO₂ und NO_x haben eine nachhaltige positive Auswirkung auf die Umwelt [1,2].

Beispielhaft für neuartige Werkstoffforschung am Lehrstuhl für Metallkunde und metallische Werkstoffe der Montanuniversität Leoben steht die sogenannte TNM-Legierung. Diese Legierung besteht bei Raumtemperatur (RT) aus den folgenden geordneten intermetallischen Phasen – γ -TiAl-Phase, α_2 -Ti₃Al-Phase und der β_0 -TiAl-Phase [3]. Die Erweiterung des Einsatzbereiches zu höheren Temperaturen und die Steigerung der Festigkeit und der Kriechbeständigkeit sollen durch die Zugabe von Kohlenstoff sichergestellt werden, welcher schon im geringen Maß deutlich zur Mischkristall- und Ausscheidungshärtung beiträgt. Bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze werden unterschiedliche Karbidphasen ausgeschieden, welche Gegenstand dieser Untersuchung sind [2,4,5].

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Struktur, das Ausscheidungs- und Auflösungsverhalten der hexagonalen Ti₂AlC-Phase, der sogenannten H-Karbide, in der TNM-Legierung mit der Zusammensetzung TN1.5Mo0.5C untersucht werden. Zu Beginn wird die Legierung grundcharakterisiert. Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) werden die Umwandlungs- und Ausscheidungspunkte der vorhandenen Phasen bestimmt und in darauffolgenden Wärmestudiestudien durch Variation der Temperatur und Glühdauer verifiziert. Mithilfe unterschiedlicher Heiz- und Abkühlraten werden sowohl die Bildung als auch die Auflösung der Karbide untersucht. Ziel dabei ist es, die Ausscheidungs- und Auflösungsvorgänge sowohl im Lichtmikroskop (LIMI) als auch im

Rasterelektronenmikroskop (REM) nachzuweisen. Dies dient als Grundlage, um die Temperaturbereiche für die nachfolgenden Untersuchungen einzuschränken.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit stehen in-situ Untersuchungen mittels Hochtemperatur-Laserkonfokalmikroskopie (HT-LSCM) am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie im Fokus. Diese zeigen, ergänzt durch eine korrelative Elektronenrückstreubeugungs-Messung (EBSD), die Orientierungsbeziehung der Karbide zur vorliegenden Matrix auf. Die Ausscheidung der Ti_2AlC -Phase soll dabei exakt mitverfolgbar sein, um Rückschlüsse auf den Bildungsmechanismus der H-Karbide ziehen zu können. Die Bestimmung der nach der Wärmebehandlung vorliegenden Phasen erfolgt mittels energiedispersiver Röntgenanalyse und Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) und wird mit einer grafischen Auswertung am Lichtmikroskop verglichen. Dadurch können grundlegende Erkenntnisse über die Entstehung und das Verhalten von H-Karbiden in der verwendeten TNM-Legierung gefunden werden.

2. Theoretische Grundlagen

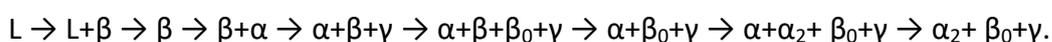
Das folgende Kapitel gibt einen Einblick in das Konzept und einen Überblick der Eigenschaften des TNM-Legierungssystems. Im ersten Unterkapitel folgt ein Überblick über das Legierungssystem TNM, im Speziellen wird dabei auf die auftretenden Phasen und den Einfluss der unterschiedlichen Legierungselemente eingegangen. Im zweiten Unterkapitel liegt die Fokussierung auf das in der Arbeit verwendete Legierungssystem TN1.5Mo0.5C, sowie die darin auftretende Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgänge, wobei besonders auf die Entstehung von H-Karbidausscheidungen eingegangen wird.

2.1 Legierungssystem TNM

TNM-Legierungen zählen zur Gruppe der TiAl-Werkstoffe und bestehen hauptsächlich aus der intermetallischen γ -Phase [2,6]. Die nominelle chemische Zusammensetzung wird wie folgt angegeben: Ti-(42-45)Al-(3-5)Nb-(0.1-2)Mo-(0.1-1)B (alle Angaben in Atomprozent (at.%) [2,6]. In der vorliegenden Arbeit wird die TNM-Legierung TN1.5Mo0.5C mit der chemischen Zusammensetzung Ti-(43.0)Al-(4.0)Nb-(1.5)Mo-(0.1)B-(0.5)C untersucht. Namensgeber der Legierung sind neben Aluminium die Initialen der drei Hauptlegierungselemente Titan, Niob und Molybdän [7]. TNM-Legierungen zeichnen sich durch ihre geringe Dichte von 4.1 g/cm^3 , eine hohe spezifische Festigkeit, gute Oxidations- und „Titanfeuer“-Beständigkeit und ausgezeichnete Hochtemperatureigenschaften, im Besonderen eine hohe Kriechfestigkeit, aus [2,6,8]. Dieses breite Spektrum an Eigenschaften macht diese Legierungsklasse zur Konkurrenz von Nickelbasis-Legierungen, die etwa doppelt so schwer sind [7]. Die Einstellung unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften beruht auf einer Vielzahl von Möglichkeiten, die Mikrostruktur des Werkstoffes durch gezielte Phasenumwandlungen und Rekristallisationsprozesse beeinflussen zu können [2,9].

2.1.1 Phasendiagramm und auftretende Phasen

Das in Abbildung 2.1 a) dargestellte Phasendiagramm zeigt einen quasibinären Schnitt durch das Mehrstoffsystem $x\text{Ti}-y\text{Al}-4\text{Nb}-1\text{Mo}-0.1\text{B}$, wobei die Gehalte an Niob, Molybdän und Bor konstant gehalten werden und nur der Aluminiumgehalt variiert wird. Die graue vertikale Linie bei 43.5% Al gibt den Erstarrungsweg der Legierung an. TNM-Legierungen erstarren in einem Temperaturfenster von ca. 100°C über die β -Phase und durchlaufen dabei bis zur Abkühlung auf RT folgende Phasenreaktionen [10,11]:



L bezeichnet hierbei die flüssige (liquid) Phase, die griechischen Buchstaben bezeichnen unterschiedliche Gleichgewichts- und Ordnungsphasen, auf die in den folgenden Kapiteln näher eingegangen wird. Nach erfolgter ($\beta \rightarrow \alpha$)- und ($\alpha \rightarrow \gamma$)-Umwandlung, sowie den durchlaufenen Ordnungsreaktionen der β - und α -Phase während der Abkühlung aus der Schmelze besteht die Mikrostruktur bei Raumtemperatur hauptsächlich aus γ -TiAl mit einer $L1_0$ Struktur, α_2 -Ti₃Al mit einer hexagonalen DO_{19} Struktur und β_0 -TiAl mit einer kubischen, geordneten B2 Struktur [10].

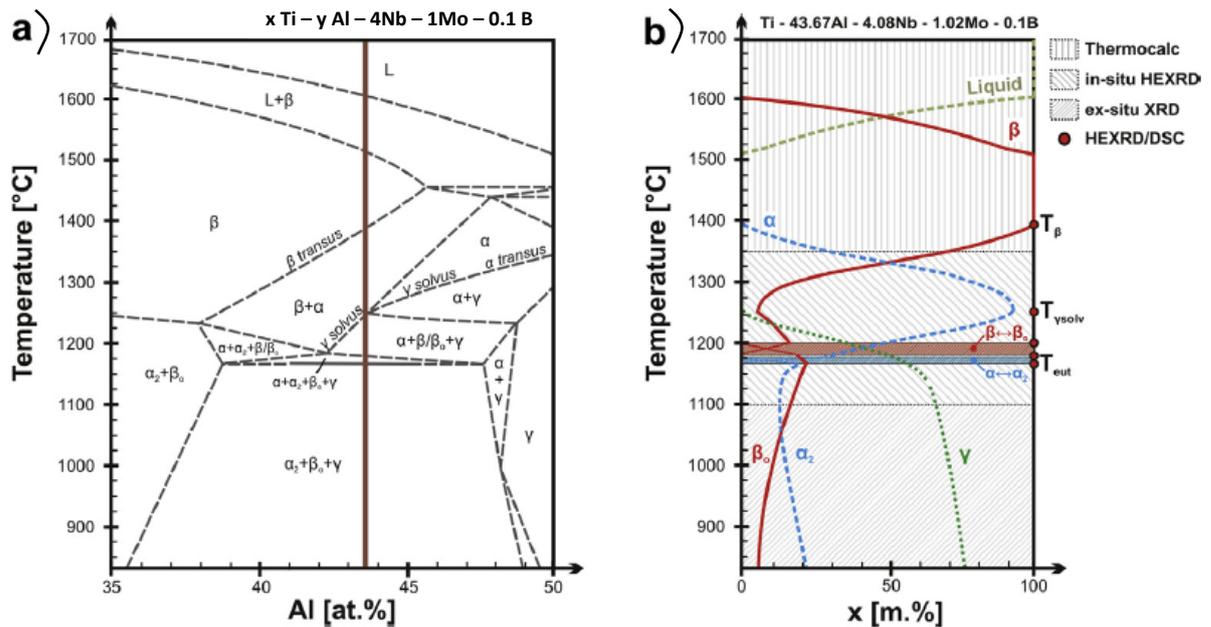
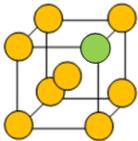
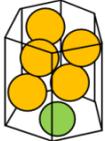
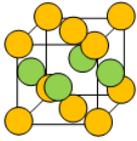
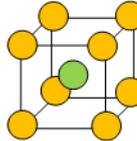
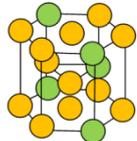


Abbildung 2.1: a) Quasi-binäres Phasendiagramm der TNM-Legierung (die braune vertikale Linie bezeichnet die nominelle chemische Zusammensetzung der TNM-Legierung $x \text{ Ti} - y \text{ Al} - 4\text{Nb} - 1\text{Mo} - 0.1 \text{ B}$) [10]; b) Phasenfraktionsdiagramm für eine Legierung mit der Zusammensetzung $\text{Ti} - 43.67\text{Al} - 4.08\text{Nb} - 1.02\text{Mo} - 0.1\text{B}$ [12].

Die vorliegenden intermetallischen Phasen weisen sowohl metallische als auch gerichtet kovalente Bindungsanteile auf und zeigen bei RT eine geordnete Kristallstruktur, die zu einer geringen Duktilität bei dieser Temperatur führt [13]. Die ungeordneten Substitutionsmischkristalle α - und β -Ti besitzen einen metallischen Bindungscharakter. Abbildung 2.1 b) zeigt bei der Zusammensetzung der TNM-Legierung in Abhängigkeit von der Temperatur die jeweiligen Phasenanteile. Anhand der Informationen aus den verwandten Legierungssystemen konnten die folgenden Wärmebehandlungen gezielt durchgeführt werden [10]. Tabelle 2.1 zeigt einen Überblick der hauptsächlich auftretenden Phasen und ihren zugehörigen Kristallstrukturen und Gittertypen [14,15]. Dabei werden Titan-Atome als gelbe und Aluminium-Atome als grüne Kugeln dargestellt.

Tabelle 2.1: Vorliegende Phasen und Kristallstrukturen im untersuchten Legierungssystem geordnet nach dem erstmaligen Auftreten bei der Abkühlung aus der Schmelze (gelb: Ti, grün: Al) [10,16,17].

Phase	β -Ti(Al)	α -Ti(Al)	γ -TiAl	β_0 -TiAl	α_2 -Ti ₃ Al
Einheitszelle					
Gittertyp	krz	hdp	tfz	krz	hdp
Ordnungstyp	ungeordnet	ungeordnet	geordnet	geordnet	geordnet
Ordnungsphase	A2	A3	L1 ₀	B2	DO ₁₉
Raumgruppe	$Im\bar{3}m$	P63/mmc	P4/mmm	$Pm\bar{3}m$	P63/mmc

Die ungeordnete Hochtemperaturphase β -Ti(Al) ist aufgrund ihrer hinreichenden Anzahl an unabhängigen Gleitsystemen für Umformschritte in der Herstellung von besonderer technischer Bedeutung und Notwendigkeit [4,6,16]. Das Auftreten der α -Phase bei weiterer Abkühlung verschlechtert die Umformeigenschaften aufgrund der hexagonalen Kristallstruktur, die eine unzureichende Anzahl an unabhängigen Gleitsystemen aufweist. Die $\beta \rightarrow \alpha$ Phasenumwandlung ermöglicht die Einstellung eines korngefeinten Gefüges. Bei weiterer Senkung der Temperatur tritt die Hauptphase der zu untersuchenden Legierung - die geordnete γ -TiAl-Phase - in Kombination mit den geordneten Niedertemperaturvarianten der α_2 und β_0 Phasen auf. Zielführend für die weitere Anwendung ist eine anschließende Wärmebehandlung zur Minimierung der β_0 -Phase. Diese ist aufgrund der geringeren Kriechfestigkeiten im Einsatz unerwünscht [7,18].

2.1.2 Einfluss der Legierungselemente

Hauptlegierungselement der TNM-Legierung ist Aluminium mit einem Gehalt von 43.5 at.% und wird zur Steigerung der Duktilität und Senkung der Fließspannung zugegeben [6]. Es wirkt als α -Stabilisator und weitet das α -Einphasengebiet entsprechend der chemischen Zusammensetzung auf (siehe Abbildung 2.1 a)) [6]. Mit steigendem Al-Gehalt erhöht sich die α -Transustemperatur (T_α) und gleichzeitig sinkt der β -Phasenanteil bei RT [2]. Ab einer Zugabe von 46 at.% Al erfolgt eine peritektische Erstarrung, bei der es zu unerwünschten Seigerungen und keiner Kornfeinung aufgrund des fehlenden β -Einphasenfeldes kommt [2,6,17].

Die weiteren namensgebenden Legierungselemente sind die Refraktärmetalle Niob und Molybdän, die als β -Stabilisatoren wirken und das β -Phasengebiet dementsprechend aufweiten, wobei Mo eine etwa viermal stärkere β -stabilisierende Wirkung aufweist als Nb [2]. Gelöst in der β -Phase verhindern sie aufgrund ihrer geringen Diffusionsgeschwindigkeit die rasche Auflösung dieser Phase [2]. Höhere Gehalte an Mo und Nb führen zu einer Steigerung des β -Phasenanteils [2]. Durch die Zugabe von Mo und Nb kommt es zu einer Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit aufgrund einer dichteren Deckschicht sowie zur Steigerung von Festigkeit und Kriechbeständigkeit durch Mischkristallverfestigung [6,17,19].

Das Legierungselement Bor wird in geringen Gehalten als Kornfeinungsmittel zugegeben und wirkt während der Erstarrung sowie der ($\beta \rightarrow \alpha$)-Umwandlung als heterogene Keimstelle [2,11]. Dabei bildet es vorrangig mit Titan sehr stabile Boride, die sich aufgrund der schlechten Löslichkeit des Bor in der β -Phase knapp oberhalb der Liquidustemperatur feinnadelig ausscheiden [20]. Bei Hochtemperaturanwendungen verzögern Boride die Grobkornbildung [2,11,20–22].

2.2 Legierungskonzept TN1.5Mo0.5C

Neue Legierungskonzepte auf Basis der konventionellen TNM-Legierungen vergrößern zielführend und anwendungsorientiert den Bereich der Einsatztemperatur und werden als TNM+C-Legierungen zusammengefasst. Im Folgenden wird näher auf die Rolle des Kohlenstoffes als Legierungselement zur Festigkeitssteigerung und die Ausbildung sowie Struktur von Karbidausscheidungen eingegangen [4,5].

2.2.1 Erstarrung über das β -Einphasengebiet

Die Erstarrung von TNM-Legierungen erfolgt primär über das β -Phasengebiet, wie aus Abbildung 2.1 a) ersichtlich, über den Erstarrungspfad aus Kapitel 2.1.1. Die Mikrostrukturausbildung während der Erstarrung ist in Abbildung 2.2 und 2.3 dargestellt. Bei Temperaturen oberhalb der Liquidustemperatur liegen alle Phasen, mit Ausnahme der Boride, flüssig vor (siehe Abbildung 2.2 a). Wird die Liquidustemperatur unterschritten, beginnen sich die ersten β -Keime zu bilden (siehe Abbildung 2.2 b). Stabile Keime entstehen durch Unterkühlung der Schmelze auf eine Temperatur, bei welcher die kritische Keimbildungsarbeit überschritten wird [23]. Die Minimierung der Gibb'schen freien Enthalpie wirkt dabei als treibende Kraft. Mit zunehmender Unterkühlung steigt die Keimbildungsgeschwindigkeit zunächst an, fällt dann jedoch aufgrund der verminderten Diffusion bei tieferen Temperaturen wieder ab [23]. Die Keimbildung erfolgt sowohl

heterogen, an der Oberfläche der Schmelze sowie an den Boriden, als auch homogen, im freien Schmelzvolumen [20]. Bedingt durch die hohe Unterkühlung wachsen die β -Keime als gleichachsige, regellos orientierte Dendriten [6,13,23]. Sobald die Solidustemperatur, die aufgrund hoher Abkühlungsgeschwindigkeiten nach unten verschoben werden kann, unterschritten ist, ist der Erstarrungsvorgang abgeschlossen, wie in Abbildung 2.2 c) ersichtlich [6,13]. Das primäre β -Ti liegt dendritisch vor und erstarrt umso feiner, je höher die Abkühlungsgeschwindigkeit gewählt wird [23]. Die in Abbildung 2.2 c) dargestellte globulare Form der β -Phase wird zur Vereinfachung verwendet. Die im Zuge der β -Erstarrung gebildete Erstarrungstextur und Seigerungen in den interdendritischen Bereichen sind im Gegensatz zu peritektisch erstarrenden TiAl-Legierungen zu vernachlässigen [6,7,13].

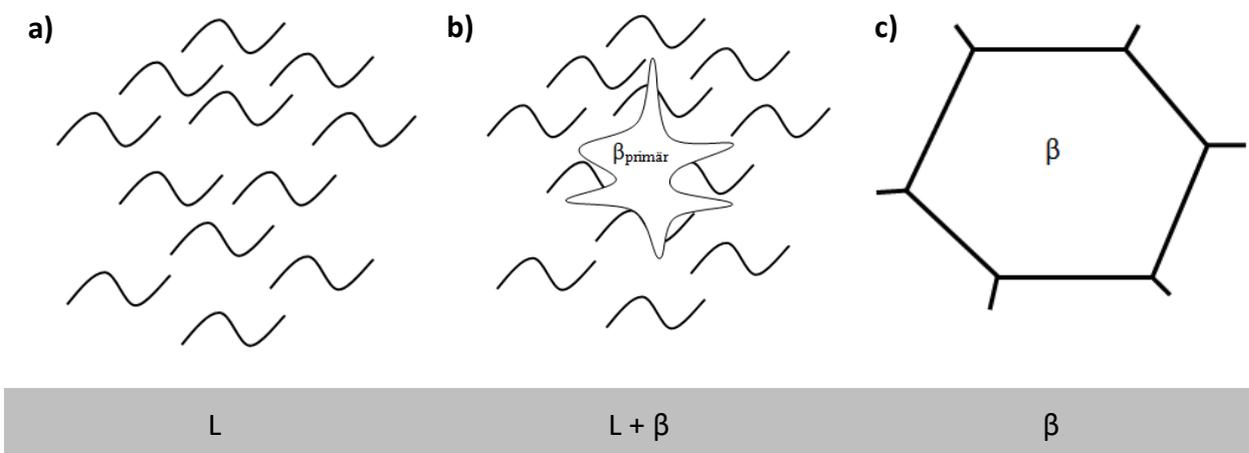


Abbildung 2.2: Im Zuge der β -Phasenerstarrung ablaufende Gefügeentwicklung von a) flüssige Schmelze, über b) Ausscheidung erster β -Dendriten zu c) festes β am Ende der Erstarrung nach einer Skizze von Wallgramm und Küstner in [6,13].

2.2.2 Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgänge im Zuge der Erstarrung

Innerhalb des β -Einphasenfeldes liegen nun dendritisches β und Ti-Boride vor. Sobald unter die β -Transustemperatur T_{β} abgekühlt wird, beginnen sich, ausgehend von den Korngrenzen, der vorhandenen β -Mutterkörner stängelförmige α -Ti-Körner auszubilden (siehe Abbildung 2.3 a) und b)) [14]. Triebkraft der Phasenreaktion $\beta \rightarrow \alpha$ ist die Minimierung der freien Enthalpie zum Ausgleich des vorhandenen Phasenungleichgewichts. Bei Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit beginnen einzelne α -Körner bereits an der Wachstumsfront der gebildeten α -Phase zu wachsen und bilden ineinander verschachtelte Kornpakete, in denen die α -Körner jeweils parallel zueinander ausgerichtet sind [14].

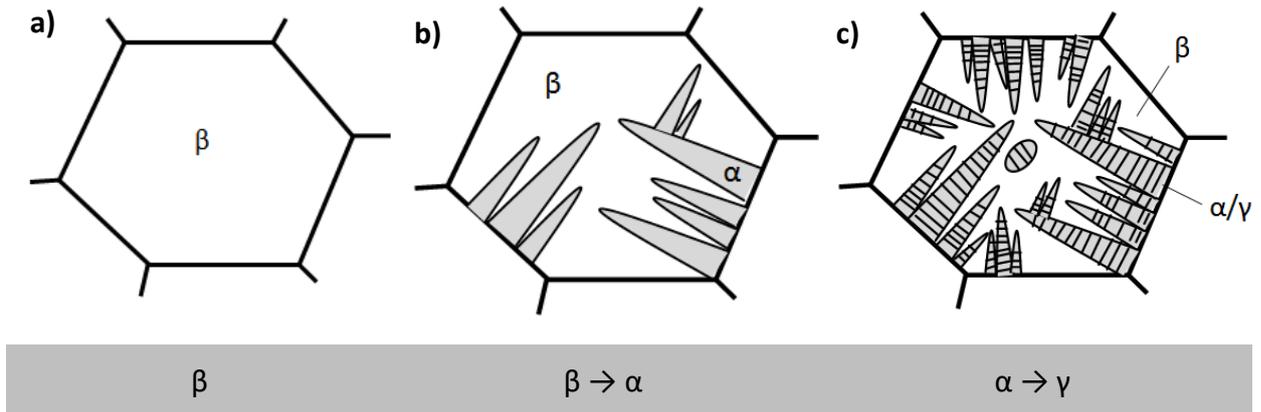


Abbildung 2.3: Gefügeausbildung im Zuge der (β → α)- und (α → γ)-Phasenumwandlung nach einer Skizze von Küstner in [13].

Die Orientierung der α-Ti-Phase zum β-Ausgangskorn wird über die folgende Burgers-Orientierungsbeziehung beschrieben [24].

$$\{110\}_{\beta} \parallel (0001)_{\alpha} \quad \text{sowie} \quad \langle 111 \rangle_{\beta} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}.$$

Die dichtest gepackten Ebenen $\{110\}$ der kubisch raumzentrierten β-Phase entsprechen somit den (0001) -Basalebene des hexagonalen α, wobei die Wachstumsrichtung jener α-Körner der Ebenenspur der β-Mutterkörner nachfolgt [14]. Für die α-Körner bestehen 12 Orientierungsmöglichkeiten, ausgehend von 6 $\{110\}_{\beta}$ -Ebenen und 2 $\langle 111 \rangle_{\beta}$ -Richtungen der ursprünglichen Elementarzelle. Höhere Abkühlgeschwindigkeiten beeinflussen die (β → α)-Phasenumwandlung und führen zu feineren α-Kornpaketen bis hin zu einem Widmannstätten-α [14]. Der gewünschte Kornfeinungseffekt durch Titanboride beruht auf der Belegung der Korngrenzen im β-Mutterkorn [20]. Dabei wirken die Ausscheidungen als heterogene Keime, an denen sich die α-Phase bilden kann und somit zur Kornfeinung beiträgt [20].

Im Zuge der weiteren Abkühlung kommt es unterhalb der T_{α} zur Ausscheidung plattenförmiger γ-Lamellen innerhalb der stängelförmigen α-Ti-Körner, den sogenannten α/γ-Kolonien, gemäß der Phasenreaktion $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$, welche in Abbildung 2.3 c) schematisch dargestellt ist [6,8,13,23,25]. Treibende Kraft dieser diffusionkontrollierten Phasenumwandlung ist wiederum die Minimierung der freien Enthalpie, die mit steigender Unterkühlung unterhalb von T_{α} ansteigt [15,17]. Der γ-Lamellenabstand wird umso feiner, je höher die Abkühlgeschwindigkeit gewählt wird [8,26]. Sehr hohe Abkühlraten führen aufgrund abnehmender Diffusion zu einer Unterdrückung der Lamellenausbildung [15]. Die Ausscheidung folgt gemäß der Blackburn-Beziehung [27].

$$(0001)_{\alpha_2} \parallel \{111\}_{\gamma} \quad \text{sowie} \quad \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha_2} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\gamma}.$$

Es treten sowohl α/γ - als auch γ/γ -Grenzflächen innerhalb der Kolonien auf [15]. Die Lamellengrenzflächen sind atomar flach und parallel zu den Basalebene der α -Körner orientiert [15,28]. Eine Drehung von jeweils 60° um die $[111]_\gamma$ -Richtung ergibt 6 mögliche Varianten von γ -Lamellen, welche bei einem Aufeinandertreffen als Domäne bezeichnet werden [15].

Eine weitere Abkühlung führt zur Ausbildung der β_0 - und α_2 -Ordnungsphasen. Die Ordnungseinstellung erfolgt über Nahdiffusion und kann aufgrund der geringen Diffusionswege auch durch rasches Abschrecken nicht unterdrückt werden [29]. Als treibende Kraft wirkt der Ausgleich des vorherrschenden Phasungleichgewichts nach Unterschreiten der zugehörigen Ordnungstemperatur, welche für β/β_0 bei $1175 - 1205^\circ\text{C}$ und für α/α_2 bei $1160 - 1175^\circ\text{C}$ liegt [12,23]. Die γ -Phase bleibt im Gegensatz zur β - und α -Phase thermodynamisch stabil und unterliegt keinen Ordnungsumwandlungen. Die Umwandlung $\beta \rightarrow \beta_0$ findet bei höheren Temperaturen als die Ordnungseinstellung der α -Phase von α zu α_2 statt [3,23]. Bei niedrigeren Temperaturen nehmen die Phasen β_0 und γ zu, der α_2 -Phasenanteil nimmt jedoch nach den Reaktionen $\alpha_2 \rightarrow \beta_0$ bzw. $\alpha_2 \rightarrow \gamma$ ab [3,8]. Erstere Phasenumwandlung beschreibt die Bildung der β_0 -Phase beginnend bei den Koloniegrenzen hervorgerufen durch eine Verschiebung der α_2 -Grenzfläche [8]. Zweitere Reaktion verursacht die Vergrößerung der γ -Lamellen in den α_2/γ -Kolonien [2]. Es wird jedoch mehr γ - als β_0 -Phase gebildet, was über eine zusätzliche Zersetzung $\beta_0 \rightarrow \gamma$ und globularen γ -Ausscheidungen in der β_0 -Phase abläuft [2]. In Summe erfolgt eine Umwandlung- und Ordnungsreaktion der Form: $\alpha_2 \rightarrow \beta_0 + \gamma$ [2].

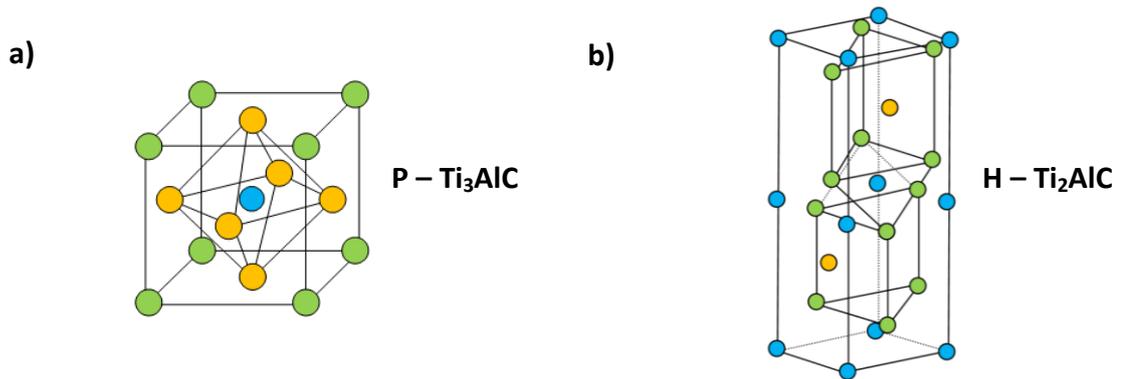
2.2.3 Struktur und Entstehung der H-Phase

Kohlenstoff als Legierungselement in TiAl-Werkstoffen bewirkt aufgrund seiner Mischkristallverfestigung eine Erhöhung der Kriechfestigkeit und der Fließspannung bei erhöhten Einsatztemperaturen [2,4,30]. Er kann entweder in gelöster Form oder als Karbidausscheidungen im Gefüge auftreten, dies hängt vor allem von der Löslichkeitsgrenze in den auftretenden Phasen und der durchgeführten Wärmebehandlungen ab. Die Löslichkeitsgrenze des Kohlenstoffs in der β_0 -Phase beträgt 0.07 at.%, in der α_2 -Phase zwischen 0.31 at.% und 0.49 at.% mit sinkender Glüh Temperatur und in der γ -Phase 0.21 at.% [31]. Die Karbide scheiden sich oberhalb der Löslichkeitsgrenze im Gefüge aus und bleiben bei der Erstarrung bis auf Raumtemperatur als stabile Phase bestehen. Durch heterogene Keimbildung können sie zu einer Feinung des Gefüges beitragen. Bei einer Glühung und anschließender rascher Abkühlung bleibt Kohlenstoff im Gitter zwangsgelöst. Wird anschließend eine Auslagerung durchgeführt, scheiden sich feine Karbide aus [4,5,32]. Kohlenstoff liegt aufgrund seiner geringen Größe sowohl an Grenzflächen als auch

interstitiell gelöst im Gitter vor. Bevorzugt werden Oktaederlücken, die von sechs Ti-Atomen umgeben sind. Die geordnete α_2 -Ti₃Al-Phase weist aufgrund eines günstigen Oktaederlücken-Vorkommen („Titan-Oktaederlücken“) eine höhere Löslichkeit für Kohlenstoff auf als die γ -Phase [4].

Kohlenstoff ist ein starker α -Stabilisator und führt zu einer Verschiebung der Phasengrenzlinien im Phasendiagramm in Richtung der α -Phase. Eine Zugabe von Kohlenstoff verschiebt die eutektoide Temperatur zu höheren Temperaturen, die T_α bleibt davon jedoch beinahe unberührt [2,11,33]. Erhöhte C- und Al-, sowie geringere Nb- und Mo-Gehalte führen zu einer peritektischen Erstarrung [7]. Die Erstarrung der in dieser Arbeit untersuchten Legierung erfolgt primär über die β -Phase, wobei eine Kohlenstoff-Zugabe die Umwandlungstemperaturen verschiebt. Durch Zugabe von 1.5 at.% Mo wird das β -Phasenfeld nach rechts verschoben, was eine Erstarrung über die β -Phase ermöglicht.

Sobald die Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff im Gefüge überschritten wird, bilden sich Karbid-Ausscheidungen [30]. Ternäre Karbide kommen in TiAl-Legierungen in zwei verschiedenen Formen vor – einerseits P-Karbide mit einer kubischen Perovskit-Struktur und der Form Ti₃AlC sowie H-Karbide, die ein hexagonales Gitter aufweisen und die Struktur Ti₂AlC besitzen [4,5,30]. Das Auftreten der H-Phase erfolgt bei höheren Temperaturen als das der P-Phase, wobei der Existenzbereich der P-Karbide zwischen 800 und 1000 °C liegt, das der H-Karbide über 1000 °C [5,34,35]. Eine Ausscheidungshärtung kann nur mithilfe der P-Karbide durchgeführt werden, da sie klein und dicht gepackt vorliegen. Im Gegensatz dazu scheidet sich die H-Phase inhomogen in Form grober, länglicher Karbide an Versetzungen aus [4,30]. Abbildung 2.4 zeigt die unterschiedlichen Kristallstrukturen der beiden auftretenden Karbidtypen. Al-Atome entsprechen dabei in der Darstellung den grünen, C-Atome den blauen und Ti-Atome den gelben Kreisen. Sowohl P- als auch H-Phase weisen jeweils eine Orientierungsbeziehung zur γ -Phase auf, die in Abbildung 2.4, ersichtlich ist [36].



$$(001)_P \parallel (001)_Y \text{ sowie } [010]_P \parallel [010]_Y \quad (0001)_H \parallel (111)_Y \text{ sowie } [11\bar{2}0]_H \parallel [\bar{1}01]_Y$$

Abbildung 2.4: Kristallstruktur und Orientierungsbeziehungen der a) P-Phase und b) der H-Phase nach einer Skizze von Wu und Matar in [36,37], wobei die Al-Atome den grünen, die Ti-Atome den gelben und die C-Atome den blauen Kreisen entsprechen.

3. Experimentelle Methoden

Der folgende Teil der Arbeit beinhaltet eine kurze Darstellung zur Herstellung der verwendeten Legierung sowie eine Beschreibung der zur Untersuchung der Proben angewandten experimentellen Methoden.

3.1 Herstellung der Legierung

Die zu untersuchende Legierung wurde von der GfE Metalle und Materialien GmbH, Deutschland, mittels Vakuum-Lichtbogenumschmelzen (VAR) in Form von zylindrischen Elektroden hergestellt. Dieses Verfahren garantiert sowohl chemische Homogenität als auch geringste Gehalte an den unerwünschten interstitiellen Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Die Elektroden werden anschließend in einem Vakuum-Induktionsofen (VIM) aufgeschmolzen und mittels Schleudergussverfahren abgegossen. Die daraus entstandenen Gussbolzen weisen eine Länge von 200 mm und einen Durchmesser von 55 mm auf. Im Anschluss findet das heißisostatische Pressen (HIP) statt, um Mikroporositäten der Gussbolzen, wie sie beim Gießvorgang entstehen, zu schließen. Die Herstellung der Legierung erfolgt im großtechnischen Maße. Der HIP-Vorgang wird bei einer Temperatur von 1200 °C für 4 Stunden unter einer Druckaufbringung von 200 MPa und anschließender Ofenabkühlung durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung der Legierung wurde im Anschluss an den Herstellungsprozess mit nasschemischen Methoden bestimmt, welche aus der zweiten Zeile in Tabelle 3.1 ersichtlich ist. Die nominelle Zusammensetzung in at.% wird in der ersten Zeile in Tabelle 3.1 angeführt.

Tabelle 3.1: Angabe des Herstellungsverfahrens und der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Legierung

Legierung	Chargenr.	VAR	Gussmethode	Chemische Zusammensetzung [at.%]				
				Al	Nb	Mo	B	C
TN1.5Mo0.5C	219-1	1x	Schleuderguss	43.0	4.0	1.5	0.1	0.5
				42.95	4.09	1.53	0.11	0.48

3.2 Probenvorbereitung

Das von der GfE Metalle und Materialien GmbH, Deutschland, gefertigte und gelieferte Material wurde für die weiterführenden Untersuchungen in unterschiedliche Geometrien zerteilt. Für die Wärmebehandlungen wurden würfelförmige Proben mit einer Probengeometrie von 1 cm x 1 cm x 1 cm mittels einer Trennmaschine vom Typ AbrasiMatic 300 der Firma Buehler gefertigt. Des Weiteren erfolgte mittels Drahterodieren die Herstellung zylindrischer Proben für folgende DSC -Untersuchungen und Messungen am

HT-LSCM. Dazu wurden für die DSC-Proben 3 mm und für die LSCM-Proben 7 mm Durchmesser verwendet. Diese Zylinder wurden mittels Accutom-5R Schneidgerät der Firma Struers in Scheiben zerteilt. Die DSC-Proben sollten zu Messbeginn etwa 20 mg wiegen, was einer Dicke von 0.7 mm entspricht. Die Dicke der LSCM-Proben wurde auf 1 mm gewählt, um eine genügend schnelle Erwärmung zu gewährleisten.

3.3 Wärmebehandlungen

Für die durchzuführenden Wärmebehandlungen wurde ein Hochtemperatur-Kammerofen vom Typ RHF 1600 der Firma Carbolite, Großbritannien, verwendet. Dieser wird mithilfe von SiC-Heizelementen beheizt, als Ofenatmosphäre dient dabei Luft. Die Temperaturüberwachung über eine Thermoelementöffnung erfolgte mit Pt/PtRh Thermoelementen vom Typ S. Die drei Thermoelemente wurden für alle Messungen auf Höhe der Proben angeordnet. Die Probengeometrie für sämtliche Wärmebehandlungen wurde gleich gehalten, um geometrische Einflüsse zu vermeiden. Aufgrund der Messfehler der verwendeten Messgeräte erfolgt die Angabe der Haltetemperatur mit einer Genauigkeit von ± 5 °C. Das Abschrecken im Wasser erfolgte in großvolumigen Behältern. Erwünschte langsamere Abkühlungen erfolgten im Ofen mithilfe der zuvor am Temperaturregler eingestellten Temperaturprogramme bei Abkühlraten von 6 °C/min bzw. 15 °C/min.

3.4 Gefügeuntersuchungen

Zur Beurteilung und Charakterisierung der Mikrostruktur der Proben wurden Untersuchungen am LIM1 sowie am REM durchgeführt.

3.4.1 Präparation der Proben

Die wärmebehandelten Proben wurden nach erfolgter Abkühlung in Wasser oder Ofenabkühlung mit einer Trennmaschine Abrasimet-2 und einer Diamantscheibe, beides Firma Bühler, Deutschland, halbiert, um später den Zentralbereich für die Mikrostrukturuntersuchungen zur Verfügung zu haben und etwaige grobkörnige α_2 -Randzonen auszuschließen. Diese entstehen durch das Abdampfen von Aluminium bei hohen Temperaturen und führen je nach Glühdauer und Temperatur zu einer an Al verarmten Randzone.

Anschließend wurden alle Proben mittels der Einbettpresse CitoPress-20 der Firma Struers, Deutschland, in ein leitfähiges thermoplastisches Warmeinbettmittel eingebettet. Das anschließende Schleifen und Polieren der eingebetteten Proben erfolgte händisch an einem Schleif- und Polierautomaten TegraPol-31 der Firma Struers. Ausgehend von einer

anfänglichen groben Schleifung mit einem SiC-Schleifpapier der Körnung 180 inch^{-2} wurde bis zu einer Papierkörnung von 4000 inch^{-2} gearbeitet.

Anschließend an die mechanische Präparation erfolgten das elektrolytische Polieren und das elektrochemische Farbätzen. Der elektrolytische Poliervorgang wurde mithilfe des automatischen Poliergerätes LectroPol-5 und des A3-Elektolyten, beides Firma Struers, durchgeführt. Vor und während dem Poliervorgang ist das Kühlen der Proben und des Elektrolyten notwendig, um eine Reliefbildung an der Oberfläche zu vermeiden. Unter fließendem, kaltem Wasser stellen sich Temperaturen von 16 °C bis 19 °C ein, die optimal für die Präparation sind. Die Wahl der Polierparameter wurde über alle Proben konstant eingestellt. Gearbeitet wurde mit einer Spannung von 36 V , einer Flussrate von 10 und einer Ätzdauer von 24 s auf einer eingestellten Fläche von 2 cm^2 . Zu beachten ist jedoch, dass einzelne Gefügebestandteile durch diese Methode möglicherweise herausgeätzt werden können und somit für eine folgende Analyse mittels EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) nicht mehr zur Verfügung stehen.

An den nun elektrolytisch polierten Schlifften wurde die eine Hälfte der Proben einer elektrochemischen Farbätzung nach Ence und Margolin unterzogen [38]. Die Farbätzung dient der Untersuchung im Lichtmikroskop, da durch die unterschiedlichen Blaufärbungen der Phasen gute Kontraste einstellbar sind. Mittels LectroPol-5 der Firma Struers und einer Spannung von 39 V , einer Flussrate von 8 und einer Ätzdauer von 6 s erfolgte die Farbätzung [8]. Die Präparation der Proben für die Rasterelektronenmikroskopie erfolgte durch mechanisches Schleifen und elektrolytisches Polieren.

3.4.2 Lichtmikroskopie

Nach erfolgter Präparation der Proben (siehe Kapitel 3.4.1) diente das Auflichtmikroskop Axio Imager M1m der Firma Zeiss, Österreich, zur ersten Beurteilung der Mikrostruktur und der Karbidausbildung. Zur Aufnahme der Gefüge wurden die Kamera AxioCam MRc5 und die Software AxioVision, beides von der Firma Zeiss, verwendet. Durch elektrolytisches Polieren sowie Farbätzen wurde ein ausreichender Kontrast für die Bildgebung erreicht. Im Zuge der Hellfeldaufnahmen mit Weißlichtbeleuchtung wurde das reflektierte Licht zur Abbildung genutzt und dabei Aufnahmen von 25- bis 500-facher Vergrößerung aufgenommen. Die aufgetragenen Schichten der Farbätzung führten jeweils zu unterschiedlichen Kontrasten. Zur Optimierung des Farbkontrastes der verschiedenen Phasen wurde vor jeder Messung ein manueller Weißabgleich durchgeführt. Oberflächliche Verunreinigungen, Ätzfehler oder Relikte aus dem mechanischen Schleifvorgang können die Interpretation der Aufnahmen erschweren.

3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Für weiterführende Mikrostrukturuntersuchungen wurde das Rasterelektronenmikroskop vom Typ EVO 50 der Firma Zeiss verwendet. Eine LaB_6 -Kathode dient als Elektronenquelle. Alle Proben wurden im BSE (backscattered electrons) -Modus mithilfe rückgestreuter Elektronen untersucht. Die Gefügeanalyse mit BSE-Kontrastierung erfolgt anhand der Ordnungszahl der Legierungselemente und liefert somit eine qualitative Analyse zur Zusammensetzung einzelner Bestandteile im Gefüge. Je niedriger die Ordnungszahl der Atome in einer Phase ist, desto weniger einfallende primäre Elektronen werden an den Atomkernen der oberflächennahen Atome gestreut und umso dunkler erscheint die jeweilige Phase in der optischen Darstellung. Die Aufnahme der Gefüge erfolgte mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und bei 200- und 500- facher Vergrößerung. Die Vorteile der durchgeführten Untersuchungen am REM gegenüber dem LIMI liegen an einer schärferen Kontrasteinstellung und einer geringeren Empfindlichkeit gegenüber Kontaminationen, weswegen diese Untersuchungsmethode der Lichtmikroskopie nachgeschaltet wurde.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einzelner Gefügebestandteile, insbesondere der Karbide, fanden Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie Anwendung. Die Analyse beruht dabei auf dem Prinzip der Detektion der elementspezifischen charakteristischen Röntgenstrahlung, die beim Beschuss der Probe mit Elektronen durch Elektronenübergänge erzeugt wird [23]. Mittels der EDX-Messeinheit INCA Dry Cool der Firma Oxford Instruments, Großbritannien, konnten die vorliegenden Proben am REM untersucht werden.

3.4.4 Härtemessung

Die Ermittlung der Härte in HV10 erfolgte mithilfe der Härteprüfung nach Vickers normgemäß laut DIN EN ISO 6507 im konventionellen Makrobereich der Lastaufbringung. Dazu wurde eine Universalhärteprüfmaschine vom Typ M4C 025 G3M der Firma Emco-Test, Österreich, verwendet. Mit einer Eindringlast von 98.07 N und einer Prüfzeit von 15 s wurden die Härteeindrücke erzeugt und anschließend bei einer Vergrößerung von 321.2 am integrierten Gerätebildschirm vermessen. Bei der Messung wurden die Randbereiche ausgespart, um Einflüsse aus der Wärmebehandlung weitgehend zu reduzieren. Vor jeder neuen Messserie erfolgte eine Probemessung an einem standardisierten Härteprüfkörper, um systematische Fehler durch die Maschine auszuschließen. Die für diese Arbeit verwendeten Härtewerte wurden aus dem arithmetischen Mittel von

jeweils 5 Einzelmessungen auf jeder Probe berechnet. Schwankungen im Zuge der Härtemessung werden als Standardabweichung des Mittelwertes dargestellt.

3.5 Röntgendiffraktometrie

Die Untersuchungen zur Messung der Röntgenbeugung erfolgen an einer D8 Advance der Firma Bruker AXS, Deutschland. Zur Durchführung wird die Bragg-Brentano-Anordnung verwendet, hierbei bewegt sich der Detektor im Gegensatz zur Quelle des Röntgenstrahls mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit. Die verwendete Strahlung mit einer Wellenlänge λ von 1,542 Å ist die Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung. Verwendet wird eine sogenannte Parallelstrahl-optik, die sich gut für die Untersuchung von rauen Oberflächen eignet und ein Sol-X Detektor, der störende Hintergrundsignale reduziert und gleichzeitig Intensitätsverluste verhindert. Die Spannung und Stromstärke, mit denen der Generator betrieben wird, werden auf 40 kV sowie 40 mA eingestellt und bleiben während des Messvorganges unverändert. Die Aufnahme der Beugungsspektren erfolgt in einem Winkelbereich 2θ von 11° bis 82° bzw. 11° bis 152° mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Messzeit von 1,7 s pro Schritt. Die gemessenen Beugungsspektren dienen anhand der Peakpositionen und -höhen zur qualitativen Bestimmung der auftretenden Phasen und deren Kristallstrukturen. Die gewonnenen Messergebnisse werden mithilfe der Software Topas 4.1 der Firma Bruker AXS, Deutschland, auf die quantitativen Phasenanteile ausgewertet. Dabei findet die Rietveld-Analyse Anwendung, die durch Ermittlung der kleinsten Fehlerquadrate eine mathematisch angenäherte Kurve an die bereits gemessene Kurve anlegt und daraus die vorliegenden Phasenanteile berechnet [39]. Für die Interpretation der Ergebnisse muss eine Schwankungsbreite von ± 3 m.% berücksichtigt werden.

3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung der Umwandlungs- und Ausscheidungstemperaturen der vermuteten Phasen, insbesondere der Karbide, erfolgten an einer DSC Setsys Evolution der Firma Setaram, Frankreich. Das verwendete Gerät ist als zeitgesteuerter Wärmestrom-DSC ausgelegt und misst den, durch unterschiedliche Wärmekapazitäten und auftretende Phasenumwandlungen, entstehenden Wärmestrom zwischen Probe und Referenzmaterial. Dieser lässt sich aus der Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenztiegel errechnen.

Im Zuge der Messungen wurden konstante Aufheiz- und Abkühlraten von jeweils 6 °C/min, 15 °C/min und 40 °C/min angewandt. Für die verwendeten Heizraten wurde eine

Kalibrierung über Enthalpie-Standards im Temperaturbereich von 200 °C bis 1600 °C genutzt. Die Maximaltemperatur im Zuge der Messungen betrug 1600 °C. Die Einstellung einer homogenen Ofenatmosphäre erfolgte mit Argon, wobei ein konstanter Gasfluss von 50 ml/min während der Messung eingestellt wurde.

Die Methodik für die Auswertung und Interpretation der erhaltenen Messdaten wird von Böck et al. [10] ausführlich beschrieben und soll an dieser Stelle nur kurz erläutert werden. Die Bestimmung der auftretenden Ausscheidungs- und Phasenumwandlungsvorgänge in der zu untersuchenden Legierung erfolgt mithilfe der Differenz des Wärmestromes der Leermessung vom Wärmestrom der Probenmessung. Dieser Differenzwärmestrom wird nun als Funktion der Temperatur grafisch dargestellt. Um den Einfluss des gesamten Messsystems zu erfassen, werden Leermessungen mit zwei leeren Tiegeln bei den unterschiedlichen Heizraten mit konstantem Argon-Gasfluss durchgeführt. Zur Darstellung und Interpretation der Ergebnisse wurde die Software Origin PRO 2016G, der Firma OriginLab, USA, verwendet.

Die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen in Legierungssystemen aus den gemessenen Daten erwies sich aufgrund der Überlagerung von Ausscheidungsvorgängen und der temperaturmäßig nahe beieinander liegenden Phasenübergängen als nicht trivial. Die verwendeten geringen Probenmassen von 20 mg sind von Vorteil wenn dicht gedrängt liegende Peaks auftreten, um diese besser voneinander unterscheiden zu können. Nachteilig wirkt sich die geringe Probenmasse auf die bei geringen Heizraten zu messende Umwandlungswärme aus, sodass jene Peaks von der Signalrauhigkeit verschluckt bzw. nicht mehr eindeutig zu identifizieren sind. Des Weiteren treten bei besonders energiearmen Phasenübergängen flache Peaks auf, bei deren Auswertung und Bestimmung die genaue Peakposition ein hohes Maß an Objektivität erfordert.

3.7 Hochtemperatur-Konfokalmikroskopie

Das Prinzip der Laserkonfokalmikroskopie beruht auf der Fokussierung eines Laserstrahls auf die zu untersuchende Probenoberfläche. Der dadurch entstehende reflektierte Strahl wird mithilfe eines Fotodetektors gebündelt und erzeugt in einem Bilderfassungssystem das Realbild des gescannten Probenabschnittes am Computer. Der Kontrast wird dabei durch die vorhandene Oberflächenrauigkeit erzeugt, indem tiefer gelegene Stellen der Probe, wie beispielsweise Korngrenzen, wenig bis gar keine Strahlung reflektieren und somit entsprechend dunkel erscheinen [40,41].

Das Gesamtsystem besteht aus einem Laserkonfokalmikroskop vom Typ VL2000DX der Firma Lasertec Corporation, Japan, einer Hochtemperaturkammer SVF17-SP und der

dazupassenden Hard- sowie Software der Firma Yonekura, Japan. Durch die Verwendung eines violetten Laserlichts als Strahlungsquelle, das eine Wellenlänge von 408 nm aufweist, wird die ansonsten problematische Sichtbarmachung der Probenoberfläche umgangen, da jene verwendete Wellenlänge weit unterhalb des charakteristischen Spektrums eines bei 1600 °C glühenden Körpers liegt. Des Weiteren liegen der maximale Probendurchmesser bei 7 mm und die maximale Höhe der Scheibe bei 2 mm. Die geringe Gesamtmasse von Probe und Probenhalter in Kombination mit einer Halogenlampe, deren Maximalleistung bei 1500 W liegt, lassen Heizraten von bis zu 1200 °C/min und Kühlraten von bis zu 1000 °C/min zu. Abbildung 3.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Laserkonfokalkopfes und des Infrarotofens.

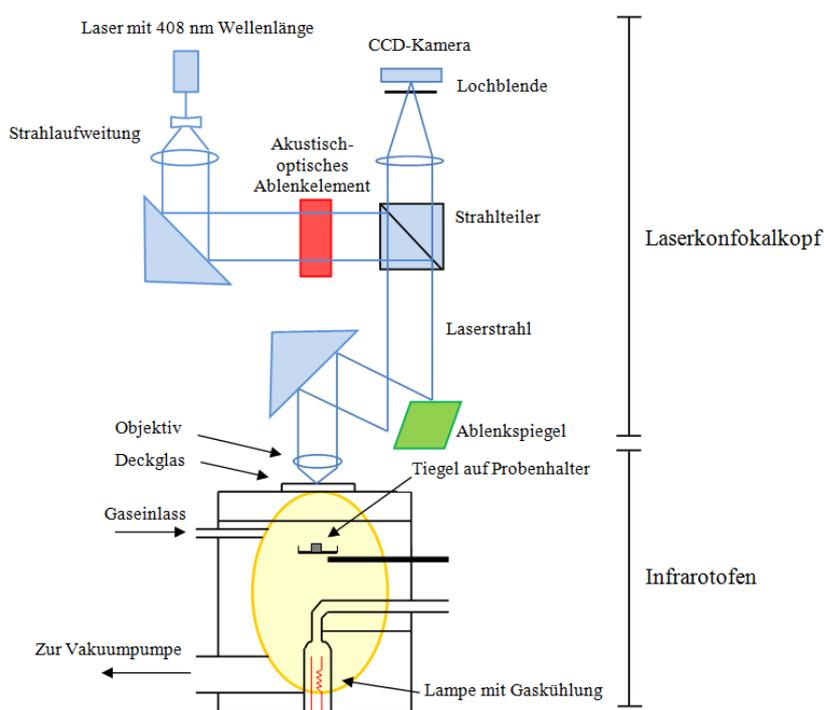


Abbildung 3.1: Prinzipskizze des verwendeten Laserkonfokalmikroskopes am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie nach [42].

Ein Schnitt durch die Hochtemperaturkammer zeigt eine elliptische Innenkontur, die mit Gold beschichtet ist. Im unteren Brennpunkt befindet sich die vom Ofenraum räumlich getrennte Halogenlampe, die durch einen Gasstrom gekühlt wird. Im oberen Brennpunkt befindet sich die Probe in einem Tiegel, der als Probenhalter dient. Als Tiegelmateriale wird vorrangig Al_2O_3 verwendet. Die Temperaturmessung erfolgt an der Unterseite des Probenhalters mithilfe eines Thermoelements vom Typ R. Um eine möglichst sauerstoffarme Argon-Ofenatmosphäre zu erreichen, wurde ein auf 775 °C beheizbarer Rohrofen gefüllt mit Titan-Spänen vor den Infrarotofen vorgeschaltet. Dadurch können Sauerstoffgehalte von 10^{-6} ppm O_2 zu Beginn der Messung erreicht werden. Im Verlauf der Messungen sinkt der Sauerstoffgehalt auf unter 10^{-19} ppm ab [41–43].

Die Oberfläche der Proben muss für die Messungen am LSCM, wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, möglichst glatt und frei von Schleifrelikten sein, um eine hohe Bildqualität gewährleisten zu können. Das manuelle Schleifen bis 4000 inch^{-2} erfolgte an den sechs Proben im warmeingebetteten Zustand. Anschließend wurde die Einbettmasse mithilfe einer Metallbügelsäge entfernt und die Proben mit Ethanol gereinigt. Für die in-situ Messungen wurden die zu vermessenden Stellen der Proben mittels vier Härteeindrücken von HV 5 außermittig markiert, um eine spätere Orientierung im EBSD sicherzustellen. Eine genaue Positionierung des Laserstrahls ist wichtig, da der Strahldurchmesser nur ca. 2 mm beträgt.

Eine sorgfältige Temperatur-Referenzierung vor jeder Messung ist bei dieser Methode besonders wichtig, da die Temperaturmessung nicht direkt an der Probenoberfläche erfolgen kann, sondern das Thermoelement neben dem Probenhalter platziert wird und sich so kontinuierliche Temperaturunterschiede zwischen Proben- und gemessener Temperatur ergeben. Für die Referenzierung wurden ein Platin-Plättchen und zwei Thermoelemente vom Typ R sowie eine Argonatmosphäre im Ofen verwendet. Das Temperaturprofil der Referenzmessung wurde dem der nachfolgenden Messung nachempfunden. Die mittels Thermoelement gemessene Maximaltemperatur lag 45 °C über jener der Proben-temperatur. Nach erfolgreicher Referenzierung wird das Platin-Plättchen durch die gewünschte Probe ersetzt und das zweite Thermoelement entfernt. Die Ofenkammer wurde mit Argon geflutet und mittels Software das genaue Temperaturprofil erstellt. Während der Messung kann die Vergrößerung beliebig verändert werden. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick zu den verwendeten Messparametern. Die maximale Temperatur in der Probenkammer wurde nach dem ersten Versuch von 1475 °C auf 1465 °C verringert, um ein teigiges Erscheinungsbild an der Oberfläche zu vermeiden. Die Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgänge waren auch bei einer Temperatur von 1465 °C ausreichend gut sichtbar. Die Temperaturführung wurde für alle Proben entsprechend der unterschiedlichen Abkühlraten möglichst identisch durchgeführt.

Tabelle 3.2: Experimentelle Parameter während der Messungen am HT-LSCM.

	Heizrate	Max. Temperatur	Haltedauer	Abkühlrate	Zählung	O ₂ -Gehalt Beginn	O ₂ -Gehalt Messung
	°C/min	°C	min	°C/min	Bilder/s	ppm	ppm
Messung 1	500	1475	30	400	10	3×10^{-6}	$1,2 \times 10^{-19}$
Messung 2	500	1465	30	40	10	$1,4 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-20}$
Messung 3	500	1465	30	15	5	$1,7 \times 10^{-9}$	$4,1 \times 10^{-20}$

3.8 Elektronenrückstreubeugung

Mittels EBSD soll die kristallografische Orientierung der Mikrostruktur untersucht werden. Sämtliche Messungen wurden am Lehrstuhl für Metallkunde und metallische Werkstoffe durchgeführt. Sowohl die Hikari EBSD-Kamera als auch die dazugehörige TEAM-Software mit der Auswerteeinheit OIM Analysis stammen von der Firma EDAX. Die Analyse der Proben mittels EBSD erfolgte direkt im Anschluss an die Messungen im HT-LSCM ohne erneute Präparation. Die zu vermessenden Stellen waren durch die Härteeindrücke exakt vorgegeben. Zur Fixierung der Proben während der Messung diente ein Stiftprobenteller sowie flüssiges, schnelltrocknendes Leitsilber der Firma ACHESON Silver vom Typ DAG 1415. Nach der Trocknungsdauer wurde jeweils eine Probe in die Kammer des Mikroskops eingesetzt und ein Vakuum von $1,6 \times 10^{-5}$ mbar eingestellt. Als Messparameter wurden eine Spannung von 20 kV, ein Spot Size von 7, ein Arbeitsabstand von 13 mm, eine 50 μm Blende und ein Strom von 1 nA im ungetilteten Bereich gewählt. Für die Messung wird die Probe um 70° gekippt. Mithilfe des „Best Pattern“-Modus der Kamera wurde die Orientierung der einzelnen Gefügebestandteile zueinander bestimmt [44].

4. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Ergebnisteil werden ausgehend von den Charakteristika des Ausgangsgefüges die Ergebnisse der durchgeführten Wärmebehandlungsstudien dargestellt. Des Weiteren erfolgen die Bestimmung der Umwandlung der Phasen mittels DSC sowie eine vergleichende Studie der Ergebnisse aus dem HT-LSCM mit den durchgeführten EBSD-Messungen.

4.1 Charakterisierung des Ausgangsgefüges

Eine zu Beginn der Wärmebehandlungen durchgeführte Charakterisierung des Ausgangsgefüges ist notwendig, um einen objektiven und anschaulichen Vergleich zwischen dem gegossenem und gehippten Material und den Gefügeänderungen während der unterschiedlichen Wärmebehandlungen zu ermöglichen.

Das Ausgangsgefüge wird in Abbildung 4.1 dargestellt und zeigt die Farbätzung einer typisch gegossenen und gehippten Mikrostruktur bei 500-facher Vergrößerung im LIMI. Dabei entspricht die helle Phase der β_o -Phase, die dunkle Phase der γ -Phase und die lamellar ausgeprägte mittelblaue Phase den α_2/γ -Kolonien, welche mit weißen Pfeilen markiert wurden. Im gehippten Ausgangszustand liegen keine groben Karbide ausgeschieden vor, es scheiden sich laut Wang et al. in [34] P-Karbide aus. Das Gefüge besteht hauptsächlich aus α_2/γ -Koloniepaketen mit groben γ -Lamellen. An den Grenzen der Kolonien befindet sich die β_o -Phase und globulare γ -Körner. Bei Zugabe von Kohlenstoff verringert sich der Anteil an β_o und globularem γ im Gefüge. Daher besteht das gehippte Gefüge bei RT zum Großteil aus α_2/γ -Kolonien, was auf die α -stabilisierende Wirkung des Kohlenstoffs zurückzuführen ist [2,11]. Die Breite der α_2/γ -Koloniepakete erstreckt sich über einen großen Bereich. Die größten gefundenen Pakete weisen eine Länge von etwa 220 μm und eine Breite von etwa 110 μm auf. Solche α_2/γ -Kolonien sind in Abbildung 4.1 deutlich zu erkennen und können aufgrund ihrer länglich ausgeprägten Form unter Last im Gefüge risseinleitend wirken, wie von Burtscher et al. in [45] nachgewiesen wurde. Innerhalb der α_2/γ -Kolonien sind sehr feine, sekundäre β_o -Phasenausscheidungen mit abgerundeter Form zu finden (siehe Abbildung 4.1). Diese entstehen im Zuge des HIP Vorganges bei 1200 °C durch Entmischungsreaktionen der Form $\alpha \rightarrow \beta_o/\beta+\gamma$, die aufgrund des abweichenden Phasengleichgewichts zum gegossenen Zustand auftreten [8]. Das gegossene und heißisostatisch gepresste Gefüge weist aufgrund grober γ -Lamellen und teils grober α_2/γ -Kolonien unzureichende mechanische Eigenschaften für den Einsatz auf und wird daher einer anschließenden Wärmebehandlung zur Einstellung eines homogenen und feinlamellaren Gefüges mit optimalen Eigenschaften unterzogen, wie von

Schwaighofer et al. in [12] nachgewiesen wurde. Die vorliegenden Phasenanteile sind im Gefüge homogen verteilt vorzufinden. Die Ausgangshärte des Gefüges beträgt $372 \pm 3 \text{ HV } 10$ und wird im Kapitel 4.3.3 mit den Härtewerten der wärmebehandelten Proben verglichen, um den gewünschten Härtungseffekt durch Kohlenstoff nachzuweisen.

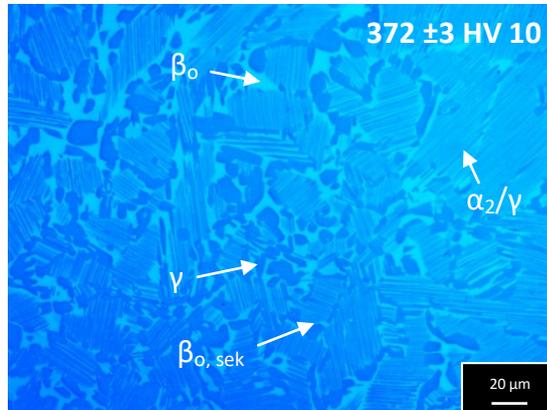


Abbildung 4.1: Darstellung des Ausgangsgefüges im HIP Zustand, welches farbgeätzt und im LIMi untersucht wurde.

4.2 Bestimmung der Umwandlungscharakteristika mittels DSC

Die Durchführung der unterschiedlichen Wärmebehandlungsstudien erfordert die genaue Kenntnis des Phasendiagramms und der ablaufenden Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgänge, um das gewünschte Gefüge gezielt einzustellen. Mittels DSC-Messungen werden die auftretenden Phasenumwandlungen und dazugehörigen Umwandlungstemperaturen bestimmt, nach denen die späteren Wärmebehandlungen im Bezug auf Dauer, Temperatur, Heiz- und Abkühlrate durchgeführt werden.

In Abbildung 4.2 ist beispielhaft die DSC-Kurve der untersuchten TNM-Legierung für eine Heizrate von 40 K/min und einer maximalen Temperatur von 1550 °C dargestellt. Dabei ist die Bestimmung der einzelnen Phasenumwandlungen durch Tangenten innerhalb des Messsignals veranschaulicht. Die Darstellung der vorliegenden Phasenfelder erfolgt im oberen Bereich der Abbildung 4.2. Bei jeder Heizrate wurde eine Leermessung mit denselben Parametern, wie sie für die spätere Messungen gewählt wurden, durchgeführt. Deren Signal wurde schließlich von der tatsächlichen Messung abgezogen, um etwaige Einflüsse des Messsystems auszuschließen. Eine anschließende Glättung des Differenzsignals vermindert Messungenauigkeiten, die durch Signalrauhigkeiten entstehen können.

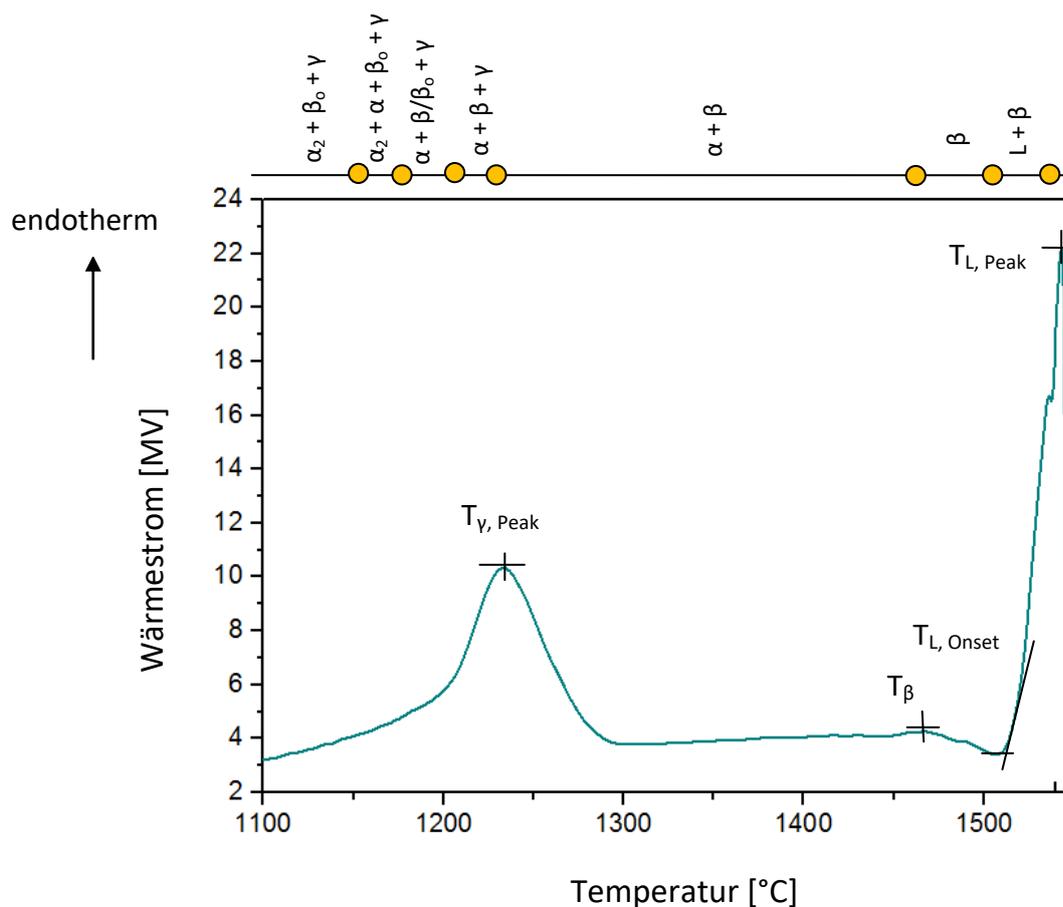


Abbildung 4.2: Auftragung der in Origin ausgewertete DSC-Kurve der untersuchten TNM-Legierung für eine Heizrate von 40 K/min und einer maximalen Heiztemperatur von 1550 °C.

Tabelle 4.1 stellt die Umwandlungstemperaturen der jeweiligen auftretenden Phasen für die untersuchte TNM-Legierung, welche auf das thermodynamische Gleichgewicht mit 0 °C/min extrapoliert wurden, dar. Die unterschiedlichen Heizraten wirken sich auf die beobachteten Umwandlungstemperaturen nur in geringem Maße aus, wie aus Abbildung 4.3 ersichtlich ist. Bei Temperaturen unter der eutektischen Temperatur (T_{eut}) [9] liegen alle Phasen als geordnete intermetallische Verbindungen α_2 -Ti₃Al, β_0 -TiAl und γ -TiAl vor. Die Onset-Temperatur für die $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ -Reaktion, bei der sich die geordnete intermetallische Phase α_2 in einen α -Mischkristall zu entordnen beginnt, und der Peak der α_2 -Entordnung, der das Ende der Entordnung bezeichnet, können aufgrund eines zu schwachen Messsignals nicht eindeutig identifiziert werden und werden in Abbildung 4.2 laut Schwaighofer et al. in [9] angenommen. Ebenso kann die Entordnung und Zersetzung der β_0 -Phase aufgrund zu geringerer Gehalte und einem dadurch verbundenen schwachen Messsignal nicht bestimmt werden. Die Auflösung der γ -Phase bei 1231 °C entspricht der $T_{\gamma, Peak}$. Die γ -Phase bleibt bis zu ihrer Auflösung bei 1231 °C stabil und durchläuft keine Entordnungsreaktion. Zwischen 1231 °C und 1460 °C besteht das Gefüge aus α - und β -Phase, wobei der Anteil der β -Phase mit steigender Temperatur zunimmt. Ab T_{β} liegt nur noch die β -Phase vor. Der exakte Beginn

der β -Phasenbildung kann aufgrund des flachen Messsignals nicht eindeutig bestimmt werden, sollte laut Phasendiagramm (siehe Abbildung 2.1 a)) aber bei etwa 1390 °C liegen [9]. Ab Temperaturen über 1460 °C liegt nur noch das β -Einphasengebiet mit dem ungeordneten β -Mischkristall vor. Die ersten flüssigen Phasen treten bei Temperaturen über 1502 °C auf. Der Existenzbereich der H-Karbidphase ist aufgrund der Überlagerung mehrerer Peaks und des geringen Phasenanteils nicht eindeutig feststellbar. Der Schmelzpeak liegt bei etwa 1549 °C, darüber liegen alle Phasen in flüssiger Form vor. Die gemessenen Umwandlungstemperaturen decken sich gut mit jenen von Schwaighofer et al. in [9] gefundenen Temperaturen für ähnliche TNM-Legierungen.

Tabelle 4.1: Umwandlungstemperaturen der jeweiligen auftretenden Phasen bei verschiedenen Heizraten und auf 0 °C/min extrapolierte Umwandlungstemperaturen.

Heizrate	$T_{\gamma, \text{Peak}}$	T_{β}	$T_{L, \text{Onset}}$	$T_{L, \text{Peak}}$
[°C/min]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
0	1231 ± 2	1460 ± 4	1502 ± 4	1549 ± 5
6	1232	1465	1508	1546
15	1222	1451	1494	1549
40	1233	1467	1513	1543

Abbildung 4.3 zeigt den Einfluss der verschiedenen Heizraten auf die Umwandlungstemperaturen sowie die lineare Extrapolation auf eine Heizrate von 0 K/min für die jeweilige Phase. Dabei ist zu erkennen, dass die Heizrate nur einen geringen Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen hat.

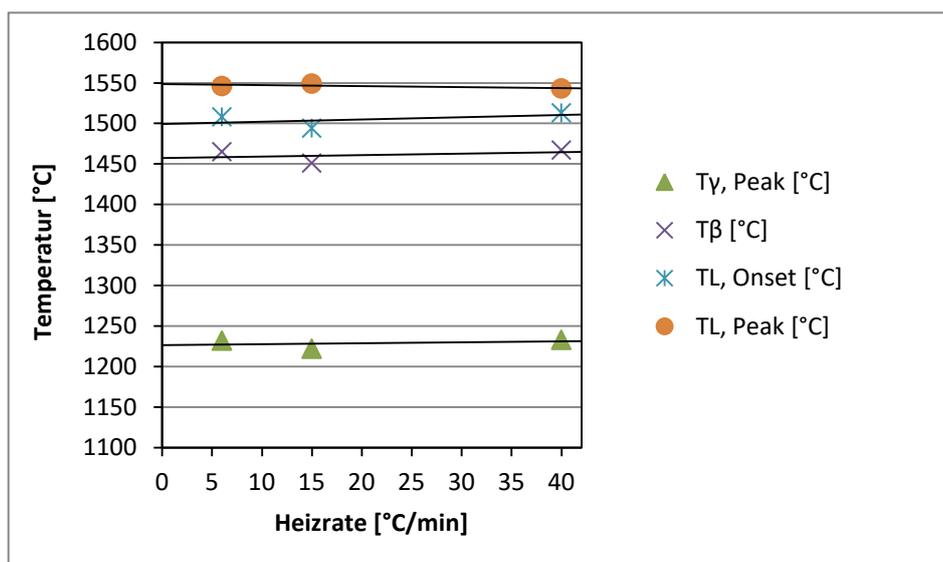


Abbildung 4.3 zeigt den Einfluss der verschiedenen Heizraten auf die Umwandlungstemperaturen sowie die lineare Extrapolation auf eine Heizrate von 0 °C/min.

4.3 Ergebnisse der Wärmebehandlungsstudien

Die durchgeführten Wärmebehandlungen dienen zur Verifikation der mittels DSC-Untersuchungen festgestellten Umwandlungstemperaturen und Phasenausscheidungen. Dazu wurden Proben bei 1400, 1425, 1450 und 1475 °C für jeweils 10, 30 und 60 min im Hochtemperaturofen wärmebehandelt und anschließend im Wasser abgeschreckt (engl. water quenching (WQ)). Als Ausgangsgefüge diente für alle Versuche das gegossene und heißisostatisch gepresste Material, welches in Abbildung 4.1 dargestellt ist.

4.3.1 Lichtmikroskopie im Vergleich zur Rasterelektronenmikroskopie

Die Mikrostrukturen sämtlicher wärmebehandelter Proben wurden sowohl im LIMM als auch im REM untersucht. Der optimale Kontrast im LIMM wurde, wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, erreicht, konnte jedoch nicht bei allen Proben ein zufriedenstellendes Ergebnis liefern. Grund hierfür sind die teils spröden Proben, die nach der Abschreckung im Wasser Risse oder Ausbrüche zeigten. Dadurch wurde das elektrolytische Polieren und anschließende Farbätzen erschwert. Im Vergleich dazu wurden an elektrolytisch polierten Proben ebenfalls Gefügeuntersuchungen im REM durchgeführt. Die Erreichung eines optimalen Kontrastes und die Unterscheidung der einzelnen Gefügebestandteile, vor allem das Sichtbarmachen der α_2/γ -Kolonien, konnte hiermit deutlich besser dargestellt werden. Die Gefügaufnahmen nach den Glühungen im Wärmebehandlungsofen sind in den Abbildungen 4.4 a) – j) als LIMM-Aufnahmen und in den Abbildungen 4.5 a) – j) als REM-Aufnahmen dargestellt. Die Glühtemperatur und -dauer sind jeweils im rechten oberen Bildrand angegeben. Alle Proben wurden durch WQ abgeschreckt. Abbildung 4.4 a) zeigt das Gefüge nach einer Glühung im $(\alpha+\beta)$ -Phasengebiet unterhalb T_β . Während der Glühung liegen im Gefüge globulare β -Körner und globulare α -Körnern vor. Bei diesen Glühtemperaturen sind die α -Körner thermodynamisch stabil und lösen sich während der Glühung nicht vollständig auf. Die Abschreckung in Wasser beeinflusst die Form der zuvor stabilen runden α -Körner nicht, sodass bei Raumtemperatur grobe übersättigte α_2 -Körner innerhalb der β -Phase vorliegen. Mit Erhöhung der Temperatur in Richtung T_β steigt der β -Phasenanteil zu Lasten des α -Anteils während der Glühung, verfolgbar in den Abbildungen 4.4 b) – d). Zugleich ist eine Vergrößerung der bei dieser Temperatur stabilen, ungeordneten α -Phase zu beobachten, die auf die höhere Diffusionsgeschwindigkeit bei diesen Temperaturen zurückzuführen ist. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur liegt ein Gefüge aus übersättigter rundlicher α_2 -Phase, spießigen α_2 -Latten und β_0 -Phase vor. Bei den gefundenen Ausscheidungen bei 1425 °C handelt es sich vermutlich um Boride, die mit weißen Pfeilen markiert wurden. Bei Hochtemperatur-Glühungen knapp unter T_β bei etwa 1450 °C besteht das Gefüge aus großen

β -Körnern und Resten von globularem α , was bei RT als α_2 vorliegt, da sich die $\alpha \rightarrow \alpha_2$ Reaktion nicht unterdrücken lässt. Im Zuge der Abschreckung bilden sich in den β -Körnern stängel- bzw. nadelförmige α_2 -Körner aus. Die Ausscheidung von globularen γ -Körnern an den α -Körnern konnte durch eine hinreichend hohe Abkühlgeschwindigkeit einer Wasserabschreckung weitgehend vermieden werden. Die gefundenen Ausscheidungen deuten aufgrund ihrer bräunlichen Farbe im LIM1 sowie ihrer regellosen Anordnung ohne Orientierungsbeziehung beim Ausscheiden aus der Schmelze auf Boride hin (siehe Abbildung 4.4 g)), was auch schon von Klein in [32] bestätigt wird. Das abgeschreckte Gefüge der Glühungen bei 1475 °C besteht hauptsächlich aus β_0 -Phase, was sich gut mit den DSC-Messwerten deckt (siehe Tabelle 4.1), und spießig ausgeschiedenen α_2 -Latten, welche bei der Abschreckung entstanden sind (siehe Abbildungen 4.4 h) – j)). Außerdem tritt hier eine weitere Phase, wie in Abbildung 4.4 h) mit einem weißem Pfeil markiert, auf und kann mittels XRD als H-Karbidphase mit der hexagonalen Struktur Ti_2AlC identifiziert werden (siehe Kapitel 4.3.2). Die Karbide scheiden sich oberhalb der Löslichkeitsgrenze im Gefüge aus und bleiben bei einer genügend schnellen Erstarrung bis auf Raumtemperatur bestehen. Aufgrund erhöhter Temperaturen im Zuge der durchgeführten Wärmebehandlungen scheiden sich bei Zugabe von 0.5 at.%, wie in der untersuchten Legierung, H-Karbide bei Temperaturen um 1475 °C aus (siehe Abbildung 4.4 h)). Die Karbide treten in der β -Phase auf, da diese eine geringere Löslichkeit für Kohlenstoff besitzt und somit die Ausscheidung des Kohlenstoffs in Form eines Karbids sich als energetisch vorteilhaft erweist.

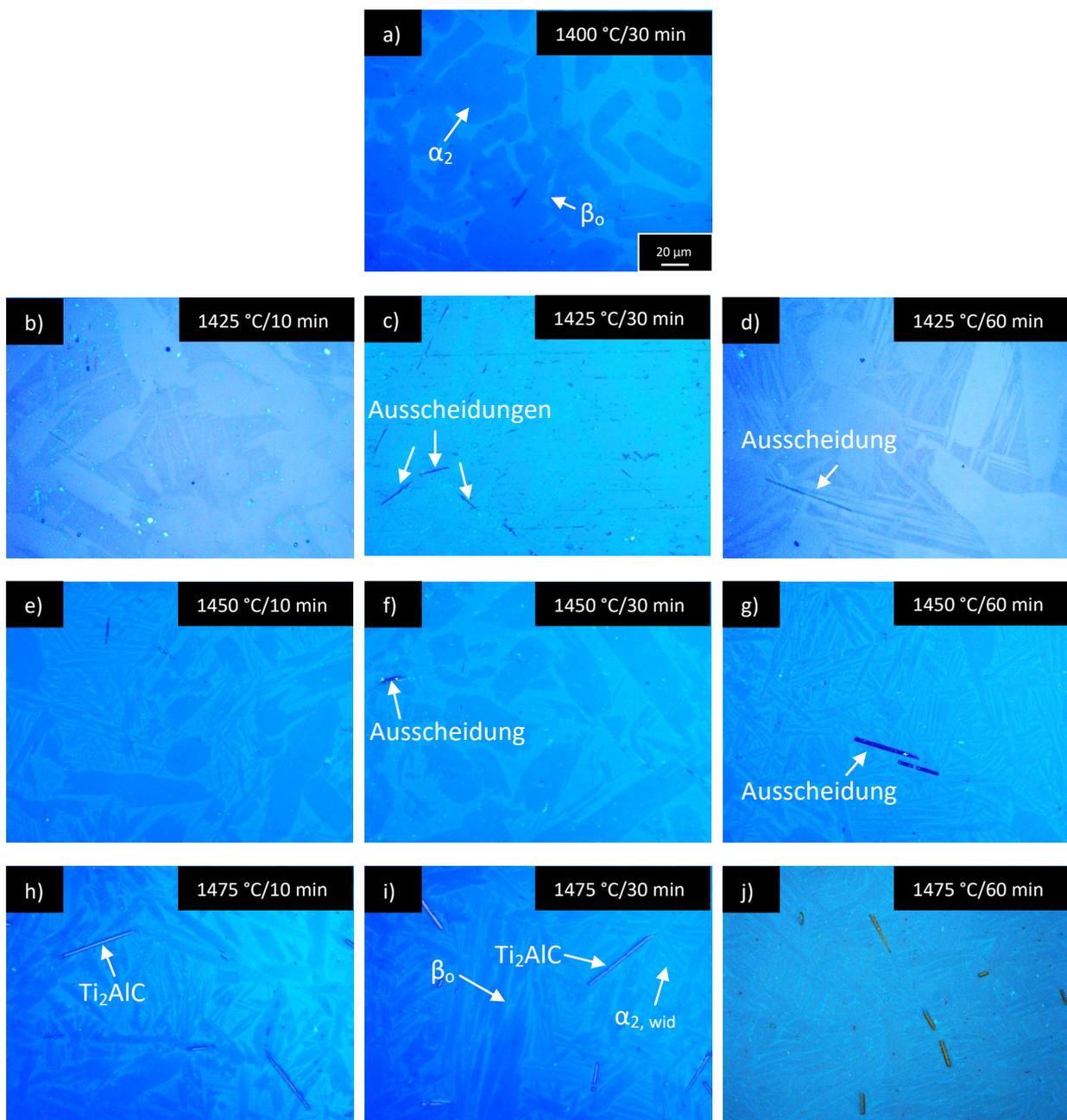


Abbildung 4.4: Aufnahmen a) – j) zeigen LIMM-Bilder nach den Wärmebehandlungen zum Ausscheidungsverhalten der H-Karbide (Glühtemperatur und Glühdauer sind jeweils rechts oben im Bild angegeben, alle Proben wurden WQ und mit derselben Vergrößerung aufgenommen), wobei in den Bildern c), d), f) und g) Ausscheidungen mit Pfeilen markiert wurden und in den Bildern h) und i) sind die auftretenden Phasen ebenso markiert.

An den in den Abbildungen 4.5 a) – j) dargestellten REM-Aufnahmen der Mikrostruktur kann die Gefügeentwicklung, wie bereits zuvor beschrieben, noch besser nachvollzogen werden. Die höheren Kontraste erleichtern zudem die Identifikation der einzelnen Phasen. Die hellste Phase ist die β_0 -Phase, die graue Phase stellt die α_2 -Phase dar und die schwarzen länglichen Ausscheidungen wurden als H-Karbide identifiziert. Nach Glühungen bei Temperaturen von

1400 °C liegen im Gefüge die Phasen β_0 und globulares α_2 vor (siehe Abbildung 4.5 a)). Die Aufnahmen der Abbildungen 4.5 e) – g) haben eine längere Zeit zwischen der Ofentemperatur und der WQ an Luft verbracht, als die Aufnahmen h) – j), was sich im deutlich nadeligeren Gefüge dieser Aufnahmen äußert. Ein deutlicher Unterschied in der Mikrostruktur ist zwischen den Abbildungen 4.5 f) und i) zu erkennen. Das bei 1450 °C für 30 min geglühte Gefüge zeigt sowohl deutlich erkennbare Reste an rund ausgeprägten übersättigten α_2 -Körnern, als auch lanzettenartig ausgeprägte α_2 -Phase [46]. Aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeiten bei der Wasserabschreckung liegen die gebildeten α_2 -Lanzetten als Widmannstätten- α_2 -Phase ($\alpha_{2, \text{wid}}$) vor [46]. Deutlich ausgeprägter und feinnadeliger sind die α_2 -Lanzetten in Abbildung 4.5 i) zu sehen. Die α_2 -Lanzetten entstehen diffusionskontrolliert, sobald sich die Probe an Luft befindet, also zwischen der Glühung im Ofen und dem Transfer zur Abschreckung in Wasser. Spießiges α_2 entsteht hingegen bei rascher Überführung der Probe aus dem Ofen in das Wasser [46]. Der Grund hierbei liegt in einer höheren Abkühlgeschwindigkeit. Das Fehlen der globularen α_2 -Phase deutet darauf hin, dass eine Temperatur von 1475 °C ausreicht, um eine Glühung im β -Einphasenfeld durchzuführen. Dies erklärt auch das Auftreten der Karbide, da die vorliegende β -Phase eine geringere Löslichkeit für Kohlenstoff aufweist als die α -Phase [31].

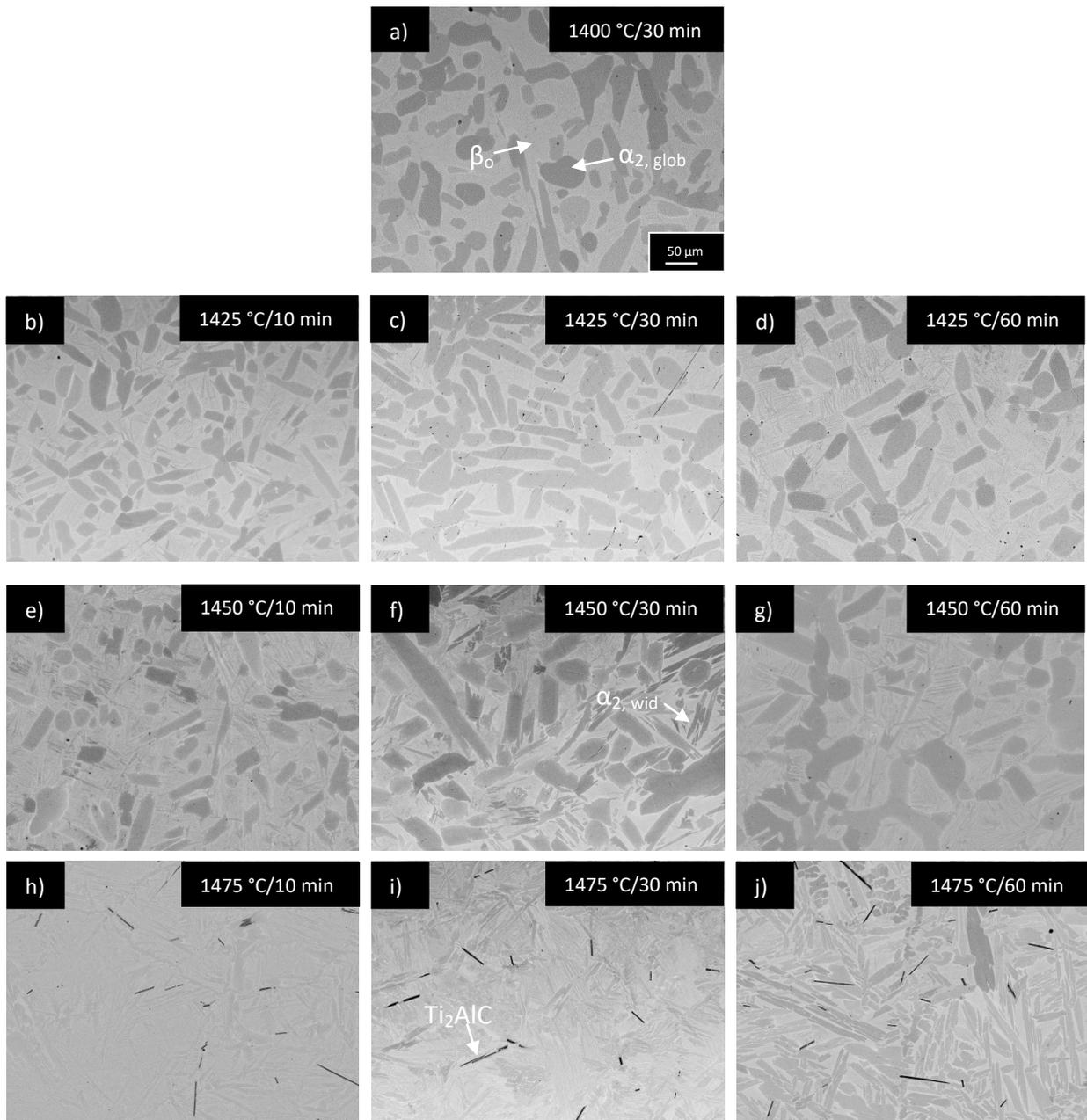


Abbildung 4.5: Aufnahmen a) – j) zeigen REM-Bilder nach den Wärmebehandlungen zum Ausscheidungsverhalten der H-Karbid (Glühtemperatur und Glühdauer sind jeweils rechts oben im Bild angegeben, alle Proben wurden WQ und mit derselben Vergrößerung aufgenommen).

Abbildungen 4.6 a) – b) zeigen REM-Aufnahmen der Gefügestruktur nach einer Glühung bei 1475 °C bei 30 min und anschließender definierter Abkühlung im Wärmebehandlungs-Ofen. Glühtemperatur und -dauer sowie die Abkühlbedingungen sind in den Abbildungen jeweils rechts oben im Bild angegeben. Mithilfe dieser Versuche soll das Auflösungsverhalten der H-Karbid in der vorliegenden Legierung untersucht werden. Das Gefüge aus Abbildung 4.6 a) besteht hauptsächlich aus großen α_2/γ -Lamellenpaketen, einem Restanteil an β_0 -Phase und einem Saum von globularem γ an den Grenzen der α_2/γ -Kolonien. Durch die langsame Abkühlgeschwindigkeit kann ein Auftreten der globularen γ -Körner nicht verhindert werden, wie in Abbildung 4.6 durch Pfeile veranschaulicht. Des Weiteren ist eine

von der Abkühlgeschwindigkeit abhängige Vergrößerung gegenüber den WQ-Proben der Gefügestruktur festzustellen. Die β -Phase befindet sich bei langsamer Abkühlung länger bei höheren Temperaturen und hat somit Zeit zu vergrößern. Kohlenstoff hat bei langsamen Abkühlgeschwindigkeiten ebenfalls länger Zeit sich wieder in der α -Phase zu lösen. Bei dieser Abkühlgeschwindigkeit kann bei Temperaturen unterhalb von T_β eine vollkommene Auflösung der Karbide bis zur RT gezeigt werden. Das Gefüge in Abbildung 4.6 b) wird nach der Glühung im Ofen bei 1475 °C und 30 min mit einer Geschwindigkeit von 15 °C/min im Ofen abgekühlt. Im Gegensatz zur Probe mit der geringeren Abkühlgeschwindigkeit sind hier Karbidausscheidungen zu finden (Pfeil). Die Geschwindigkeit beim Abkühlen für die vollkommene Auflösung der H-Karbide war hier somit zu schnell gewählt. Des Weiteren sind die α_2/γ -Kolonien weniger vergrößert ausgebildet und der β_o -Phasenanteil höher als im Gefüge mit niedrigerer Abkühlgeschwindigkeit.

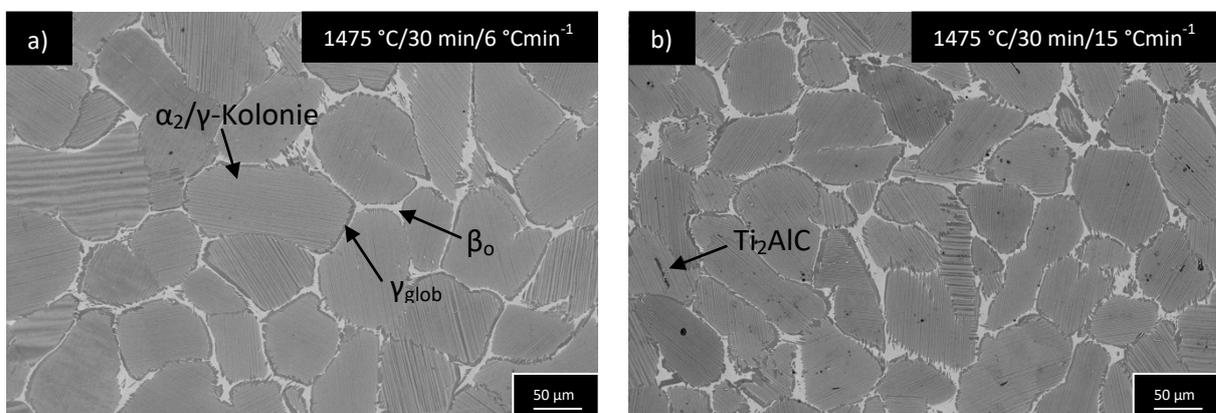


Abbildung 4.6: REM-Aufnahmen nach den Wärmebehandlungen bei anschließender Ofenabkühlung mit Abkühlraten von 6 °C/min bzw. 15 °C/min (Glühtemperatur, Glühdauer und Abkühlart sind im Insert rechts oben angegeben).

4.3.2 Energiedispersive Röntgenanalyse

Mithilfe einer durchgeführten EDX-Punktanalyse am REM konnte die chemische Zusammensetzung der auftretenden Karbidphase abgeschätzt werden. Es handelt sich dabei vermutlich um die H-Karbidphase mit einer Ti_2AlC -Struktur [4]. Abbildung 4.7 zeigt ein REM-Bild einer elektrolytisch polierten Probe nach einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 1475 °C und einer Glühdauer von 60 min sowie das Ergebnis der EDX-Analyse. Das Messergebnis ergibt sich aus dem arithmetischen Mittelwert von drei Einzelmessungen, die Messpunkte sind mit weißen Pfeilen bezeichnet. Angenommen wird dabei, dass Niob einige Titanatome im Karbid substituiert [4] und folglich doppelt so viele Titanatome und Niob wie Aluminiumatome vorliegen sollten. Der Kohlenstoffgehalt liegt mit 35.0 at.% höher als der Aluminiumgehalt. Aufgrund der geringen Ordnungszahl des

Kohlenstoffs und einer damit verbundenen Messunsicherheit können für diesen nur ungefähre Werte angegeben werden. Die vorliegenden Messergebnisse der EDX-Punktanalyse stimmen gut mit den in [32] gemessenen Werten überein.

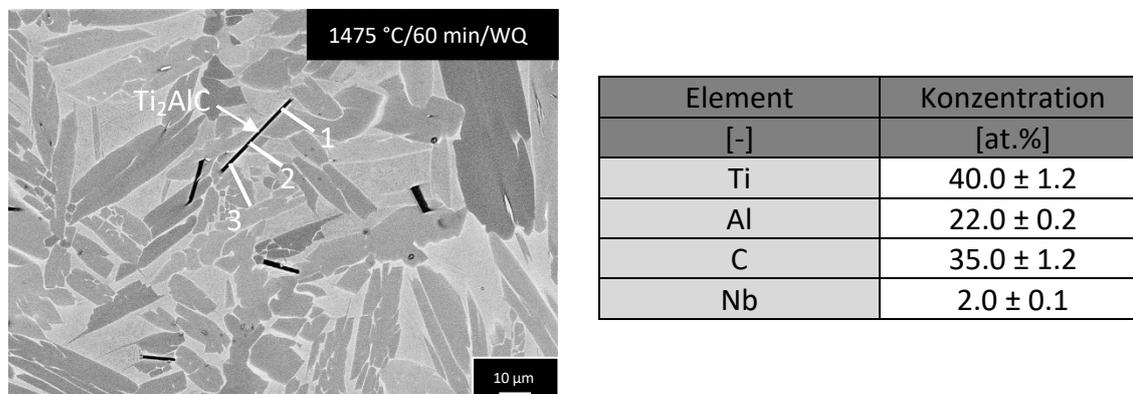


Abbildung 4.7: Aufnahme eines REM-Bildes der elektrolytisch polierten Probe nach einer Wärmebehandlung bei 1475 °C und einer Glühdauer von 60 min sowie die 3 Positionen der gemessenen Punkte und die Ergebnistabelle der EDX-Punktanalyse.

4.3.3 Härteprüfung

Die Bestimmung der Härtewerte nach HV 10, ersichtlich in Abbildung 4.8, erfolgte sowohl im HIP Grundzustand als auch nach den durchgeführten Wärmebehandlungen und zeigt mehrheitlich den deutlich festigkeitssteigernden Effekt der durchgeführten Wärmebehandlungen. Der Härtezuwachs an den abgeschreckten Proben, wie hier mit Wasser, darf jedoch nicht quantitativ, sondern nur qualitativ zum erfolgreichen Nachweis der Wirkung des Kohlenstoffs als Mischkristallverfestiger herangezogen werden. Im HIP Grundzustand wird eine Härte von 372 ± 3.0 HV10 festgestellt. Ein Anstieg der Härte bei den bei 1400 und 1425 °C geglühten Proben ist auf die mischkristallverfestigende Wirkung des Kohlenstoffs zurückzuführen. Bei der Probe, die bei 1425 °C für 30 min im Ofen geglüht wurde, wurde die erforderliche Abkühlgeschwindigkeit bei der Abschreckung in Wasser nicht erreicht, was möglicherweise der Grund für das niedrigere Härteniveau ist. Die bei 1450 °C geglühten Proben unterscheiden sich trotz unterschiedlich langer Glühzeiten im Härteniveau nicht maßgeblich. Aufgrund der Kornvergrößerung während der Glühdauer kommt es hier zu einem Härteabfall um ca. 20 HV10 im Vergleich zu den bei 1425 °C WBH-Proben. Im Zuge der Karbidausscheidungen bei den bei 1475 °C wärmebehandelten Proben ergibt sich im Gegensatz zu den bei 1425 °C geglühten Proben ebenfalls ein Härteabfall um ca. 15 HV10. Dieser ist darauf zurückzuführen, dass der Kohlenstoff im Gefüge als Karbid ausgeschieden vorliegt und somit nicht mehr als Mischkristallhärter wirksam werden kann. Die

Härtesteigerung durch die Karbidausscheidungen ist somit geringer als der härtesteigernde Effekt des im Kristallgitter gelösten Kohlenstoffs durch Mischkristallverfestigung. Für eine festigkeitssteigernde Wirkung durch Kohlenstoff sollte dieser in TMM-Legierungen in gelöster Form im Gefüge vorliegen. Besonders auffallend sind die niedrigen Härte­werte bei den Proben mit einer Abkühlung im Ofen bei Abkühlraten von 6 K/min bzw. 15 K/min. Deren Härte liegt auf dem Niveau des HIP Ausgangszustandes, was auf eine deutlich verminderte Wirkung des C als Mischkristallverfestiger durch eine langsame Abkühlung schließen lässt. Dies deckt sich mit dem Auflösungsverhalten der H-Karbide, das mithilfe der REM-Aufnahmen festgestellt wurde (siehe im Vergleich zu den Abbildungen 4.6 a) und b)).

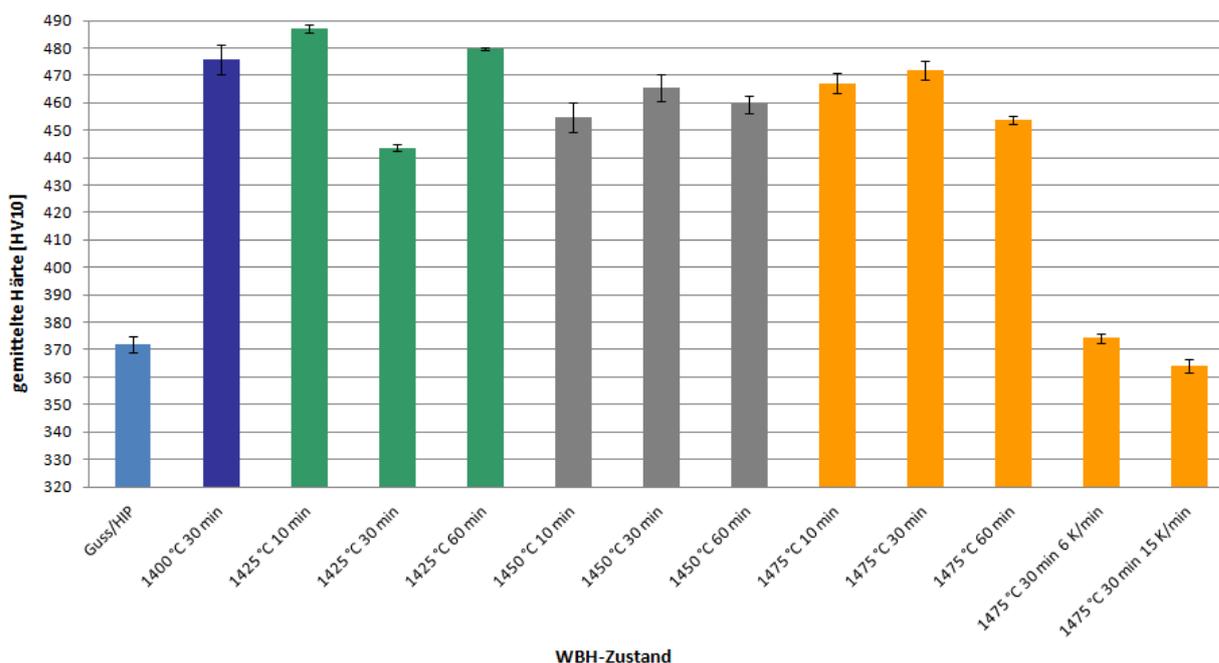


Abbildung 4.8: Härte­werte der untersuchten Legierung im HIP Zustand im Vergleich mit den durchgeführten Wärmebehandlungen. Sofern die Abkühlgeschwindigkeit nicht angegeben ist, wurden die Proben mit Wasser abgeschreckt.

4.4 Auftretende Phasen und Karbidarten

Mittels XRD wurden die auftretenden Phasenanteile, die nach den unterschiedlichen Wärmebehandlungen vorliegen, sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt. Abbildung 4.9 zeigt die Darstellung der XRD-Spektren der untersuchten Legierung bei zwei unterschiedlichen Haltetemperaturen im Zuge der Wärmebehandlung. Probe a) wurde bei 1425 °C für 60 min im Ofen gehalten und anschließend in Wasser abgeschreckt. Für die Probe, welche in b) dargestellt ist, wurde ebenso verfahren, die Haltetemperatur betrug dabei jedoch 1475 °C. Die Auswertung und die Darstellung der XRD-Spektren erfolgte mithilfe der Software Topas 4.1 und diente zum Nachweis der vorhandenen Phasen. Die vertikalen Linien bezeichnen die theoretischen Peakpositionen der Gitterreflexe der vorliegenden Phasen, wobei rosa die α_2 -Phase, blau die β_0 -Phase und grün die Position der H-Karbide bezeichnet. Die Identifikation der einzelnen Phasen erfolgte durch das Zuordnen der Peakpositionen zu den jeweiligen 2θ Winkeln, die jeder Phase zugeordnet werden können, wie in Tabelle 4.2 dargestellt. Nachfolgend findet zur quantitativen Auswertung eine Rietveld-Analyse Anwendung, wobei für beide gezeigten Spektren dieselben Parameter verwendet werden. Die vorliegende XRD-Analyse liefert den Nachweis, dass die auftretende Karbidphase eindeutig der hexagonalen Karbidphase Ti_2AlC zuzuordnen ist. Des Weiteren sind die Phasen β_0 -TiAl und α_2 -Ti₃Al zu finden. Aufgrund der Legierungslage, vor allem der Kohlenstoff-Zugabe, überwiegt der übersättigte α_2 -Phasenanteil bei RT. Der Restanteil besteht aus β_0 -Phase und den H-Karbiden. Der in Abbildung 4.9 a) gezeigte Zustand wurde bei 1425 °C für 60 min wärmebehandelt und weist mit 16 vol.% einen niedrigeren β_0 -Anteil als der bei 1475 °C für dieselbe Zeit geglühte Zustand aus b) mit knapp 29 vol.% β_0 -Phasenanteil auf. Der Zustand aus b) wurde bei Temperaturen größer T_β , innerhalb des β -Einphasenfeldes, geglüht und weist somit nach der Abschreckung einen höheren Anteil der entsprechenden Ordnungsphase auf. Die Temperatur der Probe aus Abbildung a) liegt im ($\alpha + \beta$)-Phasenfeld und daher fällt der β_0 -Anteil im abgeschreckten Zustand bei Raumtemperatur kleiner aus. Aufgrund der niedrigeren Glühtemperatur weist sie einen geringeren Karbidanteil als jener Zustand aus b) mit <3.0 vol.% auf. Bei höheren Temperaturen und somit längerer Zeit im β -Einphasengebiet ist die Ausscheidung von Karbiden begünstigt, da β eine geringere Löslichkeit für Kohlenstoff besitzt als die α -Phase. Aufgrund der hohen Messungenauigkeit für die Karbidphase muss ihr Auftreten mit weiteren Methoden korreliert werden (siehe Kapitel 4.3.2). Die γ -Phase ist in beiden Proben nicht zu finden, dies deutet auf eine genügend hohe Abkühlgeschwindigkeit beim Abschreckvorgang nach der Glühung hin. Dadurch wird der Gefügestand mit der α_2 -, der β_0 -Phase und den hexagonalen Karbiden bis auf RT "eingefroren".

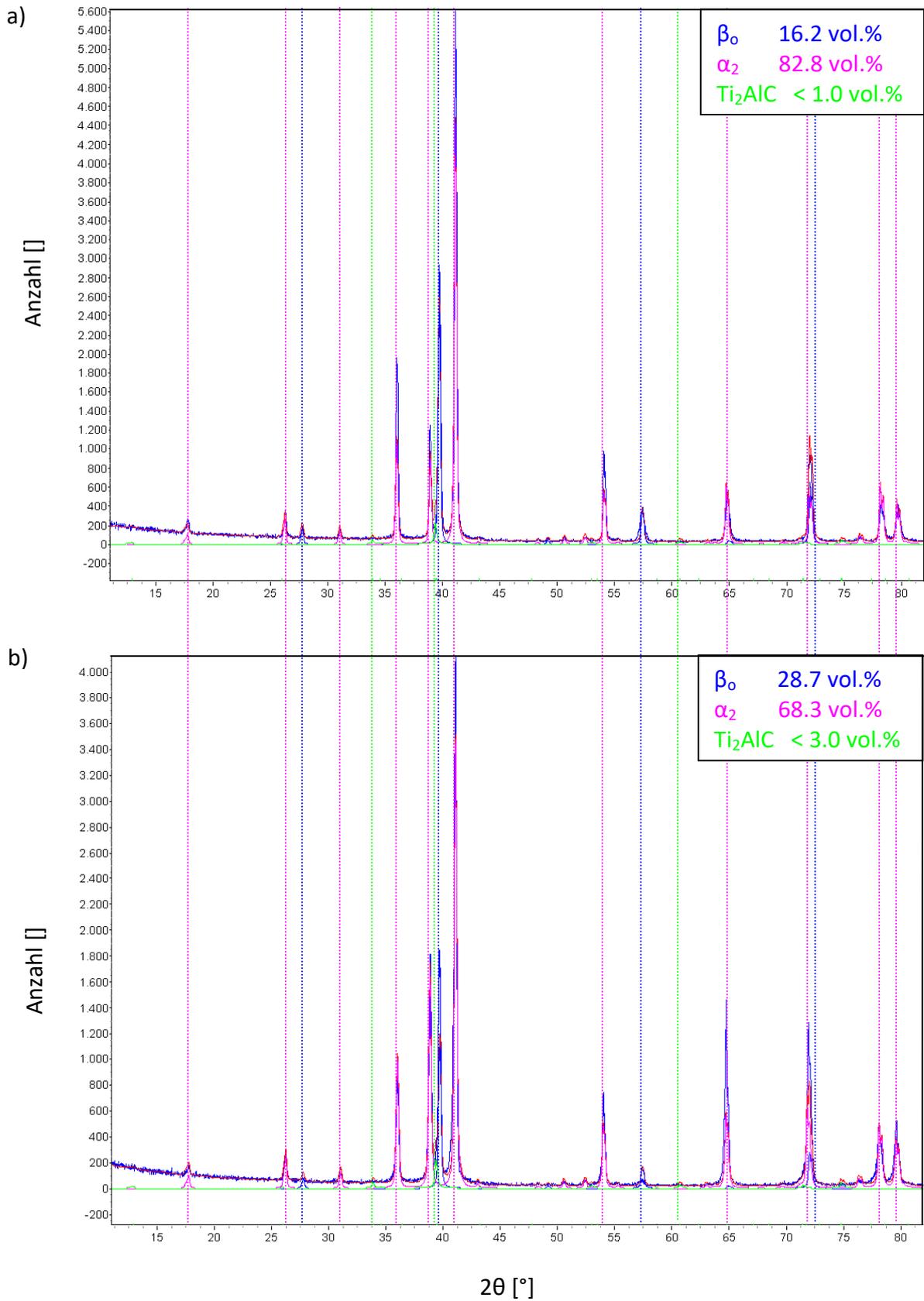


Abbildung 4.9: XRD-Spektren der untersuchten Legierung bei den Wärmebehandlungszuständen: a) 1425 °C für 60 min und WQ, b) 1475 °C für 60 min und WQ, wobei mit rosa die α_2 -Phase, blau die β_0 -Phase und grün die Position der Reflexe der H-Karbide bezeichnet werden.

Tabelle 4.2: Zuordnung der auftretenden Phasen und Richtungen zu den jeweiligen zugehörigen Winkeln (siehe Text).

		2 θ [°]															
Phase		17	26	27	31	34	36	39	40	41	54	57	61	65	71	78	79
Ebene	β_0			001					011			002			211		
	α_2	01 $\bar{1}$ 0	01 $\bar{1}$ 1		11 $\bar{2}$ 0		02 $\bar{2}$ 0	0002		02 $\bar{2}$ 1	02 $\bar{2}$ 2			22 $\bar{4}$ 0	02 $\bar{2}$ 3	22 $\bar{4}$ 2	04 $\bar{4}$ 1
	H					01 $\bar{1}$ 0			0006				11 $\bar{2}$ 0		02 $\bar{2}$ 0		

4.5 LSCM-Messungen in Kombination mit EBSD-Untersuchungen

Im Folgenden werden die Gefügeentwicklungen, welche im Rahmen der Versuche am HT-LSCM beobachtet wurden, dargestellt und diskutiert (Tabelle 3.2). Bei einer Aufheizrate von 500 °C/min wird in Messung 1 die Ausscheidung der H-Phase aus der β -Phase beobachtet und die dabei auftretenden Phasenumwandlungen analysiert. Während der Abkühlung werden bei der vom Gerät vorgegebenen minimal möglichen Abkühlrate von 15 °C/min die Rückbildung der Hochtemperaturphase β sowie der H-Karbide und das Ausscheiden der α -Phase an den H-Karbiden beobachtet.

4.5.1 In-situ Ausscheidungen von H-Karbiden aus der β -Phase

Abbildungen 4.10 a) – h) zeigen die Gefügeentwicklung und Karbidausscheidungen im Laufe der durchgeführten Messung 1 am HT-LSCM. Die Probe wurde dabei mit einer Heizrate von 500 °C/min auf die gewünschte Temperatur von 1475 °C erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von 400 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Im ersten Teil der folgenden Betrachtung liegt der Fokus auf der Gefügeausbildung bei rascher Erhitzung der Probe und auf der isothermen Ausscheidung von H-Karbiden aus der β -Phase.

Abbildungen 4.10 a) – h) zeigen den chronologischen Ablauf der Gefügeentwicklung bis zur Ausscheidung der H-Phase. Die Temperatur der Probe ist im rechten oberen Bildrand angegeben. Härteeindrücke, die teilweise im linken Bildrand zu sehen sind, dienen zur Orientierung für spätere EBSD-Messungen und zum Halten der Position im LSCM. Abbildungen 4.10 f) – h) zeigen die Gefügeentwicklung während der 30-minütigen Haltezeit auf 1475 °C.

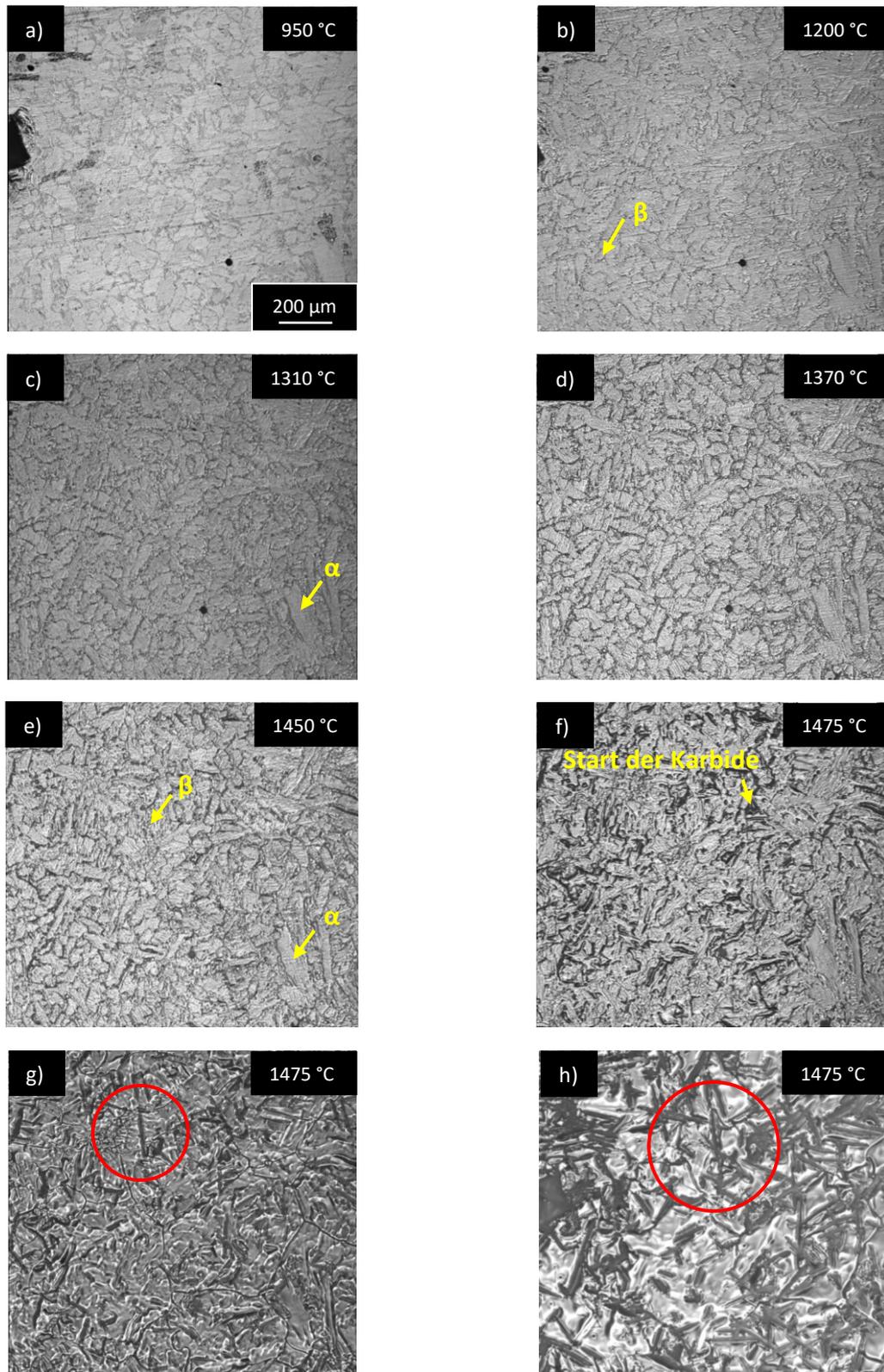


Abbildung 4.10 a) – h): Gefügeentwicklung und Karbidausscheidungen im Laufe der Messung 1 laut Tabelle 3.2 am HT-LSCM beim Aufheizen mit einer Heizrate von 500 °C/min bis zur Haltetemperatur von 1475 °C (die aktuelle Temperatur ist jeweils oben rechts im Bild angegeben).

In Abbildung 4.10 a) ist der Ausgangszustand zu sehen, da bis zu einer Temperatur von 1000 °C keine nennenswerten Änderungen im Gefüge auftreten. Durch eine thermische Ätzung werden die ersten Korngrenzen an der Oberfläche sichtbar. Die β -Phase ist bei 1200 °C (siehe Abbildung 4.10 b)) gut erkennbar. Die γ -Phase ist nur schwer zu erkennen, ebenso liefern die bei diesen Temperaturen stattfindenden Ordnungsreaktionen keinen sichtbaren Effekt an der Oberfläche der Probe. Nach Beendigung der Ordnungsreaktionen liegt im Gitter mehrheitlich die α -Phase vor (siehe Abbildung 4.10 c)). Ab etwa 1400 °C sind nur mehr die α_2/γ -Kolonien und Reste an β zu erkennen, wie in den Abbildungen 4.10 d) und e) ersichtlich ist. Die scheinbar an der Oberfläche vorhandenen γ -Lamellen sind nach wie vor sichtbar, obwohl die Phasenumwandlung laut DSC und Wärmebehandlungsstudie schon abgeschlossen ist. Grund hierfür ist die Reliefbildung an der Oberfläche, die zu einer starken Oberflächenrauigkeit führt und somit ein Vorhandensein der Phase vortäuscht. Beim Aufheizen der Probe kann also nicht genau festgestellt werden, wann sich die γ -Phase auflöst. Ab einer Temperatur von 1450 °C (Abbildung 4.10 e)) ist eine Glättung der Oberfläche ersichtlich und somit kann das tatsächliche Gefüge, welches mehrheitlich aus inselförmiger α -Phase besteht, vorgefunden werden. Zwischen den α/γ -Kolonien und den α -Inseln bildet sich die β -Phase. Bei Temperaturen ab 1475 °C besteht das Gefüge rein aus der β -Phase, wie in Abbildung 4.10 f) ersichtlich ist. Aufgrund der geringen Löslichkeit der β -Phase für Kohlenstoff scheiden sich ab 1475 °C die H-Karbide aus. Das Wachstum der Karbide erfolgt sowohl in Längs- als auch in Querrichtung und ist jeweils mit roten Kreisen in den Abbildungen 4.10 g) und h) markiert. Die Bewegung der Korngrenzen wird durch die Karbide gehemmt. Dieser pinning-Effekt nimmt mit höherer Anzahl der Karbide zu. Nach etwa 2-minütiger Haltedauer auf 1475 °C beginnen die Karbide in die Breite zu wachsen. Ab etwa 10 min Haltezeit auf 1475 °C bleiben sowohl die Karbidlänge, als auch -breite konstant, wie in Abbildung 4.11 gezeigt wird. Die Karbide behindern sich sowohl in Längs- auch in Breitenrichtung gegenseitig und das Wachstum kommt zum Erliegen. Ein annähernd thermodynamisches Gleichgewicht der Kohlenstoffverteilung ist erreicht worden.

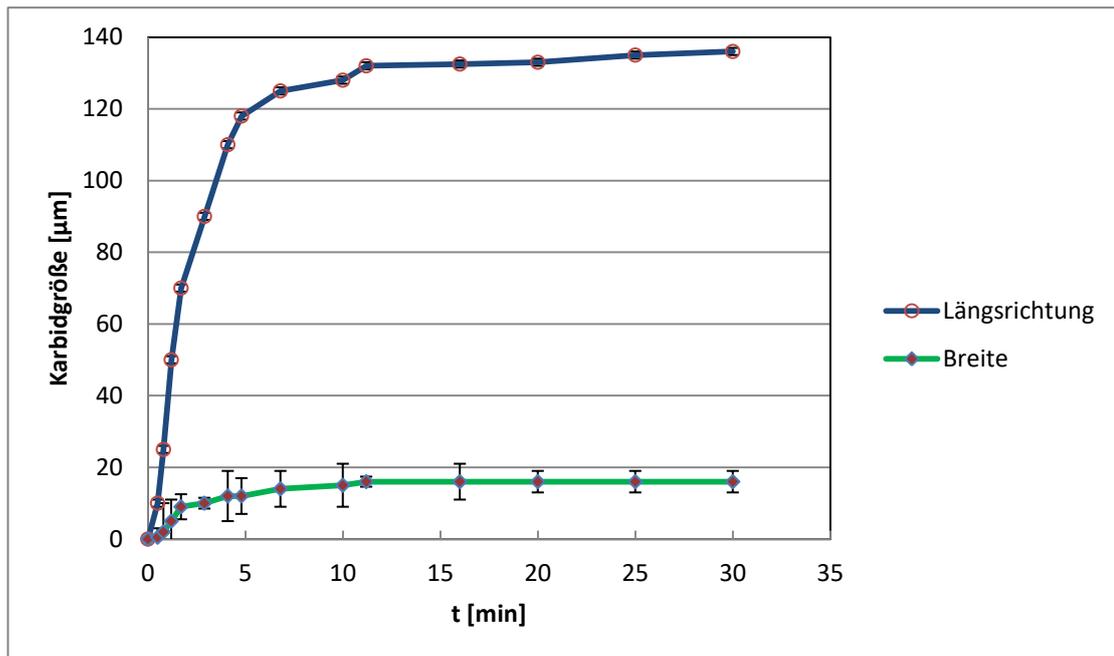


Abbildung 4.11 zeigt die Entwicklung der Länge und der Breite der Karbide über die Zeit in min bei einer Glüh­temperatur von 1475 °C im HT-LSCM.

4.5.2 α -Phasenbildung an H-Karbiden während der Abkühlung

Der zweite Teil der Betrachtung der Gefügeentwicklung beschäftigt sich mit der α -Phasenbildung an den H-Karbiden während der Abkühlung im HT-LSCM mit einer Kühlrate von 15 °C/min. In Messung 3 (siehe Tabelle 3.2) am HT-LSCM wurde die Probe mit einer Heizrate von 500 °C/min auf 1465 °C erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von 15 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

In den Abbildungen 4.12 a) – f) ist der chronologische Ablauf der Gefügeentwicklung bis zur RT ersichtlich. Die Temperatur der Probe ist im rechten oberen Bildrand angegeben. Härteindrücke, die jeweils im linken Bildrand zu sehen sind, dienen auch hier zur Orientierung für spätere EBSD-Messungen und zum Halten der Position im LSCM.

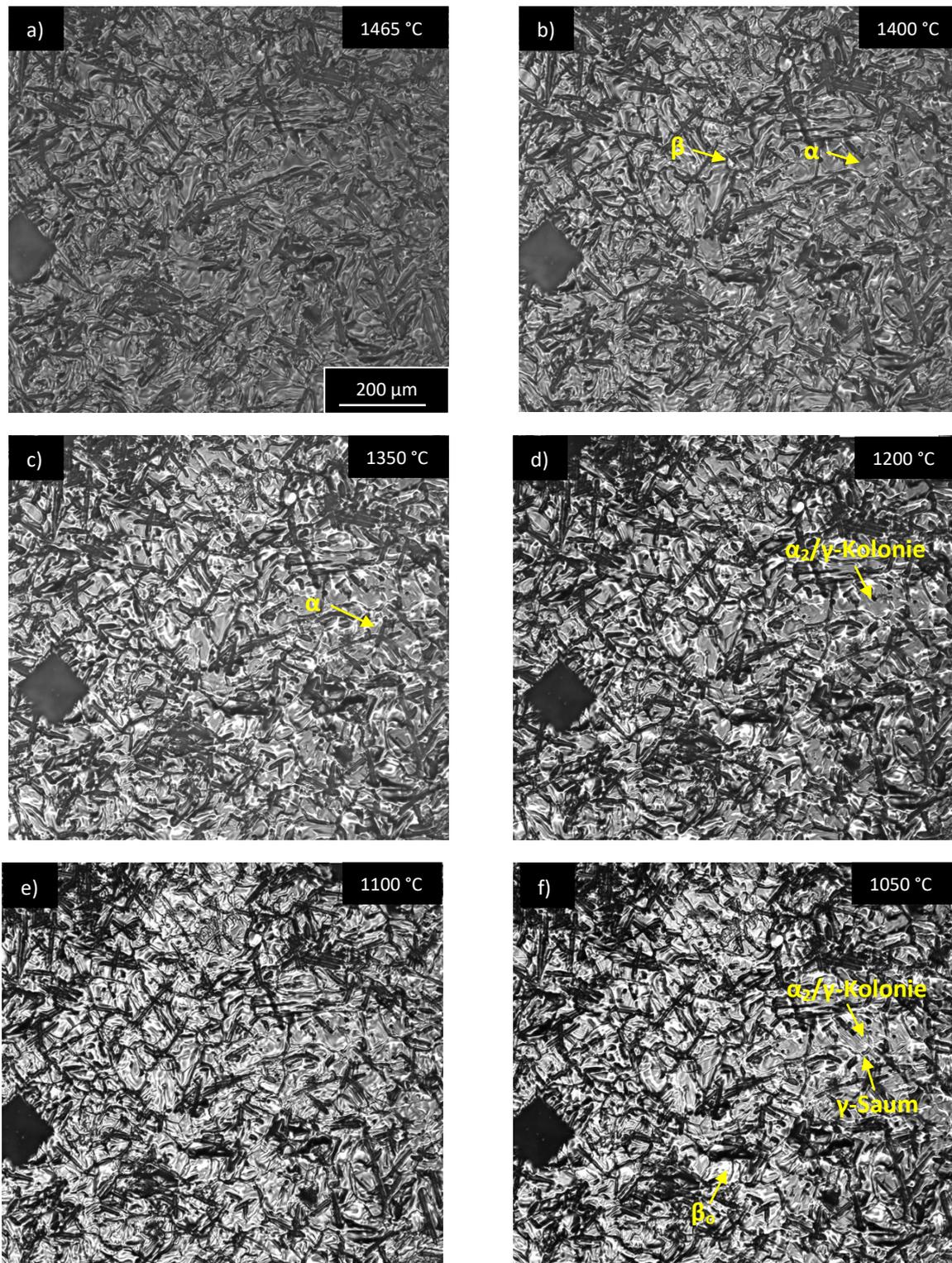


Abbildung 4.12: Gefügeentwicklung der α -Phase an den H-Karbiden im Laufe der Messung 3 am HT-LSCM beim Abkühlen mit einer Rate von 15 °C/min von 1465 °C (die aktuelle Temperatur ist jeweils oben rechts angegeben).

Ausgehend von einem Hochtemperatur-Gefüge, das aus β -Phase und H-Karbiden besteht (siehe Abbildung 4.12 a)) wird die Probe im HT-LSCM abgekühlt. Abbildungen 4.12 b) und c)

zeigen das Auftreten der ersten α -Phasengebiete bei 1400 °C und 1350 °C, markiert mit einem gelben Pfeil. Das Eintreten in das ($\alpha + \beta$)-Phasenfeld wird damit beschrieben. Dies deckt sich gut mit dem in Abbildung 2.1 b) angegebenen Phasenanteilsdiagramm. Ab 1200 °C nimmt der Anteil an α - und γ -Phase zu, die Karbide dienen dabei als heterogene Keimstellen. Bei einer Temperatur von 1200 °C (siehe Abbildung 4.12 d)) sind die ersten α_2/γ -Lamellen an der Oberfläche der Probe sichtbar, wie in Abbildung 4.12 d) mit einem gelben Pfeil markiert ist. Die mittels DSC ermittelte $T_{y, Peak}$ liegt bei etwa 1230 °C. Der Temperaturunterschied von 30 °C ist darauf zurückzuführen, dass die Ausscheidung zu Beginn sehr fein lamellar erfolgt, bei weiterer Abkühlung kommt es zu einer Vergrößerung, bis die Lamellen an der Oberfläche sichtbar sind. Durch die schnelle Abkühlung sind die im Phasendiagramm erwarteten Gefügeumwandlungen zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Die Größe der an der Oberfläche sichtbaren Karbidstruktur bleibt im gesamten Messverlauf konstant, dies liegt jedoch an der starken Reliefstruktur, die die ausgeschiedenen Karbide hinterlassen. Kohlenstoff kann über die Breite der Karbidfläche in die umliegenden Phasen diffundieren, die Oberflächenrauigkeit bleibt jedoch erhalten. Eine Auflösung der H-Karbide kann aufgrund der langsamen Abkühlbedingungen und der Zunahme des Anteils an α - und γ -Phase, welche beide eine hohe Löslichkeit für Kohlenstoff aufweisen, angenommen werden. Die fast vollständige Auflösung der H-Karbide bei einer Abkühlgeschwindigkeiten von 15 °C/min konnte anhand der REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.6 b)) ebenfalls beobachtet werden. Das erwartete Endgefüge bestehend aus α_2/γ -Kolonien, umgeben von einem γ -Saum und der β_o -Phase, ist bereits ab etwa 1050 °C sichtbar und in Abbildung 4.12 f) mit gelben Pfeilen markiert. Dies deckt sich gut mit den nach den Wärmebehandlungen bei gleichen Parametern aufgenommenen REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.6 b)).

Abbildung 4.13 zeigt die REM-Aufnahme einer H-Karbidausscheidung in einer α_2/γ -Kolonie bei Raumtemperatur nach Messung 2 im HT-LSCM bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 40 °C/min (siehe Tabelle 3.2). Die ausgeprägte Lamellenstruktur und der schichtweise Aufbau der Netzebenen sind dabei besonders gut erkennbar. Somit können die Orientierung, die Orientierungsbeziehung sowie das gerichtete Wachstum bereits abgeschätzt werden. Die Netzebenen der α_2/γ -Kolonien und der H-Karbide liegen rechtwinklig zueinander. Das Auftreten der H-Karbidphase deutet darauf hin, dass die in Messung 2 am HT-LSCM verwendete Abkühlgeschwindigkeit von 40 °C/min nicht ausreicht, um die H-Karbide aufzulösen.

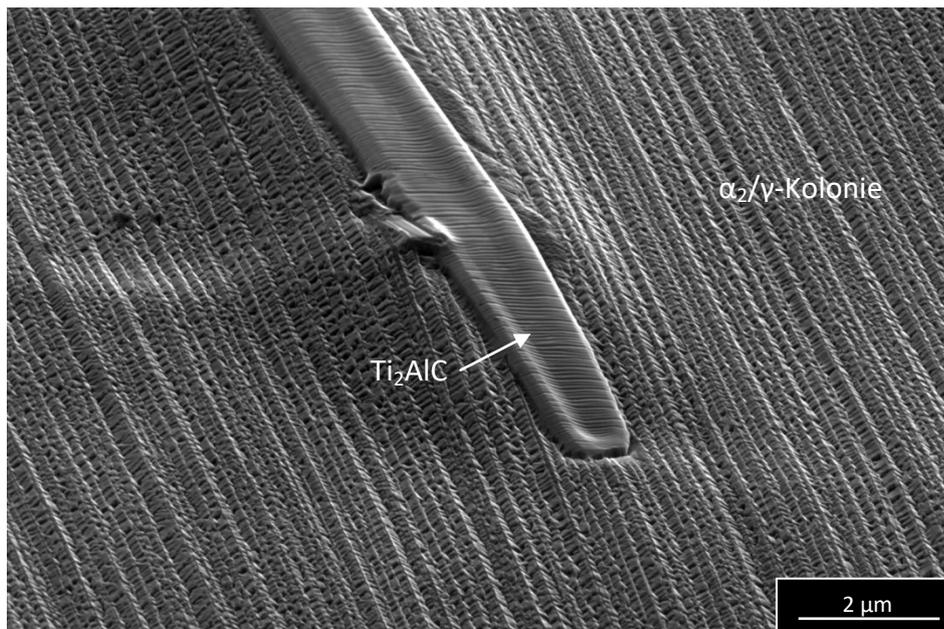


Abbildung 4.13 zeigt eine H-Karbidausscheidung in einer α_2/γ -Kolonie nach Messung 2 im HT-LSCM bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 40 °C/min (siehe Tabelle 3.2).

Abbildung 4.14 zeigt die LIM1-Aufnahmen der Mikrostruktur nach der durchgeführten Messung 1 am HT-LSCM bei einer Haltetemperatur von 1475 °C nach 30 min. Die Abkühlrate betrug bei diesem Versuch 400 °C/min. Die Proben wurden vor den Untersuchungen am LIM1 bzw. EBSD keinen weiteren Präparationsschritten unterzogen. Die vorliegenden Phasenanteile und Karbide sind deutlich und gut erkennbar und mit weißen Pfeilen markiert. Die nadelige Form der Karbide bei Raumtemperatur folgt aus der Vorzugswachstumsrichtung für Karbide entlang ihrer Längsachse [47].

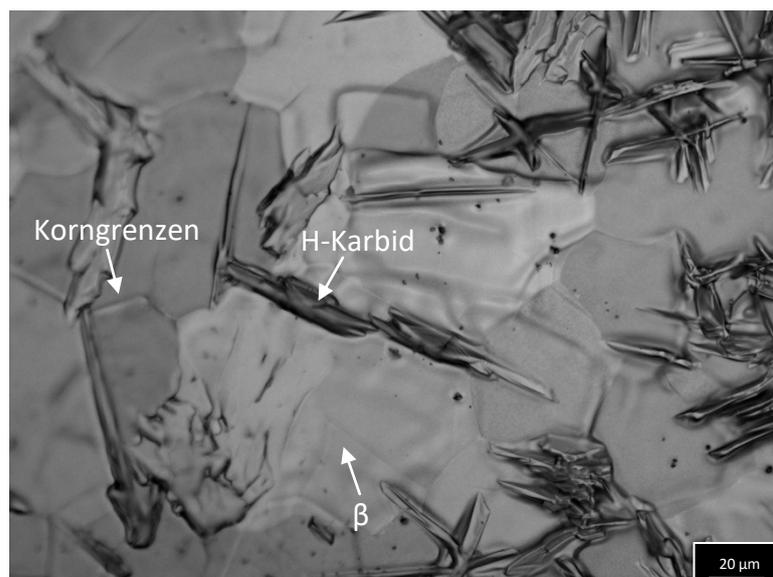


Abbildung 4.14: LIM1-Aufnahme der Mikrostruktur nach Messung 1 am HT-LSCM nach 30 min bei 1475 °C mit anschließender Abkühlung von 400 °C/min.

4.5.3 Messung der Orientierungsbeziehung mittels EBSD

Mittels EBSD wurden Messungen der Orientierungsbeziehung an den Proben nach den Versuchen am HT-LSCM durchgeführt. Die Probe aus dem HT-LSCM wurde keiner weiteren Präparation unterzogen. Für die Messungen wurde die Probe mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 400 °C/min im HT-LSCM (siehe Abbildung 4.15) herangezogen, welche zuvor für 30 min bei 1475 °C gehalten wurde. Eine Übersichtsaufnahme der Oberfläche der HT-LSCM Probe dient zur Orientierung für anschließende EBSD-Messungen. Die bekannte Anordnung der Härteeindrücke, die auch den Bildfokus im HT-LSCM bestimmt, begrenzt den für die Messung zur Verfügung stehenden Bereich. Zum Vergleich wurde eine Probe mit demselben Temperaturprofil und einer Haltedauer von 30 min im Wärmebehandlungssofen gegläht und anschließend im Wasser abgeschreckt, analysiert (siehe Abbildung 4.5 i)). Diese Probe wurde anschließend mit OP-S poliert.

Die bildliche Darstellung der "Image Quality" zeigt die Qualität der Kikuchibeugungsmuster der einzelnen Datenpunkte aus der EBSD-Messung in Graustufen und ist oftmals eine repräsentative Abbildung der vorliegenden Mikrostruktur. Je heller dabei die Grauschattierung, desto besser ist die Qualität des aufgenommenen Patterns und desto genauer ist die Bestimmung der Orientierung möglich. Die Image Quality (IQ, Beugungsmusterqualität) wird durch verschiedene Faktoren bestimmt. Eine gute Probenpräparation kann zu einer besseren Auswertbarkeit der Pattern führen. Korngrenzen erscheinen immer in kontrastreicheren Beugungsmustern und damit verbunden werden mehr Beugungslinien reflektiert. [48,49].

Um Indizierungsprobleme zu vermindern, wird ein „clean up“ der vorhandenen Messdaten durchgeführt. Mittels „grain confidence index standardization“ werden bestimmte Orientierungsgradienten als Korngrenzenkriterien herangezogen und festgelegt. Allen Punkten, die innerhalb eines Kornes liegen, wird der gleiche und höchste Konfidenzindex (entspricht einem Maß für die Richtigkeit der Orientierungslösung) in diesem Bereich zugeordnet. Dadurch werden keine Orientierungsdaten geändert. Der anfängliche Konfidenzindex wird durch diesen Vorgang überschrieben und festgelegt. Bei darauffolgenden Reinigungsschritten werden die vorhandenen Daten weniger stark geändert, als dies mit niedrigem Konfidenzindex der Fall wäre. Die Methode „neighbour orientation correlation“ weist einzelnen, falsch identifizierten Punkten die Orientierung ihrer Nachbarpunkte zu [50].

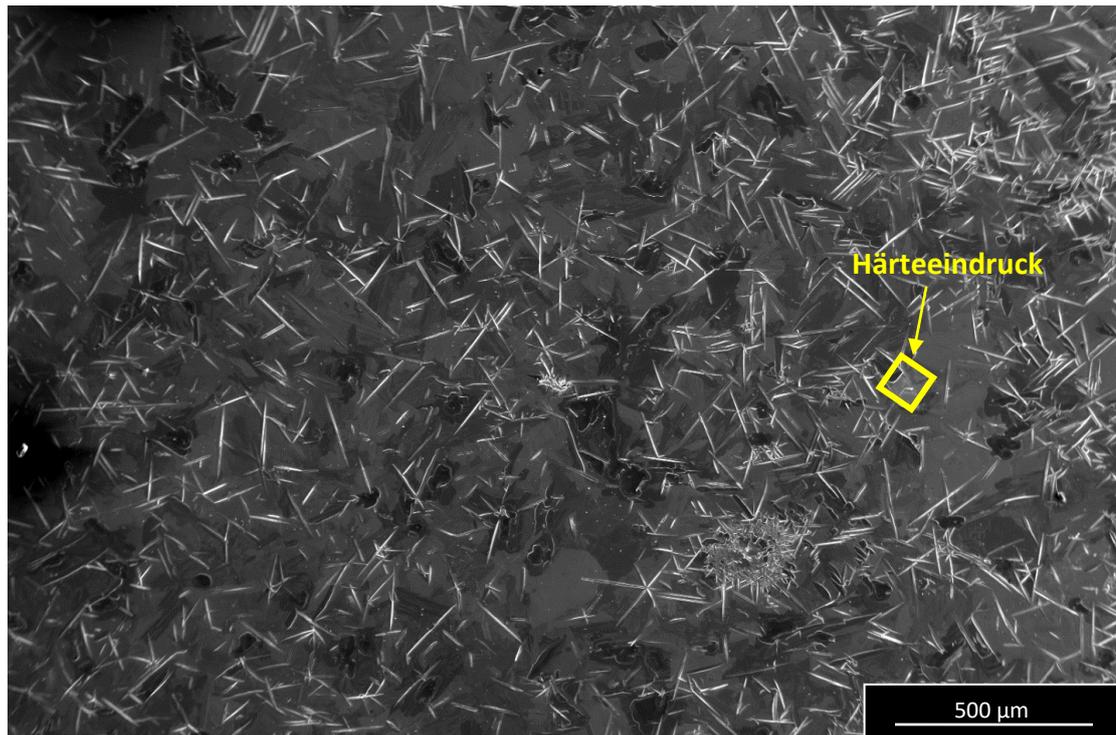


Abbildung 4.15: REM-Übersichtsaufnahme im BSE-Modus der im HT-LSCM bei 1475 °C für 30 min geglühten und anschließend mit 400 °C/min abgekühlten Probe. Der Härteeindruck ist mit einem gelben Viereck markiert.

Zu Beginn wird die bei 1475 °C für 30 min wärmebehandelte und anschließend wasserabgeschreckte Probe untersucht. Die in Abbildung 4.16 a) dargestellte Aufnahme der IQ weist hauptsächlich helle und somit gut auswertbare Bereiche auf. Grund dafür ist die gute Probenpräparation durch OP-S Polieren. Das Gefüge besteht aus β_0 , α_2 und Karbiden, wie auch schon in Abbildung 4.5 j) festgestellt wurde. Die dunklen Bereiche, welche entweder vorhandene Karbide oder durch die Präparation herausgelöste Karbide darstellen, wurden mit weißen Pfeilen markiert und gehen auf Schatteneffekte zurück, da sie schwer zu detektieren sind. Herausgelöste Karbide können nicht ausgewertet werden. Abbildung 4.16 b) zeigt die farbliche Darstellung der inversen Polfigur der α -Phase. Anhand der Orientierungsdreiecke (jeweils rechts unten im Bild) kann auf die unterschiedlichen Orientierungen der einzelnen Phasen rückgeschlossen werden. Für die α -Phase, die bei RT als α_2 vorliegt, bestehen laut Peters et al. in [14] 12 mögliche Orientierungsvarianten aus einer ursprünglichen β -Orientierung. Anhand der unterschiedlichen Färbungen der α -Phase in Abbildung 4.16 b) geht hervor, dass mehrere unterschiedliche Orientierungsvarianten festgestellt werden konnten. Die β -Phase ist im gesamten Messbereich einheitlich orientiert (türkise Linien), deswegen kann davon ausgegangen werden, dass es sich hier um ein einzelnes β -Mutterkorn handelt (siehe Abbildung 4.16 c)). Eine Abschätzung der ursprünglichen β -Korngröße kann daraus jedoch nicht abgeleitet werden.

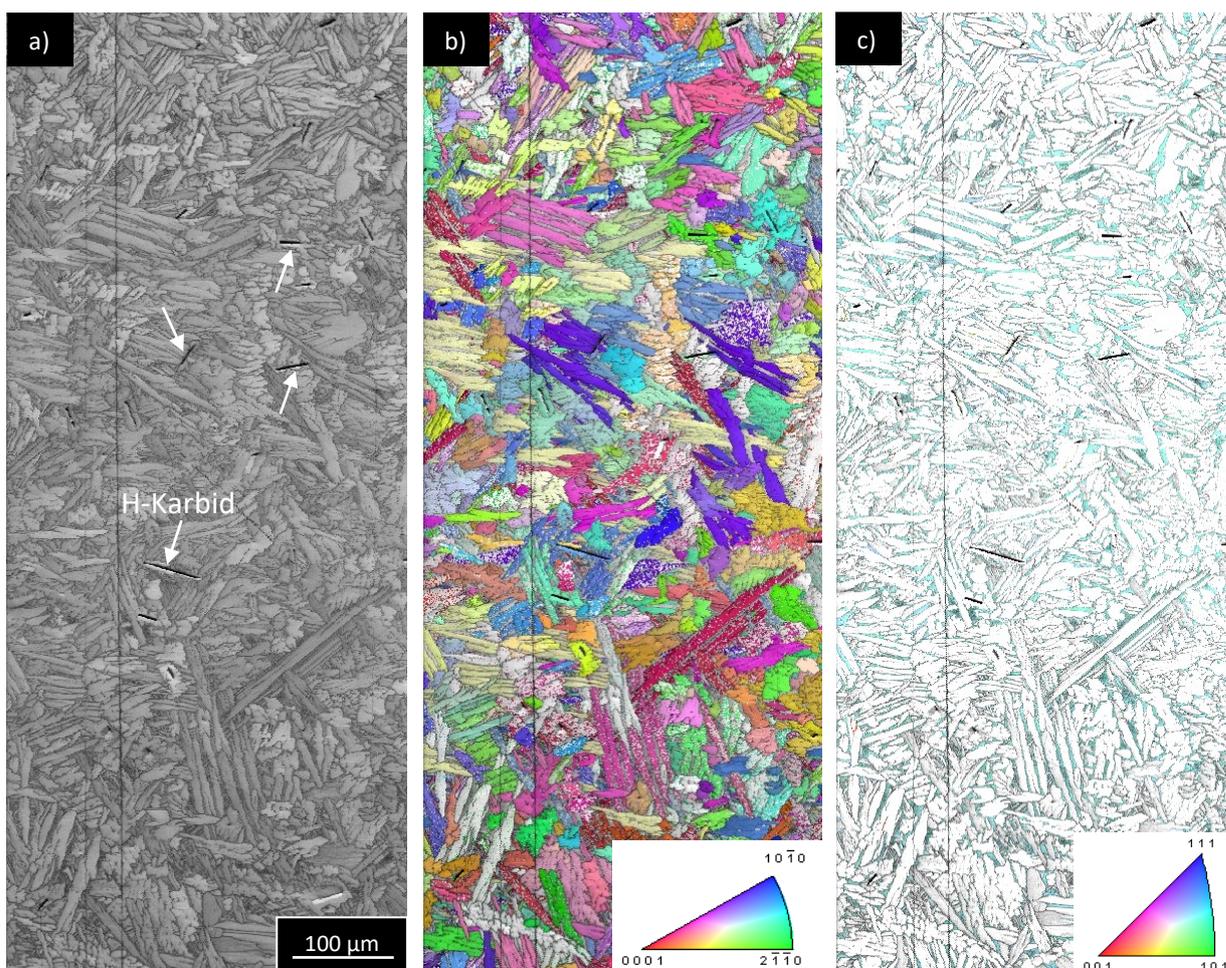


Abbildung 4.16: EBSD-Untersuchung der bei 1475 °C für 30 min wärmebehandelten und wasserabgeschreckten Probe, wobei a) die IQ nach dem OP-S Polieren (H-Karbid mit weißen Pfeilen beispielhaft markiert), b) die Orientierung der α -Phase, überlagert mit der IQ aus a) und c) die Orientierung der β -Phase (türkise Flächen) angibt.

Abbildung 4.17 zeigt die Darstellung der auftretenden Phasen für die bei 1475 °C wärmebehandelte und anschließend wasserabgeschreckte Probe. Die vorliegenden Phasen sind aufgrund ihrer Kristallstruktur unterschiedlich eingefärbt, wobei rot die α (α_2)-Phase, blau die β (β_o)-Phase und grün die H-Karbid bezeichnet. Türkise Linien geben die Burgers-Orientierungsbeziehung zwischen α - und β -Phase an:

$$\{110\}_\beta \parallel (0001)_\alpha \quad \text{sowie} \quad \langle 111 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha.$$

Große durchgängige Bereiche weisen diese Orientierungsbeziehung auf, worauf mit großer Sicherheit die angegebene Burgers-Orientierungsbeziehung angenommen werden kann. Dies wurde ebenso von Klein in [32] bestätigt. Aufgrund eines teilweise verspannten Gitters und somit schlecht bestimmbarer Phasen und Orientierungen kann die Burgers-Orientierungsbeziehung nicht überall nachgewiesen werden. H-Karbid und α_2 -Phase weisen beide eine hexagonale Gitterstruktur auf, was ihre Unterscheidung in der EBSD-Software erschwert und Indizierungsprobleme verursacht.

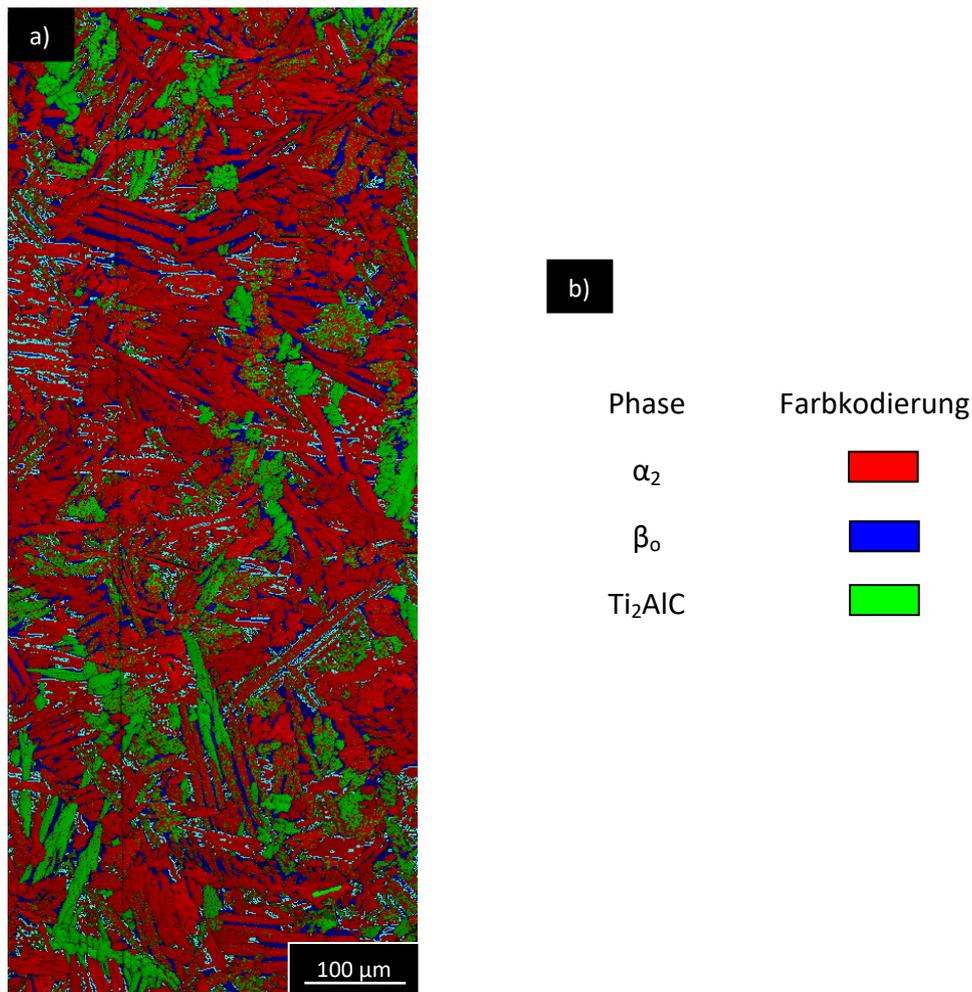


Abbildung 4.17: EBSD-Untersuchung der bei 1475 °C wärmebehandelten, WQ und anschließend mit OP-S polierten Probe, wobei a) die eingefärbten auftretenden Phasen und die Burgersorientierungsbeziehung (türkise Linien) zwischen α (α_2)- und β (β_0)-Phase darstellt und b) die Farbkodierung der jeweiligen Phase angibt.

Nach den Vorversuchen an der bei 1475 °C für 30 min wärmebehandelten und wasserabgeschreckten Probe, wurden dieselben Untersuchungen mit ähnlichen Parametern für die mit 400 °C/min im HT-LSCM abgekühlte Probe durchgeführt. Die in Abbildung 4.18 a) dargestellte Bildqualität weist, im Vergleich zu Abbildung 4.16 a), große dunkle und damit schlecht auswertbare Bereiche auf. Grund dafür ist hier das bewusste Auslassen sämtlicher Präparationsschritte zwischen den Messungen am HT-LSCM und den EBSD-Untersuchungen, um Karbidausscheidungen an der Oberfläche nicht wegzuschleifen. Vor allem die dunklen Bereiche rund um die Karbide, die in Abbildung 4.18 a) mit weißen Pfeilen beispielhaft markiert wurden, gehen auf Abschattungseffekte zurück und erschweren die Bestimmung der Phase und Ordnung in diesen Bereichen. Abbildung 4.18 b) zeigt die auftretenden Orientierungen der α -Phase, die je nach Richtung unterschiedlich eingefärbt wurden. Anhand der Darstellung der Orientierungsdreiecke (jeweils rechts unten im Bild) kann auf die unterschiedlichen Orientierungen der einzelnen Phasen rückgeschlossen werden. Zumindestens drei unterschiedliche Orientierungen konnten an der α -Phase auch bei dieser

Probe festgestellt werden (gekennzeichnet durch die Farben rot, grün und violett), was auf die Betrachtung dreier unterschiedlicher α -Körner schließen lässt. Die β -Phase, dargestellt in Abbildung 4.18 c), weist, im Gegensatz zur Vergleichsprobe (Abbildung 4.16 c)), zwei unterschiedliche Orientierungen (rote und grüne Flächen) auf und lässt sich trotz geringer Phasenanteile sehr gut identifizieren. Aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen kann darauf rückgeschlossen werden, dass zwei ursprüngliche β -Mutterkörner betrachtet wurden.

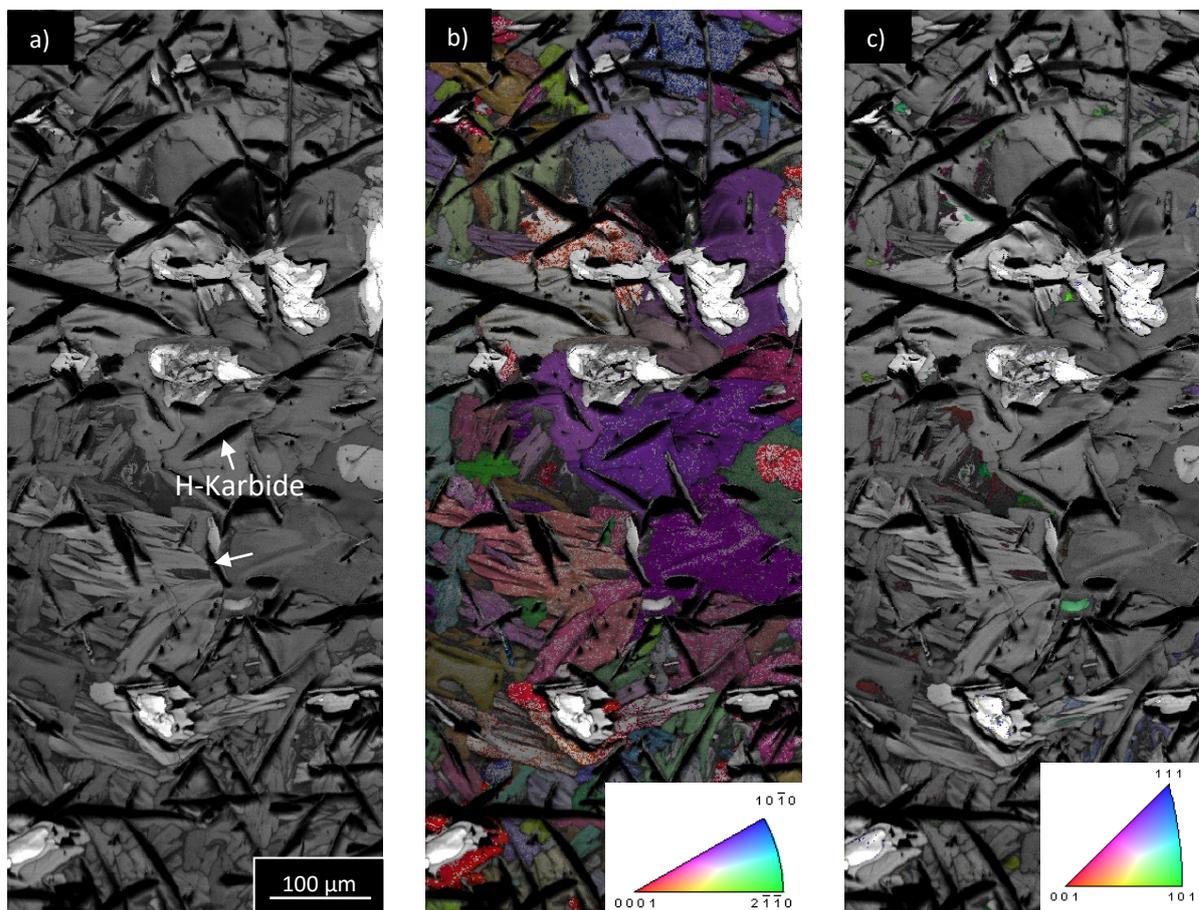


Abbildung 4.18: EBSD-Untersuchung der mit 400 °C/min abgekühlten HT-LSCM Probe, wobei a) die IQ, b) die Orientierungen der α -Phase und c) die Orientierungen der β -Phase darstellt.

Abbildung 4.19 zeigt die Darstellung der auftretenden Phasen für die mit 400 °C/min im HT-LSCM abgekühlte Probe. Die vorliegenden Phasen sind aufgrund ihrer Kristallstruktur ebenso unterschiedlich eingefärbt, wobei rot die α (α_2)-Phase, grün die γ -Phase, gelb die β (β_0)-Phase und blau die H-Karbide andeuten. Aufgrund geringerer Abkühlgeschwindigkeiten von 400 °C/min im Gegensatz zur Probe aus dem Vorversuch, die mit Wasser abgeschreckt wurde, tritt die γ -Phase auf. Dabei könnte es sich um massives γ handeln (in Abbildung 4.19 a) grün markiert), wie auch in [51] gezeigt wurde.

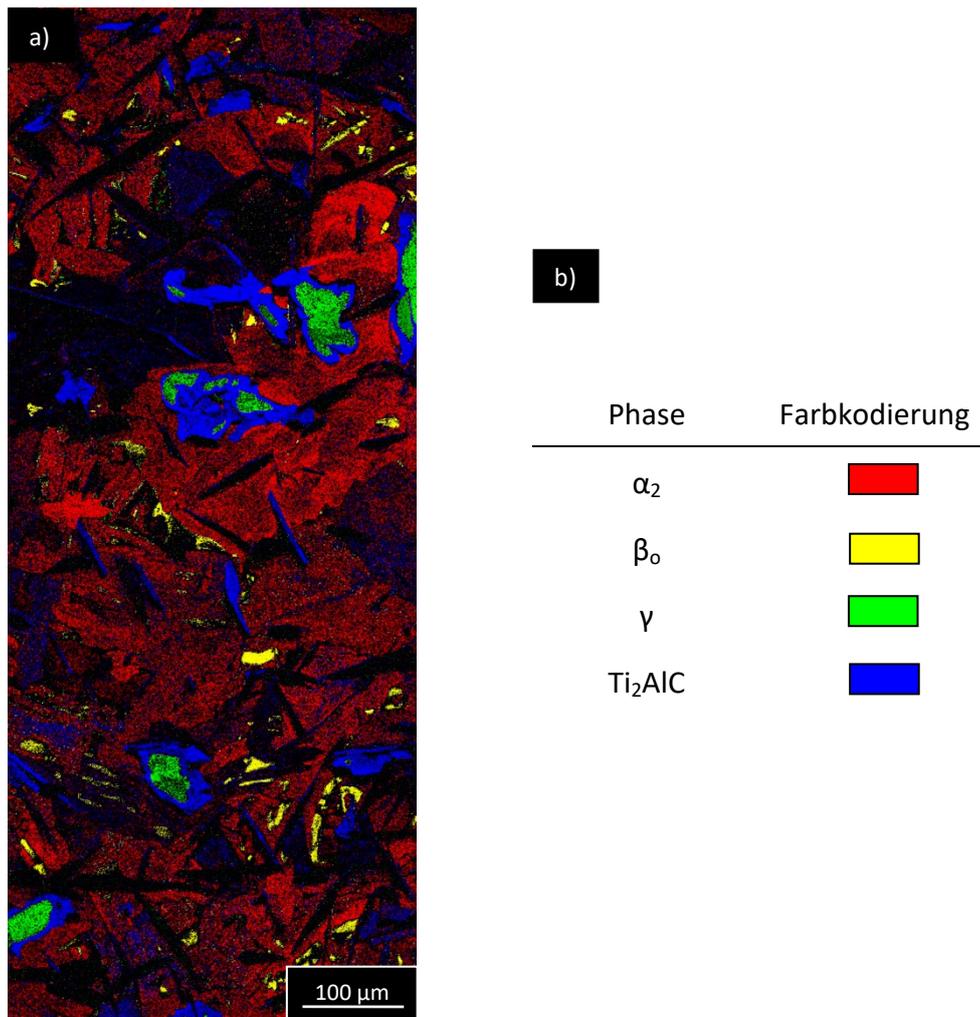


Abbildung 4.19: EBSD-Untersuchung der mit 400 °C/min abgekühlten HT-LSCM Probe, wobei a) die eingefärbten auftretenden Phasen darstellt und b) gibt die Farbkodierung an den auftretenden Phasen an.

In Abbildungen 4.20 a) und b) sind die Ergebnisse der Messung der Orientierungsbeziehung der auftretenden Phasen untereinander dargestellt. Mittels überlagerter Einheitszellen ist eine Orientierungsbeziehung zwischen α_2 -Phase und H-Karbid entlang der parallelen Basalebene (0001) in Richtung $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ grafisch dargestellt. Rote Bereiche kennzeichnen die α_2 -Phase, blau markierte Flächen die H-Karbide, gelbe Bereiche die β_o - und grüne Bereiche die γ -Phase. Türkise Linien in Abbildung 4.20 b) geben die Orientierungsbeziehung zwischen α_2 - und β_o -Phase an, die jener nach Burgers et al. in [24] entspricht (siehe Kapitel 2.2.2).

Die Orientierungsbeziehung zwischen β_o -Phase und H-Karbid wird ebenfalls über die Burgers-Orientierungsbeziehung beschrieben, und ist in Abbildung 4.20 b) mit einer orangen Linie markiert:

$$\{110\}_\beta \parallel (0001)_H \quad \text{sowie} \quad \langle 111 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_H.$$

Des Weiteren wurde eine Orientierungsbeziehung zwischen H-Karbidphase und der α_2 -Phase gefunden, die in Abbildung 4.20 b) mit einer grauen Linie markiert ist. Nachdem zwischen α_2 - und γ -Phase eine Beziehung nach Blackburn besteht, wie in [27] beschrieben, wird auch für die bei der Abkühlung an der H-Phase nukleierende α -Phase eine Orientierungsbeziehung vermutet. Dies wurde bereits von Klein in [32] beschrieben und in dieser Arbeit bestätigt:

$$[11\bar{2}0]_H \parallel [11\bar{2}0]_{\alpha_2} \quad \text{sowie} \quad (0001)_H \parallel (0001)_{\alpha_2}.$$

Aufgrund der ähnlichen Gitterstruktur von α - und H-Karbid-Phase ist eine Indizierung der Orientierungen der entsprechenden Phasen nicht überall möglich. Indizierungsprobleme der Orientierung treten dabei vor allem in der Karbidfläche, wie in Abbildung 4.20 b) ersichtlich, gehäuft auf. Dies ist auf Fehler des EBSD sowie die nicht präparierte Oberfläche zurückzuführen.

Aufgrund zu geringer Mengen an eindeutig zu identifizierender γ -Phase konnte eine Orientierungsbeziehung zwischen γ und H-Karbid nicht eindeutig festgestellt werden.

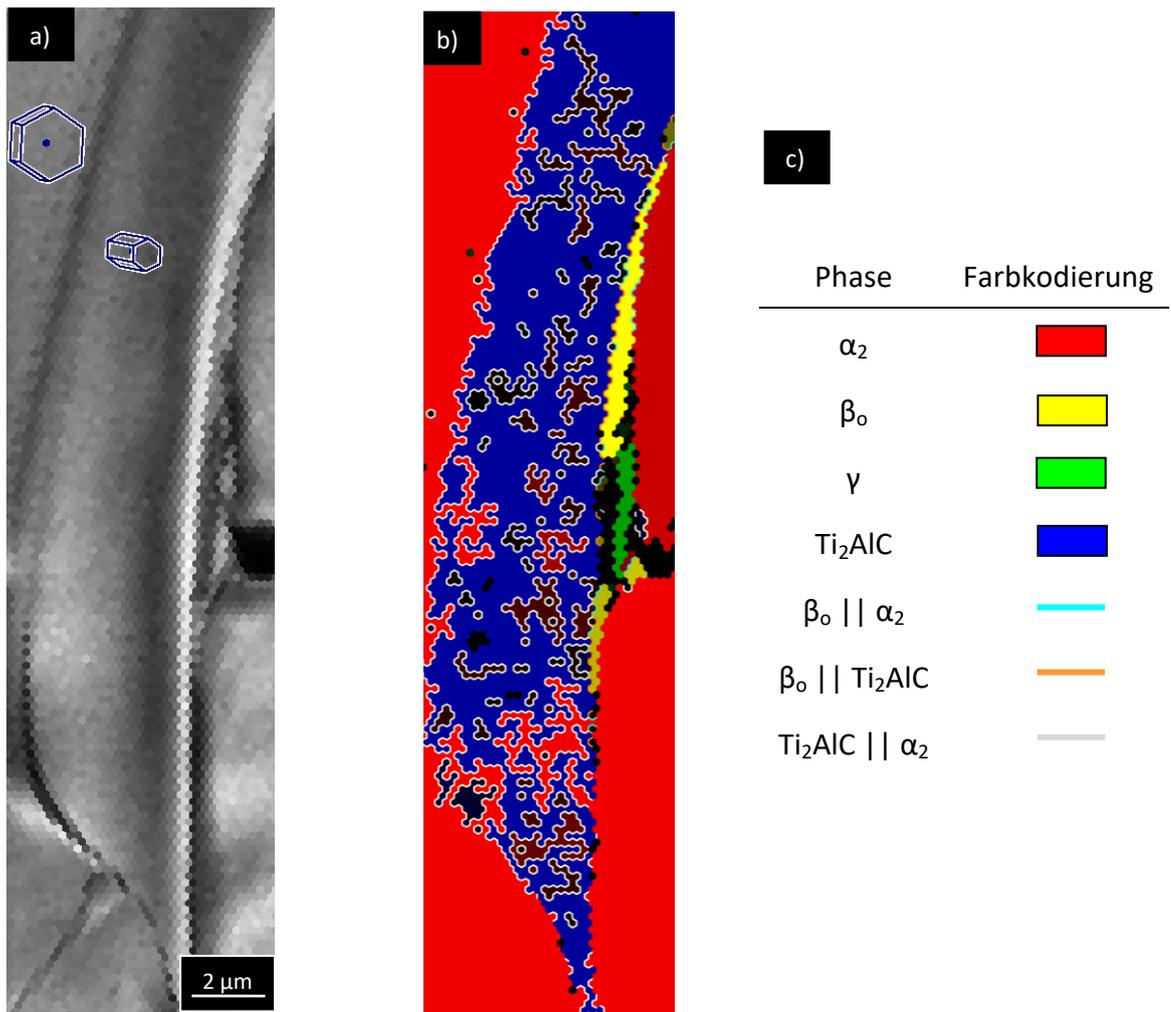


Abbildung 4.20 zeigt die EBSD-Untersuchung der mit 400 °C/min abgekühlten HT-LSCM Probe, wobei in a) die Bildqualität mit geometrischer Darstellung der Einheitszellen der α -Phase und des H-Karbid dargestellt sind, b) die Phasenanteile und Orientierungsbeziehungen (mit einer Toleranz von 5.0°) und c) die Farbkodierung der auftretenden Phasen angibt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte die Struktur sowie das Ausscheidungs- und Auflösungsverhalten der hexagonalen Karbidphase Ti_2AlC in einer TiAl-Legierung charakterisiert und analysiert werden. Ausgehend von der modifizierten TNM-Legierung TN1.5Mo0.5C mit der nominellen chemischen Zusammensetzung Ti-(43.0)Al-(4.0)Nb-(1.5)Mo-(0.1)B-(0.5)C im gegossenen und heißisostatisch gepressten Zustand konnte mithilfe unterschiedlichster experimenteller Methoden sowohl die Wirkung von Kohlenstoff auf die Mikrostruktur des Werkstoffes, als auch die Bildung und das Verhalten der H-Phase untersucht werden. Durch die Zugabe β -stabilisierender Elemente, wie beispielsweise Molybdän oder Niob, wird die Erstarrung über das β -Einphasenfeld sichergestellt, was die Einstellung eines feinkörnigen und seigerungsfreien Gefüges erlaubt. Eine Zugabe von Kohlenstoff erhöht durch Mischkristall- und Ausscheidungshärtung die Festigkeit der TNM-Legierung. Mittels Wärmebehandlungsstudien bei unterschiedlichen Glühtemperaturen und Haltezeiten zwischen 1400 °C und 1475 °C, sowie zwischen 10 und 60 min, bei anschließender Abschreckung in Wasser, kann die Gefügeentwicklung und das gleichzeitige Ausscheidungsverhalten von Kohlenstoff beobachtet werden. Ab Temperaturen über 1450 °C liegen aufgrund der geringen Löslichkeit der β -Phase für Kohlenstoff H-Karbide im Werkstoff vor. Diese sind sowohl im Lichtmikroskop als auch im Rasterelektronenmikroskop sichtbar. Weitere Wärmebehandlungsstudien dienen zum Nachweis des Auflösungsverhaltens der Karbide. Dabei wird die vorliegende Legierung aus dem β -Einphasengebiet mit Abkühlgeschwindigkeiten von 6 und 15 °C/min bis auf Raumtemperatur im Ofen abgekühlt. Durch Phasenumwandlungen entstehen beim langsamen Abkühlen α - und γ -Phase, die jeweils eine höhere Löslichkeit für Kohlenstoff aufweisen, als die Hochtemperatur- β -Phase. Bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 6 °C/min wird nahezu ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht und ein gänzlich Auflösen der Karbide kann nachgewiesen werden. Zum Nachweis der chemischen Struktur der vorliegenden Karbidphase werden Untersuchungen mittels EDX durchgeführt, deren Ergebnisse in Kombination mit XRD-Untersuchungen eindeutig das Auftreten der hexagonalen Ti_2AlC -Phase beweisen. Die festigkeitssteigernde Wirkung von Kohlenstoff in TNM-Legierungen wird mittels Härteprüfversuchen nach Vickers nachgewiesen. Eine Härtesteigerung von bis zu 110 HV10 kann durch Mischkristallverfestigung und Karbidausscheidungen festgestellt werden. Aufgrund der versprödenden Wirkung von Kohlenstoff wird die Duktilität negativ beeinflusst. H-Karbide eignen sich aufgrund ihrer Größe nur bedingt zur Festigkeitssteigerung. Mithilfe der Röntgendiffraktometrie kann sowohl die qualitative als auch quantitative Analyse der im Gefüge vorliegenden Phasen

durchgeführt werden. Bei Raumtemperatur liegen in den wärmebehandelten Proben die geordneten β_0 - und α_2 - Phasen sowie die H-Karbidphase Ti_2AlC vor. Mit steigender Glüh Temperatur steigt der Gehalt an β_0 und ein vermehrtes Auftreten von H-Karbidphase ist festzustellen, gleichzeitig sinkt der Anteil an α_2 -Phase im Gefüge. Im Fokus dieser Arbeit stehen die in-situ Untersuchungen am Hochtemperatur-Laserkonfokalmikroskop, die das direkte Beobachten der Phasenumwandlungs- sowie Karbidausscheidungs- und auflösungsvorgänge ermöglichen. Das Ausscheidungsverhalten der Karbide aus der β -Phase wird bei Temperaturen über 1475 °C beobachtet. Dabei findet das rasche nadelige Wachstum der Karbide zuerst der Länge nach und dann der Breite nach statt. Aufgrund von Oberflächenrauigkeiten kann auf das Auflösungsverhalten der H-Karbidphase bei Unterschreiten des β -Einphasenfeldes nur indirekt über die Bildung von Phasen mit hoher Löslichkeit für Kohlenstoff rückgeschlossen werden. Ohne weitere Präparationsschritte kann im Anschluss an die Messungen am HT-LSCM die EBSD-Messungen zur Bestimmung der Orientierungsbeziehung der einzelnen Phasen zueinander durchgeführt werden. Dabei werden sowohl für die α_2 - zur β_0 -Phase, als auch für die β_0 - zur H-Karbidphase Orientierungsbeziehungen nach Burgers festgestellt. Des Weiteren wird für α_2 - zur H-Karbidphase eine Orientierungsbeziehung nachgewiesen, die wie folgt lautet:

$$[11\bar{2}0]_H \parallel [11\bar{2}0]_{\alpha_2} \quad \text{sowie} \quad (0001)_H \parallel (0001)_{\alpha_2}.$$

Zur Verbesserung der Indizierbarkeit der vorliegenden Ti_2AlC -Phase muss in Zukunft aber eine Optimierung der Strukturdaten dieser Phasen angestrebt werden. Zum Nachweis der gefundenen Orientierungsbeziehung zwischen α_2 -Phase und H-Karbid bedarf es daher weiterer Versuche am HT-LSCM mit anschließenden EBSD-Messungen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] H. Clemens, S. Mayer. "Intermetallic titanium aluminides in aerospace applications – processing, microstructure and properties", 1, *Materials at High Temperatures*, 33, 2016, p. 560–570.
- [2] H. Clemens, S. Mayer. "Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys", 2, *Adv. Eng. Mater.*, 15, 2013, p. 191–215.
- [3] T. Schmoelzer, K.-D. Liss, G.A. Zickler, I.J. Watson, L.M. Droessler, W. Wallgram, T. Buslaps, A. Studer, H. Clemens. "Phase fractions, transition and ordering temperatures in TiAl–Nb–Mo alloys. An in- and ex-situ study", 3, *Intermetallics*, 18, 2010, p. 1544–1552.
- [4] C. Scheu, E. Stergar, M. Schober, L. Cha, H. Clemens, A. Bartels, F.-P. Schimansky, A. Cerezo. "High carbon solubility in a γ -TiAl-based Ti–45Al–5Nb–0.5C alloy and its effect on hardening", 4, *Acta Materialia*, 57, 2009, p. 1504–1511.
- [5] H. Gabrisch, A. Stark, F.-P. Schimansky, L. Wang, N. Schell, U. Lorenz, F. Pyczak. "Investigation of carbides in Ti–45Al–5Nb–xC alloys ($0 \leq x \leq 1$) by transmission electron microscopy and high energy-XRD", 5, *Intermetallics*, 33, 2013, p. 44–53.
- [6] W. Wallgram, T. Schmölder, L. Cha, G. Das, V. Güther, H. Clemens. "Technology and mechanical properties of advanced γ -TiAl based alloys", 6, *IJMR*, 100, 2009, p. 1021–1030.
- [7] H. Clemens, W. Wallgram, S. Kremmer, V. Güther, A. Otto, A. Bartels. "Design of novel β -solidifying TiAl alloys with adjustable β/β_2 -phase fraction and excellent hot-workability", 7, *Advanced Engineering Materials*, 10, 2008, p. 707–713.
- [8] M. Schloffer, T. Schmoelzer, S. Mayer, E. Schwaighofer, G. Hawranek, F.-P. Schimansky, F. Pyczak, H. Clemens. "The characterisation of a powder metallurgically manufactured TNM™ titanium aluminide alloy using complimentary quantitative methods", 8, *Practical Metallography*, 48, 2011, p. 594–604.
- [9] E. Schwaighofer. "Einfluss von Wärmebehandlungen auf die Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften gegossener und heißisostatisch gepresster TNM™-Legierungen, Diplomarbeit", 9, Leoben, 2010.

- [10] B. Böck. "Untersuchung und Verifizierung des quasibinären Zustandsdiagramms für β -erstarrende TNM-Legierungen auf Basis von Ti-(41-45)Al-4Nb-1Mo-0.1B, Diplomarbeit", 10, Leoben, 2008.
- [11] H. Chladil. "Entwicklung und Charakterisierung von hoch Niob-haltigen γ -Titanaluminid Legierungen, Dissertation", 11, 2007.
- [12] E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, J. Lindemann, J. Klose, W. Smarsly, V. Güther. "Microstructural design and mechanical properties of a cast and heat-treated intermetallic multi-phase γ -TiAl based alloy", 12, Intermetallics, 44, 2014, p. 128–140.
- [13] V. Küstner. "Untersuchungen zur Gefügebildung bei der Erstarrung von γ -Titanaluminid-Legierungen unterschiedlicher Konstitution, Dissertation", 13, Kiel, 2003.
- [14] M. Peters, J. Hemptenmacher, J. Kumpfert, C. Leyens, Titan und Titanlegierungen: Struktur, Gefüge, Eigenschaften, in: M. Peters, C. Leyens (Eds.), Titan und Titanlegierungen, 3rd edn., Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 1–37.
- [15] F. Appel, M. Oehring, γ -Titanaluminid-Legierungen: Legierungsentwicklung und Eigenschaften, in: M. Peters, C. Leyens (Eds.), Titan und Titanlegierungen, 3rd edn., Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 39–103.
- [16] T. Schmoelzer, S. Mayer, F. Haupt, G.A. Zickler, C. Sailer, L. Lottermoser, V. Güther, K.D. Liss, H. Clemens. "Phase transition and ordering temperatures of TiAl-Mo alloys investigated by *in situ* diffraction experiments", 16, PRICM 7 Conference Proceedings, 654-656, 2010, p. 456–459.
- [17] H. Kestler, H. Clemens, Herstellung, Verarbeitung und Anwendungen von γ (TiAl)-Basislegierungen, in: M. Peters, C. Leyens (Eds.), Titan und Titanlegierungen, 3rd edn., Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 369–405.
- [18] A. Stark, M. Oehring, F. Pyczak, A. Schreyer. "In situ observation of various phase transformation paths in Nb-rich TiAl alloys during quenching with different rates", 18, Advanced Engineering Materials, 13, 2011, p. 700–704.
- [19] R. Kainuma, Y. Fujita, H. Mitsui, I. Ohnuma, K. Ishida. "Phase equilibria among α (hcp), β (bcc) and γ (L10) phases in Ti–Al base ternary alloys", 19, Intermetallics, 8, 2000, p. 855–867.

- [20] U. Hecht, V. Witusiewicz, A. Drevermann, J. Zollinger. "Grain refinement by low boron additions in niobium-rich TiAl-based alloys", 20, *Intermetallics*, 16, 2008, p. 969–978.
- [21] M. Oehring, A. Stark, J. Paul, T. Lippmann, F. Pyczak. "Microstructural refinement of boron-containing β -solidifying γ -titanium aluminide alloys through heat treatments in the β phase field", 21, *Intermetallics*, 32, 2013, p. 12–20.
- [22] J.A. Christodoulou, H.M. Flower. "The role of borides in near- γ titanium aluminides", 22, *Advanced Engineering Materials*, 2, 2000, p. 631–638.
- [23] G. Gottstein. "Physikalische Grundlagen der Materialkunde", 23, 3. Auflage, Springer, Berlin [u.a.], 2007.
- [24] W.G. Burgers. "On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium", 24, *Physica*, 1, 1934, p. 561–586.
- [25] R. Schnitzer, H.F. Chladil, C. Scheu, H. Clemens, S. Bystrzanowski, A. Bartels, S. Kremmer. "Herstellung lamellarer Gefügetypen in intermetallischen TiAl-Legierungen und deren Charakterisierung", 25, *Practical Metallography*, 44, 2007, p. 430–442.
- [26] M. Beschliesser, A. Chatterjee, A. Lorich, W. Knabl, H. Kestler, G. Dehm, H. Clemens. "Designed fully lamellar microstructures in a γ -TiAl based alloy. Adjustment and microstructural changes upon long-term isothermal exposure at 700 and 800°C", 26, *Materials Science and Engineering: A*, 329-331, 2002, p. 124–129.
- [27] M. Blackburn, Some aspects of phase transformations in titanium alloys, in: R.I. Jaffee, N.E. Promisel (Eds.), *The Science, Technology and Application of Titanium*, Elsevier Science, Burlington, 2013, p. 633–643.
- [28] W.J. Zhang, L. Francesconi, E. Evangelista. "Homogenization kinetics of a cast Ti48A12W0.5Si alloy", 28, *Materials Science and Engineering: A*, 220, 1996, p. 168–175.
- [29] K.-D. Liss, A. Bartels, H. Clemens, S. Bystrzanowski, A. Stark, T. Buslaps, F.-P. Schimansky, R. Gerling, C. Scheu, A. Schreyer. "Recrystallization and phase transitions in a γ -TiAl-based alloy as observed by ex situ and in situ high-energy X-ray diffraction", 29, *Acta Materialia*, 54, 2006, p. 3721–3735.

- [30] W.H. Tian, M. Nemoto. "Effect of carbon addition on the microstructures and mechanical properties of γ -TiAl alloys", 30, *Intermetallics*, 5, 1997, p. 237–244.
- [31] T. Klein, B. Rashkova, D. Holec, H. Clemens, S. Mayer. "Silicon distribution and silicide precipitation during annealing in an advanced multi-phase γ -TiAl based alloy", 31, *Acta Materialia*, 110, 2016, p. 236–245.
- [32] T. Klein. "Phase transformations and grain growth in TNM based alloys", 32, *Diplomarbeit*, Leoben, 2013.
- [33] E. Schwaighofer, B. Rashkova, H. Clemens, A. Stark, S. Mayer. "Effect of carbon addition on solidification behavior, phase evolution and creep properties of an intermetallic β -stabilized γ -TiAl based alloy", 33, *Intermetallics*, 46, 2014, p. 173–184.
- [34] L. Wang, H. Gabrisch, U. Lorenz, F.-P. Schimansky, A. Schreyer, A. Stark, F. Pyczak. "Nucleation and thermal stability of carbide precipitates in high Nb containing TiAl alloys", 34, *Intermetallics*, 66, 2015, p. 111–119.
- [35] Y.-W. Kim, S.-L. Kim. "Effects of microstructure and C and Si additions on elevated temperature creep and fatigue of gamma TiAl alloys", 35, *Intermetallics*, 53, 2014, p. 92–101.
- [36] Y. Wu, Y.W. Park, H.S. Park, S.K. Hwang. "Microstructural development of indirect-extruded TiAl–Mn–Mo–C intermetallic alloys during aging", 36, *Materials Science and Engineering: A*, 347, 2003, p. 171–179.
- [37] S.F. Matar, Y. Le Petitcorps, J. Etourneau. "Local density functional calculations of the electronic structures of Ti₂AlC and Ti₃AlC", 37, *Journal of Materials Chemistry*, 7, 1997, p. 99–103.
- [38] G.F. Vander Voort. "Metallography, principles and practice", 38, *ASM International*, 1984.
- [39] P. Erdely, T. Schmoelzer, E. Schwaighofer, H. Clemens, P. Staron, A. Stark, K.-D. Liss, S. Mayer. "In situ characterization techniques based on synchrotron radiation and neutrons applied for the development of an engineering intermetallic titanium aluminide alloy", 39, *Metals*, 6, 2016, p. 10.
- [40] M. Minsky, *Microscopy apparatus*, Patent US3013467 A, 1961.

- [41] C. Bernhard, S. Schider, A. Sormann, G. Xia, S. Ilie. "Erste Ergebnisse des neuen Hochtemperatur-Konfokalmikroskops am Lehrstuhl für Metallurgie", 41, Berg- und Huettenmaennische Monatshefte, 156, 2011, p. 161–167.
- [42] P. Presoly, R. Pierer, C. Bernhard. "Identification of defect prone peritectic steel grades by analyzing high-temperature phase transformations", 42, Metallurgical and Materials Transactions A, 44, 2013, p. 5377–5388.
- [43] W.W. Mullins. "Theory of thermal grooving", 43, Journal of Applied Physics, 28, 1957, p. 333–339.
- [44] T. Maitland, S. Sitzmann, Electron backscatter diffraction (EBSD) technique and materials characterization examples, in: W. Zhou, Z.L. Wang (Eds.), Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications, 1st edn., Springer-Verlag, New York, 2007, p. 41–75.
- [45] M. Burtscher. "Mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung von TiAl Rennsportventilen", Diplomarbeit, Leoben, 2015.
- [46] S. Mayer, M. Petersmann, F.D. Fischer, H. Clemens, T. Waitz, T. Antretter. "Experimental and theoretical evidence of displacive martensite in an intermetallic Mo-containing γ -TiAl based alloy", 46, Acta Materialia, 115, 2016, p. 242–249.
- [47] E. Ringe, R.P. van Duyne, L.D. Marks. "Wulff construction for alloy nanoparticles", 47, Nano letters, 11, 2011, p. 3399–3403.
- [48] S.I. Wright, M.M. Nowell, R. de Kloe, P. Camus, T. Rampton. "Electron imaging with an EBSD detector", 48, Ultramicroscopy, 148, 2015, p. 132–145.
- [49] S.I. Wright, M.M. Nowell, D.P. Field. "A review of strain analysis using electron backscatter diffraction", 49, Microscopy and microanalysis, 17, 2011, p. 316–329.
- [50] S.I. Wright, M.M. Nowell. "EBSD image quality mapping", 50, Microscopy and microanalysis, 12, 2006, p. 72–84.
- [51] A. Bartels, S. Bystrzanowski, H. Chladil, H. Leitner, H. Clemens, R. Gerling, F.-P. Schimansky. "Massive transformation in high niobium containing TiAl-alloys", 51, MRS Proceedings, 842, 2004.