

**Montanuniversität Leoben**

**Einfluss der Oxidation auf  
die Duktilität der  
 $\gamma$ -TiAl Basislegierung TNM-B2**



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

**Leoben, September 2009**

## **Eidesstattliche Erklärung:**

Ich erkläre an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angeführten Literatur erstellt zu haben.

Leoben, September 2009

(Christoph Prinz)

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit stellt das Ende einer langjährigen Ausbildung dar, weshalb ich sie zum Anlass nehmen möchte, um mich bei folgenden Personen herzlich zu bedanken:

Bei Herrn Univ.-Prof. Dr. Helmut Clemens, Vorstand des Departments Metallkunde und Werkstoffprüfung an der Montanuniversität Leoben, für die Möglichkeit, diese Arbeit am Department durchzuführen. Besonders bedanken möchte ich mich für die freundliche Unterstützung und die genaue Begutachtung der Arbeit.

Bei den Verantwortlichen der Firma MTU Aero Engines, die diese interessante Arbeit erst ermöglichten und auch finanzierten. Frau Dr. Nanxi Zheng, Frau Dr. Claudia Kunze und Herrn Dr. Falko Heutling von MTU danke ich für die gute und konstruktive Zusammenarbeit.

Bei Herrn DI Stefan Puchner vom Institut für Chemische Technologie und Analytik der TU Wien, für die vielen Stunden am ToF-SIMS und die geduldige Beantwortung meiner Fragen.

Bei meinem Betreuer Herrn Priv.-Doz. Dr. Paul H. Mayrhofer, der mir mit seinen Ratschlägen stets eine große Hilfe war. Meinen besonderen Dank möchte ich ihm für die zeitaufwändige Durchsicht der Arbeit aussprechen.

Bei den Mitarbeitern des Departments, die mich durch ihren Arbeitseinsatz, deren Hilfestellungen aber auch durch aufheiternde Gespräche wesentlich am Weiterkommen unterstützten.

Meinen Eltern Annemarie und Josef und meinen Schwestern Sonja und Eva-Maria gilt mein ganz besonderer Dank. Die elterliche Unterstützung, die mir erst mein Studium ermöglichte, und der familiäre Rückhalt waren und sind mir sehr wichtig. *Danke.*

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>III</b>
<b>Probennomenklatur</b> .....	<b>IV</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b> .....	<b>2</b>
2.1 Phasendiagramme und Legierungselemente .....	2
2.2 Herstellung, Gefügestände und Wärmebehandlungen .....	5
2.3 Oxidationsverhalten .....	8
2.3.1 Thermodynamik .....	9
2.3.2 Kinetik.....	11
2.3.3 Oxidschichtwachstum .....	13
2.4 Mechanische Eigenschaften .....	16
2.4.1 Verformungsmechanismen.....	17
2.4.2 Zugversuch .....	20
<b>3 Experimentelles</b> .....	<b>23</b>
3.1 Wärmebehandlungen.....	23
3.1.1 Proben für die Oxidationsuntersuchungen .....	23
3.1.2 Zugversuchsproben .....	24
3.2 Mikrostrukturuntersuchungen .....	25
3.3 DSC/TGA Messungen.....	26
3.3.1 Kontinuierliche Messungen.....	27
3.3.2 Isotherme Messungen.....	28
3.3.3 Ofenglühungen .....	28
3.4 Feinstrukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung.....	29
3.5 SIMS Messungen .....	30
3.5.1 Funktionsprinzip.....	30
3.5.2 Probenherstellung.....	31
3.6 Zugversuche .....	32
3.6.1 Zugprobenherstellung.....	32
3.6.2 Oxidationszustände .....	33
3.6.3 Zugprüfung und Auswertung .....	33
3.7 Untersuchungen an gebrochenen Zugproben.....	34
3.7.1 Bruchflächenanalyse .....	34
3.7.2 Oberflächenanalyse .....	34
3.7.3 Quer- und Längsschliffe.....	34
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>36</b>
4.1 Mikrostrukturuntersuchungen .....	36
4.1.1 Pancakes GFD 32, 33 und stranggepresstes Material S – Ausgangszustand .....	36
4.1.2 GFD 32, 33 und S wärmebehandelt auf NLII+ $\beta$ bzw. D .....	39
4.2 DSC/TGA Messungen.....	43

4.2.1	Kontinuierliche Messungen.....	43
4.2.2	Isotherme Messungen.....	44
4.2.3	Ofenglühungen .....	46
4.3	Feinstrukturuntersuchungen an oxidierten Proben.....	48
4.3.1	Ausgangs- und wärmebehandeltes Material.....	48
4.3.2	24h oxidierte TGA Proben .....	49
4.3.3	Bei 550°C im Ofen oxidierte Plättchen.....	50
4.4	SIMS Messungen .....	52
4.5	Ofengeglühte Plättchen .....	54
4.5.1	Limi Untersuchungen in Querrichtung .....	54
4.5.2	REM Untersuchungen in Längsrichtung.....	59
4.6	Zugversuche .....	61
4.7	Untersuchungen an gebrochenen Zugproben.....	66
4.7.1	Bruchflächenanalysen .....	66
4.7.2	Oberflächenanalysen .....	69
4.7.3	Querschliffe QS.....	74
4.7.4	Längsschliffe LS .....	75
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>82</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>84</b>

## Abkürzungsverzeichnis

at%	Atomprozent
d.h.	das heißt
DSC	Differenz Wärmestrom Kalorimetrie (differential scanning calorimetry)
$\varepsilon$	Dehnung
EB	Endbruch
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EV	Einfachversetzung
G	freie Gibbs'sche Enthalpie [J]
$\Delta G$	freie Reaktionsenthalpie [J]
H	Enthalpie [J]
HCB Mode	High Current Bunched Mode
hex	hexagonal
KB	Körnungsbruch
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
Limi	Lichtmikroskop
LR	Längsrichtung
LS	Längsschliff
m	Masse [kg]
m%	Massenprozent
Mk	Mischkristall
ppm	Millionstel Teil (parts per million)
ppb	Milliardstel Teil (parts per billion)
OOT	Oxidations-Onsettemperatur
O, N	atomarer Sauerstoff, Stickstoff
O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	molekularer Sauerstoff, Stickstoff
pO <sub>2</sub>	Sauerstoff-Partialdruck
Q	Aktivierungsenergie [J]
QR	Querrichtung
QS	Querschliff
R	allgemeine Gaskonstante (8,314 J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
R <sub>m</sub>	Zugfestigkeit
R <sub>p0,2</sub>	Dehngrenze bei 0,2% plastischer Dehnung
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSE	Rückstreuelektronen

RT	Raumtemperatur
$\sigma$	Spannung [ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ]
S	Entropie [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
SE	Sekundärelektronen
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie, -meter
ToF-SIMS	Flugzeit (time of flight) Sekundärionen Massenspektrometer
SV	Superversetzung
T	Temperatur in K oder °C
tfz	tetragonal flächenzentriert
TGA	Thermogravimetrieanalyse (thermal gravity analysis)
TiAl	Titanaluminid
TNM-B2	spezielle TiAl Legierungsvariante mit Nb und Mo
$T_{\alpha}$	$\alpha$ -Transustemperatur
$T_{\text{perit}}$	peritektische Temperatur
VAR	Vakuum-Lichtbogenumschmelzen (vacuum arc remelting)
XRD	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)
vol%	Volumsprozent

### **Probennomenklatur**

D	Duplex – Gefüge
GFD	gegossenes und flachgedrücktes Material der Charge 75020
NLII+ $\beta$	Nearly Lamellar II + $\beta$ - Gefüge
S	stranggepresstes Material der Charge 73638
SD	stranggepresstes Material der Charge 73638 wärmebehandelt auf ein D Gefüge

# 1 Einleitung

Die vorliegende Diplomarbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss der Oxidation auf die Duktilität der in Leoben entwickelten  $\gamma$ -Titanaluminid- ( $\gamma$ -TiAl-) Basislegierung TNM-B2. Die Entwicklung erfolgte in enger Kooperation mit MTU Aero Engines, München, Böhler Schmiedetechnik, Kapfenberg und GfE, Nürnberg [1].

Dabei steht TNM-B2 für eine Titanaluminidlegierung (T) mit Nb (N) und Mo (M), bei der B2 eine bestimmte Legierungsvariante angibt. Titanaluminide, wie die untersuchte TNM-B2, zählen zu den intermetallischen Werkstoffen und zeichnen sich durch geringe Dichte (rund  $4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  gegenüber ca.  $8,2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  für Ni-Basis-Superlegierungen), eine hohe spezifische Festigkeit und Steifigkeit bei hohen Temperaturen sowie eine geringe Neigung zur Titanfeuerbildung aus [2, 3].

Die untersuchte Legierung soll als Turbinenschaufelmaterial im Niederdruckbereich bis  $700^\circ\text{C}$  von Flugtriebwerken zum Einsatz kommen und zum Teil die doppelt so schweren Ni-Basis-Superlegierungen ersetzen. Auch der Triebwerksverdichterbereich mit Temperaturen bis  $600^\circ\text{C}$  bietet großes Einsatzpotential für  $\gamma$ -TiAl-Basislegierungen, da dadurch Abhilfe bei den Problemen in der Verbindungstechnik aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Ni-Basis-Superlegierungen und Titanlegierungen erzielt werden kann. Geplant ist die Herstellung eines lediglich aus Titanlegierungen bestehenden Verdichters [4].

Die geringe Duktilität, vor allem bei niedrigen Temperaturen, limitiert zur Zeit das große Einsatzpotential von  $\gamma$ -TiAl-Basislegierungen. Da durch Oxidationsprozesse die Duktilität derartiger Legierungen weiter beeinträchtigt wird, ist es von besonderer Bedeutung, die dahinter liegenden Mechanismen zu untersuchen. Diese Diplomarbeit soll Aufschluss über die durch Oxidation an Luft induzierten Veränderungen der mechanischen Eigenschaften geben. Dabei wurde das Oxidationsverhalten zweier, durch Wärmebehandlung vorgegebener Gefügetypen untersucht. Die Oxidationsstarttemperatur, auch OxidationsOnsettemperatur (OOT) genannt, und die Oxidschichtwachstumsraten wurden mit Hilfe der dynamischen Wärmestromanalyse und Thermogravimetrie bestimmt. Die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften erfolgte an oxidierten Proben mit Hilfe von Zugversuchen bei Raumtemperatur (RT),  $300^\circ\text{C}$  und  $650^\circ\text{C}$ . Die Untersuchungen wurden am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben und bei MTU Aero Engines, München, durchgeführt.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel wird ein Überblick über TiAl-Legierungen im Allgemeinen und der untersuchten  $\gamma$ -TiAl-Basislegierung TNM-B2 im Speziellen gegeben. Weiters werden Grundlagen der Oxidation und des Zugversuches beschrieben.

Titanaluminide (TiAl) gehören zu den intermetallischen Verbindungen. Sie weisen neben der für Metalle typischen metallischen Bindung auch einen kovalenten bzw. ionischen Bindungsanteil auf. Speziell der gerichtete, kovalente Bindungsanteil führt zu den besonderen Eigenschaften, wie hoher Festigkeit und Hochtemperaturbeständigkeit. Die nichtmetallischen Bindungsanteile sind aber auch für das „keramische“, also spröde Verhalten der TiAl-Legierungen bei niedrigen Temperaturen verantwortlich. Mit steigender Temperatur verhält sich der Werkstoff zunehmend metallisch [2, 5].

Die exzellente Hochtemperaturfestigkeit, die Korrosionsbeständigkeit Nb-hältiger Titanaluminide in Verbindung mit der geringen Dichte machen diese Legierungen vor allem für die Luft- und Raumfahrt interessant.

### 2.1 Phasendiagramme und Legierungselemente

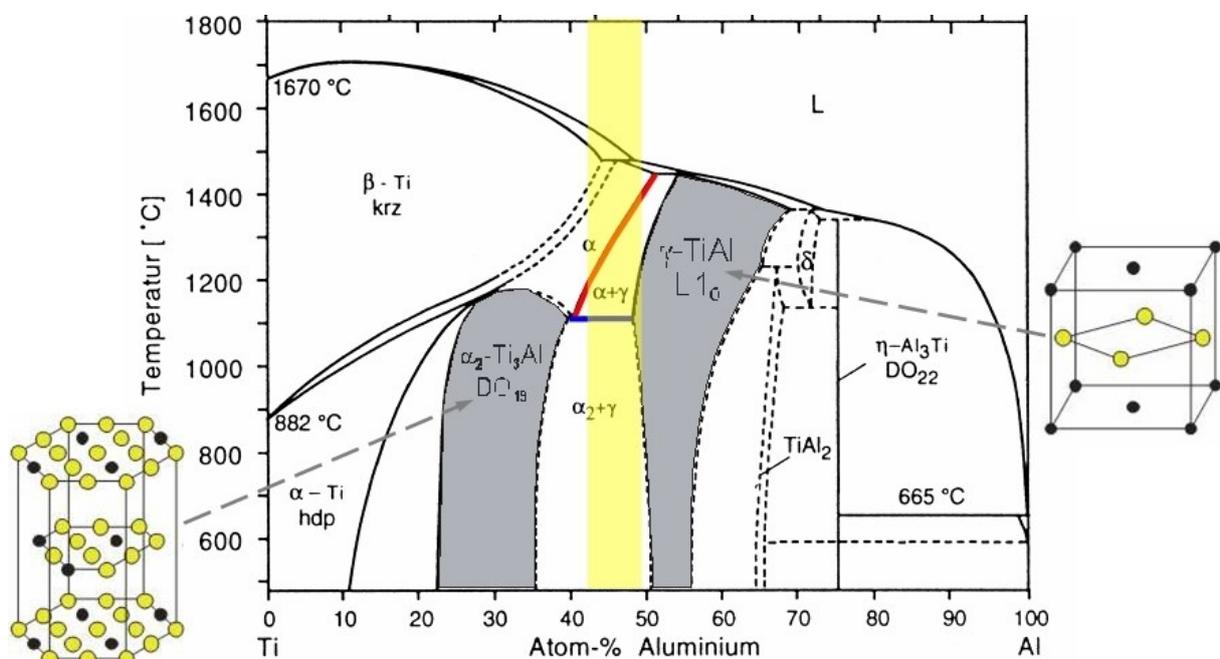


Abb. 2.1 Binäres Ti-Al Phasendiagramm mit  $\alpha$ -,  $\beta/\beta_0$ -Ti,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al und  $\gamma$ -TiAl [6].

Das Phasendiagramm von Ti-Al nach I. Ohnuma et al. [6] ist in Abb. 2.1 dargestellt. Wesentliche Phasen sind  $\alpha$ -,  $\beta/\beta_0$ -Ti und die intermetallischen Phasen  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al und  $\gamma$ -TiAl. Reines Ti liegt bis 882°C als  $\alpha$ -Ti in der hexagonalen (hex) Kristallstruktur vor, bei höheren

Temperaturen als  $\beta$ -Ti mit kubisch raumzentriertem (krz) Gitter. In  $\gamma$ -TiAl-Basislegierungen kann bei tiefen Temperaturen die  $\beta$ -Phase als geordnete krz B2-Struktur vorliegen [1]. Aluminium, ein  $\alpha$ -Stabilisator, erweitert das Phasengebiet des  $\alpha$ -Ti Mischkristalls (Mk) zu höheren Temperaturen. Entsprechend Abb. 2.1 besitzt die Phase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al eine geordnete hexagonale D0<sub>19</sub>- und die  $\gamma$ -TiAl Phase eine geordnete tetragonal flächenzentrierte (tfz) L1<sub>0</sub>-Kristallstruktur.

Technisch interessante Legierungen haben einem Al-Gehalt zwischen 43 und 49 Atomprozent (at%), dargestellt durch den gelb markierten Bereich in Abb. 2.1. In diesem Bereich liegt eine zweiphasige Legierung aus  $\alpha_2$  und  $\gamma$  vor, die sich durch eine gegenüber den Einzelphasen höhere Duktilität auszeichnet.

Die Phasengrenzlinie zwischen den Phasenfeldern  $\alpha$  und  $\alpha + \gamma$  (rot markiert) kennzeichnet die  $\alpha$ -Transuslinie. Wird sie unterschritten, beginnen sich  $\gamma$ -Lamellen in  $\alpha$  auszuscheiden. Die Linie zwischen den Phasenfeldern  $\alpha + \gamma$  und  $\alpha_2 + \gamma$  (blau markiert) stellt die eutektoide Gerade dar. Wird diese unterschritten, wandelt sich die ungeordnete  $\alpha$ -Phase in geordnetes  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al und  $\gamma$ -TiAl um [2, 3, 7]. Dabei liegt zwischen den beiden Phasen die Orientierungsbeziehung nach Blackburn vor [3, 8]:

$$(0001)_{\alpha_2} \parallel \{111\}_{\gamma} \quad \text{und} \quad \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha_2} \parallel \langle \bar{1}10 \rangle_{\gamma} \quad (2.1)$$

Unlegiert weist TiAl gute Hochtemperatureigenschaften (Festigkeit, Kriechfestigkeit), aber geringe Oxidationsbeständigkeit und RT-Duktilität auf. Um die Schmiedbarkeit zu verbessern, sollte der Anteil der gut verformbaren  $\beta$ -Phase bei Umformtemperatur hoch sein. Hingegen ist unterhalb von 1000°C ein  $\beta$  Phasenanteil von rund 1vol% oder weniger erwünscht, um die Kriechfestigkeit so hoch wie möglich zu halten. Aufgrund dieser Überlegungen wurde die TNM-B2 Legierung mit folgender chemischen Zusammensetzung entwickelt:

**Ti - 43,5 at% Al - 4 at% Nb - 1 at% Mo - 0,1 at% B.**

Die Wirkungsweise der wichtigsten Legierungselemente für TiAl kann in folgende drei Gruppen eingeteilt werden [2, 7]:

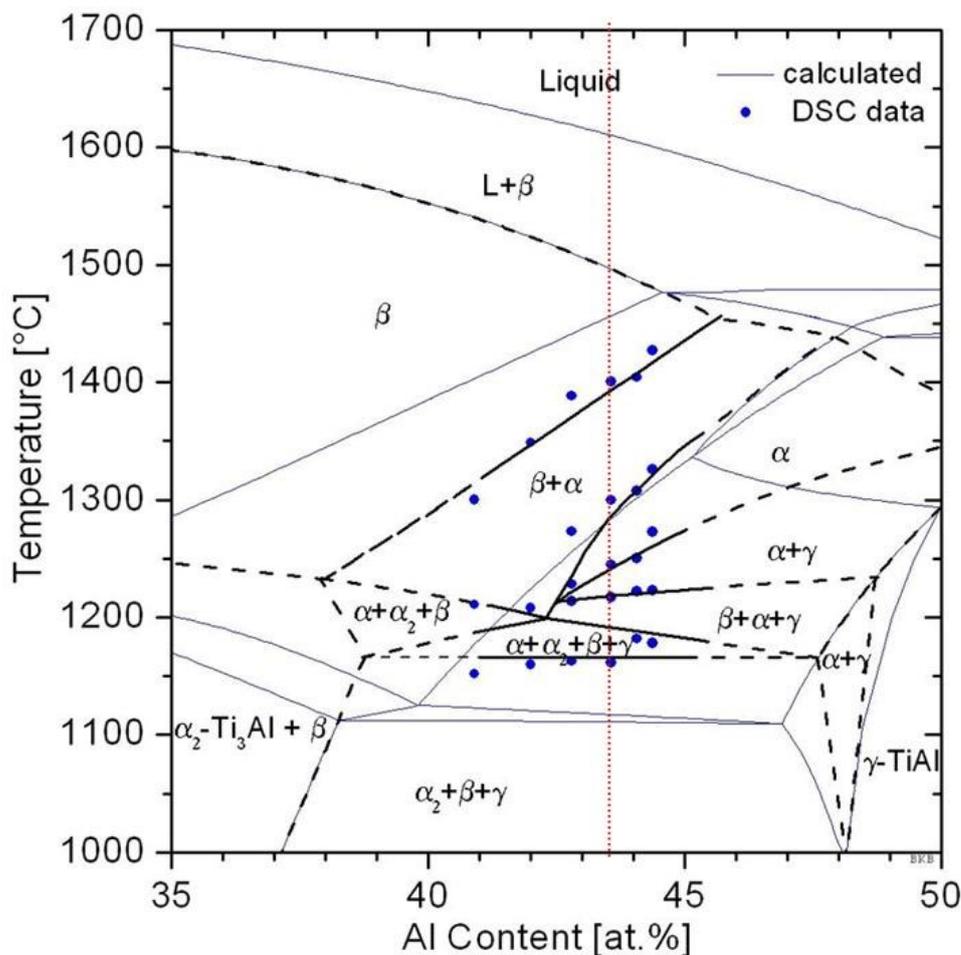
**Gruppe 1: Cr, Mn, V** steigern die RT Duktilität, indem sie durch Substitution der Al-Atome in  $\gamma$ -TiAl das c/a Verhältnis verkleinern, wodurch die Peierls-Spannung verringert wird. Diese Substitution der Al-Atome geht allerdings mit einer Verringerung der Oxidationsbeständigkeit einher. Weiters senken diese Elemente die Stapelfehlerenergie und wirken sich in weiterer Folge positiv auf die mechanische Zwillingsbildung aus.

**Gruppe 2: Nb, Ta, Mo, W**, aber auch **Si** ermöglichen die Bildung dichter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schutzschichten und verbessern damit die Oxidationsbeständigkeit, da die TiO<sub>2</sub> Deckschichten aufgrund ihrer Porosität keinen ausreichenden Oxidationsschutz bieten.

Zusätzlich wirken die Legierungselemente der Gruppe 2 mischkristallhärtend. Nb und insbesondere Mo sind stark  $\beta$ -stabilisierende Elemente.

**Gruppe 3: Si, B, C** führen bereits in geringen Mengen durch Ausscheidungs- oder Dispersionshärtung zu höherer Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit. Besonders bei schmelzmetallurgisch hergestellten Legierungen wirken sie durch Silizid-, Borid-, und Karbidbildung kornfeinend. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei B.

Werden dem binären TiAl System 4at% Nb, 1at% Mo und 0,1at% B zulegiert, so ändert sich das Phasendiagramm entsprechend Abb. 2.2 [7, 9]. Die nominelle Legierungszusammensetzung mit ihren 43,5at% Al ist punktiert eingezeichnet. Die grau durchgezogenen Linien stellen das mittels CALPHAD berechnete Phasendiagramm dar [7]. Bei der Berechnung des quasibinären Phasendiagramms wurde ein O-Gehalt von 450 ppm (massenbezogenes ppm) berücksichtigt. Die durchgezogenen und strichlierten schwarzen Linien zeigen das Phasendiagramm, wie es von B. Böck experimentell ermittelt wurde [9].

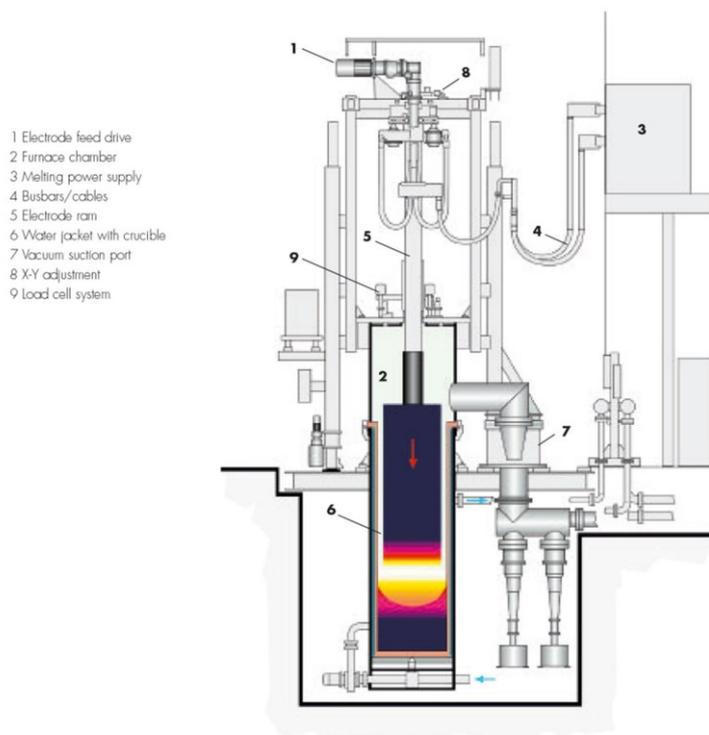


**Abb. 2.2** Phasendiagramm der Legierung  $\text{Ti-35}\leq\text{Al}\leq\text{50-4Nb-1Mo-0,1B}$  mittels CALPHAD berechnet (O Gehalt von 450ppm wurde berücksichtigt) bzw. mittels DSC überprüft und geändert [7, 9].

Abb. 2.2 zeigt, dass bei einer Legierung mit 43,5at% Al, nach Glühungen unter 1000°C, ein Gefüge bestehend aus  $\alpha_2$ ,  $\beta/\beta_0$  und  $\gamma$  vorliegen muss. Dies kann mittels später gezeigter Gefügebilder bestätigt werden.

## 2.2 Herstellung, Gefügestände und Wärmebehandlungen

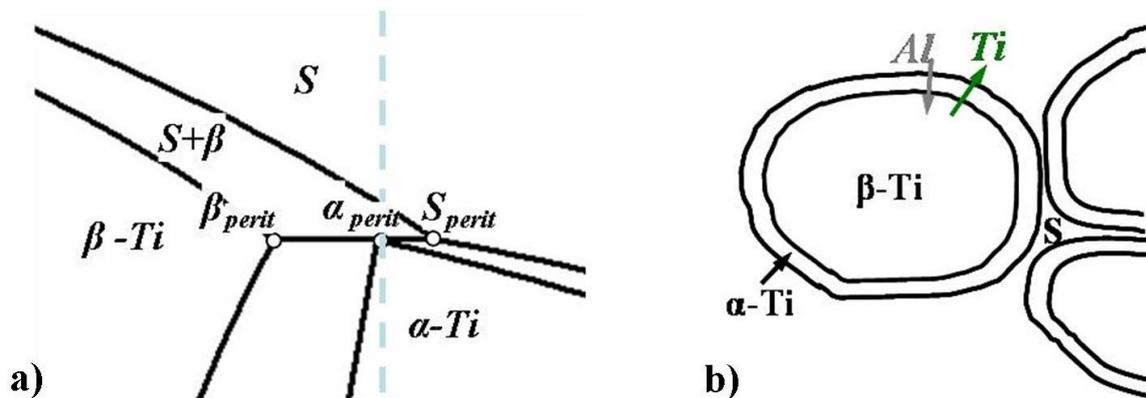
Sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Legierungen wurden über VAR (vacuum arc remelting oder Vakuum-Lichtbogensmelzen) hergestellt. Die hohe Affinität von Ti und Al zu O und N erfordert das Schmelzen unter Vakuum. Das Verfahren ist in Abb. 2.3 dargestellt. Aus Ti-Schwamm, Al-Granulat und Vorlegierungen, welche Al und die restlichen Legierungselemente beinhalten (Nb, Mo, B), wird eine Elektrode gepresst, die durch mehrmaliges Vakuum-Lichtbogensmelzen homogenisiert wird. Der gewonnene Gussblock wird als Ingot bezeichnet. Der Homogenisierung der Ingots durch VAR sind Grenzen gesetzt, besonders wenn es zu einer peritektischen Erstarrung kommt. Bei einer binären TiAl Legierung liegt das Peritektikum bei 1440°C zwischen 40 und 50 at% (gelb unterlegt in Abb. 2.1). In Abb. 2.4 a ist dieser Teil des Phasendiagramms vergrößert dargestellt. Kühlt die Schmelze S ab, beginnt sich unter der Liquiduslinie  $\beta$ -Ti auszuscheiden ( $S \rightarrow S + \beta$ ).



**Abb. 2.3 Schematische Darstellung des VAR-Verfahrens [10].**

Knapp oberhalb der peritektischen Temperatur  $T_{\text{perit}}$  besteht das Phasengemenge aus  $S_{\text{perit}}$  und  $\beta_{\text{perit}}$ . Bei peritektischer Zusammensetzung sollte sich im thermodynamischen Gleichgewicht knapp unter  $T_{\text{perit}}$ ,  $\beta_{\text{perit}}$  und  $S_{\text{perit}}$  vollständig in  $\alpha_{\text{perit}}$  umgewandelt haben ( $\beta_{\text{perit}} + S_{\text{perit}} \rightarrow$

$\alpha_{\text{perit}}$ ). Diese Umwandlung wird allerdings bei praktischen Herstellbedingungen meist nicht erreicht.



**Abb. 2.4 a) Peritektikum aus Abb. 2.1 bei 1440°C zw. 40 und 50at%; b) Ablauf der peritektischen Reaktion und schematische Darstellung des Nichtgleichgewichtsgefüges.**

Bei  $T_{\text{perit}}$  beginnt sich  $\alpha$ -Ti an der Oberfläche der primär erstarrten  $\beta$ -Ti Körner zu bilden. Der weitere Massentransport zur vollständigen Umwandlung von  $\beta$  in  $\alpha$  müsste durch die feste  $\alpha$ -Schale erfolgen. Ti muss dabei aus dem primär erstarrten  $\beta$ -Ti durch die  $\alpha$ -Ti Schale in die Schmelze diffundieren und Al von der Schmelze in das  $\beta$ -Ti. Da diese Konzentrationsverschiebungen durch Festkörperdiffusion nur sehr langsam erfolgen, kommt es in der Regel zu einem Nichtgleichgewichtsgefüge, in dem die primär erstarrten  $\beta$ -Ti Körner bzw. Dendriten von  $\alpha$ -Ti umhüllt sind. Das Nichtgleichgewichtsgefüge ist schematisch in Abb. 2.4 b dargestellt. Im Fall der TNM-B2 Legierung sind Mo und Nb vorwiegend im  $\beta$ -Ti gelöst und reichern sich somit in den Dendritenkernen an. Da Al in höheren Mengen in  $\alpha$ -Ti gelöst ist als in  $\beta$ -Ti, liegt eine erhöhte Al Konzentrationen in den interdendritischen bzw. interglobularen Bereichen vor [2, 11]. Erstarrt die Legierung lediglich über die  $\beta$ -Phase, kann dieser Segregationseffekt fast vollständig vermieden werden. Nach Abb. 2.2 sind dafür Legierungen mit Al-Gehalten unter 44,5at% nötig. Deshalb wurde der Al-Gehalt der Projektlegierung mit 43,5at% festgelegt.

Einen weiteren Grund für inhomogene Ingots stellen Kristallseigerungen dar, die mit

- steigendem Erstarrungsintervall (Temperaturbereich zw. Liquidus- und Soliduslinie),
- steigender Abkühlgeschwindigkeit und
- abnehmendem Diffusionskoeffizienten der beteiligten Elemente

zunehmen. Wird die Schmelze jedoch extrem schnell abgekühlt (abgeschreckt), führt dies aufgrund unterdrückter Entmischung zu homogenen Mischkristallen [11].

Bei den Ingots kommt es erstarrungsbedingt zu einer radialen Konzentrationsverteilung [7].

In der vorliegenden Arbeit wird zwischen dem gegossenen, grobkörnigen und dem feinkörnigen, stranggepressten Material unterschieden. Die Bezeichnung Gusszustand bezieht

sich auf den Zustand des Ingots nach dem VAR. Die Primärkorngröße des Gussgefüges wird durch die Vorgänge der Keimbildung und des Kristallwachstums bestimmt. In Kapitel 2.1 wurde die kornfeinende Wirkung B-hältiger Legierungen bereits erwähnt. Dabei dienen hochschmelzende  $TiB_2$  (Schmelzpunkt:  $3200^\circ C$ ) als heterogene Keime, an denen die Kristallisation bevorzugt beginnt [12-15]. Hohe Keimzahl und geringe Wachstumsgeschwindigkeit führen zu einem feinen Primärkorn. Die Korngröße liegt nach VAR bei rund  $100 \mu m$ . Durch Strangpressen der Ingots bei  $1200^\circ C$  kommt es zum Ingot-Breakdown, der das ursprüngliche Gussgefüge beseitigt. Wegen der plastischen Verformung unter Druck, wodurch hohe Umformgrade erreicht werden, kommt es zu einem erheblichen Anstieg der Versetzungsdichte. Dies zeigt sich im Anstieg der Fließspannung mit zunehmendem Umformgrad. Die hohen Umformgrade und die hohen Temperaturen führen zur dynamischen Rekristallisation des Materials. Durch die Gefügebildung wird die Versetzungsdichte erheblich abgebaut und das Gefüge entspannt sich. Wird weiteres Kornwachstum vermieden, kommt es durch die beschriebene Rekristallisation zur Kornfeinung. Für die bei RT spröden TiAl Legierungen ist ein feines Korn wichtig, da dadurch die Duktilität verbessert werden kann [2, 16]. Dementsprechend ist eine geeignete Wärmebehandlung zur optimalen Gefügeeinstellung von Bedeutung.

Im Zuge dieser Arbeit wurden die wärmebehandelten Gefüge Nearly Lamellar II+ $\beta$  (NLII+ $\beta$ ) und Duplex (D) sowie der stranggepresste Zustand (S) untersucht. Sämtliche Erklärungen gelten für einen Al-Gehalt von 43,5at% und sind auf das in Abb. 2.2 dargestellte Phasendiagramm bezogen.

**NLII+ $\beta$ :** Dieses Gefüge wird durch Glühen knapp unter  $T_\alpha$  erreicht, bei dem eine zweiphasige Legierung aus globularem  $\alpha$  und  $\gamma$  vorliegt. Das Halten der Temperatur ermöglicht die Bildung von globularem  $\gamma$  durch Einformen der  $\gamma$  Lamellen. Der geringe  $\gamma$ -Phasenanteil soll ein zu starkes Vergrößern der  $\alpha$ -Körner verhindern. Eine vorhergehende Glühung knapp über  $T_\alpha$  im  $\alpha$ -Einphasenfeld dient der rascheren Umwandlung von  $\gamma$  zu  $\alpha$ , die von Temperatur und Zeit abhängt.

**D:** Beim Glühen unter  $T_\alpha$  bilden sich wie beim NLII+ $\beta$  Gefüge globulare  $\alpha$  und  $\gamma$  Körner. Je tiefer die Glühung unter  $T_\alpha$  erfolgt, umso höher ist der globulare  $\gamma$ -Anteil.

Beim Abkühlen der NLII+ $\beta$  und D Gefüge wandeln sich die  $\alpha$ -Körner in lamellare Bereiche aus  $\alpha_2$  und  $\gamma$  um, bei denen zwischen den beiden Phasen die schon erwähnte Beziehung nach Blackburn (Glg. 2.1) besteht [3, 8]. Die Lamellenbreite sinkt mit steigender Abkühlgeschwindigkeit.

Das NLII+ $\beta$  Gefüge besteht vorwiegend aus lamellaren  $\alpha_2/\gamma$  Körnern, globularem  $\beta$  und einem geringen Anteil aus globularen  $\gamma$  Körnern. Beim Gefügestand D liegen die lamellaren  $\alpha_2/\gamma$  und globularen  $\gamma$  Körnern in einem annähernd gleichen Verhältnis vor. Meist kommt es noch zu einer abschließenden Stabilisierungsglühung über der Einsatztemperatur. Damit werden Eigenspannungen reduziert und das Gefüge näher ins thermodynamische

Gleichgewicht gebracht, um Mikrostrukturänderungen während des Einsatzes zu minimieren bzw. zu unterbinden.

Generell weisen grobe, völlig lamellare Gefüge eine relativ gute Bruchzähigkeit auf und sind besonders kriechfest. Bei niedrigen Temperaturen sind sie jedoch spröder und weniger fest als globulare, feinkörnige Gefüge. Globulare, feinkörnige Gefüge sind aber weniger bruchzäh und kriechfest [2, 5].

## 2.3 Oxidationsverhalten

Der Großteil der in diesem Kapitel beschriebenen Grundlagen stammt aus dem Beitrag von C. Leyens zum „Oxidationsverhalten und Oxidationsschutz von Titanlegierungen und Titanaluminiden“ aus dem Buch „Titan und Titanlegierungen“ [17] sowie den Dissertationen von C. Lang [5] und N. Zheng [18].

Die maximale Einsatztemperatur von TiAl-Legierungen hängt maßgeblich von der Oxidationsbeständigkeit ab. Dabei spielen neben Temperatur und Atmosphäre material-spezifische Eigenschaften wie Gefüge, Legierungselemente und Oberflächenbeschaffenheit eine wichtige Rolle. Allgemein wird unter der Oxidation eines Metalls die Metalloxydbildung entsprechend:



verstanden. Das entstehende Oxid ist ionisch gebunden. Da Oxide sehr temperaturbeständig und meist chemisch inert sind, schützen sie oft das darunter liegende Material. Jedoch können Oxide (aufgrund ihrer ionischen Bindung) durch ihre üblicherweise geringe Bruchzähigkeit und Zugfestigkeit rissauslösend wirken.

Oxidationsvorgänge laufen an der Werkstoffoberfläche, in der Oxidschicht und der Grenzschicht zwischen Metall und Oxid ab. Besonders interessieren dabei die Vorgänge innerhalb der Oxidschicht. Nach C. Leyens [17] sollten Deckschichten einige der folgenden Eigenschaften erfüllen:

- Hohe thermodynamische Stabilität im Betriebsmedium,
- geringe Selbstdiffusion der deckschichtbildenden Elemente,
- geringer Dampfdruck des Oxids,
- Rissheilungseigenschaften,
- hohes Haftungsvermögen am Grundwerkstoff,
- thermomechanische Kompatibilität mit dem Grundwerkstoff.

Die Reaktionsabläufe werden dabei durch thermodynamische und kinetische Einflüsse bestimmt. Die Thermodynamik zeigt, ob ein System im Gleichgewicht ist, bzw. in welche Richtung die Reaktion abläuft. Die Kinetik gibt an, wie schnell oder langsam der thermodynamisch stabile Zustand erreicht wird.

Grundsätzlich wird versucht, die Oxidschichtbildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu fördern und die Bildung von  $\text{TiO}_2$  zu vermeiden.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet im Gegensatz zu  $\text{TiO}_2$  ein dichtes Oxid, welches das Grundmaterial vor weiterer Oxidation schützt.

### 2.3.1 Thermodynamik

Vorgänge, die in einem unter konstanter Temperatur und konstantem Druck befindlichen System ablaufen, können durch die freie Gibbs'sche Enthalpie  $G$  beschrieben werden [5, 17, 18].

$$G = H - T \cdot S \quad (2.3)$$

$H$  gibt die Enthalpie,  $T$  die Temperatur und  $S$  die Entropie an. Veränderungen des Systems werden durch

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.4)$$

beschrieben.  $\Delta G$  entspricht der freien Reaktionsenthalpie. Ist die freie Reaktionsenthalpie negativ ( $\Delta G < 0$ ) läuft die angeschriebene Reaktion selbstständig ab. Das Metall oxidiert entsprechend Glg. 2.2.  $\Delta G < 0$  entspricht einem Energiegewinn, der experimentell (beschrieben im Kapitel 3.3 DSC/TGA Messungen) nachgewiesen werden kann.

Für  $\Delta G > 0$  ist die Reaktion in die entgegengesetzte Richtung begünstigt. Das im Oxid enthaltene Metall wird reduziert. Der gasförmige Sauerstoff und das feste Metall besitzen gegenüber dem festen Oxid, mit seiner ionischen Bindung, eine höhere Entropie. Mit der Oxidbildung geht eine Verringerung des Entropieterms einher, wodurch mit steigender Temperatur  $\Delta G$  immer positiver wird. Das bedeutet, dass Oxide mit steigender Temperatur unbeständiger werden [17].

Die freie Reaktionsenthalpie kann auch über die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^0$ , die allgemeine Gaskonstante  $R$ , die Aktivitäten  $a$  des Metalls und des Oxids sowie dem Sauerstoff-Partialdruck  $p_{\text{O}_2}$  angegeben werden [5],  $x$  und  $y$  stammen aus Glg 2.2.

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{a_{\text{Me}_x\text{O}_{2y}}}{a_{\text{Me}}^x \cdot p_{\text{O}_2}^y} \right) \quad (2.5)$$

Die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^0$  ist die freie Reaktionsenthalpie bei Atmosphärendruck und entsprechender Temperatur  $T$ . Geht man einerseits vom Gleichgewichtszustand bei  $\Delta G = 0$  und andererseits bei der Oxidation davon aus, dass aus einem reinen Metall ein reines Oxid gebildet wird, dann sind die beiden Aktivitäten  $a_{\text{Me}_x\text{O}_{2y}}$ ,  $a_{\text{Me}} = 1$  und Glg. 2.5 vereinfacht sich zu:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{1}{p_{\text{O}_2}^y} \right) = R \cdot T \cdot \ln \left( p_{\text{O}_2}^y \right). \quad (2.6)$$

Des Weiteren gilt:

$$\ln(p_{\text{O}_2}) = \frac{\Delta G^0}{y \cdot R \cdot T} \quad \log(p_{\text{O}_2}) = 2,302 \cdot \frac{\Delta G^0}{y \cdot R \cdot T} \quad (2.7)$$

Glg. 2.7 gibt somit den Druck für die entsprechenden Temperaturen an, bei denen Metall und Oxid im Gleichgewicht stehen. Über diesem Sauerstoffdruck ist das Oxid, darunter das Metall stabil. Abb. 2.5 gibt den Sachverhalt für unterschiedliche Metalle wieder. Je tiefer die Gerade für ein Metall liegt, desto stärker oxidiert das Metall und umso stabiler ist dessen gebildetes Oxid. Aus Abb. 2.5 geht hervor, dass die thermodynamische Stabilität der Oxide des Al und des Ti sehr hoch ist und sich kaum unterscheidet. Für Aktivitäten der Feststoffe kleiner 1 ergibt sich:

$$\ln(p_{\text{O}_2}) = \frac{\Delta G^0}{y \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{Me}_x\text{O}_{2y}}}{a_{\text{Me}}^x}\right) \quad \text{bzw.} \quad p_{\text{O}_2} = \frac{a_{\text{Me}_x\text{O}_{2y}}}{a_{\text{Me}}^x} \cdot e^{\frac{\Delta G^0}{y \cdot R \cdot T}} \quad (2.8)$$

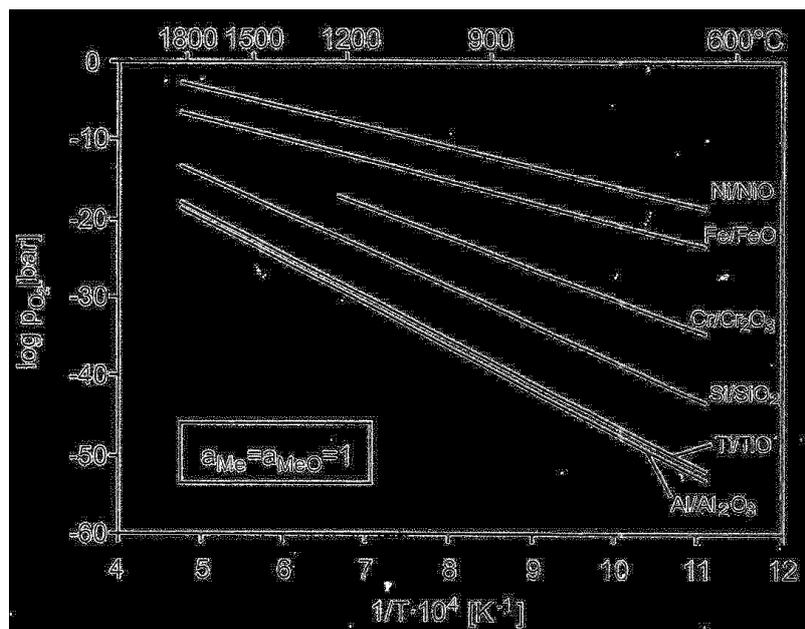
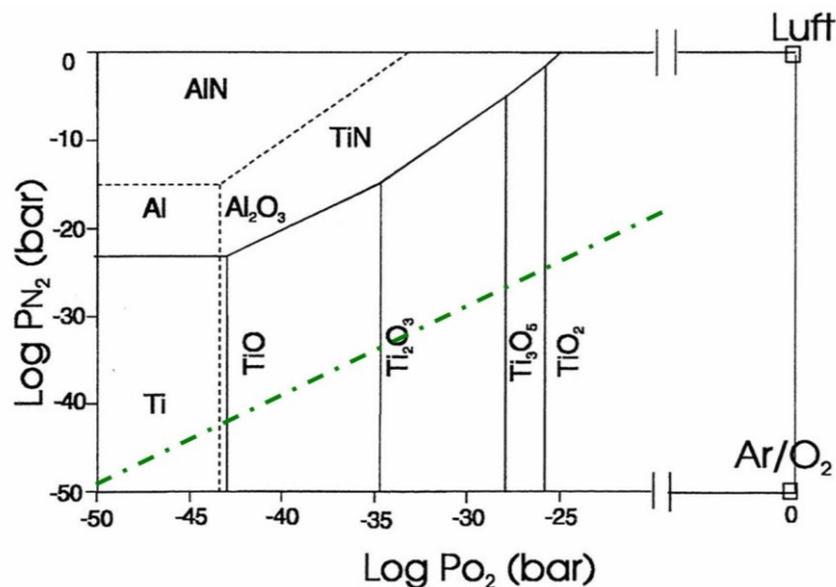


Abb. 2.5 Gleichgewichtsgeraden von Metallen und deren Oxiden über die Temperatur [17].

Da sämtliche Oxidationsuntersuchungen an natürlicher und synthetischer Luft mit einem Stickstoffgehalt von rund 80vol% durchgeführt wurden, soll kurz auf mögliche Verbindungen des Al und des Ti unter O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> eingegangen werden. I. Barin et al. [19] berechneten das thermodynamische Phasendiagramm für Ti-N-O und Al-N-O bei 800°C, welches in Abb. 2.6 dargestellt ist. Es zeigt eine gute Übereinstimmung für die Gleichgewichtsdrücke zwischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al und TiO/Ti verglichen mit Abb. 2.5.

Bei den Oxidverbindungen fällt auf, dass Ti bei sehr niedrigem Sauerstoff-Partialdruck ( $p_{O_2}$ ) zuerst TiO bildet und mit zunehmenden, aber noch immer sehr geringem  $p_{O_2}$  in  $TiO_2$  umwandelt. Praktisch liegt immer  $TiO_2$  vor, thermodynamisch wird aber meist von der Oxidation des Ti zu TiO gesprochen. Die Nitridbildung ist bei Ti viel ausgeprägter, erfolgt also wesentlich rascher als bei Al. Die strichpunktierte Linie (grün) in Abb. 2.6 gibt eine konstante Luftzusammensetzung mit  $N_2/O_2 = 4/1$  wieder. Trotz des höheren  $N_2$  Gehalts der Luft kommt es an der Oberfläche von Ti und Al zur Oxidation. Die Nitridbildung kann an der Grenzschicht zwischen Metall und Oxid eine Rolle spielen, wenn  $p_{N_2}$  aufgrund eines starken O-Verbrauchs durch Oxidation weit über  $p_{O_2}$  liegt.

Falls nicht anders beschrieben, ist mit  $TiO_2$  das im tetragonalen System kristallisierende Rutil gemeint, während im Fall von  $Al_2O_3$  die rhomboedrische (trigonale) Korundphase  $\alpha-Al_2O_3$  gemeint ist.



**Abb. 2.6** Thermodynamische Berechnungen von I. Barin et al. für die beiden Systeme Ti – N – O (volle Linien) und Al – N – O (strichlierte Linien) bei 800°C [19]. Die strichpunktierte Linie (grün) gibt eine konstante Luftzusammensetzung mit  $N_2/O_2 = 4/1$  wieder.

### 2.3.2 Kinetik

Die Bildung thermodynamisch stabiler Oxide an Luft kann in realen Systemen durch kinetische Aspekte stark verlangsamt, sogar unterbunden werden und zur Bildung wenig stabiler Oxide oder Nitride führen.

Generell wird die Oxidschicht auf einer metallischen Oberfläche durch:

- Adsorption von O an der Oberfläche,
- Keimbildung,
- laterales Keimwachstum

- und Oxidschichtwachstum

gebildet [17]. Die ersten drei Punkte verlaufen bei hoher Temperatur und hohem  $pO_2$  meist sehr rasch, weshalb das Oxidschichtwachstum oft geschwindigkeitsbestimmend ist. Zum Wachsen der Schicht führen:

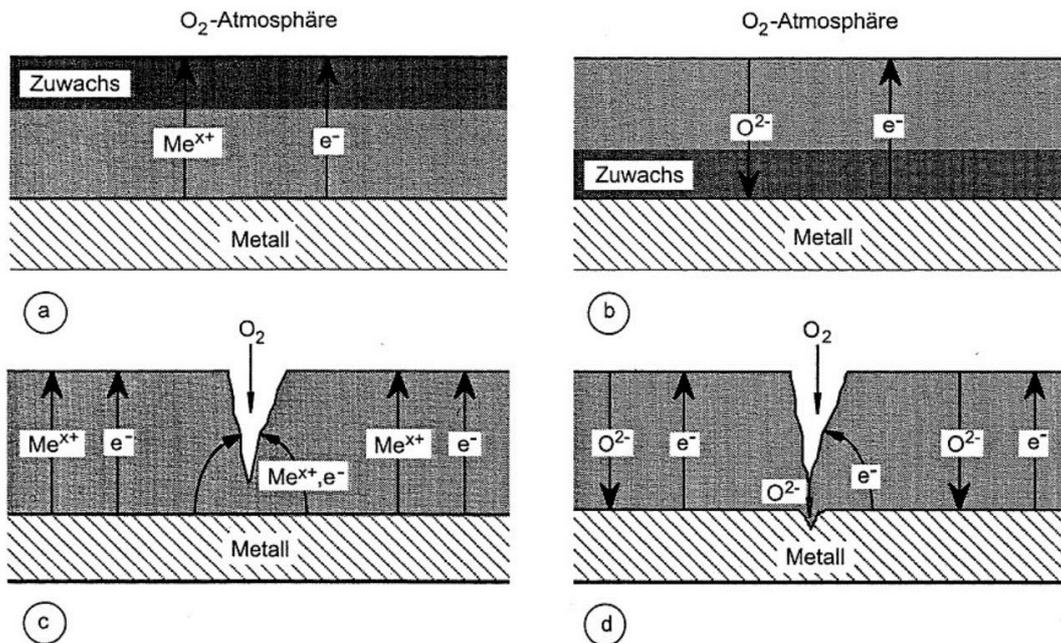
- Gastransport durch Mikro-, Makrorisse und Poren,
- Korngrenzendiffusion
- und Gitterdiffusion.

Neben dem auftretenden Transportmechanismus bestimmt auch die Fehlordnung des gebildeten Metalloxids die Wachstumsgeschwindigkeit. Oxide haben ein Ionengitter, das aus sich gegenseitig durchdringenden Kationen- und Anionen-Teilgittern besteht. Das Kationengitter des  $TiO_2$  bzw. des  $Al_2O_3$  ist mit den Metallionen  $Ti^{4+}$  bzw.  $Al^{3+}$ , das Anionengitter mit Sauerstoffionen  $O^{2-}$  besetzt. Zusammen ergeben die beiden Teilgitter ein elektrisch neutrales Kristallsystem. Durch die hohe Metallionen- und Anionenbeweglichkeit des  $TiO_2$  erfolgen bei einem Oxidgemenge aus  $TiO_2$  und  $Al_2O_3$  sämtliche Transportprozesse über  $TiO_2$  und entlang der Korngrenzen. Dass die Diffusion vorwiegend über  $TiO_2$  und nicht über  $Al_2O_3$  verläuft, ist auf die stark ausgeprägte Defektstruktur des  $TiO_2$  zurückzuführen, die hier kurz beschrieben wird.

Bei einer von der Stöchiometrie abweichenden Zusammensetzung des Metalloxids ist im Allgemeinen ein Überschuss oder Defizit an Metallionen oder Sauerstoffionen möglich. Bei  $TiO_2$  kann es zu einem Anionendefizit kommen, bei dem nicht  $TiO_2$ , sondern  $TiO_{2-z}$  gebildet wird. Im Anionengitter gibt es  $O^{2-}$  Leerstellen. Die durch Fehlen des  $O^{2-}$  nicht ionisch gebundenen Elektronen  $e^-$  des Ti liegen bei entsprechender Temperatur als freie  $e^-$  vor. Es wird nun von einem Elektronenüberschussleiter, auch n-Halbleiter, gesprochen. Ebenso liegt ein n-Halbleiter vor, wenn anstelle der  $O^{2-}$  Leerstellen  $Ti^{4+}$  bzw.  $Ti^{3+}$  interstitiell gelöst ist. Ob  $O^{2-}$  Leerstellen oder interstitielle  $Ti^{4+}$ - bzw.  $Ti^{3+}$ -Ionen vorliegen, hängt vorwiegend von der Temperatur und von  $pO_2$  ab. Bei konstanter Temperatur ist die  $O^{2-}$  Leerstellenkonzentration für  $TiO_2$  und sämtliche n-halbleitenden Oxide gegeben durch [17]:

$$\text{n-Halbleiter: [Leerstellen]} \approx \frac{1}{\sqrt[v]{pO_2}}. \quad v = 2 - 8 \quad (2.9)$$

Der genaue Wert von  $v$  ist durch die Oxidzusammensetzung definiert. Die Triebkraft für Anionen- und Metallionendiffusion sind Konzentrationsunterschiede von  $O^{2-}$  und  $Me^{x+}$ . Die Kationen  $Me^{x+}$  diffundieren von der Metalloberfläche durch die Oxidschicht nach außen, die Anionen  $O^{2-}$  von der Grenzfläche Atmosphäre/Oxidschicht nach innen.



**Abb. 2.7 a) Kationen- und b) Anionenleitfähigkeit in c) rissschließend und d) rissverstärkend wirkenden Oxidschichten [17].**

Abb. 2.7 zeigt, dass der Oxidzuwachs bei Kationen leitenden Oxidschichten an der Grenze Oxid/Atmosphäre (a), bei Anionen leitenden Schichten an der Grenze Metall/Oxid (b) erfolgt. Auch geht aus Abb. 2.7 hervor, dass in Schichten mit dominierender Kationenleitfähigkeit Risse geschlossen werden (c) und bei dominierender Anionenleitfähigkeit diese nicht ausheilen (d). Bei Letzterem kommt es zu verstärkter Oxidation des Grundmetalls [5, 17, 18].

### 2.3.3 Oxidschichtwachstum

Abhängig vom vorherrschenden Transportmechanismus (• Volums- bzw. Gitterdiffusion, • Korngrendiffusion oder • Gastransport durch Poren, Mikro- bzw. Makrorisse) erfolgt der Massenzuwachs durch Oxidbildung nach verschiedenen Zeitgesetzen. Der Massenzuwachs durch Oxidation ist mit der Oxidschichtdickenzunahme gleichzusetzen. Entsprechend Abb. 2.8 wird zwischen linearem, parabolischem, kubischem und logarithmischem Verhalten unterschieden. Sind Diffusionsprozesse die langsamsten Teilschritte, kommt es zu parabolischem bis logarithmischem Schichtwachstum.

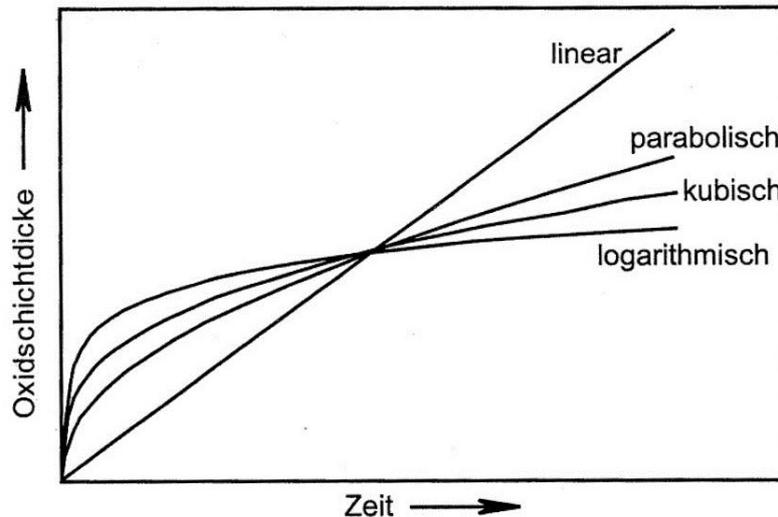


Abb. 2.8 Zeitgesetze für das Oxidschichtwachstum [17].

Liegt nichtlineares Verhalten vor, wird oft unabhängig vom Zeitgesetz die parabolische Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  angegeben. Dabei gilt für die über die Zeit  $t$  gebildete Schichtdicke [17]:

$$d = k_p \cdot \sqrt{t} . \quad (2.10)$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $k$  wird durch das nachstehende Arrhenius Gesetz beschrieben [17]:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-Q}{R \cdot T}} \quad \text{bzw.} \quad \ln k = \frac{-Q}{R \cdot T} \cdot \ln k_0 . \quad (2.11)$$

Hier ist  $k_0$  ein temperaturunabhängiger Vorfaktor,  $Q$  die Aktivierungsenergie der jeweiligen Oxidationsprozesse,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur in K.

Aus Arrhenius Diagrammen wie in Abb. 2.9, bei denen  $\ln k$  über  $T^{-1}$  aufgetragen ist, können Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Oxide untereinander verglichen und für bestimmte Temperaturen herausgelesen werden.  $-Q \cdot R^{-1}$  entspricht der Steigung der Geraden. Ein flacher Verlauf zeugt von niedriger Aktivierungsenergie  $Q$ . Abb. 2.9 zeigt, dass sich  $\text{TiO}_2$  schneller bildet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die angegebene Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  gilt für die Massenzunahme.

Die Near- $\alpha$  Legierung Timetal 1100 ist bei hohen Temperaturen ein reiner  $\text{TiO}_2$  Bildner,  $\text{TiAl}_3$  hingegen ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Bildner. Legierungen mit dazwischen liegendem Al-Gehalt bilden heterogene Gemenge aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ . Dass Nb die Oxidationsrate verringert, zeigt der Vergleich zwischen  $\text{Ti}_3\text{Al}$  und  $\text{Ti}_3\text{Al-10Nb}$ .

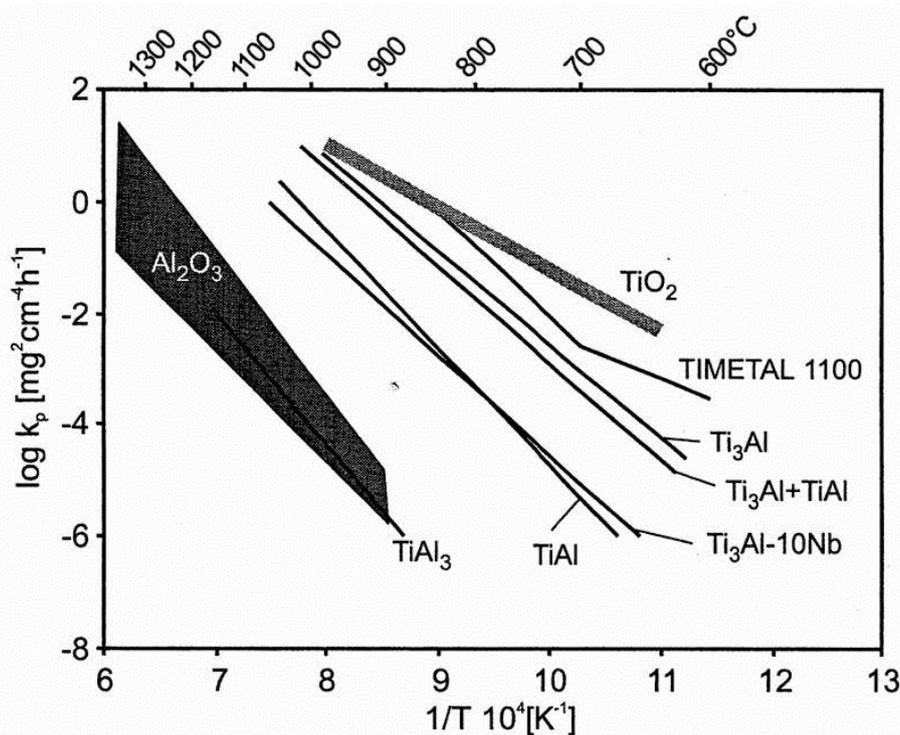


Abb. 2.9 Arrheniusdarstellung von  $k_p$  für Ti-Al-Legierungen nach J. Doychak [20].

Es gibt einige Ansätze, um den Effekt von Nb auf das Oxidationsverhalten zu beschreiben. Ein oft genannter Mechanismus erklärt die Verringerung der  $O^{2-}$  Leerstellen in  $TiO_2$  durch substitutionelles Lösen von  $Nb^{5+}$  im Kationengitter. Die niedrige  $O^{2-}$  Leerstellenkonzentration führt zu einem dichteren Oxid mit erschwerter Diffusion. Abb. 2.10 a zeigt die Fehlstruktur von reinem  $TiO_2$ . Ist teilweise  $Cr^{3+}$  anstelle von  $Ti^{4+}$  gelöst, muss zwecks elektrischer Neutralität die Leerstellenkonzentration an  $O^{2-}$  zunehmen. Substituiert  $Nb^{5+}$  für  $Ti^{4+}$ , kommt es zu der erwähnten Leerstellenverringern. Die durch Cr und Nb beeinflusste Defektstruktur ist in Abb. 2.10 b, c veranschaulicht [18].

Es wurde bereits ausführlich über Diffusionsvorgänge berichtet, die nötig sind, um Oxidschichten wachsen zu lassen. Eine Vorstufe zur Oxidation bildet die gerade bei Ti-Legierungen bekannte O-Diffusionszone, bei der der atomare Sauerstoff O interstitiell gelöst ist. Die O-Diffusionszone führt bei Ti zu einer starken Versprödung.

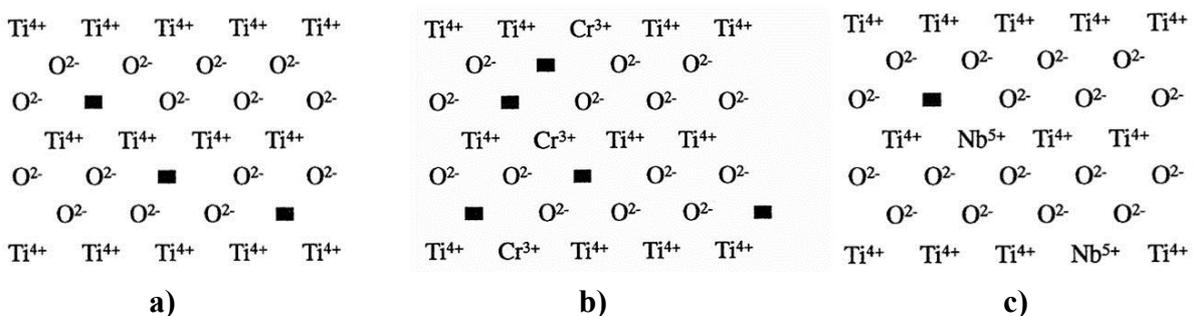
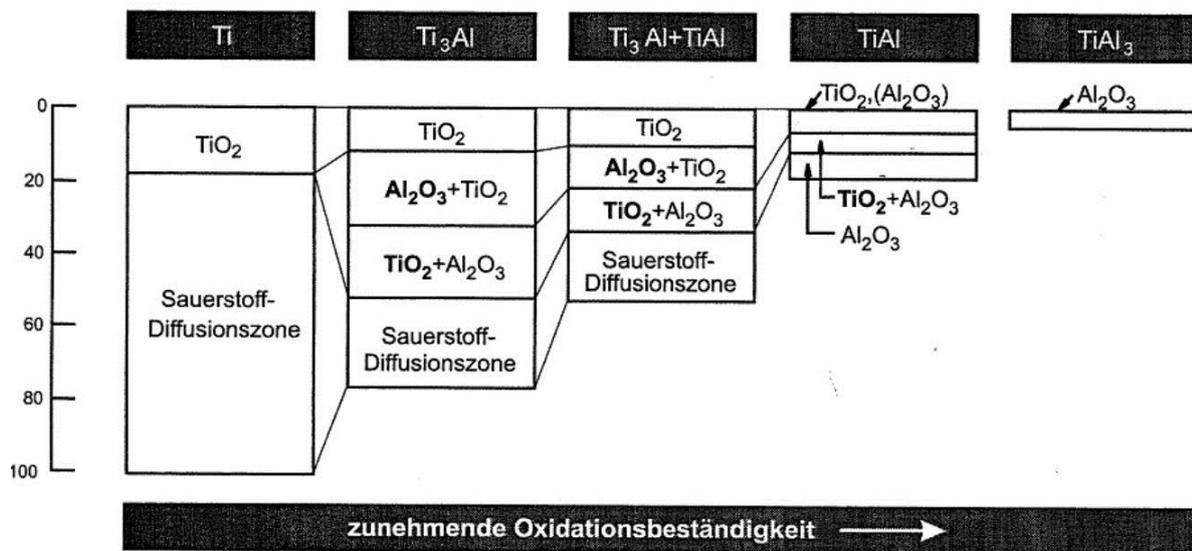


Abb. 2.10 Defektstruktur von a) reinem  $TiO_2$ , b)  $TiO_2$  mit Cr und c)  $TiO_2$  mit Nb [18].

Die von Smialek et al. [21] erstellte Abb. 2.11 gibt einen guten Überblick über das Verhältnis von Oxidschichtdicke zu O-Diffusionszone, den Aufbau der Oxidschicht und die Oxidationsbeständigkeit der jeweiligen Legierung. Bezüglich der Oxidbildung stimmt sie gut mit Abb. 2.9 nach J. Doychak [20] überein. Mit steigendem Al-Gehalt nimmt die Dicke der O-Diffusionszone und der Oxidschichten, die meist aus mehreren Lagen bestehen, ab. Erst bei  $\text{TiAl}_3$  kommt es zu reiner  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Deckschichtbildung mit einer sehr kleinen O-Diffusionszone.



**Abb. 2.11 Oxidschichten und O Diffusionszonen verschiedener Ti-Legierungen nach Smialek et al. [21].**

Oft wird beim Oxidationsverhalten von  $\text{TiAl}$  von selektiver und innerer Oxidation gesprochen [17, 22]. Mit selektiver Oxidation ist die bevorzugte Oxidation eines Elementes innerhalb einer Legierung gemeint. So genügt bspw. bei Ni-Basis-Superlegierungen ein Al-Gehalt von rund 5m%, um eine schützende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Deckschicht zu bilden. Ausschlaggebend ist der große Unterschied in der thermodynamischen Stabilität der Oxide des Ni und des Al (siehe Abb. 2.5). Innere Oxidation tritt auf, wenn in einer binären Legierung das unedlere Metall innerhalb der Legierung oxidiert. Bei  $\text{TiAl}$  ist innere Oxidation aufgrund der Tatsache möglich, dass die Legierung und Ti (das thermodynamisch edlere Metall in der Legierung) O lösen können und O schneller in die Legierung diffundiert als Al an die Oberfläche. Wird eine gewisse Höchstkonzentration an Al nicht überschritten, kommt es aufgrund der nicht erfolgten Deckschichtbildung zur inneren Oxidation [17].

## 2.4 Mechanische Eigenschaften

Der Großteil der Metalle kristallisiert im kfz, krz oder hex Kristallsystem. Das Kristallsystem eines Metalls oder einer Legierung deutet bereits auf bestimmte Eigenschaften hin. Informationen zu den drei genannten Kristallsystemen sind in Tab. 2.1 zusammengefasst. Bspw. beeinflusst die Packungsdichte  $P$  das Diffusions- und im weiteren Sinne auch das

Kriechverhalten, die Anzahl der Gleitsysteme und das Verhältnis  $b_{\min}/a$  das Verformungsvermögen. Generell kann aus Tab. 2.1 geschlossen werden, dass sich hex kristallisierende Metalle und Legierungen eher schwer verformen lassen. Krz und vor allem kfz Metalle gelten als gut verformbar.

**Tab. 2.1 Kenngrößen der drei wichtigsten metallischen Kristallsysteme [3].**

Kristallsystem	$Z_{Ez}$	Kz	P	Gleitebene Gleitrichtung		Gleitsystem je Elementar- zelle	Belegungs- dichte der Gleitebene	$b_{\min}/a$
				Indizes	Anzahl			
hex ( $c/a=1,633$ )	6	12	74%	{0001} <11 $\bar{2}$ 0>	1 3	$1 \times 3 = 3$	$\approx 91\%$	1
krz	2	8	68%	{110} <111>	6 2	$6 \times 2 = 12$	$\approx 83\%$	$1/2 \sqrt{3}$ $\approx 0,87$
kfz	4	12	74%	{111} <110>	4 3	$4 \times 3 = 12$	$\approx 91\%$	$1/2 \sqrt{2}$ $\approx 0,71$

$Z_{Ez}$  Anzahl der Atome pro Elementarzelle bei üblicher Gitterdarstellung

Kz Koordinationszahl (Anzahl benachbarter Atome)

P Packungsdichte der Elementarzelle

$b_{\min}/a$  minimaler Gleitweg bezogen auf den Gitterparameter a.

Um das mechanische Verhalten von TiAl Basislegierungen zu verstehen, muss neben der Kristallstruktur der einzelnen Phasen auch deren intermetallischer Bindungscharakter mit seinen geordneten Kristallstrukturen berücksichtigt werden, da diese die Verformung weiter erschweren.

Folgend wird versucht, die wichtigsten Mechanismen der Verformung in TiAl Basislegierungen zu erklären.

### 2.4.1 Verformungsmechanismen

Die  $\gamma$ -TiAl-Basislegierung TNM-B2 besteht neben geringen Phasenanteilen an  $\beta_0$  vorwiegend aus  $\gamma$  und  $\alpha_2$ . Wie schon in Kapitel 2.1 erwähnt, besitzen zweiphasige Legierungen aus  $\gamma$  und  $\alpha_2$  eine höhere Duktilität als ihre Einzelphasen. Dabei scheint das sprödere  $\alpha_2$  aufgrund seiner höheren Löslichkeit für interstitielle Verunreinigungen reinigend auf  $\gamma$  zu wirken. Dies wird durch die passenderen Gitterlücken im  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al erklärt. Obwohl die Gitterlücken in beiden Phasen gleich groß sind, löst  $\alpha_2$  mehr O und N. Dabei besetzen O und N Oktaederlücken, die von 6 Ti Atomen umgeben sind. Im  $\gamma$ -TiAl werden, aufgrund des kfz Gitters, interstitiell gelöste Elemente von maximal 4 Ti und 2 Al Atomen umgeben. Die höhere Reinheit des  $\gamma$ -TiAl führt zu einer insgesamt besseren Verformbarkeit der zweiphasigen Legierung [23]. Versetzungen können durch Hindernisse, wie interstitiell eingelagerter Atome oder Ausscheidungen, am Gleiten im Kristall behindert werden. Dabei wechselwirkt das Spannungsfeld der Versetzung mit dem des Hindernisses. Das kann dazu führen, dass die zur

Versetzungsbewegung nötige kritische Schubspannung höher liegt als eine trennend wirkende Normalspannung. Dadurch kommt es nicht zu plastischer Verformung, sondern zum Trennbruch. Die zusätzliche Einlagerung interstitieller Elemente in  $\alpha_2$  resultiert in einer nicht gravierenden Erniedrigung der Duktilität, da hexagonale Gitter bereits eine geringe plastische Verformbarkeit aufweisen. Dies ist auf die gegenüber kubischen Systemen weit geringere Anzahl an Gleitsystemen zurückzuführen (siehe Tab. 2.1). Mit den Gitterkonstanten  $c=0,407\text{nm}$  und  $a=0,4005\text{nm}$  liegt das  $c/a$  Verhältnis der  $\gamma$ -Phase bei 1,02 und somit nahe am geordnet kubisch flächenzentrierten (kfz) Kristallgitter.

Die plastische Verformung metallischer Materialien basiert auf der durch Scherung bedingten Versetzungsbewegung. Wie im vorigen Absatz erwähnt, verformt zweiphasiges TiAl vorwiegend über die  $\gamma$ -Phase.

In Abb. 2.12 a sind mögliche Gleitrichtungen von  $\gamma$ -TiAl dargestellt. Dabei bewegen sich Versetzungen meist entlang Richtungen der dichtest gepackten  $\{111\}$  Ebenen entsprechend Abb. 2.12 b. Eine Ausnahme bildet die Gleitung in  $[001]$  Richtung, welche erst bei sehr hohen Temperaturen auftritt. Aufgrund der geordneten Struktur der  $\gamma$ -Phase sind nicht alle  $\langle 110 \rangle$  Richtungen gleichwertig. Gleitung entlang  $1/2 \cdot [\bar{1}10]$  wahrt die Ordnung, entlang  $1/2 \cdot [01\bar{1}]$  zerstört die Ordnung, und eine Antiphasengrenzfläche wird gebildet, was die Bewegung sogenannter Superversetzungen deutlich einschränkt.

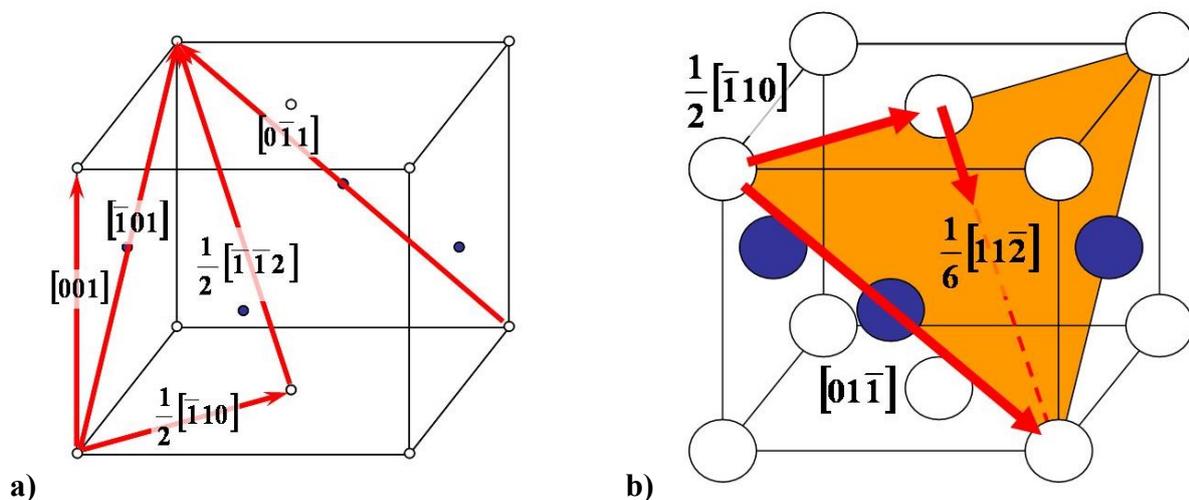
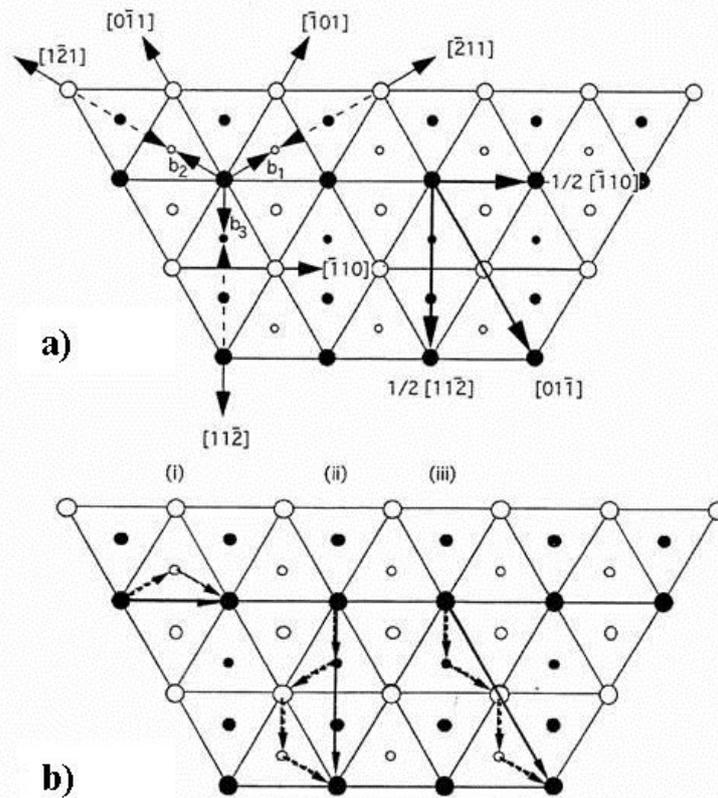


Abb. 2.12 a) Gleitrichtungen der  $L1_0$ -Struktur und b) Gleitsysteme in  $\gamma$ -TiAl [24, 25].

Die ordnungserhaltenden Gleitrichtungen sind durch die Schreibweise  $1/2 \cdot \langle 110 \rangle$  von Hugh et al. [25] gegeben. Die Indizes  $\pm h$  und  $\pm k$  sind vertauschbar, nicht aber der Index  $l$ . Versetzungsbewegung entlang  $1/2 \cdot \langle 110 \rangle$  tritt bevorzugt auf. Diese Versetzungen werden als Einfachversetzungen (EV) bezeichnet. Auch  $\langle 011 \rangle$  Superversetzungen (SV) tragen zur Verformung bei. Sie bestehen aus je zwei  $1/2 \cdot \langle 011 \rangle$  Versetzungen. Die erste Versetzung bildet eine Antiphasengrenzfläche, die durch die nachfolgende Versetzung wieder beseitigt wird.  $1/6 \cdot [11\bar{2}]$  Versetzungen führen zu mechanischer Zwillingsbildung. Um ihre Energie zu verringern, können Versetzungen aufspalten. Infolge dessen werden Stapelfehler und

Antiphasengrenzen gebildet. In Abb. 2.13 ist die ABC Stapelfolge der (111) Ebenen vom tfz  $\gamma$ -TiAl dargestellt. Die einzelnen Schichten sind durch kleine, mittlere und große Kreise gekennzeichnet. Die offenen Kreise zeigen Ti-, die vollen Kreise zeigen Al-Atome. Abb. 2.13 a zeigt mit  $b_1$  bis  $b_3$  Partialversetzungen, von denen die Shockley-Partialversetzung  $b_3$  zur Zwillingsbildung führt. Auch sind die erwähnten EV und SV mit  $1/2 \cdot [\bar{1}10]$  und  $[01\bar{1}]$  wiedergegeben. Abb. 2.13 b zeigt aufgespaltene Versetzungen [3, 25, 26].



**Abb. 2.13** ABC Stapelfolge der (111)-Ebenen von  $\gamma$ -TiAl a) zeigt Partial-, EV und SV, b) aufgespaltene Versetzungen zur Energieminimierung [25].

Allgemein kann festgehalten werden, dass in z Richtung  $[001]$  der TiAl Elementarzelle eine verminderte Verformbarkeit vorliegt, da sich die  $\gamma$ -Phase vorwiegend über EV (s. Abb. 2.12) verformt. Mit sinkendem Al-Gehalt wird die Mobilität von EV und SV erhöht, da die Anisotropie des Peierls-Potentials, der kovalente Bindungsanteil und die Tetragonalität der  $\gamma$ -Phase verringert werden [24, 26].

## 2.4.2 Zugversuch

Der Zugversuch zählt zu den statischen Verfahren der Festigkeitsprüfung, bei denen auf die Probe eine sich langsam erhöhende Kraft wirkt. Die ungekerbte Probe steht dabei unter einachsiger Beanspruchung. Aufgenommen wird die Kraft-Verlängerung Kurve, die dann in die Spannungs-Dehnungskurve ( $\sigma$ - $\epsilon$  Kurve) umgerechnet wird. Dabei wird nach Glg. 2.12 die Zugkraft  $F$  auf den Ausgangsquerschnitt  $S_0$ , die Verlängerung  $\Delta L = L_u - L_0$  auf die Anfangsmesslänge  $L_0$  bezogen [27]:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \text{ [N}\cdot\text{mm}^{-2}] \qquad \epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \text{ [%]} \qquad (2.12)$$

Abb. 2.14 zeigt die  $\sigma$ - $\epsilon$  Kurven verschiedener Werkstoffe. Bei metallischen Werkstoffen steigt die Spannung  $\sigma$  proportional zur Dehnung  $\epsilon$  und ergibt somit die Hookesche Gerade, für die:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \qquad (2.13)$$

gilt [28]. Der Proportionalitätsfaktor zwischen  $\sigma$  und  $\epsilon$  ist der Elastizitätsmodul  $E$ , kurz E-Modul des Materials in  $\text{Nmm}^{-2}$ . Es hängt vom Werkstoff ab, wie ausgeprägt die Hookesche Gerade ist. Das Hookesche Gesetz gilt nur für die elastische Verlängerung, die beim Entlasten der Probe oder beim Bruch durch Rückfedern wieder verschwindet. Das Ende der elastischen Verformung wird durch die Elastizitätsgrenze festgelegt. Ab der Elastizitätsgrenze kommt zur elastischen oder proportionalen Dehnung  $\epsilon_e$  noch die plastische oder nichtproportionale Dehnung  $\epsilon_p$  hinzu. Die nichtproportionale Dehnung bleibt nach Entlasten oder Bruch erhalten. Die beiden Dehnungen  $\epsilon_e$  und  $\epsilon_p$  addieren sich zur totalen Dehnung  $\epsilon_t$ .

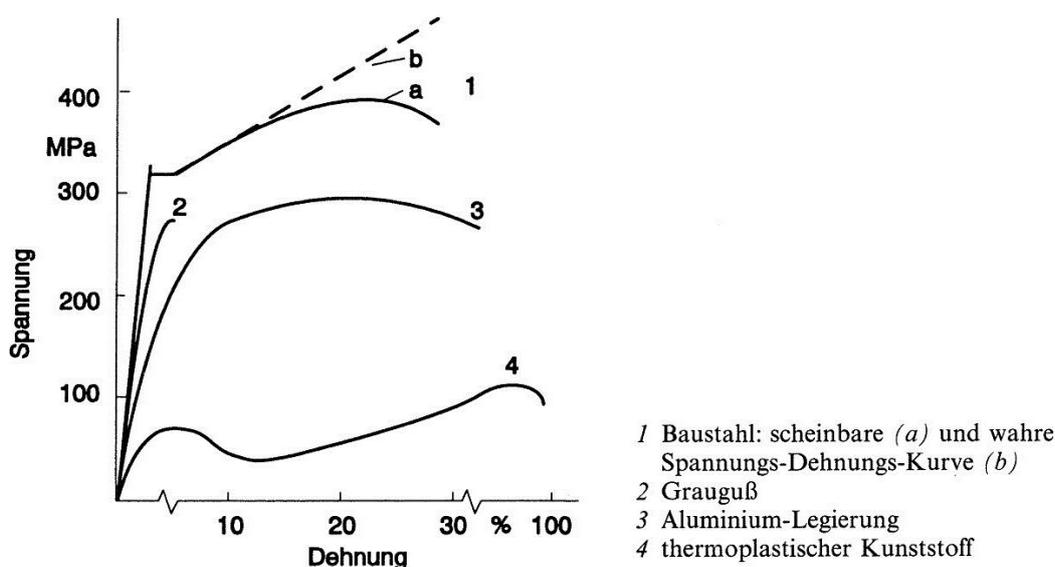


Abb. 2.14  $\sigma$ - $\epsilon$  Diagramm verschiedener Werkstoffe [27].

Die wichtigsten im Zugversuch ermittelten Kennwerte sind in Abb. 2.15 eingezeichnet. Die ausgeprägte Streckgrenze  $R_e$  kennzeichnet den Bereich, ab dem makroskopisches Fließen auftritt. Der metallische Werkstoff beginnt sich durch verstärktes Versetzungsgleiten makroskopisch zu verformen. Bei spröden Werkstoffen kommt es zu keinem Gleiten der Versetzungen, der Werkstoff verformt nicht und es kommt zum Trennbruch, der innerhalb der Hookeschen Geraden einsetzt. Die Zugfestigkeit  $R_m$  gibt die maximale Spannung (bezogen auf  $S_0$ ) wieder, bis zu der die Probe gleichmäßig über die gesamte Messlänge verlängert. Mit der Verlängerung geht die Querschnittsabnahme einher. Bis zu  $R_m$  verfestigt das Material stärker als es durch die Querschnittsabnahme entfestigt. Die nichtproportionale Dehnung  $A_g$  entspricht der Gleichmaßdehnung. Nach  $R_m$  sinkt die auf  $S_0$  bezogene Zuspansung, da der Werkstoff einschnürt und somit lokal verformt. Wird jedoch die wahre Spannung  $\sigma_w$  (Zugkraft / einschnürenden Probenquerschnitt) über die Dehnung  $\epsilon$  aufgetragen, würde man den für die strichlierte Kurve 1b in Abb. 2.14 dargestellten Spannungsanstieg erhalten.

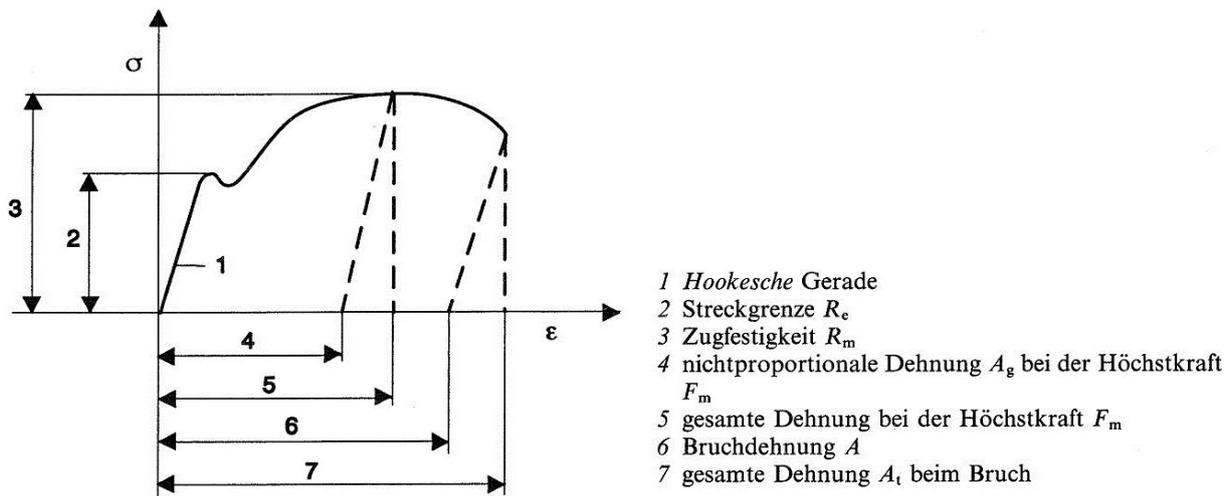


Abb. 2.15 Kenngrößen einer fiktiven  $\sigma$ - $\epsilon$  Kurve [27].

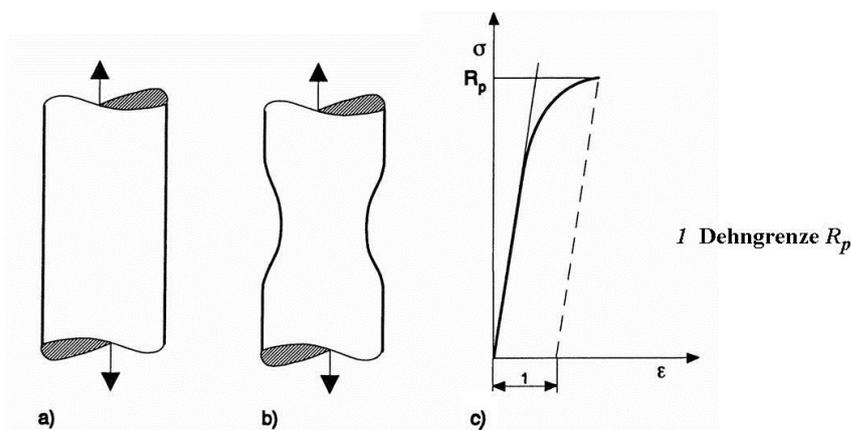


Abb. 2.16 Probe mit a) Gleichmaßdehnung, b) Einschnürung. c) Bestimmung der Dehngrenze  $R_p$  [27].

Der Bereich zwischen gesamter Bruchdehnung  $A_t$  (7 in Abb. 2.15) und gesamter Dehnung bei Höchstkraft  $F_m$  (5 in Abb. 2.15) entspricht der Einschnürdehnung. Abb. 2.16 a zeigt eine Probe mit Gleichmaßdehnung, Abb. 2.16 b eine Probe mit Einschnürung. Oft tritt bei Werkstoffen keine ausgeprägte Streckgrenze  $R_e$  auf, weshalb der Übergang von mikro- zur makroplastischer Verformung über die Dehngrenze  $R_{p0,2}$  angegeben wird. Dazu wird eine Parallele zur Hookeschen Geraden durch den Abszissenpunkt 0,2% gezogen. Der Schnittpunkt der Parallelen mit der  $\sigma$ - $\epsilon$  Kurve gibt den Wert für  $R_{p0,2}$ , die der Spannung entspricht, welche den Werkstoff um 0,2 % dehnt. Abb. 2.16 c zeigt, wie die Dehngrenze  $R_p$  ermittelt wird.

Ein weiterer Kennwert für die Verformbarkeit ist die Brucheinschnürung  $Z$  [28]:

$$Z = \frac{S_o - S_u}{S_o} . \quad (2.13)$$

Hier ist  $S_u$  der kleinste Querschnitt der gebrochenen Probe [27, 28].

## 3 Experimentelles

Ziel der Arbeit war es, die zwei Gefügetypen NLII+ $\beta$  und D der  $\gamma$ -TiAl Basislegierung TNM-B2 auf ihre Oxidationseigenschaften und ihr mechanisches Verhalten an Luft zu untersuchen. Oxidationsuntersuchungen wurden am gegossenen und anschließend hydraulisch flachgedrückten Material GFD 32 und 33 durchgeführt. Die Zugversuche wurden sowohl am stranggepressten Material S, als auch am stranggepressten und auf ein D Gefüge wärmebehandelten Material SD durchgeführt. Informationen zur Herstellung des Vormaterials und zu den Wärmebehandlungen sind in den Kapiteln 2.2 und 3.1 nachzulesen. Für die Gefügestände NLII+ $\beta$  und D waren folgende Fragen zu klären:

- Temperatur, ab der das Material zu oxidieren beginnt  $\rightarrow$  Oxidations-Onsettemperatur OOT,
- Oxidationskinetik über 24 h bei 450, 550, 700 und 800°C,
- Oxidationskinetik bis 1000h nahe der OOT,
- gebildete Oxidationsprodukte
- sowie Aufbau und Dicke der Oxidschicht bzw. Tiefe der O-Diffusionszone.

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von unbehandelten und D wärmebehandelten, stranggepressten Proben konzentrierten sich auf:

- die Zugversuche an unoxidierten und verschieden stark oxidierten Proben bei RT, 300 und 650°C, insbesondere zur Bestimmung der Bruchdehnung und Zugfestigkeit,
- die Bruchflächenanalysen gezogener Proben
- und die Oberflächen-, Quer- und Längsschliffanalysen der gezogenen Proben zur Bestimmung von Nebenrissen.

Sämtliche Legierungszusammensetzungen sind, falls nicht anders festgehalten, in Atomprozent (at%) angegeben.

### 3.1 Wärmebehandlungen

#### 3.1.1 Proben für die Oxidationsuntersuchungen

Als Ausgangsmaterial dienten zwei aus VAR Ingots erodierte Stangen ( $\varnothing \sim 28$ mm), die flachgedrückt wurden und im Weiteren als Pancakes bezeichnet werden. Die Ingots wurden bei GfE, Nürnberg, hergestellt und bei Böhler Schmiedetechnik, Kapfenberg, flachgedrückt. Die Pancakes, oft mit GFD abgekürzt, hatten die Abmessungen 18 x 40 x 210mm<sup>3</sup>. GFD steht für gegossen und flachgedrückt. Die zwei Pancakes GFD 32, 33 der Charge 75020 hatten die Zusammensetzung:

**Ti – 43,3 Al – 4,2 Nb – 1,0 Mo – 0,11 B.**

**$T_\alpha = 1260^\circ\text{C}$**

$T_\alpha$  wurde aufgrund vorhergehender Untersuchungen und Rücksprache mit  $1260^\circ\text{C}$  festgelegt. Die Pancakes wurden im Hochtemperaturofen Carbolite RHF 16/15 zur Einstellung der Gefüge NLII+ $\beta$  und D wärmebehandelt.

**GFD 32 zu NLII+ $\beta$ :**  $T_\alpha+40^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{AC} + T_\alpha-20^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{AC} + 850^\circ\text{C}/6\text{h}/\text{FC}$

**GFD 33 zu D:**  $T_\alpha-40^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{AC} + 850^\circ\text{C}/6\text{h}/\text{FC}$

Die oben angeführten Wärmebehandlungen sind gegeben durch Temperatur, Dauer und Abkühlungsart der einzelnen Wärmebehandlungsschritte. Die Abkühlungsarten AC (Air Cooled) und FC (Furnace Cooled) geben die Abkühlgeschwindigkeit an. Abb. 3.1 und Abb. 3.2 zeigen die wärmebehandelten NLII+ $\beta$  und D Pancakes in Quer- und Längsrichtung.



**Abb. 3.1 a) Quer- und b) Längsansicht des NLII+ $\beta$  wärmebehandelten Pancakes.**



**Abb. 3.2 a) Quer- und b) Längsansicht des D wärmebehandelten Pancakes.**

### 3.1.2 Zugversuchsproben

Als Vormaterial dienten ebenfalls VAR Ingots von GfE, Nürnberg, die aber durch gekapseltes Strangpressen bei  $1230^\circ\text{C}$  zu Stäben weiterverarbeitet wurden. Anschließend wurden die Stahlmängel des stranggepressten Materials abgedreht, wonach die Stangen ca. 30 mm Durchmesser und 220 – 230 mm Länge hatten (siehe Abb. 3.3 a und b). Das stranggepresste Material, kurz S, der Charge 73638 hatte die Zusammensetzung

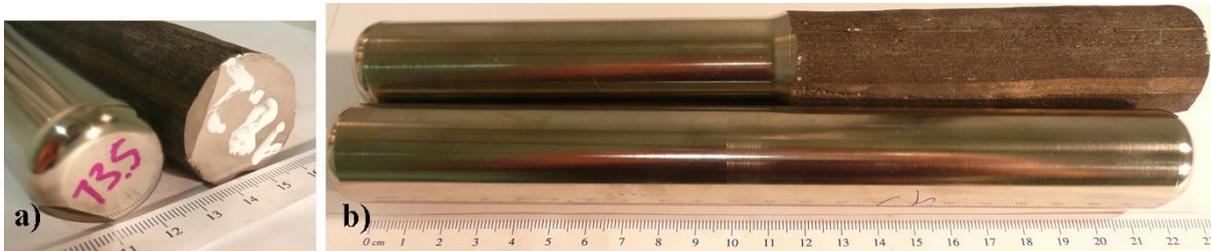
**Ti – 43,4 Al – 4,0 Nb – 1,0 Mo – 0,1 B.**

**$T_\alpha = 1260^\circ\text{C}$**

Auch bei dieser Legierung wurde  $T_\alpha$  mit  $1260^\circ\text{C}$  festgelegt. Ein Teil der stranggepressten Stangen wurde im Hochtemperaturofen Carbolite RHF 16/15 auf ein D Gefüge wärmebehandelt.

**S:** Stranggepresst bei  $1230^\circ\text{C}$  und spannungsarm gegläht unter Argon bei  $980^\circ\text{C}$  für 4h.

**SD:** Hergestellt wie **S** und zusätzlich bei 40°C unter  $T_\alpha$  für eine Stunde gegläht mit anschließender Luftabkühlung (AC). Danach bei 850°C für 6h spannungsarm gegläht und ofenabgekühlt (FC).



**Abb. 3.3 a) Quer- und b) Längsansicht der stranggepressten und komplett bzw. teilweise abgedrehten Stangen S 13.5 und S 18.2.**

Die Stangen S 5.2, 15.1, 16.1 und 17.4 blieben ohne Wärmebehandlung, die Stangen SD 10.2, 15.3, 16.2 und 18.1 wurden auf ein D Gefüge wärmebehandelt.

### 3.2 Mikrostrukturuntersuchungen

Die Mikrostruktur- oder Gefügeuntersuchungen am Vormaterial geben Aufschluss über das Ausgangsgefüge und das Gefüge nach Wärmebehandlung. Werkstoffeigenschaften können durch die Mikrostruktur erheblich verändert werden, weshalb metallographische Untersuchungen für die Werkstoffcharakterisierung wichtig sind. Zusätzlich wurden auch die im Ofen oxidierten Plättchen untersucht. Die Bilder wurden vorwiegend am Rasterelektronenmikroskop (REM) Zeiss Evo50, teilweise am Lichtmikroskop (Limi) Reichert UNIVAR aufgenommen. Beim REM wird zwischen Aufnahmen mit Sekundärelektronen SE und Rückstreuelektronen RSE unterschieden.

Von den Pancakes GFD 32 und 33 sowie den stranggepressten Stangen S und SD wurden Schliffe in Quer- (QR) und Längsrichtung (LR) angefertigt. Die später gezeigten Bilder stammen aus den im Kern (i für innen) und den am Rand (a für außen) liegenden Bereichen. Abb. 3.4 gibt die eben beschriebenen Positionen für die Pancakes wieder. Die hier verwendete Nomenklatur gilt auch für das stranggepresste Material.

Zur Schliffherstellung musste das Material in QR oder LR geschnitten und in der für REM Untersuchungen geeigneten, warm aushärtenden Masse Polyfast eingebettet werden. Anschließend wurden die Proben stufenweise mit SiC-Papier der Körnung 320 bis 4000 nass geschliffen und schließlich mit der kolloidalen SiO<sub>2</sub> Suspension OP-S poliert. Das Polieren hatte auch eine geringe Ätzwirkung zur Folge, wodurch bessere Kontraste in den Aufnahmen möglich waren.

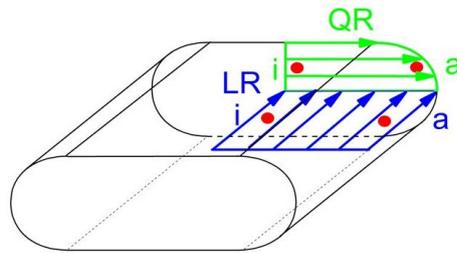


Abb. 3.4 Richtungs- und Positionsangabe im Pancake.

### 3.3 DSC/TGA Messungen

Mittels der Differenz- Wärmestrom- Kalorimetrie- und der Thermogravimetriemessungen (Differential Scanning Calorimetry/Thermo Gravimetric Analysis) wurden die Oxidations-Onsettemperaturen und die Massenzunahmen über 24h bei konstanten Temperaturen an synthetischer Luft (80vol% N<sub>2</sub> und 20vol% O<sub>2</sub>) gemessen. Durch Ermitteln der Massenzunahmen für die Gefügestände NLII+β und D war das Aufstellen von Zeitgesetzen für die Oxidation möglich. Die Versuche wurden mit Hilfe der kombinierten DSC/TGA Anlage Setsys Evolution 24 der Fa. SETARAM durchgeführt.

Die DSC Messung basiert auf dem Prinzip, dass für ein vorgegebenes Temperaturprogramm der zum Temperatenausgleich nötige Wärmefluss  $\Phi$  zwischen Probe und Referenzprobe ermittelt wird. Die Temperaturdifferenz entsteht durch unterschiedliche Wärmekapazitäten von Probe und inaktiver Referenz und durch exotherme oder endotherme Umwandlungen in der Probe. Der Wärmefluss errechnet sich durch Integration des gemessenen Temperaturunterschiedes über der Zeit. Oxidation ist eine exotherme Reaktion und liefert Wärme. Als Referenzmaterial wurden Saphire (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Plättchen) verwendet. Um optimale Ergebnisse zu erzielen, sollten die spezifische Wärme  $m \cdot c_p$  der Probe und des Referenzmaterials gleich groß sein. Werte für die temperaturabhängigen Wärmekapazitäten  $c_p$  sind in Tab. 3.1 angegeben, wobei die Werte für die TiAl Phasen aus den Formeln von H. Inoue et al. errechnet wurden [29].

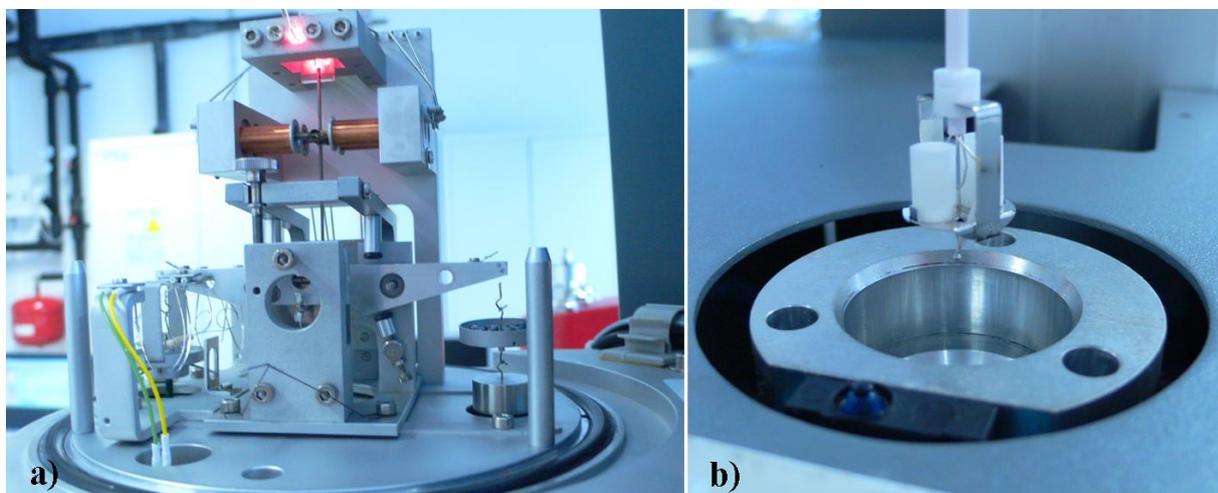
Tab. 3.1 Wärmekapazitäten für TiAl, Ti<sub>3</sub>Al und Saphir in J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> [29].

	TiAl	Ti <sub>3</sub> Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20°C	0,47	0,42	1,07
400°C	0,73	0,79	1,21

Reagiert eine Probe an Luft, wird O und N interstitiell bzw. durch Oxid- und Nitridbildung an das Grundmaterial gebunden. Dies führt somit zu einer Massenzunahme. Allgemein wird von Oxidation gesprochen. Eine Massenabnahme käme zustande, wenn bei der Probenreaktion flüchtige Komponenten gebildet werden. Bei der vorhandenen TGA Anlage wird die Massenänderung mit einer hochempfindlichen, sich automatisch kompensierenden Waage gemessen. Wie in Abb. 3.5 a ersichtlich, ist die während der Messung in der Ofenkammer

befindliche Probenhalterung auf der linken Seite und die Waagschale mit den Ausgleichsgewichten auf der rechten Seite [30].

Aus den wärmebehandelten Pancakes GFD 32 und 33 (Kapitel 3.1) wurden Proben in LR herausgeschnitten und mit SiC-Papier bis zur Körnung 800 nass geschliffen. Die Proben waren im Durchschnitt  $4,5 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$  groß. Jede Probe wurde, um die Oberfläche berechnen zu können, mit einer Mikrometerschraube vermessen und anschließend vor der DSC/TGA Messung mit Aceton gereinigt. Abb. 3.5 b zeigt den Probenhalter mit den  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Tiegeln für Probe und Referenz. Für die Messung wurden die Proben durch die darunter liegende Öffnung in die Ofenkammer gefahren und dem festgelegten Temperaturprogramm ausgesetzt. Abb. 3.5 a zeigt die zuvor beschriebene Waage mit den Spulen zum elektromagnetischen Massenausgleich während der Messung.



**Abb. 3.5 a) Waage der kombinierten DSC/TGA Anlage mit b) Probenhalter über der Ofenkammer.**

Zur korrekten Auswertung der Messkurven wurden Leermessungen durchgeführt, um Einflüsse auf das Messsystem auszuschließen. Auf die Kalibrierung der DSC/TGA Anlage wurde verzichtet, da die genauen Größen der Wärmeflüsse nicht von Interesse waren. Die Messdaten wurden mit dem Programm Origin 7.5 ausgewertet.

### 3.3.1 Kontinuierliche Messungen

Kontinuierliche Messungen waren erforderlich, um die Oxidations-Onsettemperaturen OOT zu bestimmen. Bei den kontinuierlichen DSC/TGA Messungen wurde die Temperatur in der Ofenkammer mit einer Heizrate von  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  von RT auf  $1000^\circ\text{C}$  erhöht. Die Heizrate von  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  war zur genauen Ermittlung der OOT erforderlich. Im letzten Programmschritt vor dem Aufheizen wurde die Waage tariert und die Ofenkammer für 5 Minuten mit  $300\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  synthetischer Luft gespült. Die Durchflussrate in der Probenkammer lag während der Messung bei  $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Der niedrige Durchfluss sollte ein problemloses Erwärmen der Luft auf Ofentemperatur ermöglichen. Die Heizelemente des Ofens wurden zum Schutz vor

Oxidation mit Argon umspült. Die Festlegung des Messablaufs erfolgte mit der in Abb. 3.6 dargestellten Software Setsoft 2000.

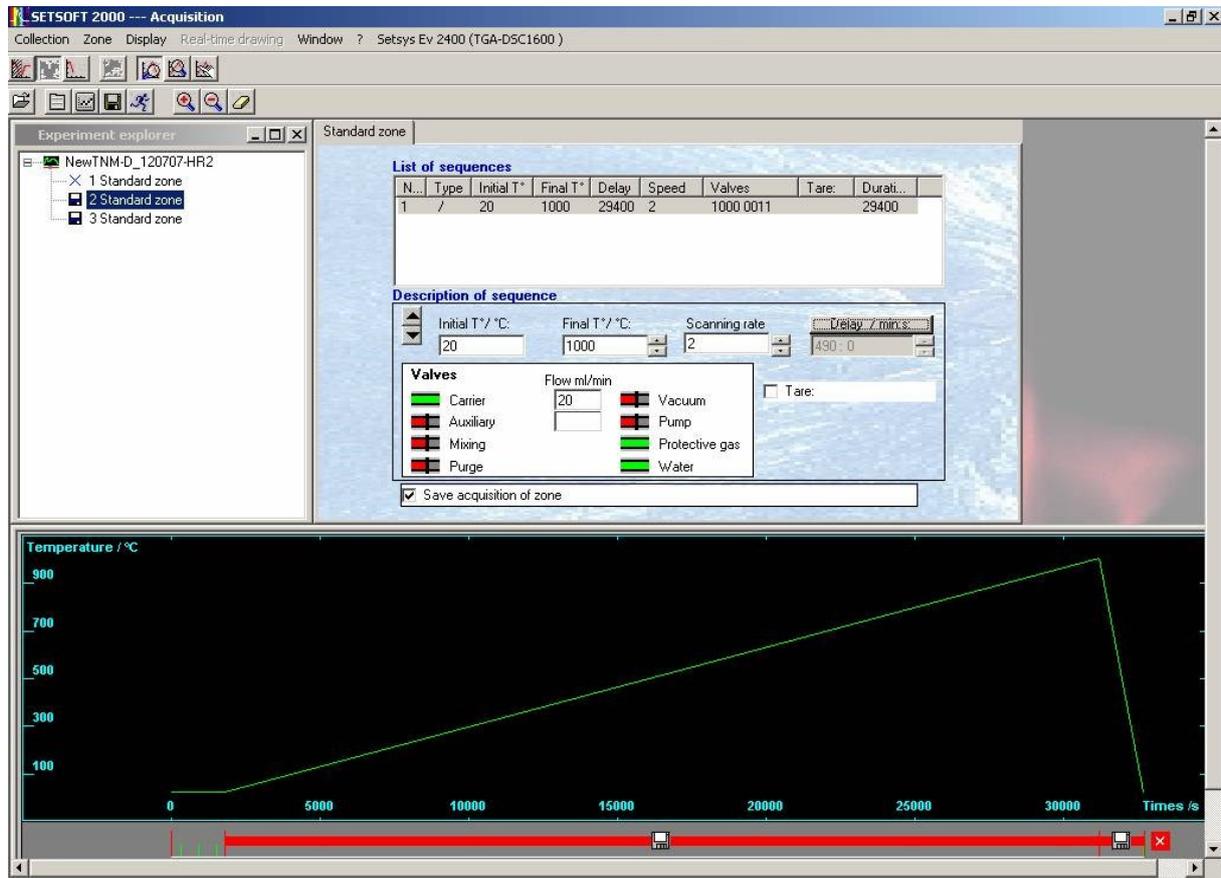


Abb. 3.6 Software Setsoft 2000 zum Festlegen des Ablaufs der DSC/TGA Messung.

### 3.3.2 Isotherme Messungen

Die isothermen Messungen dienen zur Bestimmung der Massenzunahme bei verschiedenen Temperaturen. Mit  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  wurde die maximal mögliche Heizrate verwendet, um die Voroxidation während des Aufheizens bis auf Testtemperatur so gering wie möglich zu halten. Die Proben wurden für 24h auf der jeweiligen Temperatur gehalten.

### 3.3.3 Ofenflühungen

Die Auslagerungen der Gefügestände NLII+ $\beta$  und D im Ofen bei  $450^{\circ}\text{C}$  und  $550^{\circ}\text{C}$  für einen Zeitraum von bis zu 1000h dienen zur Bestimmung der Oxidationskinetik. Zum Einsatz kamen die zuvor mittels Thermoelement vermessenen Öfen Nr. 4 ( $450^{\circ}\text{C}$ ) und Nr. 1 ( $550^{\circ}\text{C}$ ) des Typs Nabatherm N11/HR. Die Proben wurden an Umgebungsluft mit ca. 78vol%  $\text{N}_2$  und 21vol%  $\text{O}_2$  oxidiert. Die rechteckigen Probenplättchen wurden aus den in QR getrennten Scheiben der Pancakes GFD 32 und 33 herausgeschnitten. Im Anschluss wurden die durchschnittlich  $28 \times 18 \times 1\text{mm}^3$  großen Proben mit SiC-Papier bis zur Körnung 800 nass geschliffen. Zur Berechnung der Oberfläche wurden die Proben wie bei den DSC/TGA Messungen mit einer Mikrometerschraube vermessen. Zur Ermittlung der Massenänderung

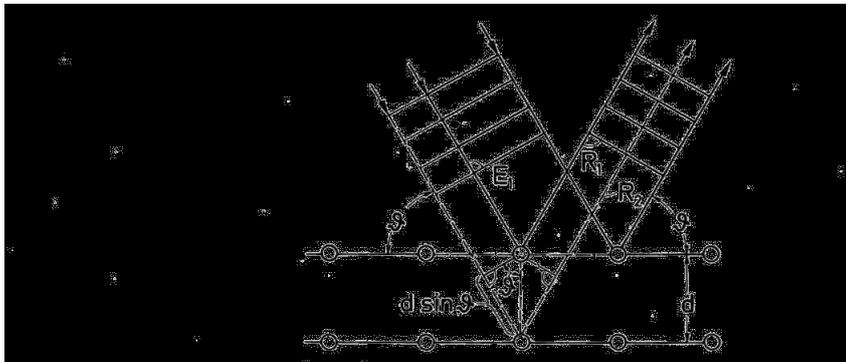
wurden die Proben vor und nach der Auslagerung auf der Präzisionswaage SCALTEC SBC 21 (Max. 80/220g, d 0,01/0,1mg) gewogen. Alle Proben wurden vor der Auslagerung mit Aceton gereinigt.

### 3.4 Feinstrukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung

Kristalle wirken auf Röntgenstrahlen wie Punktgitter, die zu auffälligen Beugungserscheinungen führen, wenn die Wellenlänge  $\lambda$  im Bereich der Gitterkonstanten des Kristalls liegt. Die im elektrischen Wechselfeld der Röntgenstrahlung mitschwingenden Elektronenhüllen der Atome senden schwache Streuwellen aus. Gibt es Richtungen, in denen sich alle Teilwellen summieren, wird ein Teil der einfallenden Strahlung dorthin gebeugt. Die Streuwellen der Atome addieren sich, wenn der Winkel der einfallenden Strahlung gleich dem Ausfallswinkel der Streuwellen ist. In diesem Fall ist der Weg der einfallenden Wellenfront  $E_1$  gleich dem Weg der Wellenfront des gebeugten Strahls  $R_1$ . Die gebeugte Strahlung scheint an der Netzebene gespiegelt, reflektiert worden zu sein. Die „Reflexe“ zweier Netzebenen mit dem Netzebenenabstand  $d$  verstärken sich also, wenn die Bragg'sche Gleichung:

$$2 \cdot d \cdot \sin(\vartheta) = n \cdot \lambda \quad (3.1)$$

entsprechend Abb. 3.7 erfüllt wird, wobei  $\vartheta$  der Bragg'sche Winkel und  $n$  eine natürliche Zahl ist. Oft wird bei Glg. 3.1 auch von konstruktiver Interferenz gesprochen, die auftritt, wenn der Gangunterschied  $2 \cdot d \cdot \sin(\vartheta)$  ein Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  ist.



**Abb. 3.7 Bragg'sche Bedingung für verstärkte Reflexion [31].**

Diese Beugungserscheinungen ermöglichen das Ermitteln der Kristallstruktur und in weiterer Folge die Zuordnung von Phasen und Verbindungen [31].

Feinstrukturuntersuchungen wurden an den Röntgendiffraktometern D500 und D8-Advance der Firmen Siemens und Bruker AXS durchgeführt. Der übliche  $\theta/2\theta$  Scan (siehe Abb. 3.7) liefert aufgrund des relativ großen Einfallswinkels des Röntgenstrahls mehr Informationen aus dem Inneren der Probe. Um mehr Aufschluss über oberflächennahen Schichten zu erhalten, wurden bei den oxidierten Proben, zusätzlich zum  $\theta/2\theta$  Scan, Röntgenbeugungsmessungen bei streifendem Einfall unter  $1^\circ$  und  $3^\circ$ , auch Detector Scan (DS) genannt, durchgeführt.

Die Messungen am D500 erfolgten mit monochromatischer  $\text{CuK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda=0,15406\text{nm}$ ), einer Beschleunigungsspannung von  $40\text{kV}$ , einem Anodenstrom von  $30\text{mA}$ , einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  und  $1,2\text{s}$  Detektionszeit. Bei den am D8 Advance durchgeführten Messungen wurde ein Sol X Detektor verwendet. Röntgenstrahlung, Schrittweite und Detektionszeit waren dieselben wie beim D500.

Die ermittelten Reflexe wurden mit den Daten des „International Centre for Diffraction Data (ICDD)“ verglichen und bestimmt. Die gemessenen Röntgenbeugungsspektren wurden mit dem Programm Origin 7.5 dargestellt.

### 3.5 SIMS Messungen

Mit den Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) - Messungen sollten Aufbau und Dicke der Oxidschichten bzw. die Tiefe der O- und N-Diffusionszonen der ofengeglühten Plättchen ermittelt werden.

Die Untersuchungen wurden am Institut für Chemische Technologie und Analytik der TU Wien durchgeführt. Gearbeitet wurde mit dem Time of Flight (ToF) - SIMS.

#### 3.5.1 Funktionsprinzip

Beim Beschuss der Probe mit Primärionen werden diese teilweise rückgestreut und zusätzlich Sekundärteilchen herausgeschlagen. Diese Sekundärteilchen bestehen zum überwiegenden Teil aus neutralen und zu einem geringen Prozentsatz aus geladenen Teilchen. Diese Sekundärionenausbeute kann aber auch einige Größenordnungen niedriger liegen und wird von drei Faktoren maßgeblich beeinflusst [32]:

- Primärionen:  
Energie, Masse, Ladung, Auftreffwinkel, Intensität und Ionenart.
- Probenoberfläche:  
Art der Oberflächenbedeckung, kristallographischer Orientierung, Rauigkeit, Textur und Strahlungsschädigung.
- Probe:  
Masse, Anteil an Fremdatomen bzw. Stöchiometrie, kristallographische Orientierung, Sättigung mit Primärteilchen und Temperatur.

Die Sekundärionen dienen schließlich der Materialanalyse. Die Energien der Primärionen, zumeist  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Ar}^+$ , liegen zwischen  $0,5$  und  $25\text{keV}$ .

Bei SIMS wird zwischen drei Verfahren unterschieden [32]:

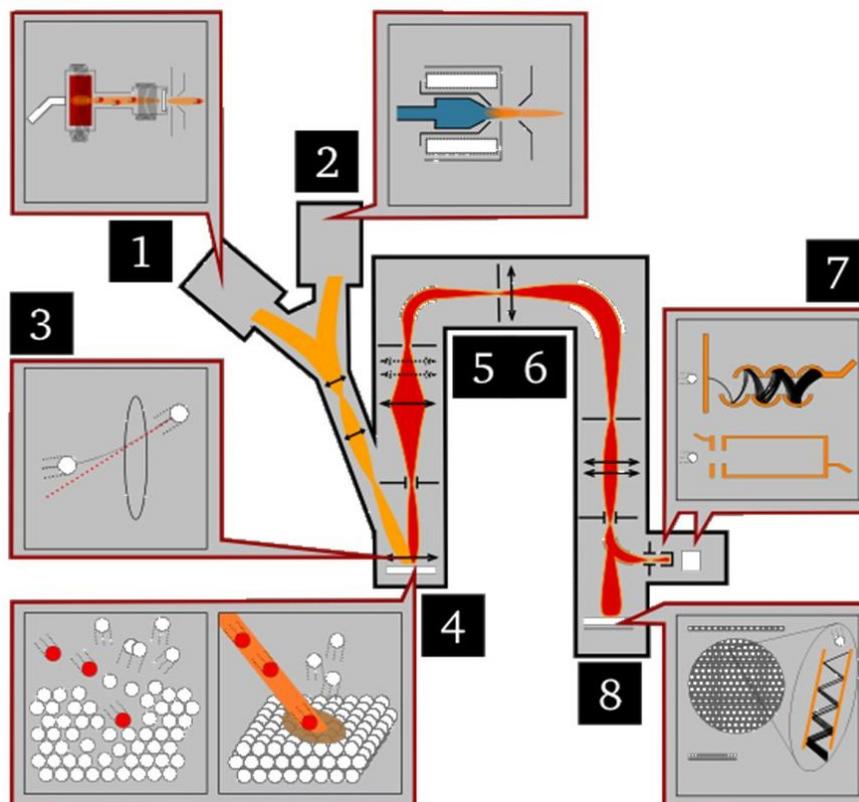
- Volumenanalyse:  
Messen von Tiefenverteilungen (ev. Diffusionsprofilen) durch Abtragung mit großen Primärstromdichten senkrecht zur Probenoberfläche - dynamische SIMS.
- Oberflächenanalyse:

Durch sehr langsames Abtragen von Oberflächen und Dünnschichtsystemen im Monolagenbereich mit sehr kleinen Primärstromdichten - statische SIMS.

- Mikroanalyse:

Durch Rasterung mit einem fein fokussierten Primärionenstrahl ( $<1\mu\text{m}$ ) oder stigmatische Abbildung des Beschussortes und Messung der Verteilung von Elementen oder Verbindungen auf der Oberfläche und in der Tiefe.

Die Nachweisgrenzen für SIMS liegen im ppm und ppb Bereich. Abb. 3.8 zeigt den schematischen Aufbau eines SIMS [32, 33].



**Abb. 3.8** Schematische Darstellung eines SIMS:

**1, 2) Primärionenquellen, 3) elektromagnetische Linse, 4) Probe in Hochvakuumkammer, 5) elektrostatischer Analysator, 6) Massenanalysatormagnet, 7) Sekundärelektronenvervielfacher / Faradaybecher und 8) Channelplatte / Fluoreszenzschirm [34].**

### 3.5.2 Probenherstellung

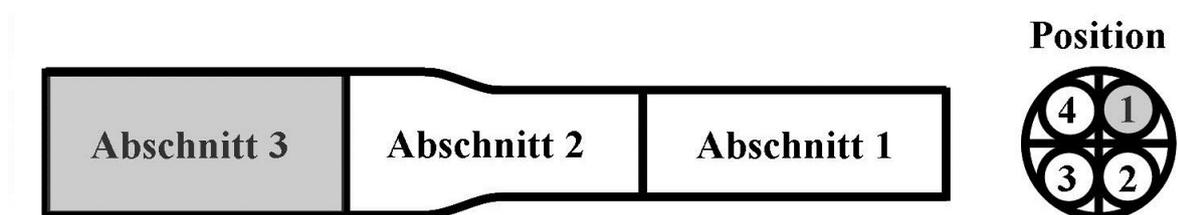
Um den Messaufwand und die Messzeit für die SIMS Messungen niedrig zu halten, wurden von vier der fünf ofengeglühten Plättchen Querschliffe hergestellt. Die Proben wurden gebrochen, vernickelt und dann, wie in Kap. 3.2 beschrieben, in Polyfast eingebettet, geschliffen und poliert. Neben den schneller durchführbaren Messungen an den Querschliffen wurde ein ofengeglühtes Plättchen durch Oberflächenabtrag vermessen.

## 3.6 Zugversuche

Sämtliche Zugproben wurden bei MTU in München hergestellt, oxidiert und gezogen.

### 3.6.1 Zugprobenherstellung

Das Fertigen der Zugproben aus den Stangen S und SD erfolgte über Drahterosion. Jede Stange wurde in drei gut 70mm lange Teile (Abschnitt 1-3 in Abb. 3.9) getrennt, aus denen dann je vier 12mm starke Stäbe (Position 1-4 in Abb. 3.9) herauseroziert wurden. Pro Stange wurden somit 12 Stäbe erodiert. Die Probenbezeichnung setzt sich aus der Stangen-, der Abschnitts- und der Positionsnummer zusammen. Beispielsweise wird bei der S Zugprobe 16.1\_3-1 bzw. 16.1/3-1 mit 16.1 die Stangennummer, mit 3 der Abschnitt und mit 1 die Position der Probe bezeichnet.



**Abb. 3.9** Angaben zur Lage der aus der stranggepressten Stange S 16.1 herausgearbeiteten Zugproben. Die grau unterlegten Bereiche geben Abschnitt und Position der S Zugprobe 16.1\_3-1 wieder.

Aus diesen Stäben wurden Zugproben der Kennung D (3) entsprechend Tab. 3.2 mit einem Durchmesser  $d_0$  von 5mm anstatt der 6mm herausgedreht. Erst nach Oxidation der Proben laut Kapitel 3.6.2 wurden die Proben an den Enden mit einem M10 Gewinde versehen. Die verwendeten Rundzugproben entsprachen nicht den standardisierten Proportionalproben, bei denen die Anfangsmesslänge  $L_0 = 5 \cdot d_0$  ist. Auch entsprachen sie nicht den optimalen Rundzugproben für den kerbempfindlichen Werkstoff TiAl (siehe Zusatz (2) in Tab. 3.2).

**Tab. 3.2** Maße der Rundzugproben des Typs MTN70 nach MTU München.

Kennung ID	$d_0$ +0.1	$d_1$ 6g	$h$ +0.5	$L_0$ +0.5	$L_c$ +0.5	$L_t$ +0.8	Werkstoffauswahl/ Material selection	
							Kerbunempfindlich notch insensitive	kerbempfindlich (2) notch sensitiv
A	3	M5	6,5	15	18	37	x	
B	4	M6	7,5	20	24	45	x	
C	5	M8	9,5	25	30	56	x	
D (3)	6	M10	13	30	36	70	x	
E	8	M12	14,5	40	48	85	x	
F	10	M16	15,5	50	60	100	x	
G	5	M10	8,7	25	30	56		x
H (3)	6	M12	12,4	30	36	70		x

(2) z.B. für TiAl  
(3) für Zeitstandsversuche mit Dehnungsmessung

Abb. 3.10 zeigt eine Rundzugprobe mit dem Probenkopfdurchmesser  $d_1$ , dem Probendurchmesser in der Versuchslänge  $d_0$ , der Probenkopflänge  $h$ , der Anfangsmesslänge  $L_0$ , der Versuchslänge  $L_c$  und der Gesamtlänge  $L_t$ .

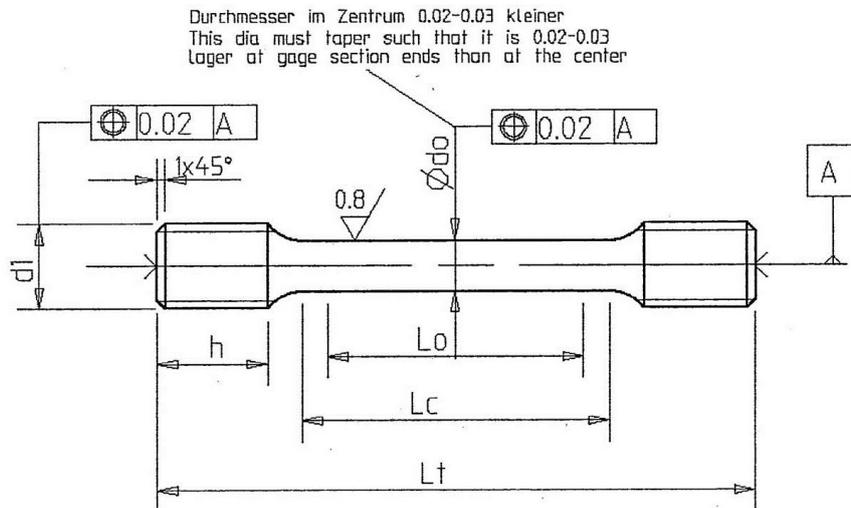


Abb. 3.10 Rundzugprobe MTN70

### 3.6.2 Oxidationszustände

Zugproben des Materials S und SD wurden für 24h und 500h bei  $650^\circ\text{C}$  und für 100h bei  $700^\circ\text{C}$  an Luft ausgelagert. Pro Gefüge- und Oxidationszustand wurden sechs Proben gefertigt (insgesamt 48 Proben inklusive der unoxidierten Proben), die dann bei RT,  $300$  und  $650^\circ\text{C}$  gezogen wurden.

### 3.6.3 Zugprüfung und Auswertung

Die Zugversuche bei RT fanden an der elektromechanischen Zugprüfmaschine Instron 5569 statt. Die Dehngeschwindigkeit betrug bis zur Dehngrenze  $R_{p0,3}$   $0,3\% \cdot \text{min}^{-1}$  und wurde danach nicht weiter erhöht. Die metallischen Wegaufnehmer waren bis zum Bruch an den Rundproben. Die Auswertung erfolgte über die Software Bluehill 2.

Die Hochtemperaturzugversuche bei  $300$  und  $650^\circ\text{C}$  wurden an der elektromechanischen Zugprüfmaschine Inspekt 100 durchgeführt. Nach Erwärmen und 30min Halten der bereits in der Prüfmaschine vorgespannten Probe (Vermeidung von Druckspannungen aufgrund thermischer Dehnung) wurde der Versuch gestartet. Die Vorspannkraft betrug  $0,5\text{kN}$ . Die Dehngeschwindigkeit lag ebenfalls bei  $0,3\% \cdot \text{min}^{-1}$ . Ab Erreichen der Dehngrenze  $R_{p0,3}$  wurden die keramischen Wegaufnehmer weggefahren und die Verlängerung über den Traversenweg der Zugprüfmaschine aufgenommen. Damit sollte das Bersten der keramischen Wegaufnehmer beim Bruch der Zugprobe vermieden werden. Das heißt, es wurde ab  $0,3\%$  Dehnung nicht mehr die Änderung der Versuchslänge  $L_0$  gemessen. Ab  $R_{p0,3}$  wurde die

Verlängerung der gesamten Probe inklusive der weit steiferen Probenhalterung gemessen. Ausgewertet wurde über die Software Labmaster.

Die Bruch einschnürung  $Z$  (Glg. 2.13) wurde durch Mitteln des kleinsten Durchmessers  $S_u$  der gebrochenen Rundzugprobenstücke errechnet. Die Zugversuchskurven wurden mit dem Programm Origin 7.5 dargestellt.

### 3.7 Untersuchungen an gebrochenen Zugproben

Untersuchungen an den gebrochenen Zugproben sollten eventuelle Anzeichen und in weiterer Folge Rückschlüsse auf später eintretendes Materialversagen ermöglichen. Speziell geachtet wurde auf den Einfluss der Oxidation.

#### 3.7.1 Bruchflächenanalyse

Die Bruchflächenanalyse diente dem Sichten bruchauslösender Faktoren und der Bestimmung des Bruchverhaltens. Hierbei wurde mit dem Stereomikroskop Olympus SZH10 das makroskopische Bruchverhalten und mit dem REM das mikroskopische Bruchverhalten analysiert.

#### 3.7.2 Oberflächenanalyse

Die Analyse der Oberfläche diente vor allem der Dokumentation von Nebenrisen der oxidierten Oberfläche. Dazu wurden die Bruchstücke zusammengesetzt und zwecks besserer Handhabung in einen Probenhalter eingespannt, siehe Abb. 3.11. Die gesamte Versuchslängsoberfläche wurde unter dem Limi bzw. dem Stereomikroskop untersucht.



Abb. 3.11 Probenhalter für die Oberflächenanalyse.

#### 3.7.3 Quer- und Längsschliffe

Zur Abschätzung der Oxidschichtdicke der Zugproben wurden Querschliffe angefertigt. Analog zu Kapitel 3.7.2 wurde das Auftreten von Nebenrisen an den Längsschliffen untersucht. Durch Vernickeln der längs geschnittenen, danach in Polyfast warm eingebetteten Proben wurde beim anschließenden Schleifen und Polieren eine hohe Randschärfe erhalten. Dies war zur Abschätzung der Oxidschichtdicke im REM oder Limi erforderlich. Die Längsschliffe wurden nach den REM Untersuchungen für 25 Sekunden mit einer  $\alpha$ -case

Lösung (20g Ammoniumhydrogendifluorid ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) in 980ml destilliertem Wasser gelöst) geätzt und anschließend im Liniometer untersucht.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Mikrostrukturuntersuchungen

Da das Materialverhalten neben der Legierungszusammensetzung auch maßgeblich von der Mikrostruktur abhängt, wurden zahlreiche Gefügebilder aufgenommen. Bei den gezeigten Rückstreuenaufnahmen (RSE) erscheinen schwere Elemente aufgrund stärkerer Elektronenrückstreuung heller, damit wird ein guter Materialkontrast erreicht. Helle Bereiche geben  $\beta/\beta_0$ -Ti wieder, welches bei Raumtemperatur als  $\beta_0$ -Phase (geordnete krz B2 Struktur) vorliegt. Die dunklen Körner zeigen das, verglichen mit  $\beta/\beta_0$ -Ti und  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, leichtere  $\gamma$ -TiAl (kfz geordnet). Dunkelgrau schraffiert sind die lamellaren Bereiche aus  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (hex geordnet) und  $\gamma$ -TiAl. An ausgewählten Proben wurden auch Sekundärelektronenaufnahmen (SE) abgebildet, die hohe Tiefenschärfe, aber geringen Materialkontrast aufweisen.

Zur Erinnerung der Richtungs- und Positionsangaben sei auf Abb. 3.4 verwiesen, welche auch für die stranggepressten Stangen gilt. Die Aufnahmen von Kern- (i für innen) und Randbereichen (a für außen) wurden in Längs- LR und Querrichtung QR aufgenommen. Grund hierfür sind die möglichen Unterschiede im Material. Diese können primär auf Herstellung (z.B. erstarrungsbedingte radiale Konzentrationsunterschiede der Ingots) und Umformung (z.B. positionsabhängige Umformgrade beim Strangpressen mit Einfluss auf die dynamische Rekristallisation) zurückgeführt werden.

#### 4.1.1 Pancakes GFD 32, 33 und stranggepresstes Material S – Ausgangszustand

Um die wärmebehandelten Gefüge besser miteinander vergleichen zu können, wurden vorweg die unbehandelten Pancakes GFD 32, 33 und das stranggepresste Material S untersucht.

##### 4.1.1.1 Pancake GFD 32 (Charge 75020)

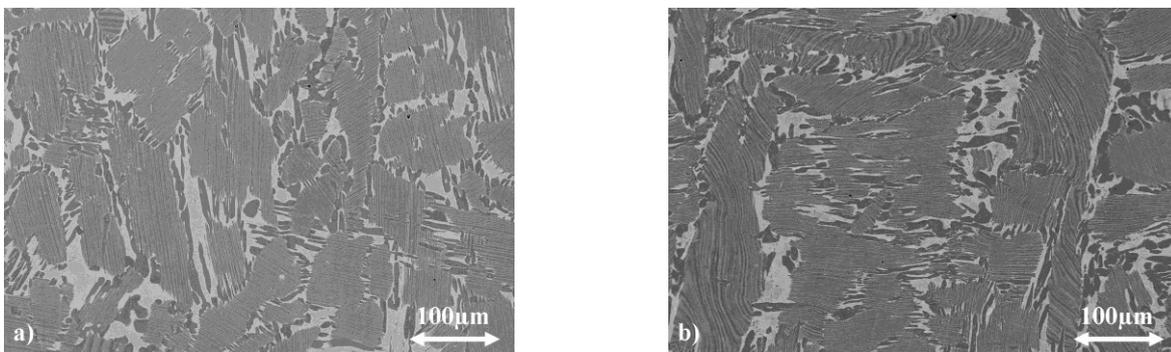
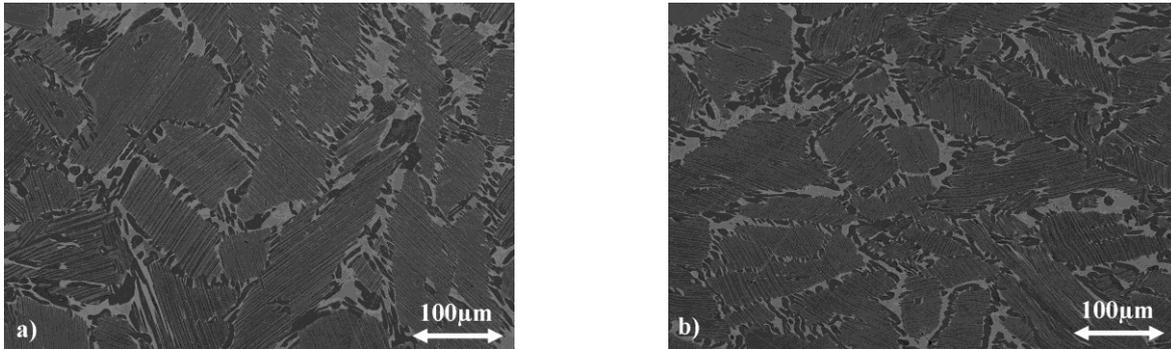


Abb. 4.1 RSE Aufnahmen des Materials GFD 32 in LR: a) außen und b) innen.

Abb. 4.1 a und b zeigen rund  $100\mu\text{m}$  große, lamellare  $\alpha_2/\gamma$ -Körner, umgeben von kleinen, annähernd globularen  $\gamma$ -Körnern. Die dazwischen liegende helle Phase zeigt das für die Umformung wichtige  $\beta/\beta_0$ -Ti. Die gekrümmten lamellaren Strukturen in Abb. 4.1 b deuten auf einen höheren Umformgrad im Probenkern hin.

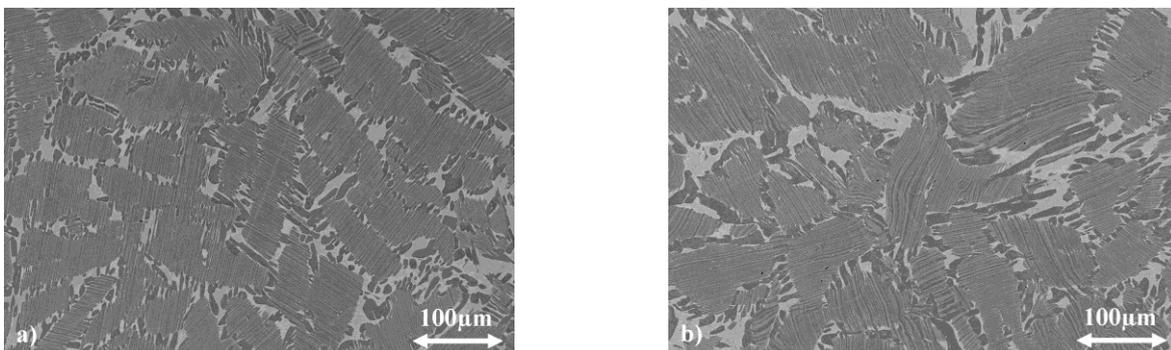
Der Vergleich zwischen Abb. 4.1 und Abb. 4.2 zeigt, dass in QR eine annähernd gleiche Mikrostruktur vorliegt wie in LR.



**Abb. 4.2 RSE Aufnahmen des Materials GFD 32 in QR: a) außen und b) innen.**

#### 4.1.1.2 Pancake GFD 33 (Charge 75020)

Die Mikrostruktur des Pancakes GFD 33 in LR (Abb. 4.3) weist kaum Unterschiede zum Pancake GFD 32 (Abb. 4.1) auf. Korngrößen und Phasenanteile sind sehr ähnlich. Auch hier deutet die Mikrostruktur im Probenkern (Abb. 4.3 b) auf einen höheren Verformungsgrad hin.



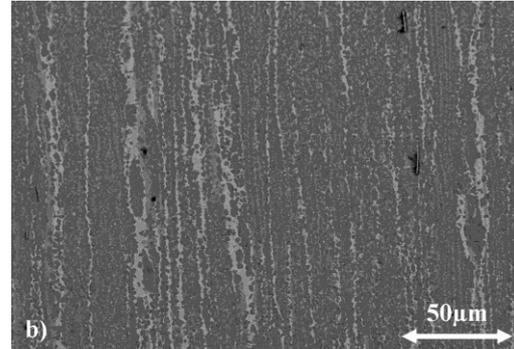
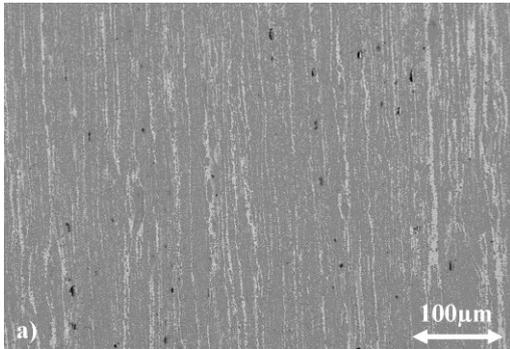
**Abb. 4.3 RSE Aufnahmen des Materials GFD 33 in LR: a) außen und b) innen.**

Die Mikrostruktur in QR entspricht jener in LR.

#### 4.1.1.3 Stranggepresstes Material S (Charge 73638, Stange 15.1)

Weder an den Schliften des stranggepressten Materials S noch an denen der flachgedrückten Pancakes GFD 32 und 33 konnten Poren identifiziert werden. Die dunklen Flecken in den Gefügebildern sind, entsprechend der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) im REM, auf  $\text{SiO}_2$  Rückstände der OP-S Suspension zurück zu führen, die zum Polieren der Schriffe verwendet wurde.

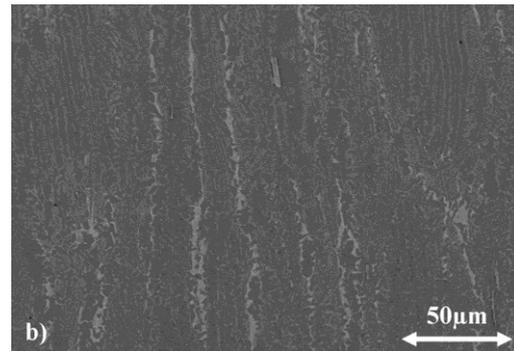
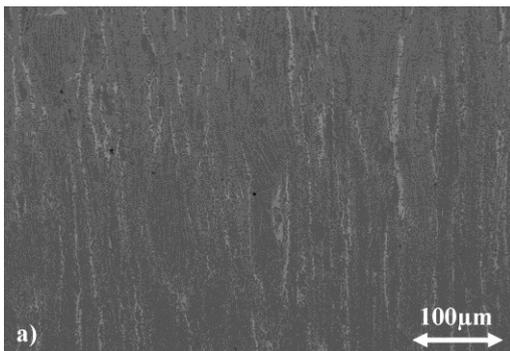
Aus den Abb. 4.4 bis 4.7 geht hervor, dass die Korngröße im  $\mu\text{m}$  Bereich liegt. Verglichen mit der Korngröße der Pancakes weisen die stranggepressten Proben eine um den Faktor 100 kleinere Korngröße auf. Abb. 4.4 und Abb. 4.5 zeigen ein zeiliges Gefüge in LR, typisch für stranggepresstes Material. Im Randbereich (Abb. 4.4) sind kaum lamellare  $\alpha_2/\gamma$ -Körner erkennbar, im Gegensatz zum Materialkern (Abb. 4.5).



**Abb. 4.4 RSE Aufnahmen des stranggepressten Materials S in LR – außen:**

**a) Übersicht und**

**b) vergrößert.**

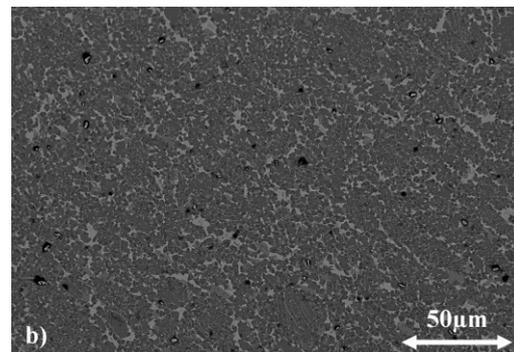
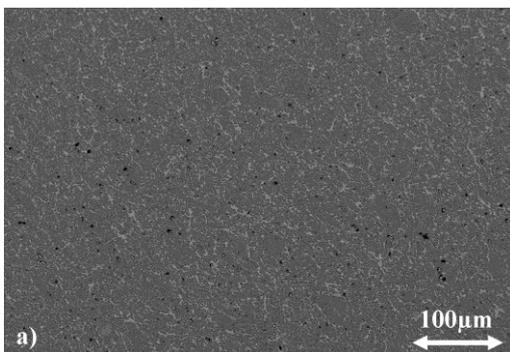


**Abb. 4.5 RSE Aufnahmen des stranggepressten Materials S in LR – innen:**

**a) Übersicht und**

**b) vergrößert.**

In Querrichtung (Abb. 4.6) zeigt das Material vorwiegend globulares  $\gamma$  und nur vereinzelt lamellare  $\alpha_2/\gamma$ -Körner und globulares  $\alpha_2$ , mit einer Korngröße im  $\mu\text{m}$  Bereich.

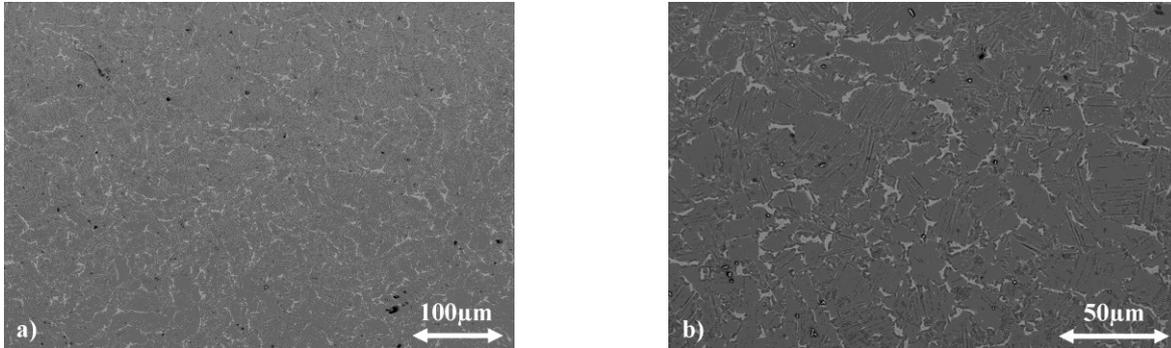


**Abb. 4.6 RSE Aufnahmen des stranggepressten Materials S in QR – außen:**

**a) Übersicht und**

**b) vergrößert.**

Die  $\beta/\beta_0$ -Phase ist zwischen den anderen Phasen verteilt. In Abb. 4.7 a und b sind überwiegend rund  $10\mu\text{m}$  große lamellare  $\alpha_2/\gamma$ -Körner, gesäumt von kleinen  $\gamma$ -Körnern mit dazwischen liegendem  $\beta/\beta_0$ -Bereichen, zu sehen. Die Korngröße im Materialkern (Abb. 4.7) ist deutlich höher als im Randbereich (Abb. 4.6).



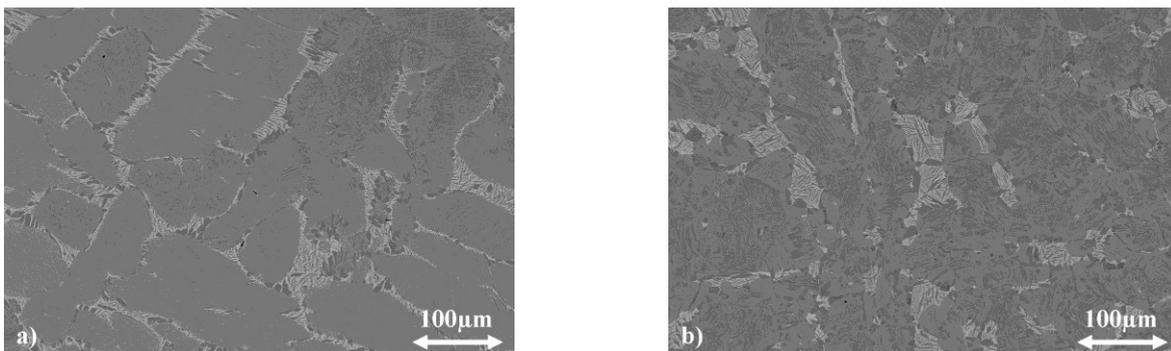
**Abb. 4.7 RSE Aufnahmen des stranggepressten Materials S in QR – innen:**  
**a) Übersicht und** **b) vergrößert.**

#### 4.1.2 GFD 32, 33 und S wärmebehandelt auf NLII+ $\beta$ bzw. D

Nachfolgende Aufnahmen geben die Mikrostrukturen der entsprechend Kapitel 3.1 wärmebehandelten Materialien wieder.

##### 4.1.2.1 NLII+ $\beta$ wärmebehandeltes Pancake GFD 32 (Charge 75020)

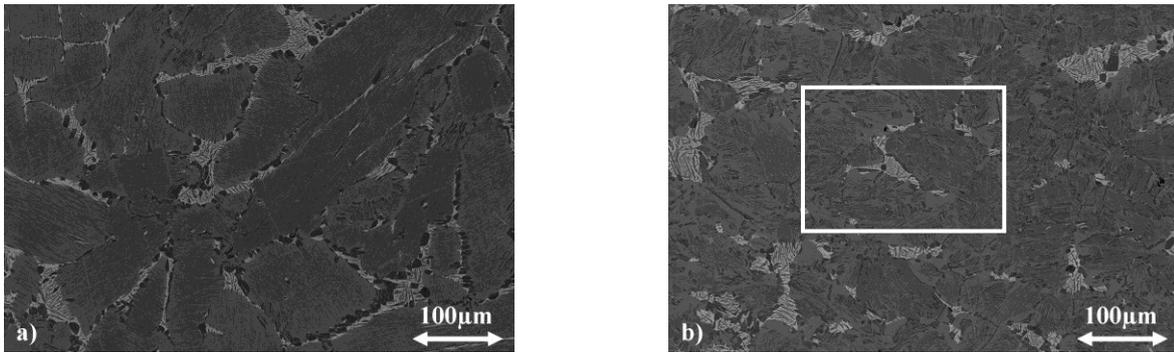
Verglichen mit den Aufnahmen zum Ausgangszustand des Pancakes GFD 32 (Abb. 4.1) zeigen Abb. 4.8 bis Abb. 4.10 eine Ausscheidungsreaktion in der  $\beta/\beta_0$ -Phase.



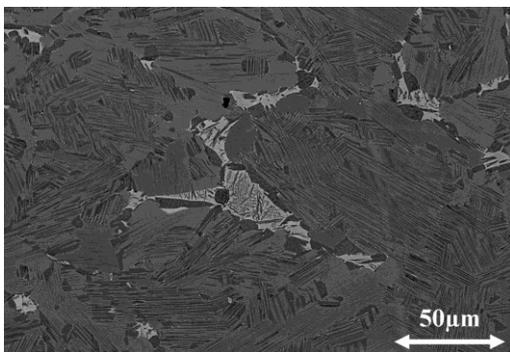
**Abb. 4.8 RSE Aufnahmen des NLII+ $\beta$  wärmebeh. Materials GFD 32 in LR:**  
**a) außen und** **b) innen.**

Dabei scheidet sich plattenförmige  $\gamma$ -Phase (Abb. 4.10) in der  $\beta/\beta_0$ -Phase aus (Abb. 4.9 b). Näheres dazu kann in der Diplomarbeit von L. M. Drössler nachgelesen werden [35]. Teilweise scheint der Lamellenabstand der  $\alpha_2/\gamma$ -Strukturen zugenommen zu haben. Auch kann das Einförmigen von  $\gamma$ -Lamellen zu globularem  $\gamma$  in den ursprünglichen  $\alpha_2/\gamma$ -Körnern beobachtet werden. Diesem Verhalten liegt eine sogenannte diskontinuierliche (zelluläre)

Reaktion zu Grunde [35]. Der weiße Rahmen in Abb. 4.9 b gibt den Ausschnitt wieder, der in Abb. 4.10 dargestellt ist.

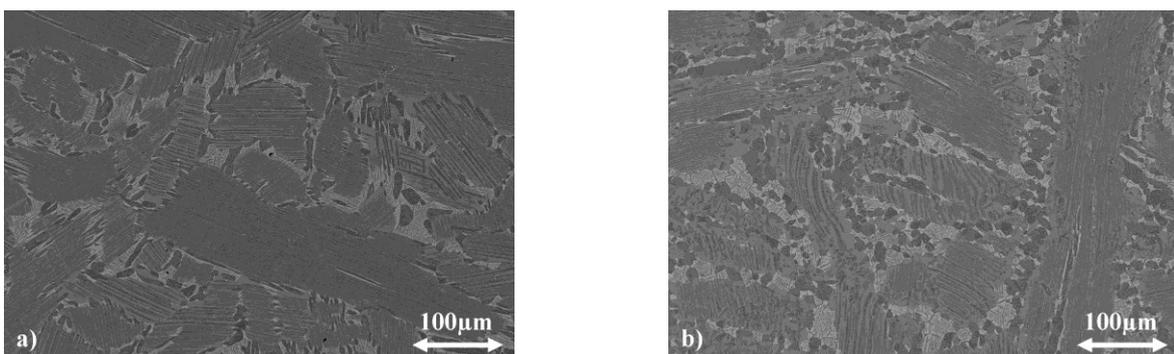


**Abb. 4.9 RSE Aufnahmen des NLII+ $\beta$  wärmebeh. Materials GFD 32 in QR:**  
 a) außen und b) innen.



**Abb. 4.10 Vergrößerte RSE Aufnahme entsprechend Abb. 4.9 b.**

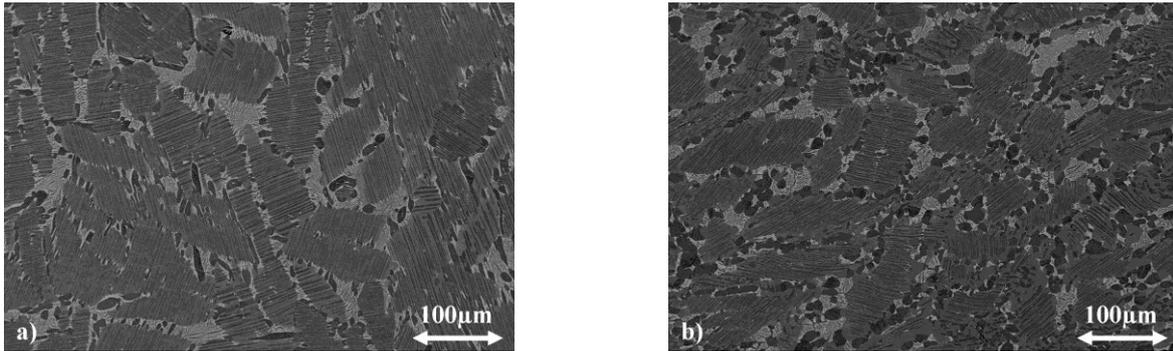
#### 4.1.2.2 D wärmebehandeltes Pancake GFD 33 (Charge 75020)



**Abb. 4.11 RSE Aufnahmen des D wärmebeh. Materials GFD 33 in LR:**  
 a) außen und b) innen.

Die Wärmebehandlung führt auch beim D Gefüge zu einer zellularen Reaktion, d.h. zu einer Zunahme des Lamellenabstandes und zur teilweisen Einförmung der  $\gamma$ -Lamellen (erkennbar am Rand der lamellaren  $\alpha_2/\gamma$ -Körner).

Der Vergleich von Abb. 4.11 mit Abb. 4.12 zeigt die Ähnlichkeit der Mikrostrukturen der wärmebehandelten Proben in LR und QR.



**Abb. 4.12 RSE Aufnahmen des D wärmebeh. Materials GFD 33 in QR:**

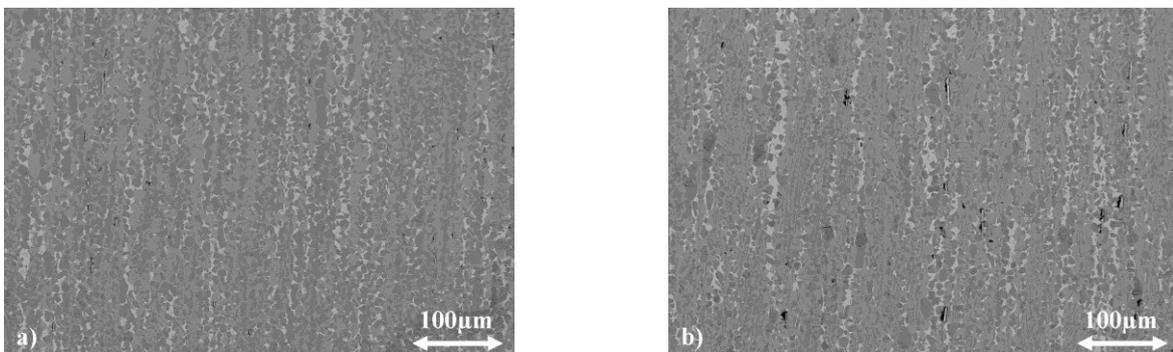
**a) außen und**

**b) innen.**

Die innen liegenden Materialbereiche des D wärmebehandelten Pancakes weisen gegenüber dem Ausgangsmaterial (Abb. 4.3) einen höheren Anteil an globularen  $\gamma$ -Körnern, sowohl in LR als auch QR auf.

#### **4.1.2.3 D wärmebehandeltes, stranggepresstes Material - SD (Charge 73638, Stange 15.3)**

Die Mikrostruktur des D wärmebehandelten, stranggepressten Materials SD zeigt deutlich größere Körner, ebenso ist die zeilige Struktur weniger stark ausgeprägt als vor der Wärmebehandlung (vergleiche Abb. 4.13 mit Abb. 4.4). Dies gilt in gleicher Weise für die Außenbereiche und das Kernmaterial (siehe Abb. 4.13 a und b).

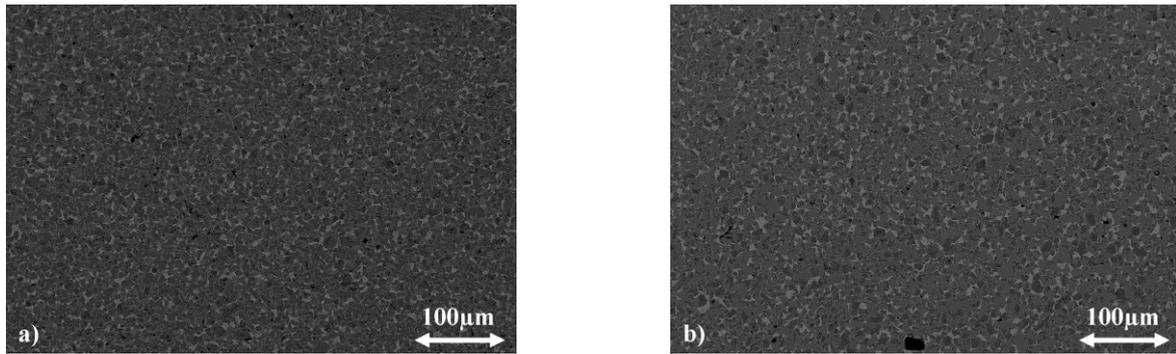


**Abb. 4.13 RSE Aufnahmen des D wärmebeh. stranggepressten Materials SD in LR:**

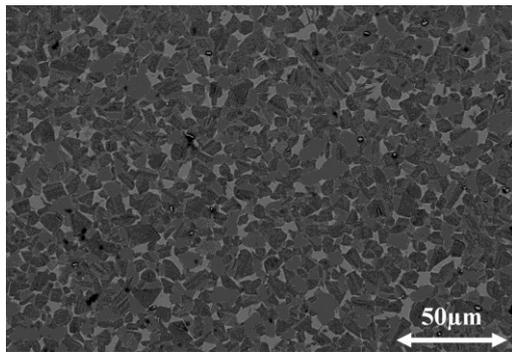
**a) außen und**

**b) innen.**

Vor allem die Untersuchungen der Außenbereiche und des Kernmaterials in QR (Abb. 4.14 a und b) zeigen, dass durch die Wärmebehandlung eine Homogenisierung des Gefüges erfolgte. Die in Abb. 4.7 dargestellte, vorwiegend lamellare  $\alpha_2/\gamma$  Struktur des Ausgangsgefüges ist nicht mehr vorhanden. Es liegt ein über den gesamten Querschnitt gleiches D Gefüge mit globularem  $\gamma$ -,  $\alpha_2/\gamma$ -Körnern und dazwischen befindlicher  $\beta/\beta_0$ -Phase vor (vergrößert in Abb. 4.15).



**Abb. 4.14 RSE Aufnahmen des D wärmebeh. stranggepressten Materials SD in QR:  
a) außen und b) innen.**



**Abb. 4.15 Vergrößerte RSE Aufnahme entsprechend Abb. 4.14 a.**

## 4.2 DSC/TGA Messungen

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, erfolgten die DSC/TGA Messungen in synthetischer Luft mit 80vol% N<sub>2</sub> und 20vol% O<sub>2</sub>.

### 4.2.1 Kontinuierliche Messungen

Bei den kontinuierlichen Messungen wurden die Proben mit einer Heizrate von 2°C·min<sup>-1</sup> von RT bis auf 1000°C geheizt. Die Ermittlung der Oxidations-Onsettemperatur OOT erfolgte mit Hilfe der Wärmetönung (DSC Signal) und Massenzunahme (TGA Signal), die durch die Oxidation hervorgerufen wurden. Um die Sensibilität der Messungen zu optimieren, wurden die einzelnen Proben zwei hintereinander folgenden RT-1000°C Aufheizzyklen unterzogen. Der zweite Zyklus diente als Referenzmessung für den ersten Aufheizzyklus. Die dadurch erhaltenen Unterschiede im TGA und DSC Signal, als Funktion der Temperatur, sind in Abb. 4.16 für die beiden Gefügestände NLII+β und D dargestellt.

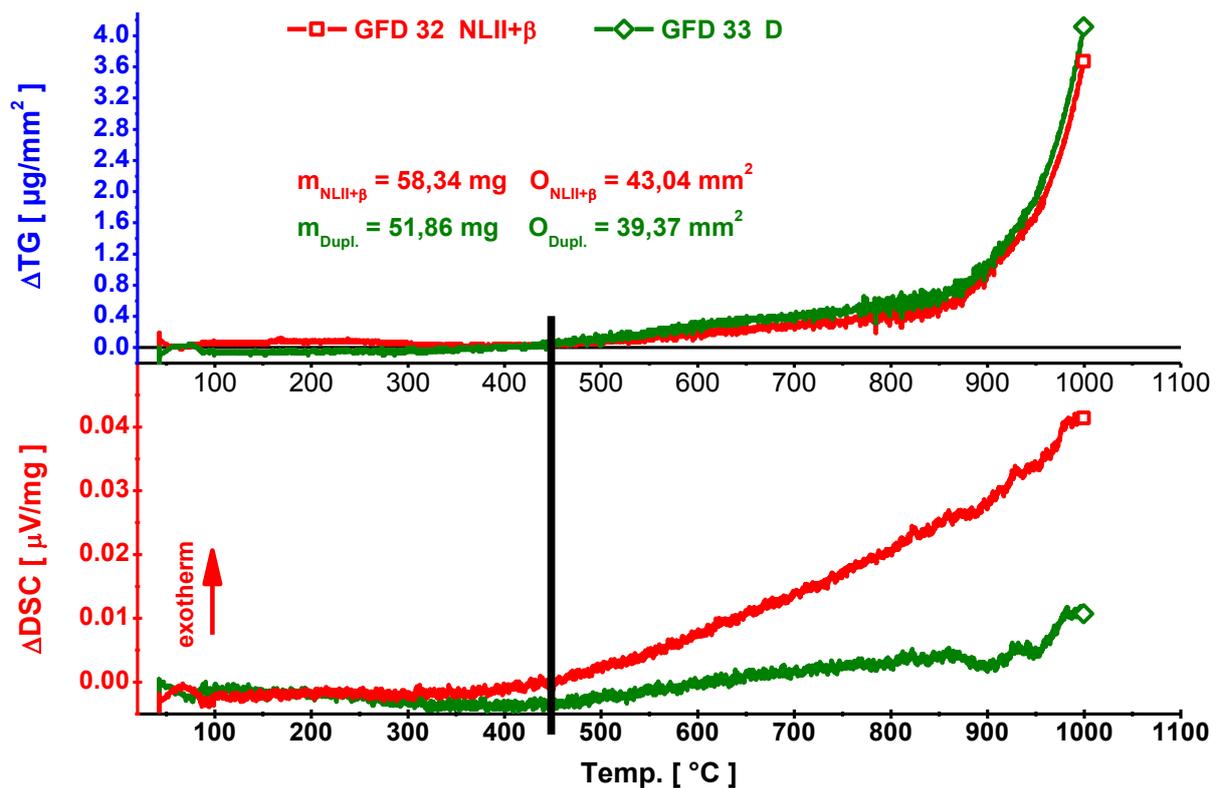


Abb. 4.16 DSC und TGA Messkurven für die beiden Gefügestände NLII+β und D (aufgeheizt mit 2°C·min<sup>-1</sup>).

Der nach oben weisende Pfeil bei den DSC Kurven (Abb. 4.16) gibt an, in welche Richtung energieliefernde, also exotherme, Reaktionen zeigen.

Die in Abb. 4.16 gezeigte Gegenüberstellung der TGA und DSC Daten zeigt, dass es bereits im Temperaturbereich zwischen 400 und 450°C zu geringen Abweichungen von der TGA

Nulllinie, bzw. zu einem Anstieg der DSC Kurve kommt. Aufgrund dieser Ergebnisse kann für die beiden Mikrostrukturen NLII+ $\beta$  und D eine OOT von rund 450°C angegeben werden.

#### 4.2.2 Isotherme Messungen

Zur Bestimmung der Oxidationskinetik wurden isotherme Messungen über 24h bei 700 und 800°C durchgeführt. Die Graphen in Abb. 4.17 starten zeitversetzt um die Aufheizdauer. Konkret ergaben sich bei einer Heizrate von 50°C/min Aufheizzeiten von 14 min auf 700°C bzw. 16 min bei den 800°C Messungen. Die TGA Kurven für die Proben aus dem NLII+ $\beta$  bzw. D wärmebehandelten Pancakes GFD 32 und 33 sind mit einem Quadrat (rot) bzw. einer Raute (grün) gekennzeichnet.

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Massenzunahmen der einzelnen Proben bei 700°C wurden zusätzlich Proben untersucht. Die zweite Messserie, siehe Abb. 4.17, zeigt ein zur ersten Messserie genau umgekehrtes Verhalten. Der Grund für die stark unterschiedlichen Massenzunahmen konnte nicht festgestellt werden.

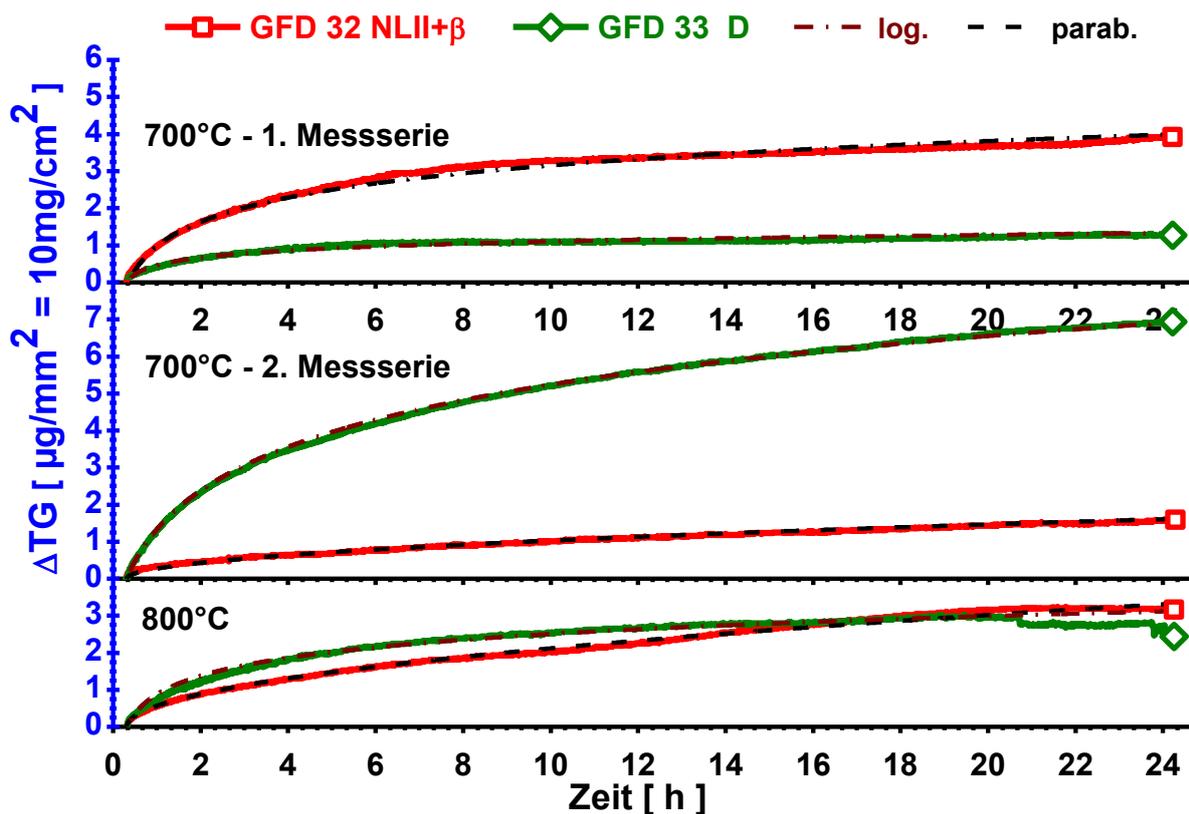


Abb. 4.17 Ergebnisse der TG Analysen für NLII+ $\beta$  (mit einem roten Quadrat) und D (mit einer grünen Raute).

Anfängliche Vermutungen, dass der Unterschied auf die Probenentnahme (Außenbereich oder Kernmaterial) zurückzuführen ist, ließen sich nicht bestätigen. Auch können große Unterschiede im Verhältnis zwischen Oberfläche und Masse der einzelnen Proben

ausgeschlossen werden. Tab. 4.1 zeigt die Massen und Oberflächen der untersuchten Proben. Lokale Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung können aber nicht ausgeschlossen werden. Unstetigkeiten in den TGA Kurven können auf Erschütterungen und Abplatzungen gebildeter Oxidationsprodukte zurückgeführt werden, siehe das TGA Signal der bei 800°C geprüften D Probe.

Aus dem Verlauf der Massenzunahme  $\Delta TG$  über der Zeit  $t$  kann die Oxidationskinetik mit den zugehörigen Oxidationskonstanten entsprechend den Glg. 4.1 bis 4.3 bestimmt werden:

- **linear:**  $y = k_l \cdot t$  (4.1)

- **parabolisch:**  $y = k_p \cdot \sqrt{t}$  (4.2)

- **logarithmisch:**  $y = k_1 \cdot \log(k_2 \cdot t + k_3)$ . (4.3)

Die strichlierten Kurven in Abb. 4.17 beschreiben parabolische, die strichpunktierten Kurven logarithmische Oxidationskinetiken.

Die Überlegung, dass Proben mit gleicher Masse aber einer höheren Oberfläche eine größere und damit leichter detektierbare Massenzunahme zur Folge haben, konnte nicht bestätigt werden. Dies ist ersichtlich, wenn die maximalen Massenzunahmen aus Abb. 4.17 mit den Verhältnissen von  $O/m$  in Tab. 4.1 verglichen werden. Die aus den Messkurven ermittelten Oxidationskonstanten (aus Glg. 4.1 bis 4.3) sind Tab. 4.1 zu entnehmen.

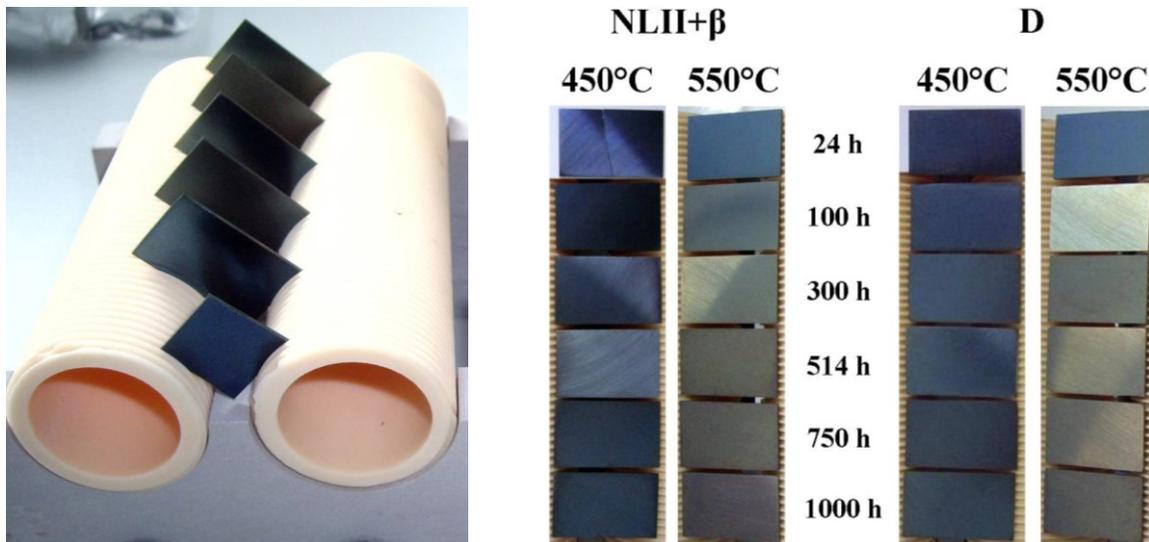
Die TGA Messungen können mit Hilfe logarithmischer und parabolischer Zeitgesetze beschrieben werden. Dies deutet auf diffusionskontrolliertes Oxidschichtwachstum hin (siehe Kapitel 2.3.3).

**Tab. 4.1 Masse und Oberfläche der untersuchten Proben und Angabe der Oxidationskonstanten.**

	700°C				800°C	
	NL1	D1	NL2	D2	NL	D
Masse $m$ [mg]	47,96	50,96	62,09	51,79	50,71	48,58
Oberfläche $O$ [mm <sup>2</sup> ]	39,77	38,69	44,84	38,47	42,13	36,54
$O/m$ [mm <sup>2</sup> /mg]	<b>0,83</b>	<b>0,76</b>	<b>0,72</b>	<b>0,74</b>	<b>0,83</b>	<b>0,75</b>
$k_p$ [µg/mm <sup>2</sup> √h]	-	-	<b>0,33</b>	-	<b>0,68</b>	-
$k_1$ [µg/mm <sup>2</sup> ]	<b>2,18</b>	<b>0,59</b>		<b>4,5</b>		<b>1,6</b>
$k_2$ [h <sup>-1</sup> ]	<b>2,8</b>	<b>7,5</b>		<b>1,4</b>		<b>3,7</b>
$k_3$ [-]	<b>0,85</b>	<b>1</b>		<b>1</b>		<b>0,2</b>

### 4.2.3 Ofenglühungen

Wie bei den DSC/TGA Messungen wurden NLII+ $\beta$  und D Proben aus den Pancakes GFD 32 und 33 verwendet, jedoch anstatt in synthetischer Luft (80vol% N<sub>2</sub> und 20% O<sub>2</sub>) wurden sie an Umgebungsluft mit rund 78vol% N<sub>2</sub> und 21vol% O<sub>2</sub> oxidiert.



**Abb. 4.18 a) Verwendete Probenanordnung und b) Oberflächenbilder der NLII+ $\beta$  und D Proben oxidiert bei 450 und 550°C für 24, 100, 300, 514, 750 und 1000h.**

Dabei wurden die Plättchen nicht wie bei den DSC/TGA Messungen in Tiegeln, sondern auf einem dafür vorgesehenem Probenhalter entsprechend Abb. 4.18 a oxidiert. Eventuell abplatzende Oxidationsprodukte wurden bei der Massenänderung nicht berücksichtigt, dies steht im Gegensatz zu den DSC/TGA Untersuchungen. An den oxidierten Plättchen konnten jedoch keine Anzeichen von Abplatzungen festgestellt werden. In Abb. 4.18 b ist die durch Oxidation hervorgerufene Färbung der Proben in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit dargestellt. Die Farben der bei 450°C oxidierten Proben wechseln von dunkelblau zu hellblau. Bei 550°C wechseln die Farben von hellblau ins Bräunliche.

Abb. 4.19 zeigt die Massenzunahmen der ofengeglühten Plättchen, die eine rund 10mal größere Oberfläche verglichen mit den DSC/TGA Proben aufweisen. Die erwähnte erstarrungsbedingte, radiale, also in QR verlaufende Konzentrationsverteilung (siehe Kapitel 2.2) hatte bei den in QR aus den Pancakes getrennten, ofengeglühten Plättchen keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Massenzunahmen. Im Gegensatz dazu könnte sie sich bei den in LR aus den Pancakes getrennten DSC/TGA Proben sehr wohl auf die Massenzunahmen auswirken.

Die Massenzunahmen der bei 450 bzw. 550°C für 1000h ofengeglühten Plättchen liegt unter denen der bei 700 bzw. 800°C für 24h oxidierten DSC/TGA Proben. Die Höhe der zeitabhängigen Massenzunahme wird entscheidend durch die Oxidationstemperatur bestimmt.

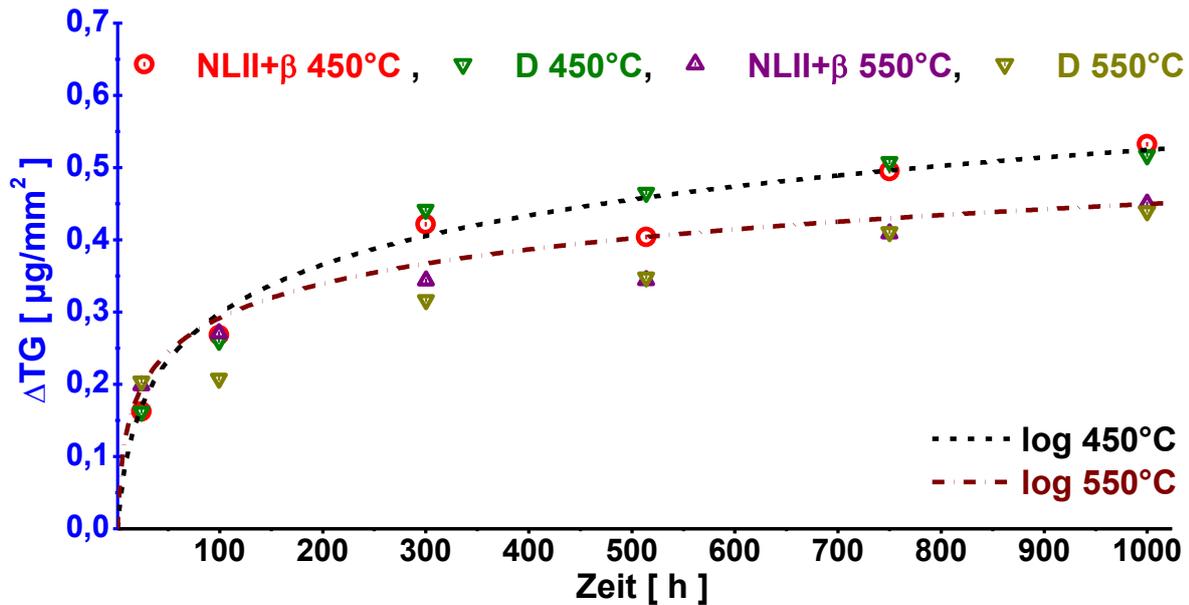


Abb. 4.19 Massenzunahmen der ofengeglühten NLII+β und D Plättchen.

Die logarithmische Kurve für die 450°C Messungen liegt zumeist über bzw. geht genau durch die gemessenen Punkte. Nur im Bereich der 300h wird die Massenzunahme unterschätzt. Dennoch gibt die logarithmische Beschreibung die beste Interpolation für alle anderen Zeiten wieder. Bei der Kurve für 550°C wird die Massenzunahme mit dem logarithmischen Oxidationsgesetz zu keinem Zeitpunkt unterschätzt. Glg. 4.4 und 4.5 geben die Formeln der in Abb. 4.19 dargestellten logarithmischen Verläufe an.

$$450^{\circ}\text{C}: \Delta TG_{450^{\circ}\text{C}} [\mu\text{g} \cdot \text{mm}^{-2}] = 0,23 \cdot \log(0,19 \cdot t + 0,81) \quad (4.4)$$

$$550^{\circ}\text{C}: \Delta TG_{550^{\circ}\text{C}} [\mu\text{g} \cdot \text{mm}^{-2}] = 0,158 \cdot \log(0,7 \cdot t + 0,3) \quad (4.5)$$

### 4.3 Feinstrukturuntersuchungen an oxidierten Proben

Die Feinstrukturuntersuchungen der oxidierten Proben dienen zur Identifikation der gebildeten Oxidationsprodukte. Vermessen wurden die über 24h ausgelagerten DSC/TGA Proben sowie die ofengeglühten Plättchen. Das Ausgangsmaterial und die wärmebehandelten Proben wurden mittels  $\Theta/2\Theta$  Scan, die oxidierten Proben unter streifendem Einfall (Detektor Scan) vermessen.

#### 4.3.1 Ausgangs- und wärmebehandeltes Material

In Abb. 4.20 und Abb. 4.21 sind die mittels Röntgendiffraktometrie erhaltenen Intensitäten über dem Beugungswinkel  $2\Theta$  aufgetragen. Übereinstimmend mit den Mikrostrukturuntersuchungen aus Kapitel 4.1 zeigen Abb. 4.20 und Abb. 4.21 die erwarteten  $\gamma$ -,  $\alpha_2$ - und  $\beta/\beta_0$ -Phasen der unbehandelten, als auch der wärmebehandelten Pancakes GFD 32 und 33.

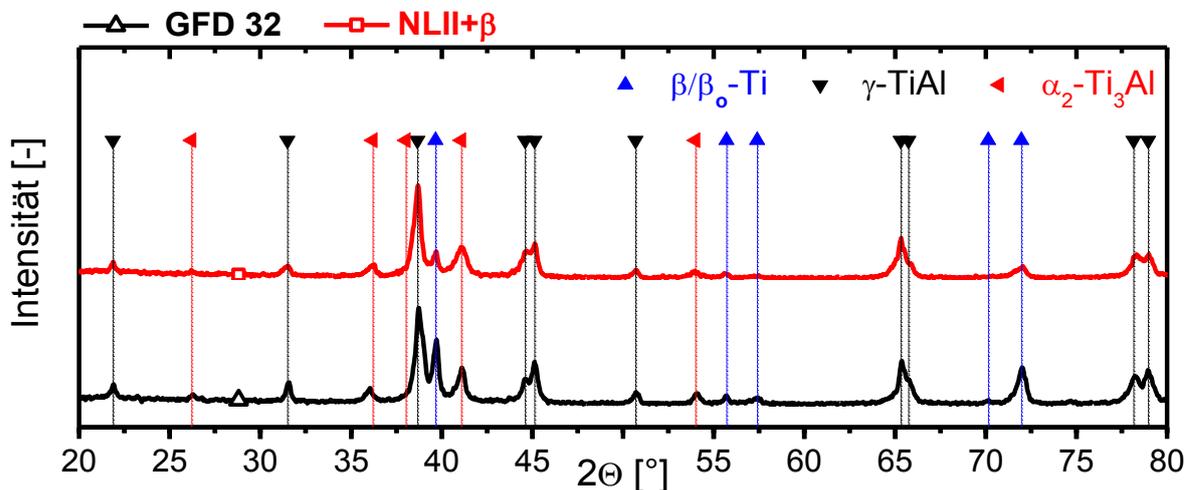


Abb. 4.20 Diffraktogramm des Pancakes GFD 32 im Ausgangs- und im wärmebehandelten NLII+ $\beta$  Zustand.

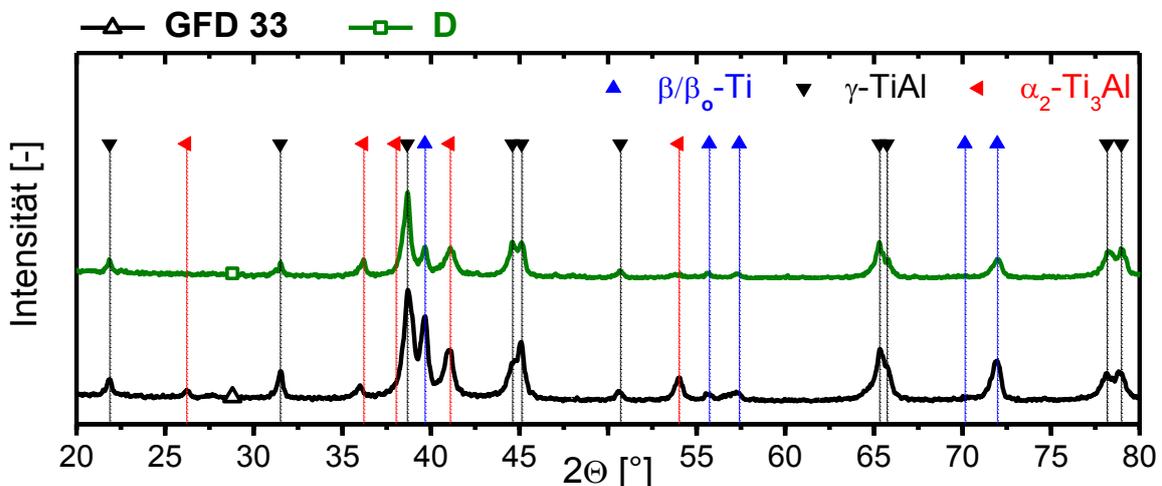


Abb. 4.21 Diffraktogramm des Pancakes GFD 33 im Ausgangs- und im wärmebehandelten D Zustand.

### 4.3.2 24h oxidierte TGA Proben

Abb. 4.22 zeigt die Röntgenbeugungsspektren der bei 550, 700 und 800°C für 24h oxidierten NLII+ $\beta$  Proben. Alle nicht indizierten Beugungsreflexe sind dem unoxidierten Grundmaterial zuzuordnen. Nach Oxidation bei 700°C können Anzeichen für die Bildung von  $\text{TiO}_2$  gefunden werden, die bei 800°C noch stärker ausgeprägt sind. Weiters kann bei den bei 800°C oxidierten Proben  $\text{TiN}$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. Ein Grund, dass sich bei niedrigen Temperaturen das langsamer wachsende  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kaum nachweisen lässt, könnte daran liegen, dass sich zu Beginn amorphes, metastabiles  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet, welches sich erst mit zunehmender Zeit und Temperatur in kristallines  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  umwandelt [36]. Mittels Röntgenbeugung sind nur kristalline Verbindungen nachweisbar. Anhand der  $\gamma\text{-TiAl}$  Reflexe in Abb. 4.22 soll gezeigt werden, dass sich die Reflexe des Grundmaterials mit steigender Temperatur zu höheren Winkeln verschieben und an Intensität verlieren. Das lässt sich durch die chemische Veränderung des oberflächennahen Grundmaterials, bedingt durch Oxidschichtbildung und die dicker werdende Oxidschicht erklären. Der  $\gamma\text{-TiAl}$  Peak bei  $2\Theta = 39^\circ$  geht also mit steigender Temperatur immer mehr in den weiter rechts liegenden  $\text{TiO}_2$  Reflex über.

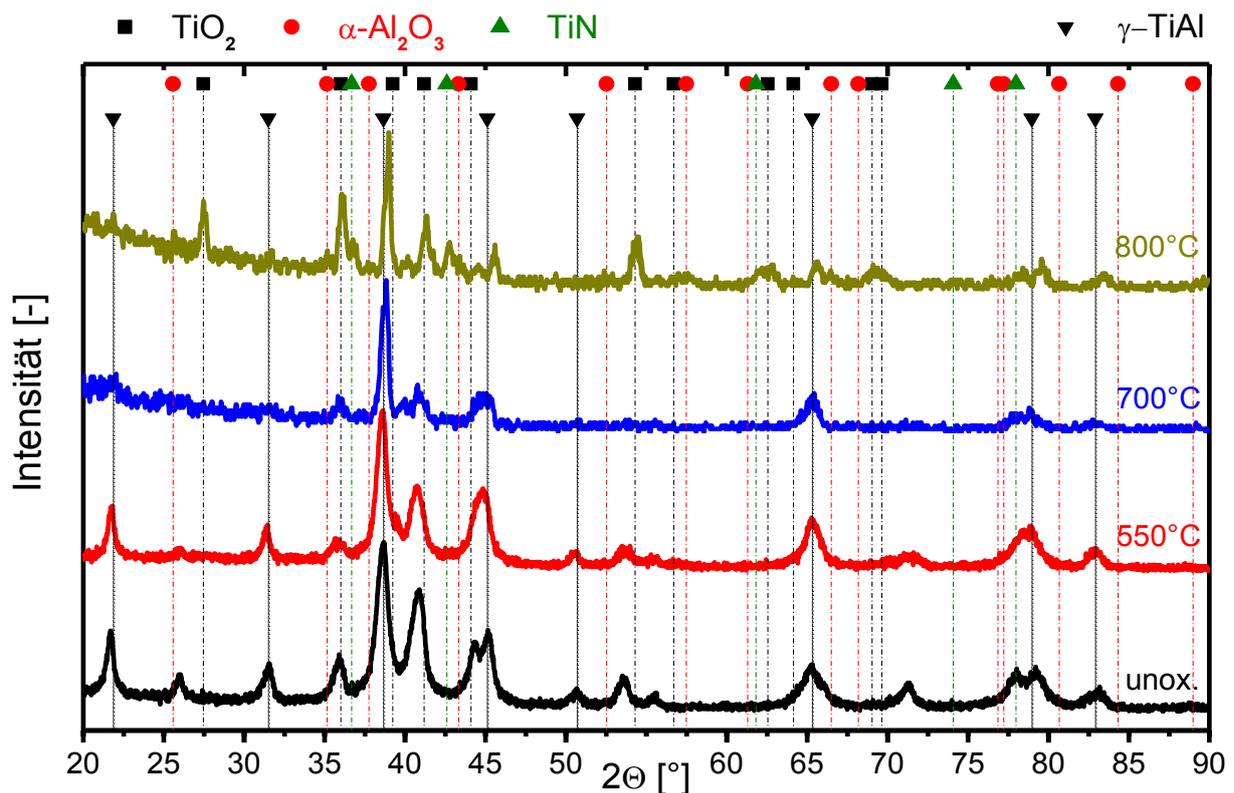


Abb. 4.22 Diffraktogramm der NLII+ $\beta$  Proben bei versch. Temperaturen nach 24h.

Abb. 4.23 zeigt die Ergebnisse der D Proben. Analog zu den NLII+ $\beta$  Proben kann auch hier das Auftreten von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiN}$  und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei 800°C festgestellt werden. Zu niedrigeren Temperaturen hin ist der Nachweis von  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiN}$  schwierig.

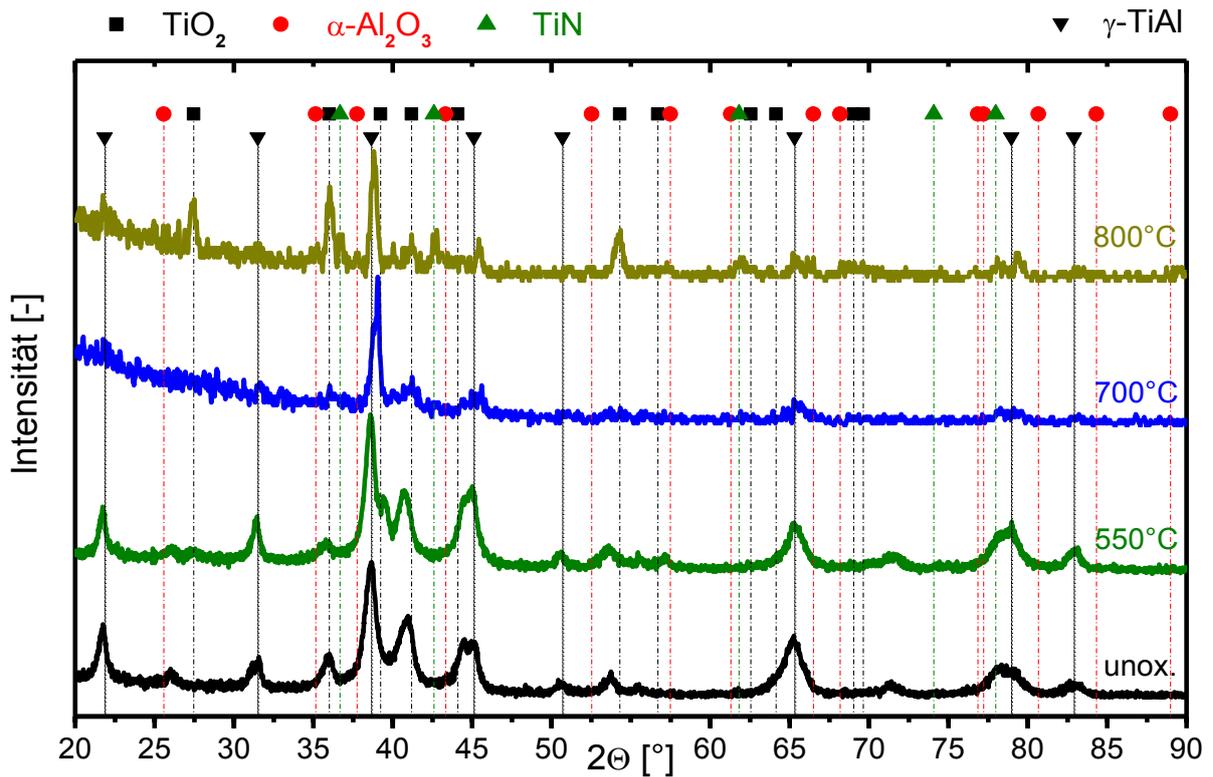


Abb. 4.23 Diffraktogramm der D Proben bei versch. Temperaturen nach 24h.

#### 4.3.3 Bei 550°C im Ofen oxidierte Plättchen

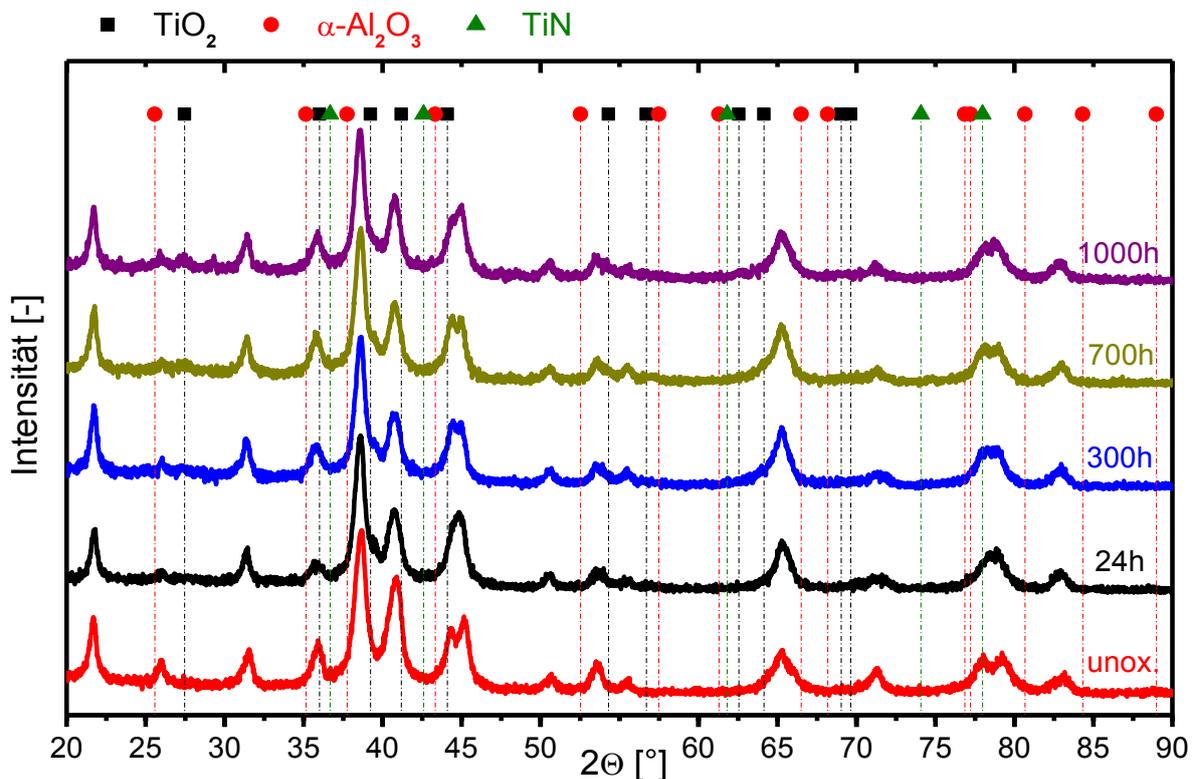


Abb. 4.24 Diffraktogramm der bei 550°C oxid. NLII+ $\beta$  Plättchen nach versch. Zeiten.

Entsprechend Abb. 4.24 kann bei den bei 550°C oxidierten NLII+ $\beta$  Plättchen ab 24h Oxidationszeit  $\text{TiO}_2$  festgestellt werden. Keine weiteren Verbindungen, ausgenommen jene des Grundmaterials, können nachgewiesen werden.

Entsprechend den Ergebnissen zu NLII+ $\beta$  kann bei den D Plättchen auch nur  $\text{TiO}_2$  eindeutig nachgewiesen werden, siehe Abb. 4.25.

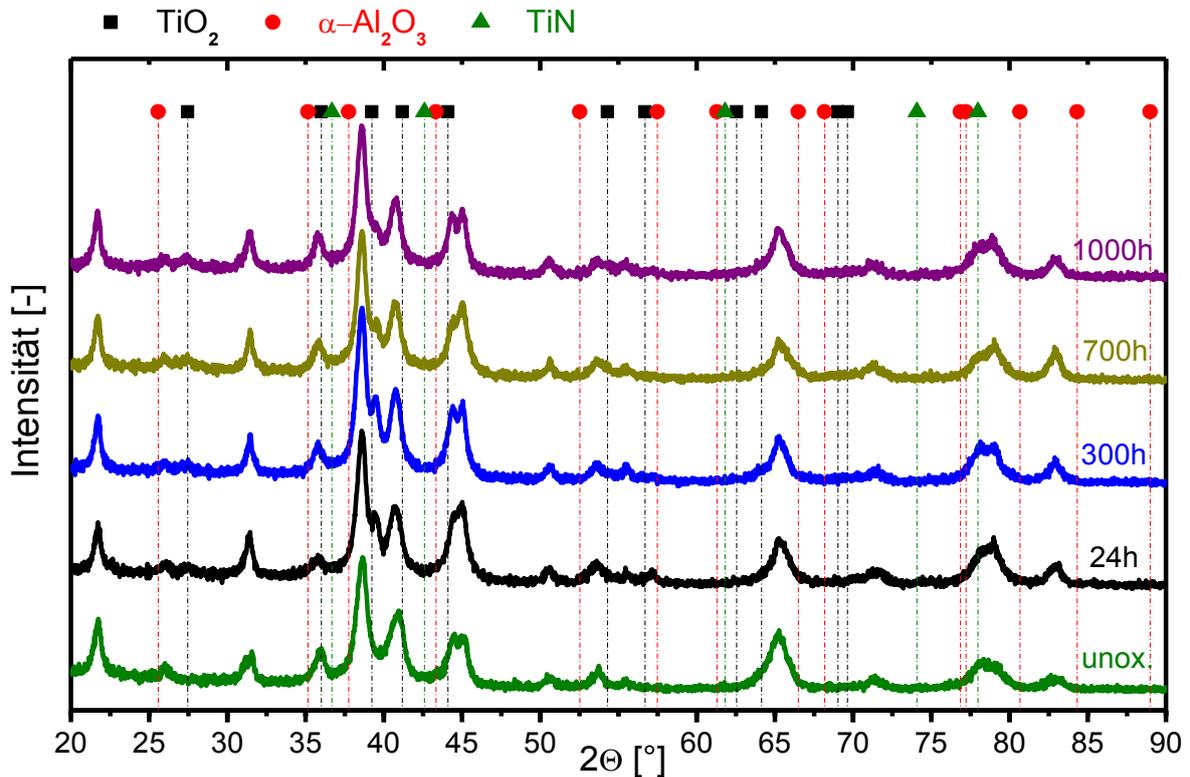


Abb. 4.25 Diffraktogramm der bei 550°C oxid. D Proben nach versch. Zeiten.

## 4.4 SIMS Messungen

Die SIMS Messungen wurden an den ofengeglühten Plättchen durchgeführt. Abb. 4.26 zeigt das Tiefenprofil der bei 550°C für 1000h an natürlicher Luft oxidierten D Probe GFD 33. Die analysierte Fläche der Probe lag bei  $101,5 \times 101,5 \mu\text{m}^2$ . Das Ergebnis der gezeigten Messung erfolgte im High Current Bunched (HCB) Modus, der eine hohe Massenauflösung, aber geringe laterale Auflösung aufweist. Für Tiefenprofilmessungen stellt die geringe laterale Auflösung kein Problem dar. Negativer Modus bedeutet, dass nur negativ geladene Sekundärionen detektiert wurden. Dieser wurde gewählt, um den Verlauf der negativen O Ionen bestmöglich vermessen zu können, dadurch werden aber die vorwiegend positiv geladenen Metallionen  $\text{Al}^{x+}$  und  $\text{Ti}^{y+}$  nicht detektiert. Die Al und Ti Konzentrationsverläufe waren somit schwierig zu vermessen. Die Linien Al, O\_2, AlO und TiO geben die Verläufe der  $\text{Al}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{AlO}^-$  und der  $\text{TiO}^-$  Ionen wieder. Da der Verlauf der  $\text{O}^-$  Ionen in Sättigung war, wurde der weniger starke  $\text{O}_2^-$  Verlauf gemessen, der den O Konzentrationsverlauf wiedergeben soll. Der Verlauf von Al wird besser durch die  $\text{Al}^-$  als die  $\text{AlO}^-$  Linie beschrieben. Es zeigt sich aber, dass sich die  $\text{AlO}^-$  und die  $\text{Al}^-$  Linie sehr ähneln. Ab  $0,5 \mu\text{m}$  Tiefe bleibt die Al Konzentration der  $\text{Al}^-$  Linie annähernd konstant, während die  $\text{AlO}^-$  Konzentration noch abnimmt.

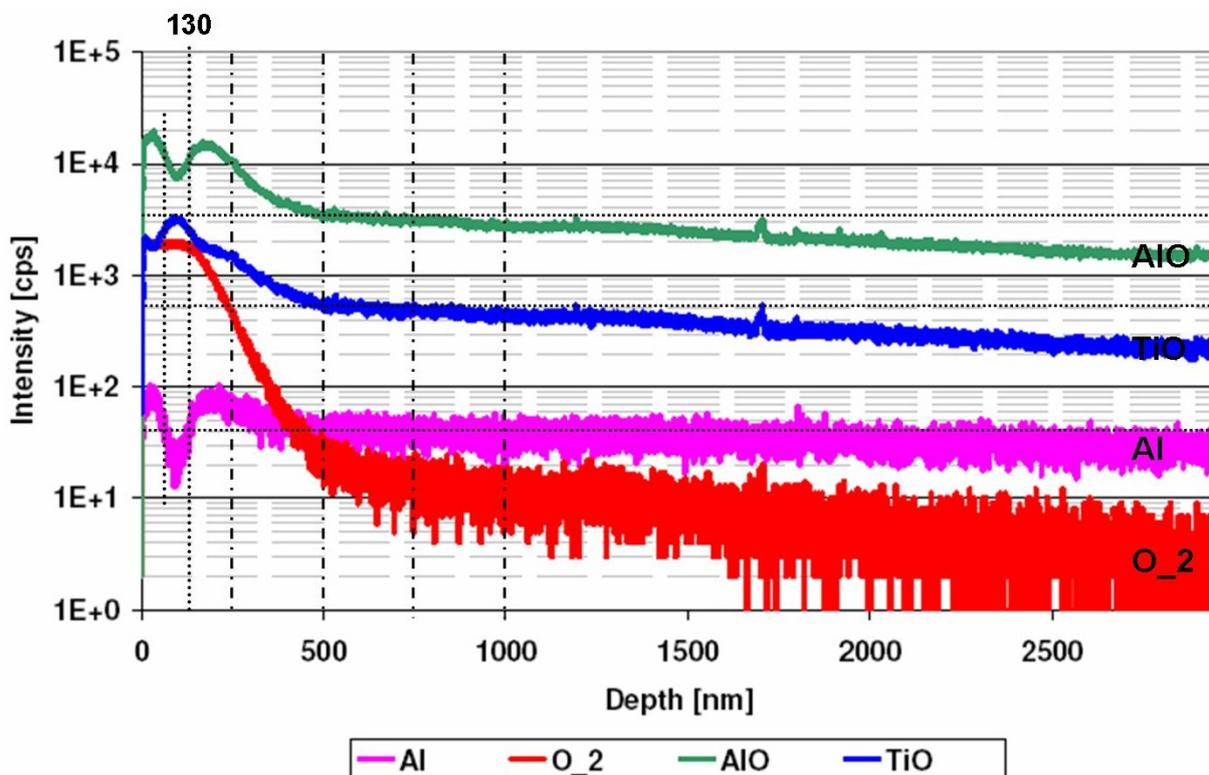


Abb. 4.26 Tiefenprofil der bei 550°C für 1000h im Ofen geglühten GFD 33 D Probe (aufgenommen im negativen HCB Modus, siehe Text).

Das hohe Plateau im O Verlauf ( $O_2$  in Abb. 4.26) bis 130nm Tiefe scheint der Oxidschichtdicke, der restliche Bereich der O Diffusionszone zu entsprechen. Die Vermutung, es handle sich bei dem O Plateau um die Oxidschichtdicke, rührt daher, dass ein Oxidgemenge aus  $Al_2O_3$  und  $TiO_2$  eine konstante Menge an O gebunden haben muss. Bezüglich der O Diffusionszone gilt, dass das Grundmaterial eine gewisse Menge an O gelöst hat, weshalb der O Gehalt nie auf Null absinken würde. Bei einer für die TNM-B2 Legierung angenommenen Grundlöslichkeit von 450 ppm (massenbezogenes ppm) O würde jedes 962te Atom einem O Atom entsprechen, bezogen auf eine mittlere relative Atommasse der Legierung von 37 (Ti: 48, Al: 26; O: 16). Eine genaue Abschätzung der O Diffusionszone wäre möglich, wenn zum Vergleich eine unoxidierte Probe mit den gleichen Messparametern vermessen werden würde. Unter der Oxidschicht liegt eine Al-reiche Zone (ersichtlich aus dem Al Verlauf in Abb. 4.26), die maximal  $0,5\mu m$  unter die Oberfläche reicht.

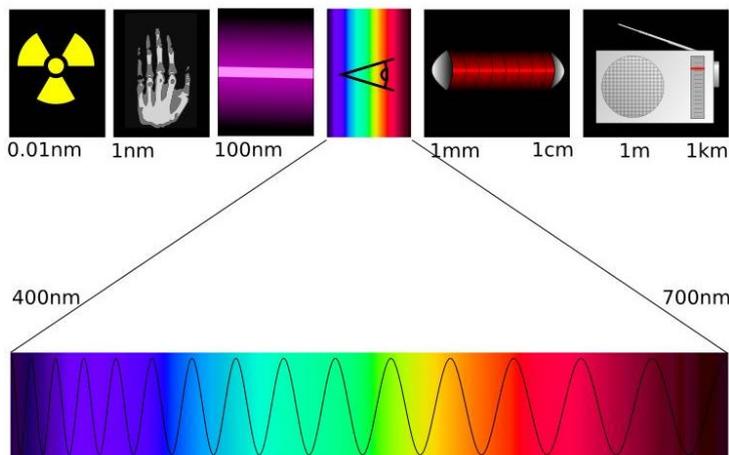
Aufgrund der SIMS Messungen setzt sich die Oxidschicht aus einer ca. 65nm breiten  $Al_2O_3$ -reichen äußeren und gleich breiten  $TiO_2$ -reichen inneren Oxidschicht zusammen. Darunter liegt eine Al-reiche Zone bis ca. 500nm reicht. Die genaue Tiefe der O Diffusionszone ist schwierig anzugeben, sie wurde für die vermessene Probe entsprechend dem Abschlussbericht und dem O Verlauf ( $O_2$  in Abb. 4.26) mit ca.  $3\mu m$  festgelegt. Diese Schichtabfolge stimmt sehr gut mit dem prinzipiellen Aufbau einer  $TiAl + Ti_3Al$  Legierung, dargestellt in Abb. 2.11, überein. Die angegebene äußerste  $TiO_2$  Schicht in Abb. 2.11 lässt sich aus dem sehr schmalen und kleinen Maximum der  $TiO$  Linie (Abb. 4.26) bei 0nm Tiefe erahnen.

## 4.5 Ofengeglühte Plättchen

Zur Abschätzung des Oxidschichtwachstums wurden zusätzlich zu den Feinstrukturuntersuchungen auch lichtmikroskopische Untersuchungen der oxidierten Probenoberflächen in QR und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen in LR durchgeführt.

### 4.5.1 Lini Untersuchungen in Querrichtung

Liegt die Schichtdicke bzw. der O beeinflusste Bereich im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes (380 - 710nm) lässt sich über die Interferenzfarben annähernd die Dicke der transparenten Oxidschicht abschätzen. Generell interferiert Licht einer speziellen Wellenlänge  $\lambda_{\text{spez}}$ , wenn der Gangunterschied  $\Delta$  einem Vielfachen ( $n = 0,1,..k$ ) der Wellenlänge  $n \cdot \lambda_{\text{spez}}$  entspricht [37]. Daraus folgt, dass sich mit zunehmender Oxidschichtdicke  $\lambda_{\text{spez}}$  zu höheren Werten verschiebt und sich somit die Farbe der Oxidschicht ändert. In Abb. 4.27 ist die Farbskala des sichtbaren Lichtes dargestellt, die zum Vergleich der danach folgenden Lini Aufnahmen herangezogen werden kann.



**Abb. 4.27 Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes (von 380 – 710nm) [38].**

Die Lini Untersuchungen der oxidierten Plättchen wurden lediglich für einen qualitativen Vergleich der Oxidschichtdicken herangezogen. Für eine quantitative Abschätzung der Oxidschichtdicke wäre die Kenntnis um die Brechungsindizes der Oxidschicht und des Grundwerkstoffes, das Wissen um Phasensprünge an den Grenzschichten zum optisch dichteren Medium, der beim Übergang von Oxid zu Grundmaterial vorkommen kann, nötig. Auch wäre es nötig den Einfluss der O-Diffusionszone zu kennen, da in der Theorie immer von abrupten Übergängen ausgegangen wird, die durch eine O-Diffusionszone eventuell verändert werden könnte.

#### 4.5.1.1 450°C / NLII+ $\beta$ wärmebehandelte GFD 32 Plättchen (Charge 75020)

Die Oberfläche des bei 450°C für 24h oxidierten NLII+ $\beta$  Plättchens zeigen Abb. 4.28 a und b. Der Einfluss der Mikrostruktur auf die Oxidschichtdicke kann im vergrößerten Ausschnitt von Abb. 4.28 b klar erkannt werden. Der Vergleich von Abb. 4.28 b mit Abb. 4.9 zeigt zumindest ähnlich große Körner von rund 100 $\mu$ m. Die  $\alpha_2/\gamma$ -Körner erscheinen bläulicher als die Bereiche des  $\beta/\beta_0$ , weshalb die  $\alpha_2/\gamma$ -Körner dünnere oder aber auch transparentere Oxidschichten besitzen als die  $\beta/\beta_0$  Phase. Dies ist in Übereinstimmung mit der Theorie, dass  $\beta/\beta_0$ -Ti generell ein dickeres Oxid bildet als Al reichere Phasen wie  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al oder  $\gamma$ -TiAl [21].

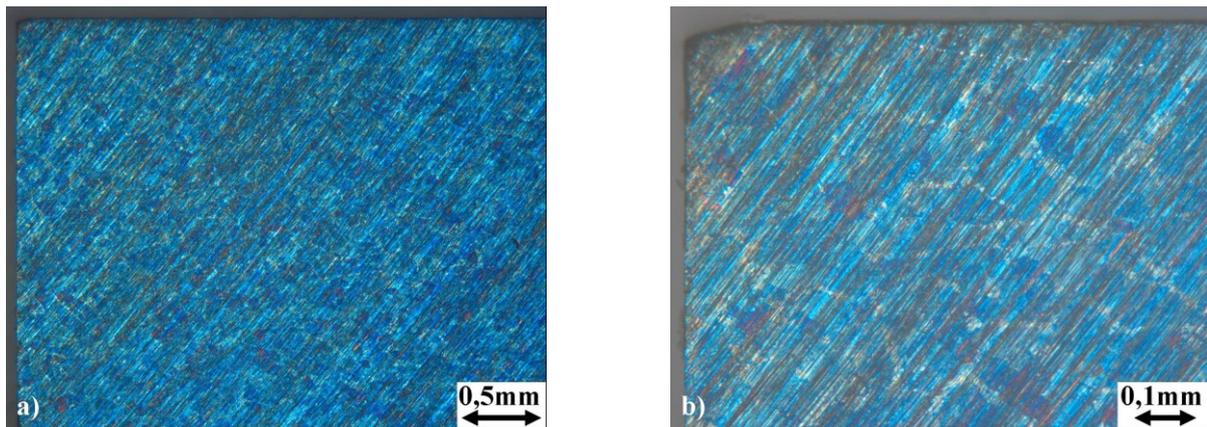


Abb. 4.28 Limi Aufnahmen des bei 450°C für 24h oxidierten NLII+ $\beta$  Plättchens in QR:  
a) Übersicht und b) vergrößert.

Nach 1000h Oxidation zeigt sich ein zu dickeren Oxidschichten verschobenes Farbspektrum, siehe Abb. 4.29 a und b. Die einzelnen  $\alpha_2/\gamma$ -Körner weisen gegenüber den 24h oxidierten Proben unterschiedliche Farben auf (blau bis braun) und das an den Korngrenzen liegende  $\beta/\beta_0$ -Ti hat bereits ins bräunliche Farbspektrum gewechselt.

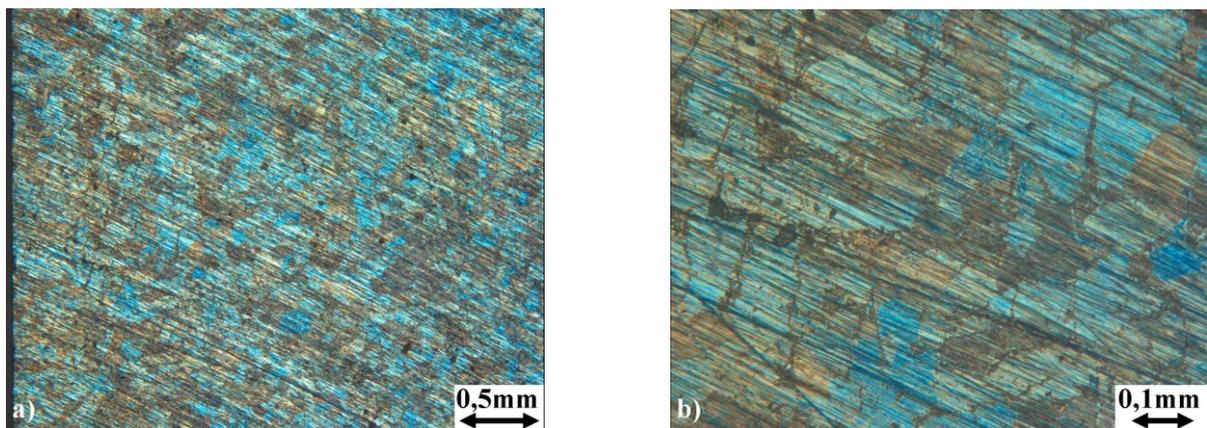


Abb. 4.29 Limi Aufnahmen des bei 450°C für 1000h oxid. NLII+ $\beta$  Plättchens in QR:  
a) Übersicht und b) vergrößert.

#### 4.5.1.2 550°C / NLII+ $\beta$ wärmebehandelte GFD 32 Plättchen (Charge 75020)

Das bei 550°C für 24h oxidierte Plättchen (Abb. 4.30) zeigt ein von der Mikrostruktur abhängiges und verglichen zu dem bei 450°C oxidierten Plättchen (Abb. 4.28), ein zu dickeren Oxidschichten verschobenes Farbspektrum (Abb. 4.27). Diese Ergebnisse decken sich mit den gemessenen Massenzunahmen, die zeigen, dass die bei 550°C oxidierten Proben eine höhere Massenzunahme aufweisen als die bei 450°C oxidierten Proben, siehe Abb. 4.19.

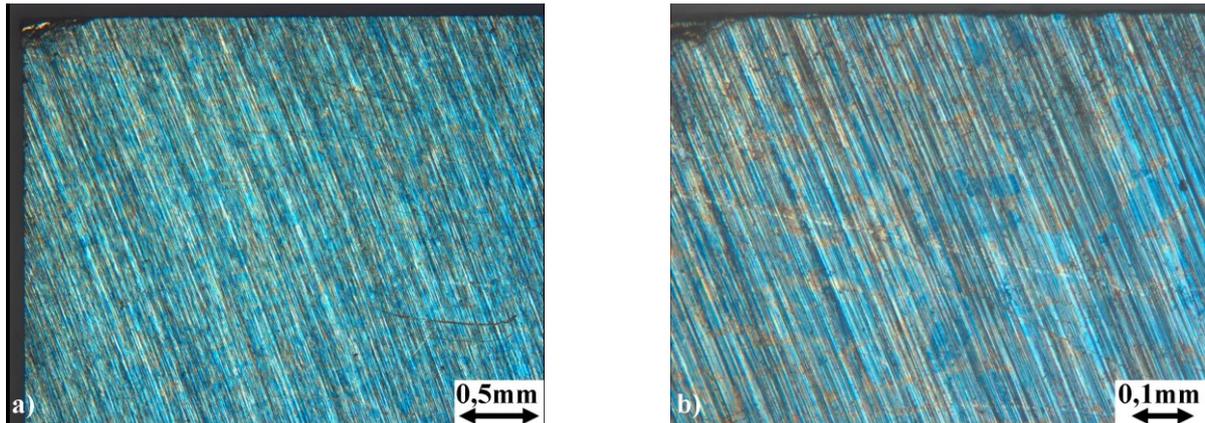


Abb. 4.30 Lini Aufnahmen des bei 550°C für 24h oxidierten NLII+ $\beta$  Plättchens in QR:  
a) Übersicht und b) vergrößert.

Nach 1000h bei 550°C (Abb. 4.31) bildet sich eine Oxidschicht mit einem Farbspektrum von blau über orange bis violett. Gegenüber der für die selbe Zeit bei 450°C oxidierten Probe (Abb. 4.29), weist die bei 550°C oxidierte Probe eine über den Querschnitt homogenere Schichtdicke auf.

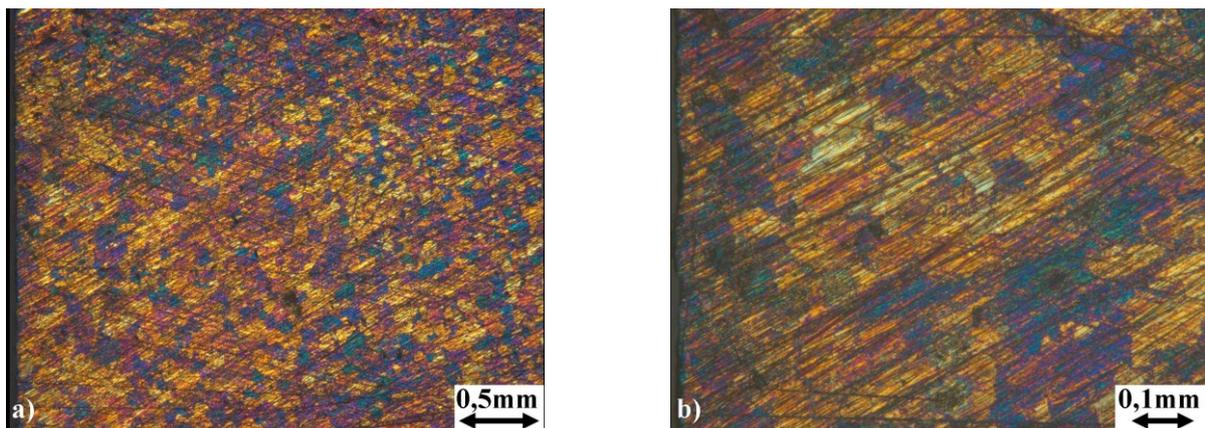
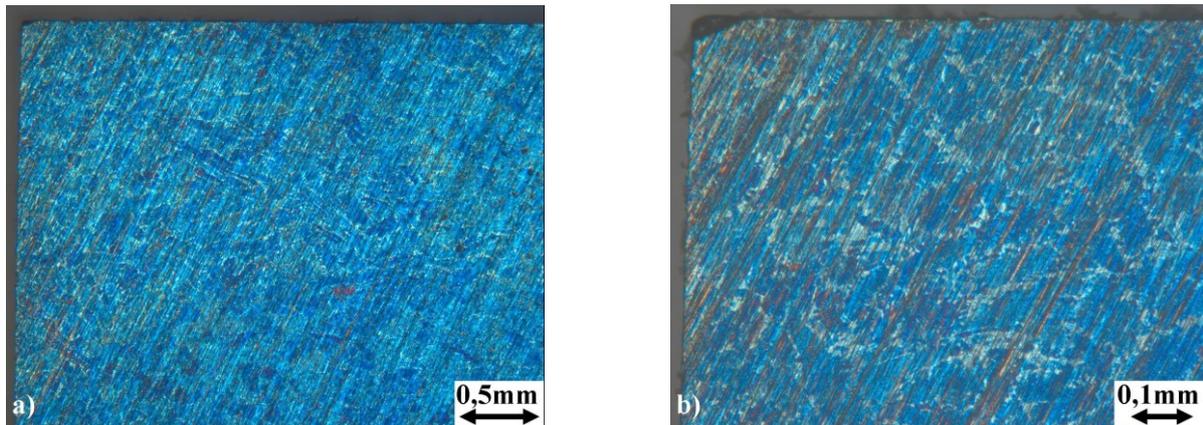


Abb. 4.31 Lini Aufnahmen des bei 550°C für 1000h oxid. NLII+ $\beta$  Plättchens in QR:  
a) Übersicht und b) vergrößert.

#### 4.5.1.3 450°C / D wärmebehandelte GFD 33 Plättchen (Charge 75020)

Beim Vergleich der Oberflächenstruktur vor (Abb. 4.12) und nach der bei 450°C für 24h oxidierten D Probe (Abb. 4.32 b) lassen sich eindeutig wieder die einzelnen Phasenbereiche

zuordnen. Die hellen, beinahe weißen Bereiche zeigen das dickere Oxid des  $\beta/\beta_0$ -Ti, die blauen Bereiche zeigen das dünnere Oxid der  $\alpha_2/\gamma$ - und  $\gamma$ -Körner.

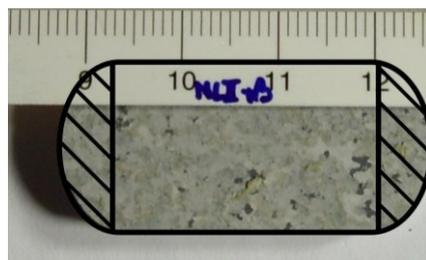


**Abb. 4.32** Lini Aufnahmen des bei 450°C für 24h oxidierten D Plättchens in QR:

**a) Übersicht und**

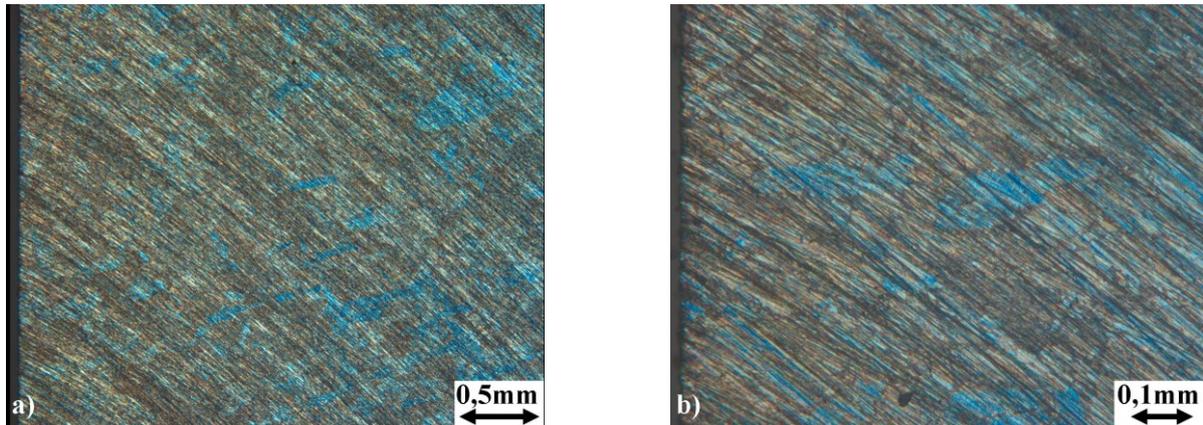
**b) vergrößert.**

Bei genauer Betrachtung von Abb. 4.32 a fällt auf, dass der linke obere Bildbereich in einem helleren Blau erscheint als jener rechts unten. Das würde bedeuten, dass die mittlere Oxidschichtschichtdicke im Randbereich (Bildausschnitt Abb. 4.32 a links oben) höher ist als im Kernbereich (rechts unten). Zu erklären wäre dies durch eine eventuelle Al Verarmung der oberflächennahen Bereiche durch die Wärmebehandlung. Der gebogene Übergangsbereich in Abb. 4.32 a ließe sich gut auf die ursprüngliche Form des Pancakes in Querrichtung (QR), dargestellt in Abb. 4.33, zurückführen. Wie bereits erwähnt, wurden die Plättchen in QR aus den wärmebehandelten Pancakes geschnitten. Um die Oberfläche der Plättchen einfacher berechnen zu können, wurden die durch das Flachdrücken gebogenen Bereiche (schraffierten Flächen in Abb. 4.33) weggeschnitten.



**Abb. 4.33** Ansicht einer wärmebehandelten Pancakescheibe in Querrichtung.

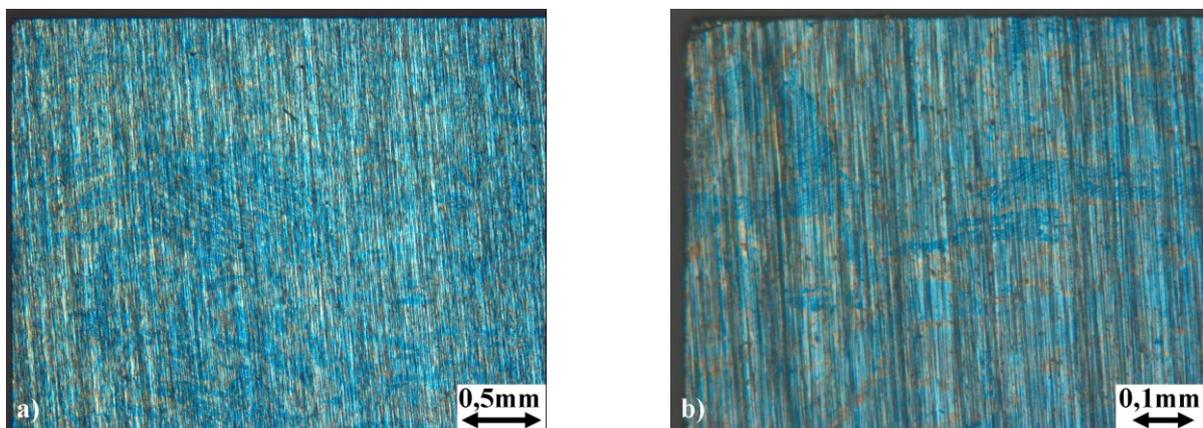
Bei der in Abb. 4.34 gezeigten, für 1000h bei 450°C oxidierten Probe ergibt sich wieder ein zu dickeren Oxidschichten verschobenes Farbspektrum.



**Abb. 4.34** Limi Aufnahmen des bei 450°C für 1000h oxidierten D Plättchens in QR:  
a) Übersicht und b) vergrößert.

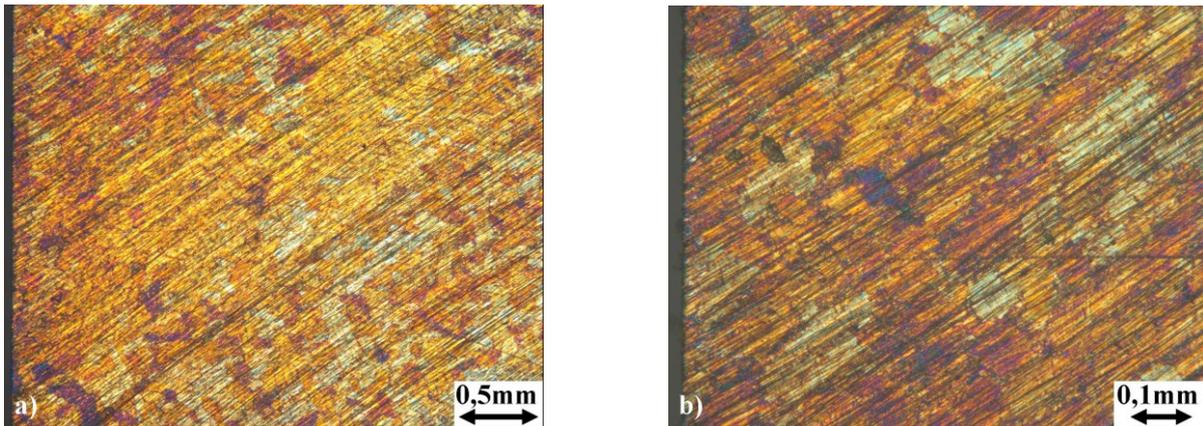
#### 4.5.1.4 550°C / D wärmebehandelte GFD 33 Plättchen (Charge 75020)

Das bei 550°C für 24h oxidierte Plättchen (Abb. 4.35) zeigt ein von der Mikrostruktur (Abb. 4.12) abhängiges und verglichen zu dem bei 450°C oxidierten Plättchen (Abb. 4.32) ein zu dickeren Oxidschichten verschobenes Farbspektrum (Abb. 4.27). Diese Ergebnisse stimmen mit den gemessenen Massenzunahmen entsprechend Abb. 4.19 überein.



**Abb. 4.35** Limi Aufnahmen des bei 550°C für 24h oxidierten D Plättchens in QR:  
a) Übersicht und b) vergrößert.

Nach 1000h bei 550°C zeigt das D Plättchen (Abb. 4.36) eine ähnliche Oberfläche wie das NLII+ $\beta$  Plättchen (Abb. 4.31). Verglichen mit dem für 24h bei 550°C oxidierten D Plättchen (Abb. 4.35), weist Abb. 4.36 eine dickere Oxidschicht auf. Gegenüber dem für 1000h bei 450°C oxidierten D Plättchen (Abb. 4.34) weist Abb. 4.36 jedoch eine dünnere Oxidschicht auf.



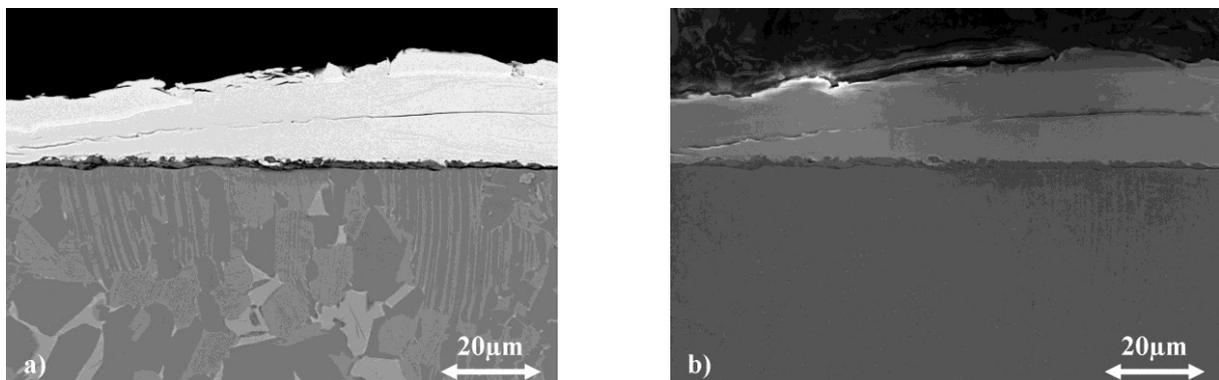
**Abb. 4.36 Limi Aufnahmen des bei 550°C für 1000h oxidierten D Plättchens in QR:**  
 a) Übersicht und b) vergrößert.

#### 4.5.2 REM Untersuchungen in Längsrichtung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Längsschliffuntersuchungen zur Ermittlung der Oxidschichtdicke der D Proben nach 1000h Oxidation gezeigt. Zum Vergleich mit den unoxidierten Proben sei auf Abb. 4.11 verwiesen. Die Limi Untersuchungen und die Messung der Massenzunahmen zeigten bereits, dass die Schichtdicken der NLII+ $\beta$  und D Proben sehr ähnlich sind.

##### 4.5.2.1 450°C / D wärmebehandeltes GFD 33 Plättchen (Charge 75020)

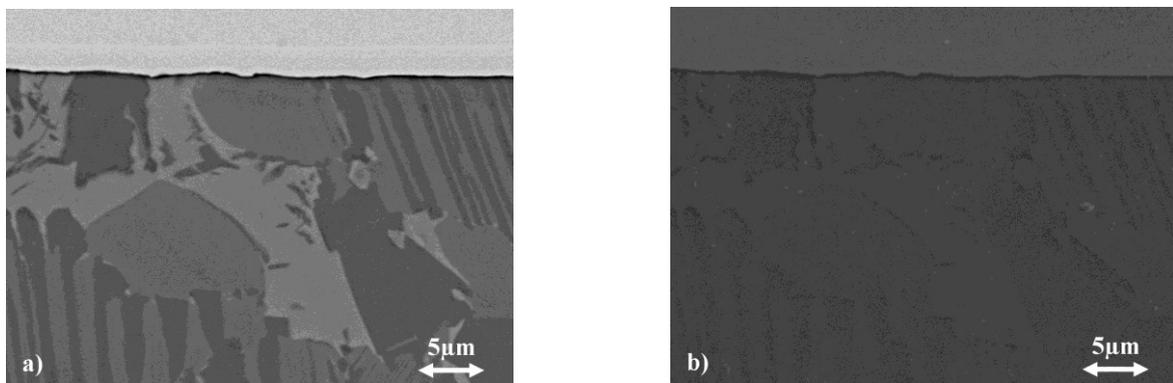
Die helle, gewölbte Schicht in Abb. 4.37 ist die Ni Stützschiicht (Ni hat mit 59 eine höhere Atommasse als Ti mit 48 und erscheint daher heller), die eine hohe Randschärfe gewähren soll. In Abb. 4.37 a und b ist für das bei 450°C für 1000h oxidierte D Plättchen keine zusammenhängende Oxidschicht zu erkennen. Es ist lediglich ein Spalt zwischen Grundmaterial und Ni Stützschiicht zu sehen, der durch das Ausbrechen der Oxidschicht zustande gekommen sein könnte.



**Abb. 4.37 Aufnahmen des bei 450°C für 1000h oxid. D Plättchens in LR:**  
 a) RSE- und b) SE-Kontrast.

#### 4.5.2.2 550°C / D wärmebehandeltes GFD 33 Plättchen (Charge 75020)

Die REM Aufnahmen des bei 550°C für 1000h oxidierten D Plättchens (Abb. 4.38) zeigen ein ähnliches Erscheinungsbild wie das bei 450°C für 1000h oxidierte D Plättchen (Abb. 4.37). Der Spalt an der Probenoberfläche zur Ni Stützschrift könnte laut EDX Messungen die Oxidschicht zeigen. Eine Massenzunahme von  $0,45\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}$ , SIMS und Limi Untersuchungen der Oberfläche weisen eindeutig auf die Bildung von Oxidationsprodukten hin. Somit ist anzunehmen, dass die Oxidschicht entweder sehr dünn ist oder während der Probenpräparation durch Schleifen und Polieren ausgebrochen ist (Abb. 4.37), bzw. durch die Ni Stützschrift überdeckt wurde. Die Mikrostrukturen in Abb. 4.37 bis Abb. 4.39 weisen eindeutig darauf hin, dass das durch Oxidation unbeeinflusste Grundmaterial durch eine 1000h Wärmebehandlung bei 550°C keinerlei Veränderung erfuhr. Vergleiche sind mit der unoxidierten Probe, dargestellt in Abb. 4.11, anzustellen.

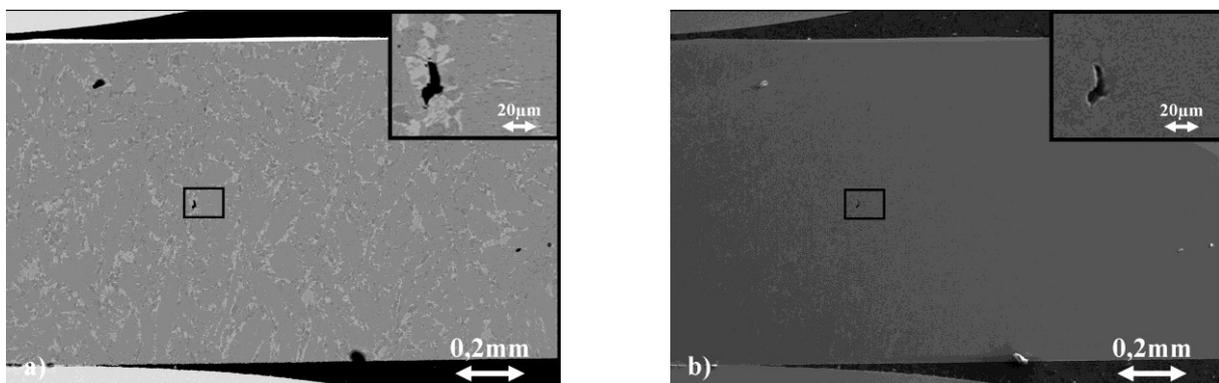


**Abb. 4.38** Aufnahmen des bei 550°C für 1000h oxid. D Plättchens in LR:

a) RSE- und

b) SE-Kontrast.

Abb. 4.39 bestätigt die zuvor getätigte Aussage, dass das Gefüge über den gesamten Querschnitt unverändert bleibt. In Abb. 4.39 a und b ist im markierten Bereich links der Bildmitte eine Pore zu sehen. Im SE Bild der Abb. 4.39 b ist aufgrund der guten Tiefenschärfe zu erkennen, dass alle anderen dunklen Bereiche von Abb. 4.39 a durch Verunreinigungen auf der Probe verursacht wurden.



**Abb. 4.39** Aufnahmen des bei 550°C für 1000h oxid. D Plättchens in LR:

a) RSE- und

b) SE-Kontrast.

## 4.6 Zugversuche

Zugversuche an unoxidierten und oxidierten Proben wurden am stranggepressten Material S und am stranggepressten und danach auf D wärmebehandelten SD Material bei RT, 300 und 650°C durchgeführt. Viele Proben brachen außerhalb der Messlänge  $L_0$ , kurz Endbruch (EB) genannt. Solche Proben dürften eigentlich nicht zur Auswertung herangezogen werden, wurden aber gewertet, da sie über die gesamte Versuchslänge  $L_c$  gleichmäßig gedehnt wurden. Es kam somit zu keiner einschnürbedingten Dehnung außerhalb der Messlänge  $L_0$ , die Grund für eine ungültige Messung wäre. Zu erkennen ist dies an den dargestellten Zugversuchskurven, bei denen es nie zu einem Spannungsabfall kam. Das Auftreten dieser Endbrüche kann durch den im Übergangsbereich vorliegenden verformungsbehindernden mehrachsigen Zugspannungszustand erklärt werden, der zu einem früheren Erreichen der Trennfestigkeit führt. Je stärker solche Querschnittsübergänge, auch Kerben genannt, ausfallen, umso wahrscheinlicher ist dieser Effekt [22]. Mit dem Übergangsbereich ist der Zugprobenbereich zwischen der Versuchslänge  $L_c$  mit dem Durchmesser  $d_0$  und dem Probenkopf mit dem Durchmesser  $d_1$  gemeint, siehe Abb. 3.10.

In den Diagrammen sind je zwei Kurven pro Zustand dargestellt. Die mit einem vollen Symbol gekennzeichneten (roten und schwarzen) Zugversuchskurven stellen die stranggepressten S Proben, die mit offenen Symbolen gekennzeichneten (grünen und blauen) Kurven die stranggepressten und danach auf D wärmebehandelten SD Proben dar. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Zugversuchskurven dehnungsversetzt im Spannungs-Dehnungsdiagramm eingetragen.

Die Ergebnisse der bei RT gezogenen Proben sind in Abb. 4.40 dargestellt. Fast alle bei RT gezogenen Proben zeigten Endbrüche. Die zwei innerhalb der Messlänge gebrochenen Proben (unoxidierte S Probe 1 und bei 650°C für 500h oxidierte SD Probe 2) weisen gegenüber den zwei via Endbruch gebrochenen Proben (unoxidierte S Probe 2 und bei 650°C für 500h oxidierte SD Probe 1) geringere Bruchdehnungen auf. Die vertikalen Linien in der Kurve der unoxidierten S Probe 2 (volles, rotes Quadrat) können auf ein kurzzeitiges Absinken der Prüfkraft rückgeführt werden. Generell geben die Zugversuchskurven die zunehmende Versprödung des Materials mit steigendem Oxidationsgrad wieder. Unoxidiert werden die höchsten Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen erreicht. Im Schnitt erreichen die S Proben höhere Zugfestigkeiten als die SD Proben.

Wie bei den RT Versuchen (Abb. 4.40) zeigt sich auch bei 300°C (Abb. 4.41), dass die unoxidierten Proben die höchsten und die bei 650°C für 500h oxidierten Proben die geringsten Festigkeiten und Bruchdehnungen aufweisen. Die unoxidierten S Proben scheinen wieder fester zu sein als die unoxidierten SD Proben. Die Bruchdehnungen der Proben haben sich gegenüber RT gesteigert.

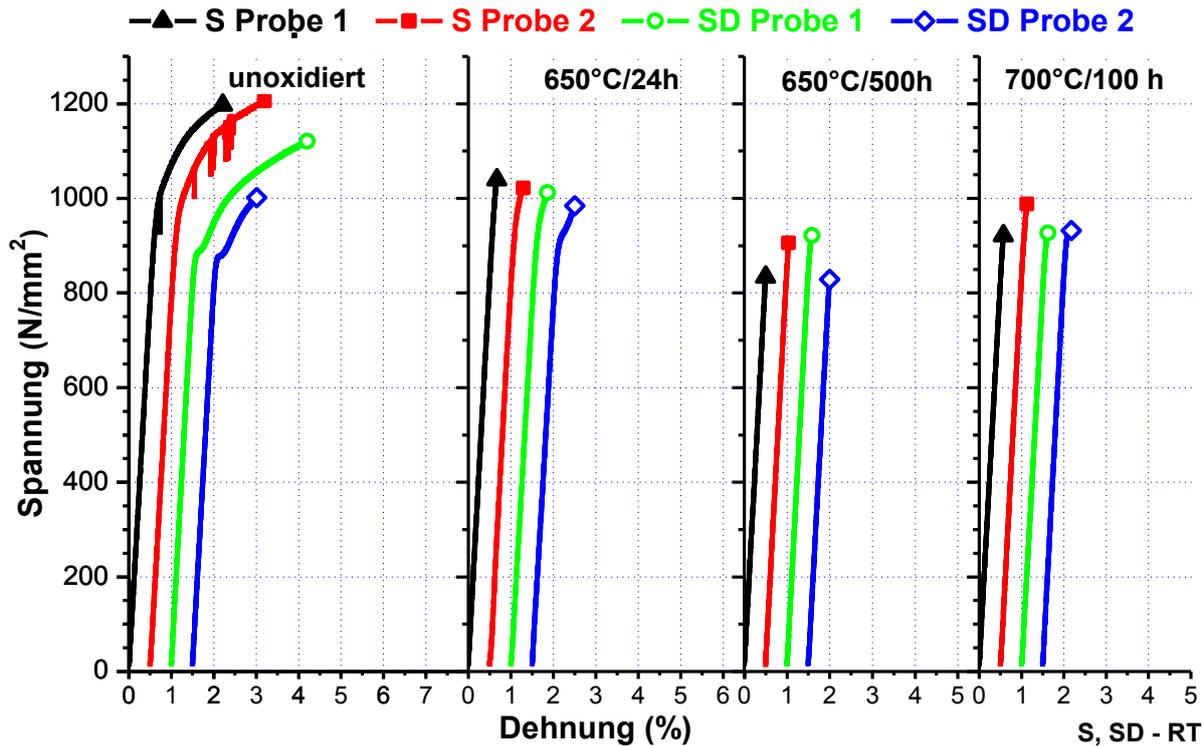


Abb. 4.40 Zugversuchskurven der S und SD Proben für verschiedene Oxidationszustände, gezogen bei RT (Erklärung siehe Text).

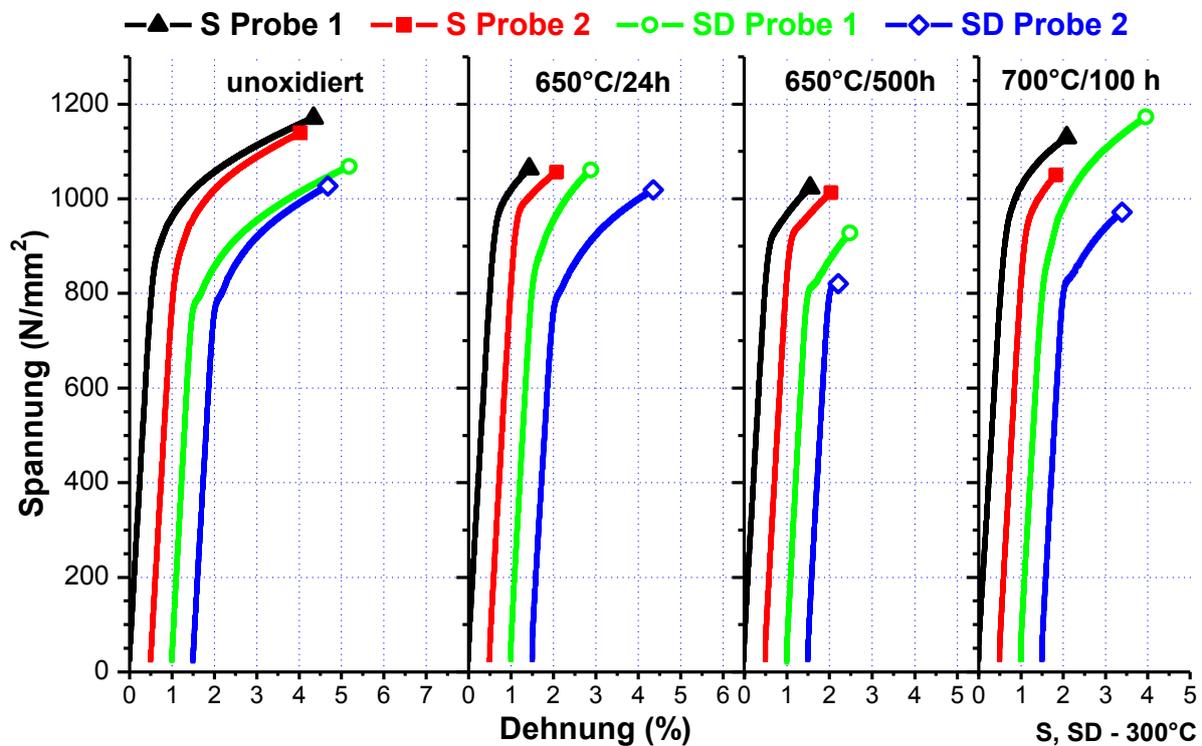


Abb. 4.41 Zugversuchskurven der S und SD Proben für verschiedene Oxidationszustände, gezogen bei 300°C.

Die Ergebnisse der bei 650°C durchgeführten Zugversuche sind in Abb. 4.42 dargestellt. Die Proben weisen auch bei vorangegangener Oxidation (bei 650°C für 24 und 500h sowie 700°C

für 100h) eindeutig metallisches Verhalten auf. Durch die hohen Temperaturen setzten thermisch aktivierte Gleitmechanismen ein (siehe Kapitel 2.4.1), die zu einer beträchtlichen Steigerung der Verformbarkeit beitragen. Der Einfluss der Oxidschicht und der mit O angereicherten Diffusionszone ist gegenüber den Versuchen bei RT und 300°C merklich reduziert. Bei den Hochtemperaturversuchen wurden, wie in Kapitel 3.6.3 erwähnt, die keramischen Wegaufnehmer zu deren Schutz ab 0,3% plastischer Dehnung weggefahren. Dies ist in den Spannungs-Dehnungsdiagrammen als Unstetigkeitsstelle zu erkennen, da hier das Umstellen von Wegaufnehmer- zu Traversenwegaufzeichnung erfolgte.

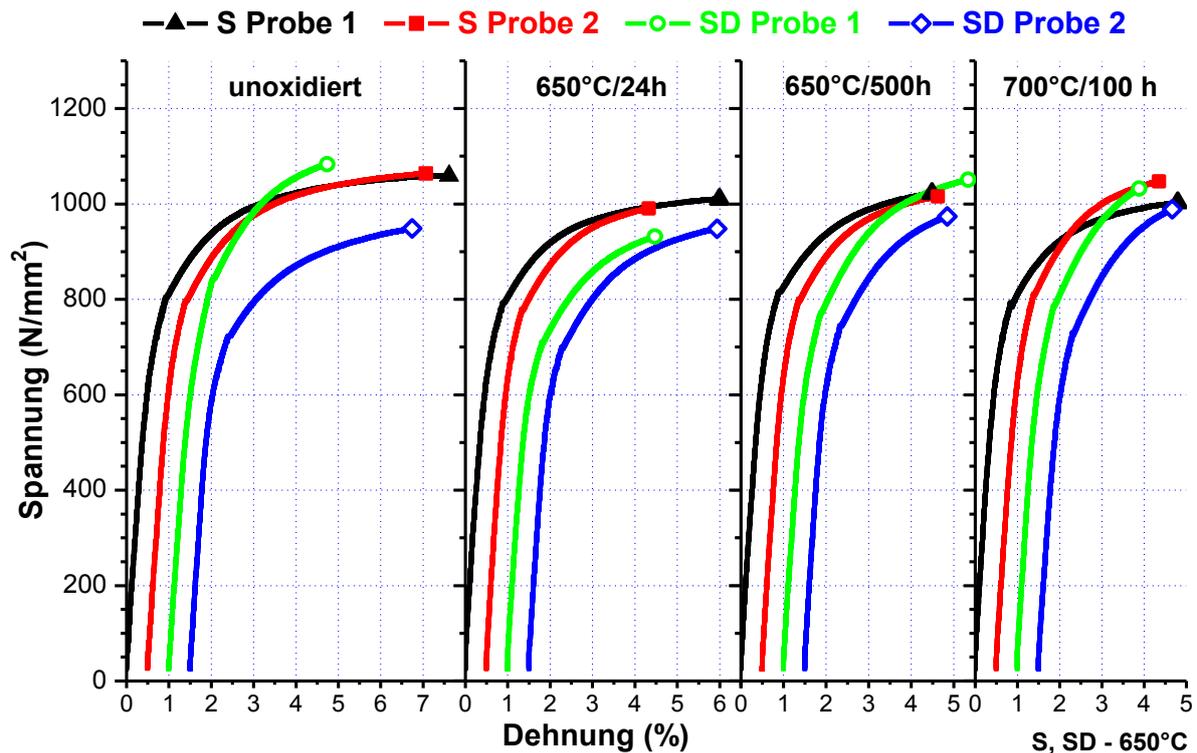


Abb. 4.42 Zugversuchskurven der S und SD Proben für verschiedene Oxidationszustände, gezogen bei 650°C.

In Tab. 4.2 sind jeweils die Werte beider Zugproben pro Oxidations- und Gefügestand eingetragen. Die angegebenen Bruchdehnungen A wurden manuell ermittelt, d.h. die gebrochenen Probenteile wurden zusammengesetzt, die Bruchmesslänge  $L_u$  mit einem Profilprojektor vermessen und die Bruchdehnung über Glg. 2.12 berechnet. Dazu wurden die ersten Proben mit Markierungskörnungen versehen. Da diese Markierungskörnungen aber schon bei den unoxidierten Proben teilweise zum Bruch führten, wurden die Bruchdehnung der ungekörnten Proben über die Verlängerung der Versuchsmesslänge  $L_c$  nach Glg. 4.6:

$$A = \frac{\Delta L_c}{L_c} \cdot 100\% \quad (4.6)$$

berechnet. Werden die manuell berechneten Bruchdehnungen  $A$  mit den aus den Zugversuchskurven ermittelten Bruchdehnungen  $A_{\text{kor}}$  verglichen, kommt es zu einer Übereinstimmung bei den RT Zugversuchen, aber nicht bei den Hochtemperaturversuchen. Zur Bestimmung der Bruchdehnungen  $A_{\text{kor}}$  aus den Spannungs-Dehnungsdiagrammen wurde eine Parallele zur Hookeschen Gerade durch den Bruchfestigkeitspunkt, der bei allen Proben der Zugfestigkeit  $R_m$  entsprach, gezogen und der Wert der Dehnung beim Schnittpunkt von Parallelen und x Achse abgelesen.  $A_{\text{kor}}$  gibt wie  $A$  die plastische Bruchdehnung an. Der Unterschied von  $A$  und  $A_{\text{kor}}$  könnte auf den Bauschinger-effekt zurückgeführt werden, der üblicherweise bei zyklisch plastischer Beanspruchung auftritt. Näheres zum Bauschinger-effekt ist unter [39] nachzulesen. Tab. 4.2 zeigt, dass es erst bei den bei 300 und 650°C durchgeführten Versuchen zu einem Unterschied zwischen  $A$  (an den Proben ermittelt) und  $A_{\text{kor}}$  (aus dem Spannungs-Dehnungsdiagramm ermittelt) kommt.

**Tab. 4.2 Zugversuchsdaten der unterschiedlich oxidierten S und SD Proben, gezogen bei RT, 300 und 650°C.**

		$E \cdot 10^{-3}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	$R_{p0,1}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	$R_{p0,2}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	$R_m$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	A [%]	$A_{korr}$ [%]		
RT	<b>unox.</b>	S	155,5 156,0	993 950	1021 1041	1205 1198	1,9 1,4	1,9 1,4	
		SD	160,5 158,7	888 878	896 886	1121 1001	2,5 0,9	2,5 0,9	
	<b>650°C/24h</b>	S	166,2 160,7	994 -	- -	1022 1040	0,2 0	0,2 0	
		SD	153,1 149,2	974 919	1012 941	1012 985	0,2 0,4	0,2 0,4	
	<b>650°C/500h</b>	S	169,4 164,0	- -	- -	907 834	0 0	0 0	
		SD	168,2 166,1	- -	- -	923 830	0,05 0	0,05 0	
	<b>700°C/100h</b>	S	161,8 168,8	- -	- -	922 990	0 0	0 0	
		SD	168,2 157,3	931 -	- -	933 929	0,1 0,05	0,1 0,05	
	300°C	<b>unox.</b>	S	151,9 153,1	872 885	910 918	1139 1171	1,7 2,0	2,8 3,6
			SD	152,3 159,5	787 783	805 798	1027 1068	1,5 2,3	2,5 3,5
		<b>650°C/24h</b>	S	155,2 152,2	969 965	991 992	1056 1064	- 0,36	0,9 0,7
			SD	144,2 156,3	795 864	813 895	1019 1061	1,2 0,61	2,2 1,2
<b>650°C/500h</b>		S	156,6 154,8	924 918	939 936	1013 1023	- 0,33	0,9 0,9	
		SD	154,8 164,6	816 812	821 821	821 928	0,03 0,11	0,2 0,9	
<b>700°C/100h</b>		S	153,9 144,2	952 964	980 997	1050 1129	0,31 0,7	0,65 1,4	
		SD	155,6 151,2	825 870	837 917	972 1172	0,9 1,1	1,3 2,2	
650°C		<b>unox.</b>	S	128,3 124,6	666 678	743 751	1060 1064	6,1 4,2	6,8 5,7
			SD	120,3 127,4	660 601	742 653	1083 949	2,0 3,5	2,9 4,5
		<b>650°C/24h</b>	S	120,8 123,5	683 679	745 741	991 1010	2,6 4,4	3,0 5,2
			SD	120,4 126,9	622 614	672 662	932 948	2,3 2,9	2,7 3,7
	<b>650°C/500h</b>	S	130,0 129,0	682 703	755 770	1015 1022	2,7 2,5	3,3 3,7	
		SD	131,5 125,8	632 644	689 713	974 1051	1,8 2,4	2,6 3,6	
	<b>700°C/100h</b>	S	126,2 131,2	684 679	760 744	1047 1003	2,2 3,1	3,0 4,05	
		SD	122,7 132,0	624 639	696 718	989 1032	1,4 1,4	2,4 2,2	

Ein Minuszeichen „-“ in Tab. 4.2 bedeutet, dass der entsprechende Wert nicht ermittelt werden konnte.

## 4.7 Untersuchungen an gebrochenen Zugproben

Wie die Zugversuche bei RT und 300°C aus Kapitel 4.6 zeigten, ist der versprödende Effekt bedingt durch Oxidation bei 650°C für 500h oxidierten Proben und bei 700°C für 100h oxidierten Proben am stärksten zum Vorschein gekommen. Neben den unoxidiert gebrochenen Proben wurden vorwiegend die bei 700°C für 100h oxidiert gebrochenen Proben untersucht.

### 4.7.1 Bruchflächenanalysen

Sämtliche makrofraktographischen Untersuchungen mittels Stereomikroskop wurden an rein stranggepressten S Proben und den stranggepressten und auf ein Duplexgefüge wärmebehandelten SD Proben durchgeführt. Da die Ergebnisse der S Proben mit denen der SD Proben ident waren, werden nur die Untersuchungsergebnisse der SD Proben gezeigt. Mikrofraktographische Untersuchungen via REM erfolgten nur an ausgewählten SD Proben. Die verwendeten Abkürzungen EB bzw. KB stehen für Endbruch bzw. „Körnungsbruch“. Wie bereits bei den Ergebnissen zu den Zugversuchen erwähnt (Kapitel 4.6), bedeutet Endbruch, dass die Probe außerhalb der Versuchsmesslänge  $L_0$  gebrochen ist. „Körnungsbruch“ bezeichnet jene Bruchart, bei dem der Bruch von einer Markierungskörnung ausgegangen ist. Obwohl beide Bruchflächen einer Zugprobe untersucht wurden, wird hier nur jeweils eine Bruchfläche gezeigt. Alle Limi Aufnahmen wurden so aufgenommen, dass die bruchauslösenden Stellen direkt oder nahe der Mitte der Bildoberkante liegen.

#### 4.7.1.1 SD Proben gezogen bei RT (Charge 73638)

An den Bruchflächen der nachfolgenden Limi Aufnahmen sind strahlenförmige Linien zu erkennen, die ihren Ursprung im bruchausgehenden Bereich haben. Mit zunehmendem Abstand vom Bruchausgang zerklüftet die Bruchfläche immer stärker.

In Abb. 4.43 a lässt sich der durch den weißen Kreis markierte Bruchausgang etwa einen Millimeter unter der Oberfläche ausmachen.

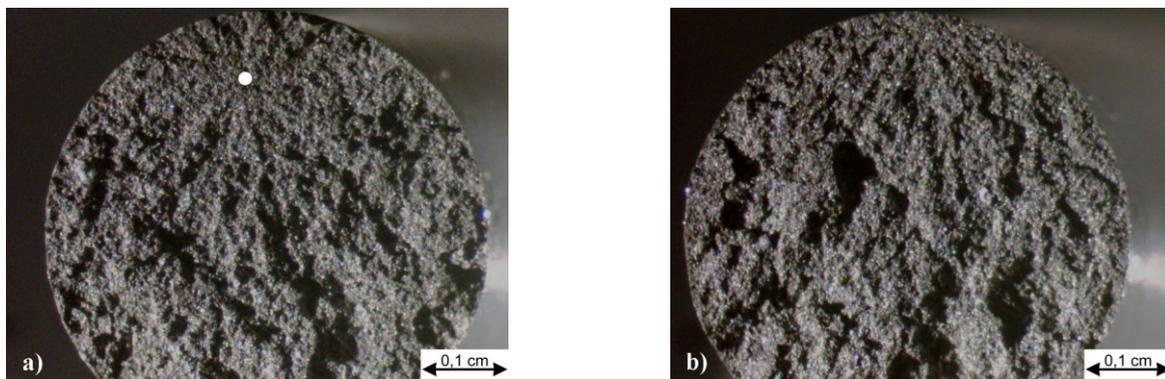


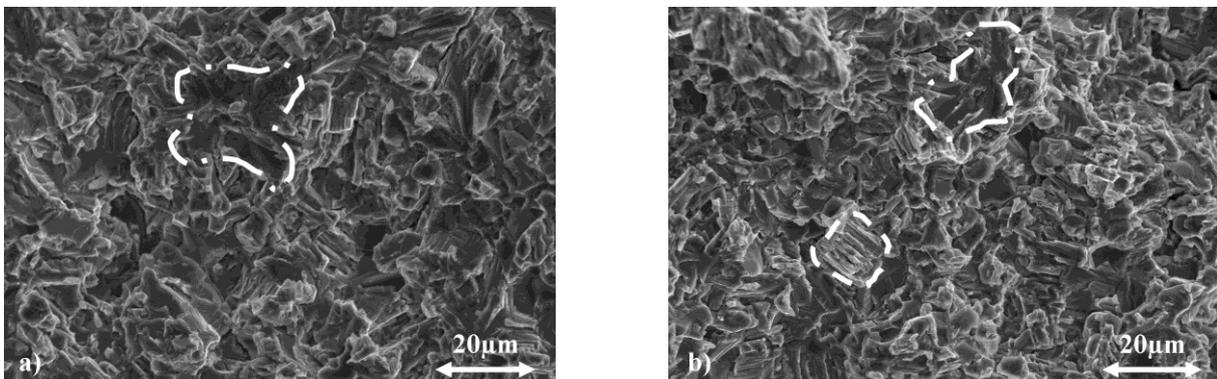
Abb. 4.43 Limi Aufnahmen der Bruchflächen der unoxid., bei RT gezogen SD Proben:  
a) 10.2\_1-1 (EB) und b) 10.2\_1-2.

Durch das Glänzen der Bruchfläche kann auf makroskopisch sprödes Bruchverhalten geschlossen werden. Grund hierfür sind die glatten Bruchflächen des inter- oder transkristallin gebrochenen Materials, die das Licht gut reflektieren. Bei makroskopisch duktilen Brüchen ergäbe sich ein mattes Aussehen, bedingt durch die Wabenstruktur der Bruchfläche. In Abb. 4.43 b und Abb. 4.44 liegt der Bruchausgang nahe bzw. an der Oberfläche.



**Abb. 4.44** Limi Aufnahme der Bruchfläche der bei 700°C für 100h oxidierten SD Probe 16.2\_2-1 (EB), gezogen bei RT.

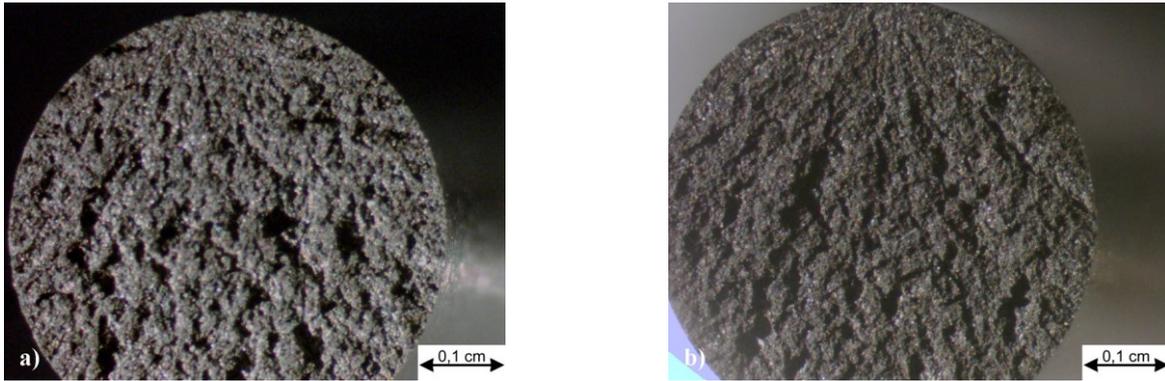
In Abb. 4.45 a und b sind mikrofraktographische SE Aufnahmen der Bruchflächen zu sehen. Bei beiden bei RT gezogenen Proben sind stufenartig gebrochene lamellare  $\alpha_2/\gamma$ -Strukturen (weiß strichlierter Rahmen) und transkristallin gebrochene Bereiche (weiß strichpunktierter Rahmen) auszumachen.



**Abb. 4.45** SE Aufnahmen der Bruchflächen der bei RT gezogenen:  
a) unox. SD Probe 10.2\_1-1 (EB) und b) der bei 700°C für 100h oxid. SD Probe 16.2\_2-2.

#### 4.7.1.2 SD Proben gezogen bei 300°C (Charge 73638)

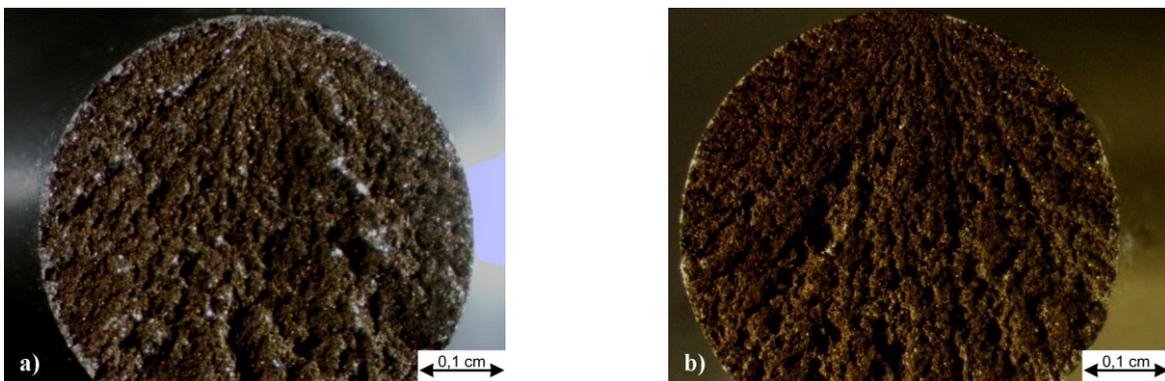
Auch in Abb. 4.46 a und b liegt der bruchauslösende Bereich an der Oberfläche. Es kann auch hier auf makroskopisch sprödes Verhalten geschlossen werden. Zu beachten sind die verschiedenen in der Bildunterschrift angegebenen Oxidationszustände.



**Abb. 4.46** Limi Aufnahmen der Bruchflächen der bei 300°C gezogenen: a) unoxid. SD Probe 10-2\_2-1 (KB) und b) der bei 700°C für 100h oxid. SD Probe 16-2\_2-2.

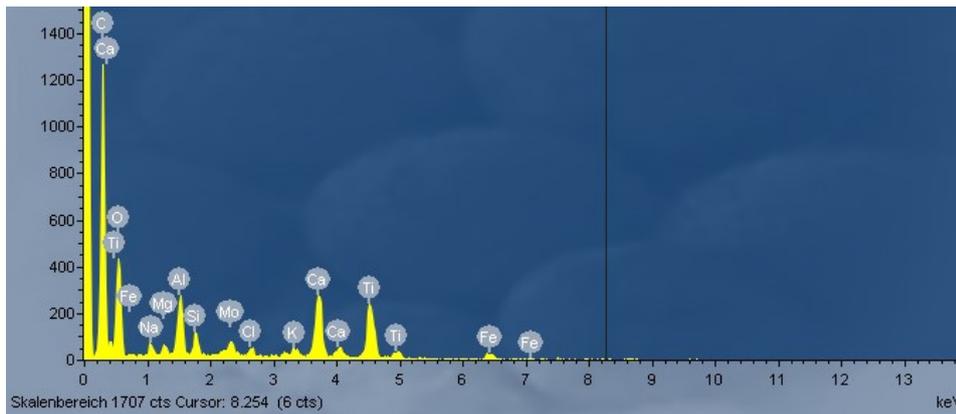
#### 4.7.1.3 SD Proben gezogen bei 650°C (Charge 73638)

Die weißen Punkte auf der Bruchfläche in Abb. 4.47 a sind Salzkristalle, die sich beim Abschrecken der Proben im Wasser gebildet haben. Die Proben wurden abgeschreckt, um die manuell zu ermittelnde Bruchdehnung A schneller eruiieren zu können. Dabei schienen sich die im Wasser gelösten Salze bevorzugt an den Bruchflächen der Proben abzuschcheiden. Festgestellt wurden sie nur bei den Hochtemperaturversuchsproben, insbesondere bei den 650°C Proben. Die in Abb. 4.47 b gezeigte Probe wurde vor Aufnahme der Bruchfläche im Ultraschallbad gereinigt, deshalb sind Salzkörner nur mehr vereinzelt zu erkennen. Beide Proben haben ihren Bruchausgang an der Oberfläche (mittig der Bildoberkante).



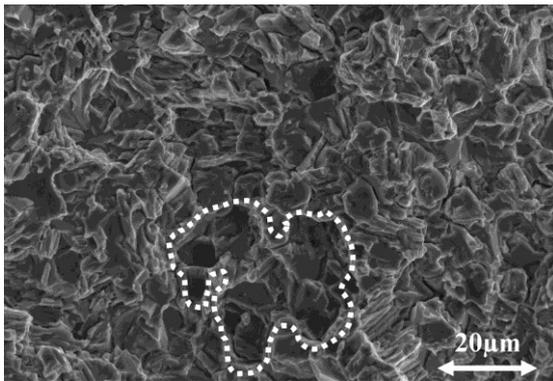
**Abb. 4.47** Limi Aufnahmen der Bruchflächen der bei 650°C gezogenen: a) unoxid. SD Probe 10-2\_2-3 und b) der bei 700°C für 100h oxid. SD Probe 16-2\_3-3.

Das Ergebnis einer EDX Analyse der weißen Bereiche auf der Bruchfläche zeigt Abb. 4.48. Hier wurde Ca, Na, Mg, K sowie Cl, C und O (CO<sub>3</sub>) detektiert, also Kationen und Anionen, die typisch für im Wasser gelöste Salze sind.



**Abb. 4.48** EDX Analyse der weißen Kristalle auf der Bruchfläche der unoxidierten SD Probe 10.2\_3-1, gezogen bei 650°C.

Eine mikrofraktographische Aufnahme der unoxidierten SD Probe, gezogen bei 650°C, ist in Abb. 4.49 gezeigt. Neben den bei RT beobachteten Versagensmechanismen, stufenartig gebrochene lamellare  $\alpha_2/\gamma$  Strukturen und den transkristallinen Versagensbereichen, sind auch interkristallin erscheinende Bruchbereiche (weiß punktiertter Rahmen) auszumachen.



**Abb. 4.49** SE Bild der Bruchfläche der unox., bei 650°C gezogenen SD Probe 10-2\_3-1.

#### 4.7.2 Oberflächenanalysen

Die Oberflächenanalyse diente dem Auffinden von Querrissen, die sich neben dem zum Bruch führenden Hauptriss gebildet haben. Diese werden folgend als Nebenrisse bezeichnet. Sie sollen auf die Werkstoffschädigung vor dem Versagen hinweisen. Dies ist vor allem für etwaige Bauteilinspektionen von Interesse. Um Unterschiede zwischen den einzelnen Proben hervorzuheben, wird nur auf unoxidierte und stark oxidierte Proben (700°C für 100h), gezogen bei RT und 650°C, eingegangen. Bei den Oberflächenuntersuchungen wurden stets beide Bruchstücke betrachtet. Eine flächendeckende Überprüfung bei hohen Vergrößerungen war aufgrund der fehlenden Schärfentiefe nicht möglich. Die Ergebnisse an den S Proben sind ähnlich oder gleich jener der SD Proben.

#### 4.7.2.1 Bei RT gezogene S Proben

Generell kann gesagt werden, dass an den bei RT gezogenen Proben nur wenige bis keine Nebenrisse gefunden wurden. Wurden Risse festgestellt, so lagen sie immer nahe der Bruchfläche und konnten nur bei sehr hohen Vergrößerungen gefunden werden.

Abb. 4.50 a und b zeigen die zusammengesetzte, in zwei Teile gebrochene, unoxidierte S Probe 5.2\_1-1 mit Wegaufnehmerkerbe. Der Bruch erfolgte an einer der Wegaufnehmerkerben und wird somit auch als „Markierungsbruch“ bezeichnet. Abb. 4.50 b zeigt die zusammengesetzten Bruchstücke (linker Riss) und eine Wegaufnehmerkerbe bei mittlerer Vergrößerung. An der Probe wurden keine Nebenrisse gefunden.

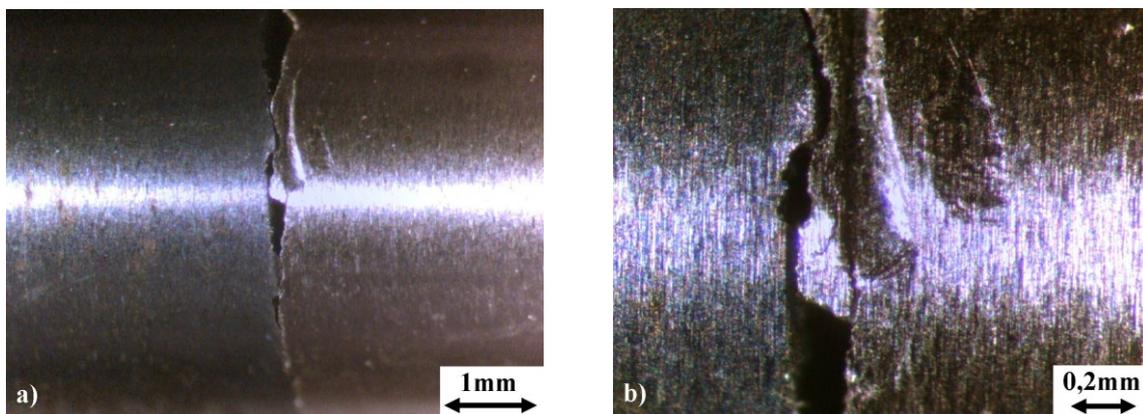


Abb. 4.50 Oberfläche der unoxid., bei RT gezogenen S Probe 5.2\_1-1:

a) Übersicht und

b) vergrößert.

Die zusammengesetzte, in drei Teile gebrochene bei 700°C für 100h oxidierte S Probe 16.1\_2-1 mit Endbruch (EB) wird in Abb. 4.51 gezeigt. In Abb. 4.51 a ist am rechten Bildrand bereits das Gewinde zu erkennen. Der Probenbruch erfolgte im Übergangsbereich von Probendurchmesser  $d_0$  zu Probenkopfdurchmesser  $d_1$  (siehe Abb. 3.10). Auch bei dieser Probe konnten keine Nebenrisse festgestellt werden.

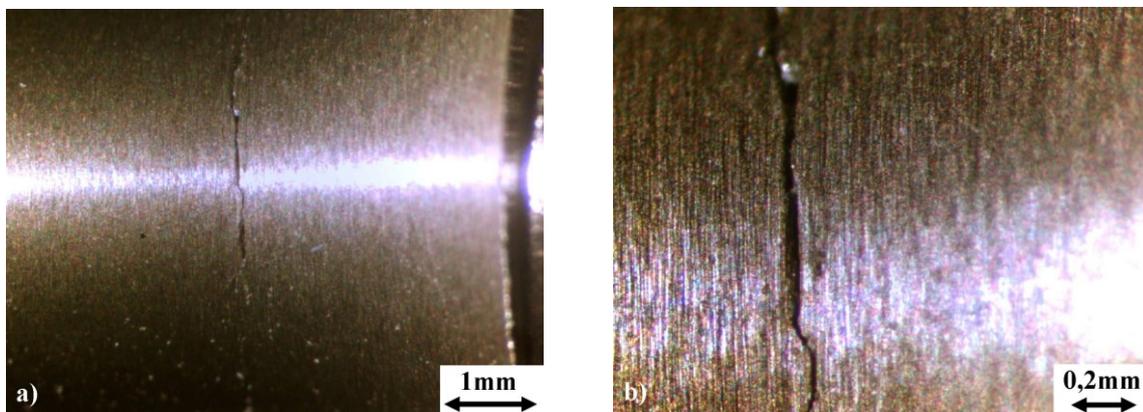


Abb. 4.51 Oberfläche der bei 700°C für 100h oxid. S Probe 16.1\_2-1 (EB), gezogen bei

RT: a) Übersicht und

b) vergrößert.

#### 4.7.2.2 Bei 650°C gezogene S Proben

Bei den 650°C Zugversuchsproben war die Nebenrisshäufigkeit und -breite deutlich höher als bei den RT Zugversuchsproben. Nebenrisse sind hier schon bei niedrigen Vergrößerungen zu erkennen.

Unter dem Stereomikroskop waren schon bei niedrigster Vergrößerung Nebenrisse an der unoxidierten S Probe 5.2\_3-1 festzustellen. Abb. 4.52 zeigt die in zwei Teile gebrochene, zusammengesetzte Probe. Selbst in der Übersichtsaufnahme Abb. 4.52 a sind die weiß markierten Nebenrisse, rechts vom Hauptriss, zu erkennen. Abb. 4.52 b gibt einen vergrößerten Ausschnitt von Abb. 4.52 a wieder. Hier sind die Nebenrisse noch deutlicher zu erkennen.

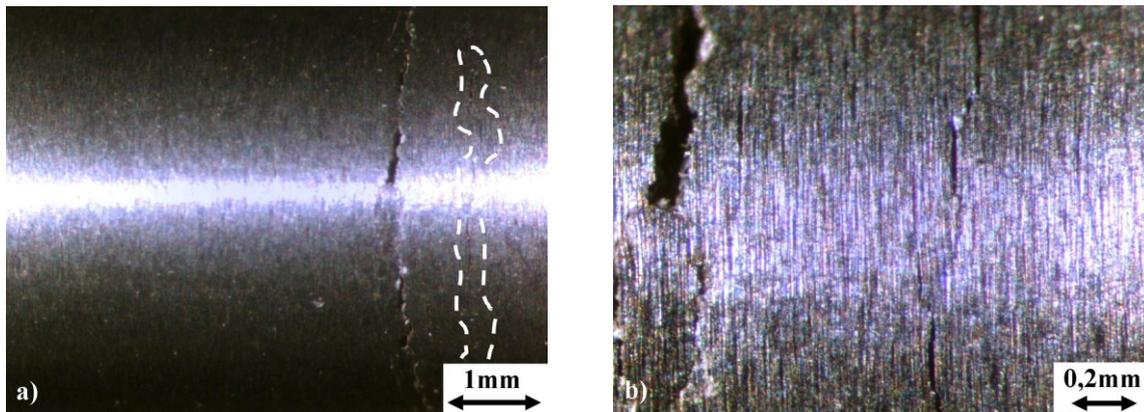


Abb. 4.52 Oberfläche der unox., bei 650°C gezogenen S Probe 5.2\_3-1 mit Nebenrisen:  
a) Übersicht und b) vergrößert.

Die Aufnahmen in Abb. 4.53 a und b zeigen die zusammengesetzten Bruchstücke der bei 700°C für 100h oxidierten S Probe 16.1\_3-2. Auch hier waren unter dem Stereomikroskop bei niedrigster Vergrößerung Nebenrisse festzustellen. Im vergrößerten Ausschnitt von Abb. 4.53 b sind diese Nebenrisse eindeutig zu erkennen.

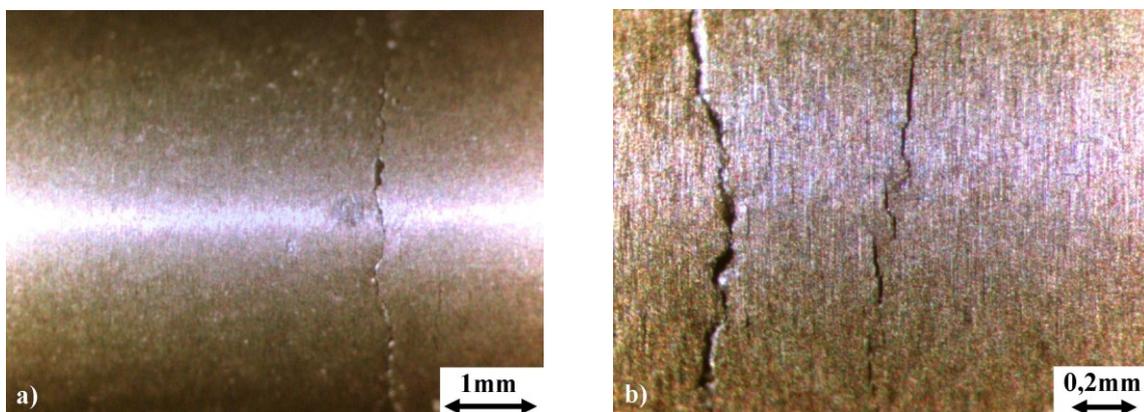
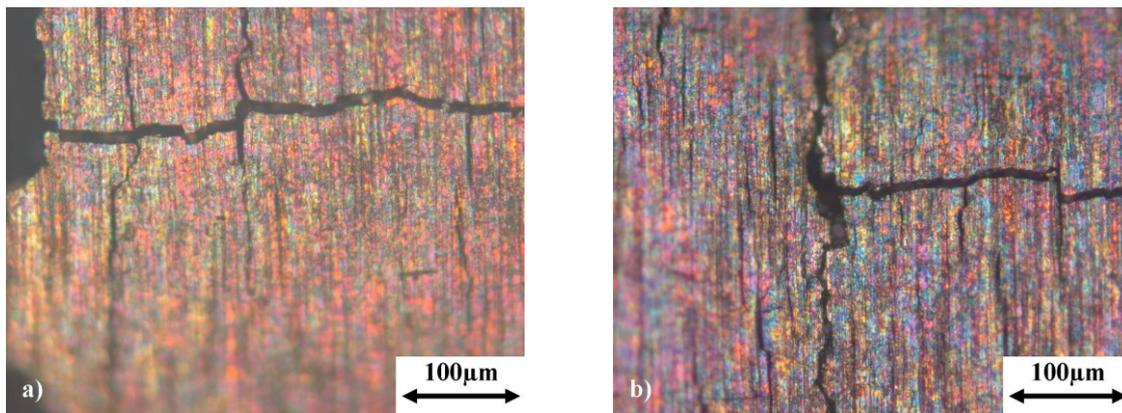


Abb. 4.53 Oberfläche der bei 700°C für 100h oxid. S Probe 16.1\_3-2, mit Nebenrisen, gezogen bei 650°C: a) Übersicht und b) vergrößert.

Bei den bei 650°C gezogenen Proben wurden zusätzlich zu den Nebenrisse auch Längsrisse festgestellt, die teilweise über die gesamte Versuchslänge  $L_c$  bis in den Übergangsbereich von Probendurchmesser  $d_0$  zu Probekopfdurchmesser  $d_1$  (siehe Abb. 3.10) hineinreichten. Solche Längsrisse wurden in schwächerer Form lediglich an der bei 650°C für 500h oxidierten S Probe, gezogen bei 300°C, gefunden. Abb. 4.54 a zeigt Querrisse und einen Längsrisse an einer bei 700°C für 100h oxidierten S Probe, die bei 650°C gezogen wurde.

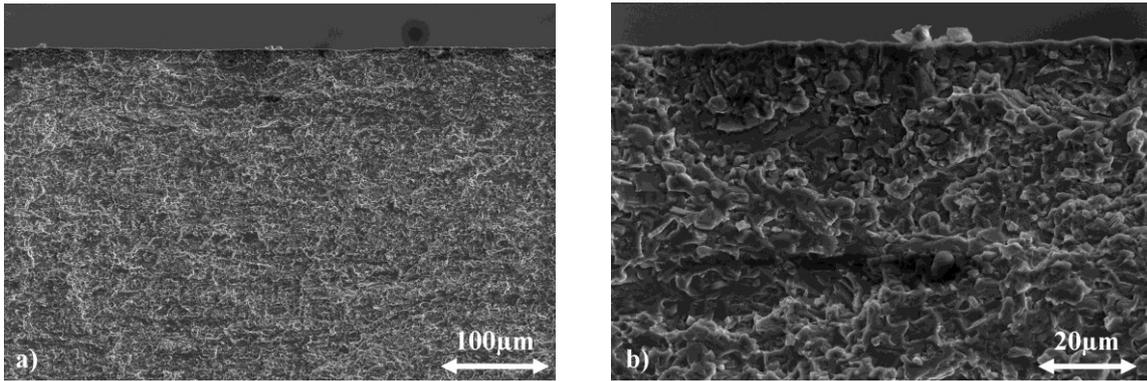
Es war nun herauszufinden, wie die Längsrisse entstanden sind. Längsrisse, die bei zusammengesetzten Bruchstücken ineinander übergehen, müssten sich bereits vor Probenbruch gebildet haben. Ist das nicht der Fall, sind sie erst nach Probenbruch aufgetreten.



**Abb. 4.54 Längs- und Querrisse der bei 700°C für 100h oxid. S Probe 16-1\_3-3, gezogen bei 650°C: a) einer Probenhälfte und b) der zusammengesetzten Probenteile.**

Wie bei allen untersuchten Proben, zeigt auch die Probe in Abb. 4.54 b, dass die Längsrisse der beiden Bruchstücke nicht ineinander übergehen und die Risse somit nach Probenbruch entstanden sein müssen. Damit wurde die Vermutung bestätigt, dass es sich um Thermoschockrisse handelt, die sich beim Abschrecken der Proben von 650°C im Wasser gebildet haben. Unter Thermoschock wird die schockartige, also abrupte Änderung der Temperatur des Werkstoffes verstanden [22, 40]. Das abrupte Abkühlen der Oberfläche führte aufgrund der thermischen Kontraktion zu Zugspannungen in oberflächennahen Bereichen und schließlich zur Bildung der beobachteten Oberflächenrisse.

Zur genaueren Untersuchung der einzigen bei 300°C geprüften und längsrissebehafteten S Probe wurde diese von der gegenüberliegenden Seite in Längsrichtung bis Probenmitte angeschnitten und auseinandergebrochen. Abb. 4.55 a zeigt eine REM Übersichtsaufnahme, des Bruchstücks der frisch gebrochenen S Probe (oxidiert bei 650°C für 500h, gezogen bei 300°C). Die dunklen Randbereiche zeigen den leicht oxidierten Längsrisse, die hellen Bereiche sind der Restbruchfläche zuzuordnen. Aus Abb. 4.55 a kann der Verlauf der Risttiefe über den betrachteten Bereich von rund 0,4 mm verfolgt werden. Die vergrößerte Aufnahme in Abb. 4.55 b zeigt, dass die Längsrisse oberflächennahe Risse darstellen.

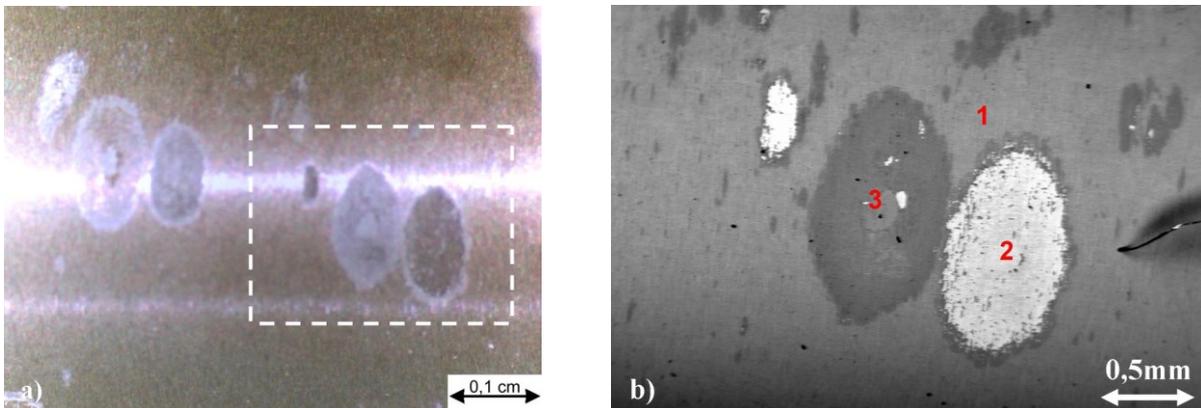


**Abb. 4.55 SE Aufnahmen der Bruchfläche der entlang des Längsrisses gebrochenen S Probe 15-1\_3-2 (oxidiert bei 650°C für 500h, gezogen bei 300°C):**

**a) Übersicht und**

**b) vergrößert.**

Die bei 650°C für 500h oxidierte S Probe zeigte eine mit freiem Auge erkennbare, fleckige Oxidschicht. Abb. 4.56 a zeigt die zugehörige Stereomikroskopaufnahme, Abb. 4.56 b eine Massenkontrastaufnahme der Oxidschicht. Das weiß strichlierte Rechteck in Abb. 4.56 a gibt den in Abb. 4.56 b gezeigten Ausschnitt wieder. Die in Abb. 4.57 dargestellten EDX Spektren zeigen die Elementverteilungen der Bereiche 1 bis 3. Tab. 4.3 gibt die Elementverteilungen der qualitativen EDX Spektren aus den Bereichen 1 bis 3 wieder. Wie aus dem Massenkontrastbild in Abb. 4.56 b zu erwarten war, ist der helle Bereich 2 reich an Ti und Nb, also Elementen mit einer hohen Atommasse.



**Abb. 4.56 Fleckige Oxidschicht der S Probe 15.1\_3-2: a) Aufnahme mit dem Stereomikroskop und b) mit dem REM im RSE Kontrast.**

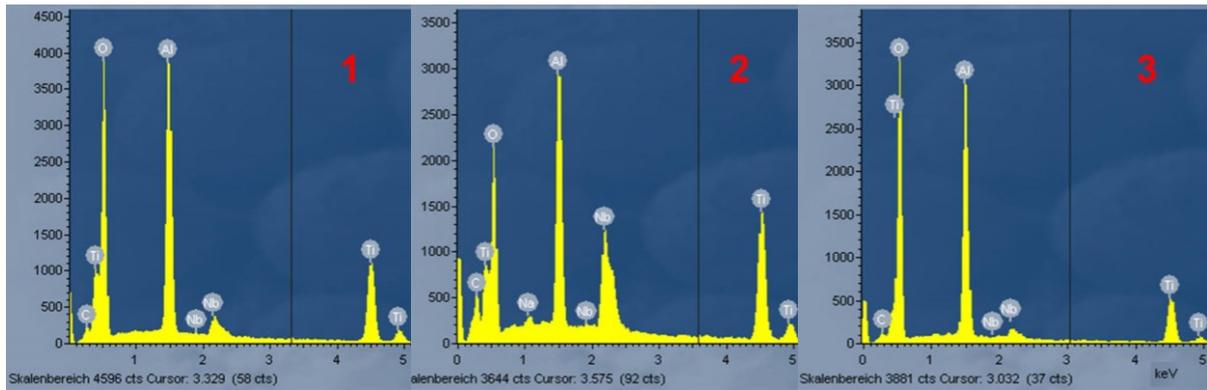


Abb. 4.57 EDX Spektren der Bereiche 1 bis 3 entsprechend Abb. 4.56 b.

Tab. 4.3 Qualitative Analysen der EDX Messungen aus den Bereichen 1 bis 3 in Abb. 4.56 b.

Bereich	Al (at%)	Ti (at%)	O (at%)	Nb (at%)
1	20,2	16,3	61,8	1,7
2	15,0	29,6	49,1	6,3
3	21,9	11,9	65,4	0,8

### 4.7.3 Querschliffe QS

Die Querschliffe an den Zugproben dienen zur Bestimmung der Oxidschichtdicke in Abhängigkeit des Oxidationszustandes und des Gefüges. Diese Untersuchungen führten aber nur bei der bei 650°C für 500h oxidierten S Probe, gezogen bei 300°C, zu einem verwertbaren Ergebnis. Die Querschliffaufnahme dieser Probe zeigt Abb. 4.58.

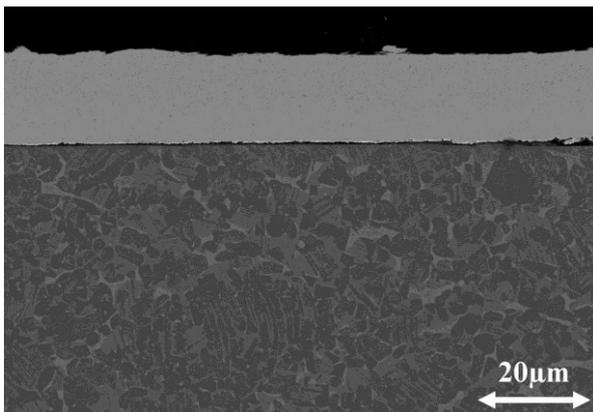
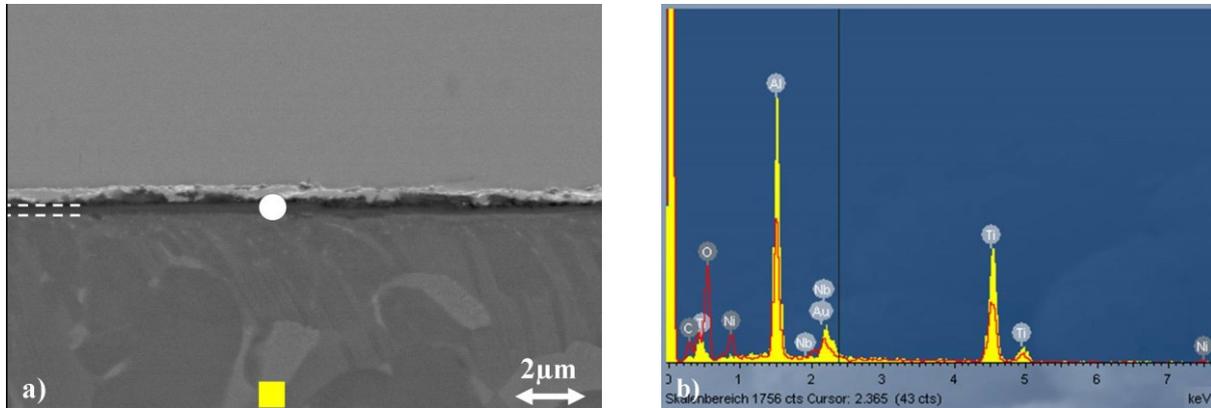


Abb. 4.58 Querschliffaufnahme der bei 650°C für 500h oxid. S Probe 15-1\_3-2, gezogen bei 300°C, im RSE Kontrast.

Der obere schwarze Bereich zeigt die Einbettmasse und der helle, gut 15μm dicke Streifen stellt die Nickelstützschicht dar. In Abb. 4.59 a ist der Bereich der dünnen Schicht vergrößert dargestellt. Der weiße Punkt und das gelbe Quadrat geben die Positionen der durchgeführten EDX Analysen wieder. Die EDX Messungen zeigen, dass es sich beim oberflächennahen Bereich (rote Messkurve in Abb. 4.59 b) aufgrund der hohen O-Konzentration um die

Oxidschicht handelt. Das gelbe, voll ausgezeichnete Spektrum in Abb. 4.59 b stellt das erwartete Ergebnis für das Grundmaterial dar. Bei den EDX Messungen wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 12kV gearbeitet, wodurch das analysierte Volumen bei etwa  $1\mu\text{m}^3$  lag.



**Abb. 4.59 S Probe 15-1\_3-2: a) RSE Bild des QS und b) EDX Spektren der Oxidschicht und des Grundmaterials bei 12kV Beschleunigungsspannung.**

Die weiß strichlierten Linien in Abb. 4.59 a sollen auf die ungefähre Oxidschichtdicke hinweisen. Diese kann mit rund  $0,25\mu\text{m}$  für die bei  $650^\circ\text{C}$  für 500h oxidierte S Probe angenommen werden. Die an der S Zugprobe ermittelte Oxidschichtdicke liegt somit in der Größenordnung des via SIMS vermessenen ofengeglühten D Plättchens. Das bei  $550^\circ\text{C}$  für 1000h ofengeglühte D Plättchen (aus dem Pancake GFD 33) wies eine Oxidschichtdicke von  $0,13\mu\text{m}$  und eine O-Diffusionszone im  $\mu\text{m}$  Bereich auf.

#### 4.7.4 Längsschliffe LS

Wie bei den Oberflächenuntersuchungen dienten die Längsschliffe der Untersuchung von Querrissen, die sich neben dem zum Bruch führenden Hauptriss gebildet hatten. Diese Nebenrisse können als Anzeichen einer inneren Werkstoffschädigung verstanden werden, die z.B. bei Turbinenschaufeln durch Ultraschalluntersuchungen ermittelt werden könnten.

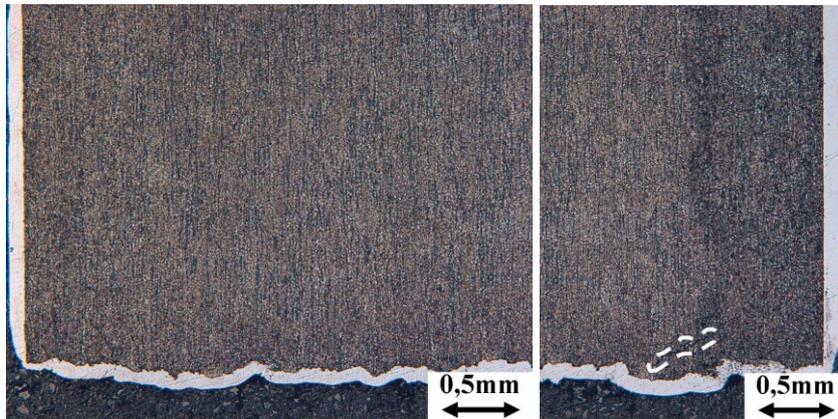
Die Längsschliffe wurden von unoxidierten und von bei  $700^\circ\text{C}$  für 100h oxidierten S und SD Proben, die bei RT und  $650^\circ\text{C}$  im Zugversuch getestet wurden, angefertigt. Sämtliche Lini Bilder zeigen  $\alpha$ -case geätzte Proben. Die genaue Zusammensetzung der Ätzlösung und die Dauer der Ätzung können in Kapitel 3.7.3 nachgelesen werden.

##### 4.7.4.1 SD Proben gezogen bei RT

Alle gezeigten Übersichtsbilder decken den gesamten Querschnitt der Zugproben ab. Dabei ist das rechte Teilbild stets so gewählt, dass es sich geringfügig mit dem Linken überschneidet.

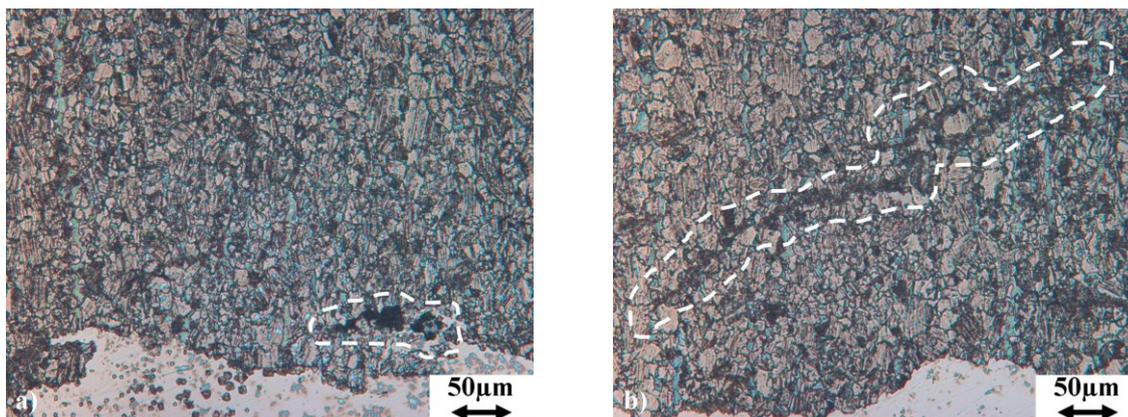
Am gesamten in Abb. 4.60 dargestellten Längsschliff der unoxidierten SD Probe 10.2\_1-1 wurden nur wenige Nebenrisse festgestellt. Der weiß strichlierte Rahmen gibt die Lage eines

Nebenrisses an. Die helle, die Zugprobe umgebende, Schicht stellt wieder die Ni Stützschiicht dar.

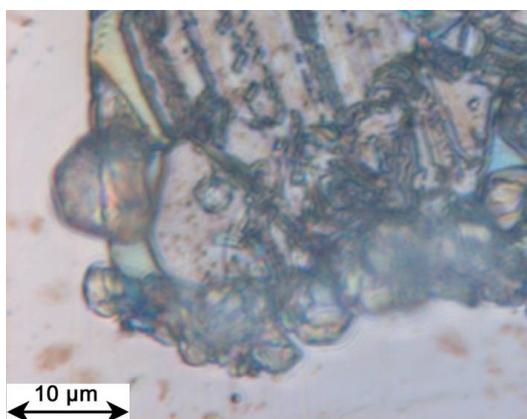


**Abb. 4.60** Übersichtsaufnahme des Längsschliffes (LS) der unox. SD Probe 10.2\_1-1, gezogen bei RT (siehe Text).

In Abb. 4.61 sind alle gefundenen Nebenrisse vergrößert dargestellt.



**Abb. 4.61** Detailbilder der unox. SD Probe 10.2\_1-1, gezogen bei RT: a) Nebenriss der in die Bruchfläche reicht; b) Nebenriss der bereits in Abb. 4.60 zu erkennen ist.



**Abb. 4.62** Detailaufnahme vom Probenrand der unoxid. SD Probe 10.2\_1-1, gezogen bei RT.

Nachdem die  $\alpha$ -case Ätzung speziell für den Nachweis von O reichen Zonen in Ti Legierungen verwendet wird, wurden die Randbereiche der Proben genau untersucht. Wie für die unoxidierte SD Probe erwartet werden konnte, zeigt Abb. 4.62 keine O reiche Randzone.

Limi Untersuchungen der bei 700°C für 100h oxidierten SD Probe 16.2\_2-2 zeigten bei geringer Vergrößerung (Abb. 4.63) eindeutig Nebenrisse. Von allen hier untersuchten SD Proben reichten die Nebenrisse dieser bei 700°C für 100h oxidierten SD Probe am weitesten ins Grundmaterial, jedoch nie tiefer als 1mm. In Abb. 4.64 sind Detailaufnahmen einiger Nebenrisse zu sehen.

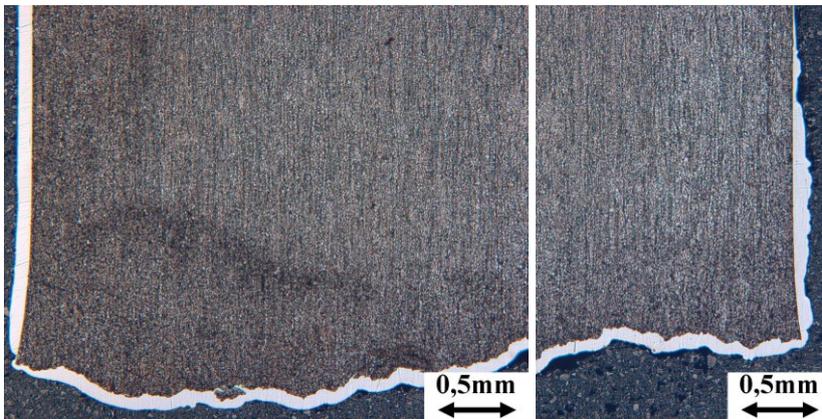


Abb. 4.63 Übersichtsaufnahme des LS der bei 700°C für 100h oxid. SD Probe 16.2\_2-2, gezogen bei RT.

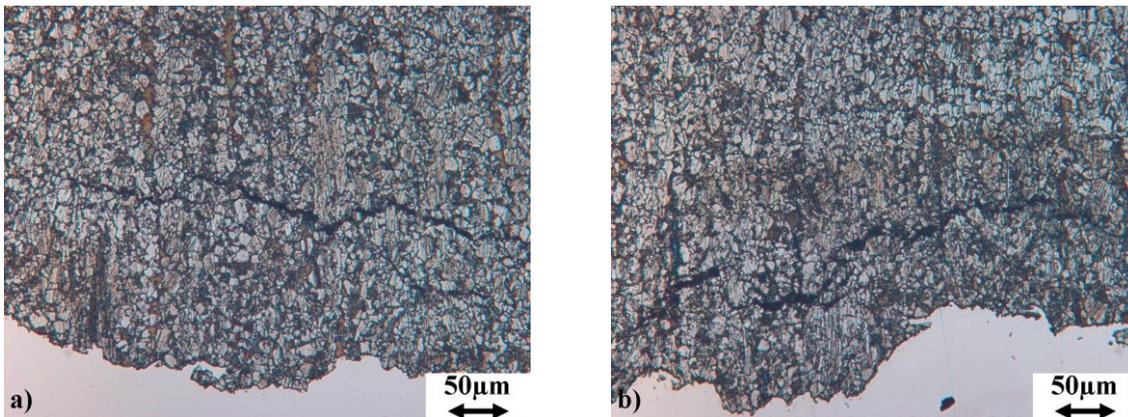
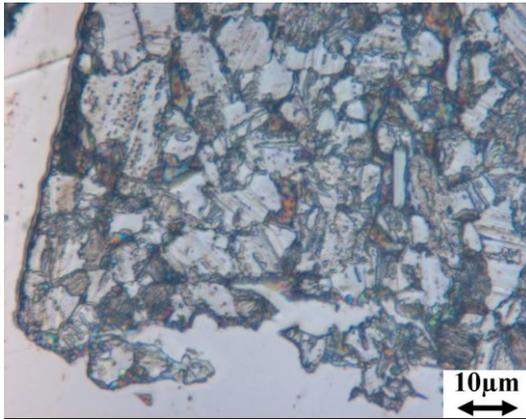


Abb. 4.64 Detailaufnahmen der bei 700°C für 100h oxid. SD Probe 16.2\_2-2, gezogen bei RT, mit Nebenrisse in a) und b).

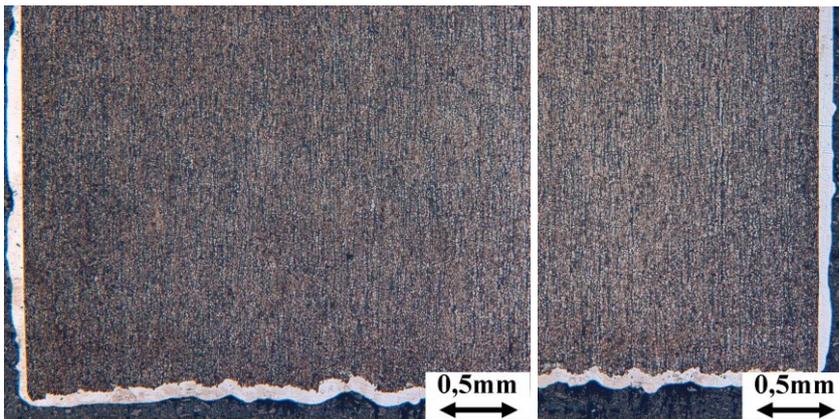


**Abb. 4.65** Probenrand mit O reicher Randzone der bei 700°C für 100h oxid. SD Probe 16.2\_2-2, gezogen bei RT.

Wie bereits erwähnt, erscheinen durch die  $\alpha$ -case Ätzung O reiche Bereiche hell. In Abb. 4.65 kann im linken Bildabschnitt eine sehr dünne O reiche Schicht zwischen Grundmaterial und Ni-Stüttschicht ausgemacht werden. Ihre Dicke liegt im Zehntel  $\mu\text{m}$ -Bereich. Ob es sich dabei um die Oxidschicht oder die Oxidschicht samt O Diffusionszone handelt, konnte nicht genau festgestellt werden. Anhand der SIMS Messungen an dem bei 550°C für 1000h oxidierten D Plättchen aus dem flachgedrückten Pancake GFD 33 (Charge 75020) kann vermutet werden, dass es sich hierbei um die Oxidschichtdicke handelt.

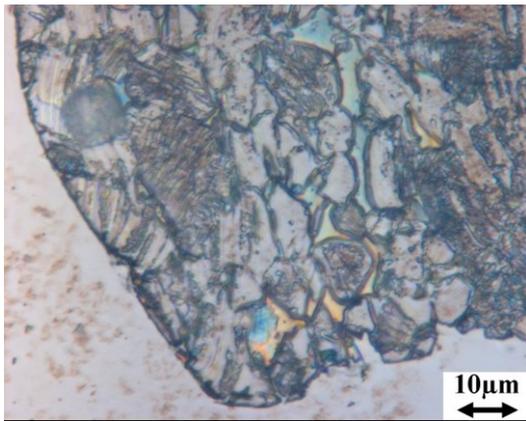
#### 4.7.4.2 SD Proben gezogen bei 650°C

An der unoxidierten SD Proben 10.2\_2-3, die bei 650°C gezogen wurde, konnten fast keine Nebenrisse festgestellt werden. Es wurde aber ein kurzer, nicht tiefer Längsriss (unter höchster Vergrößerung) detektiert.



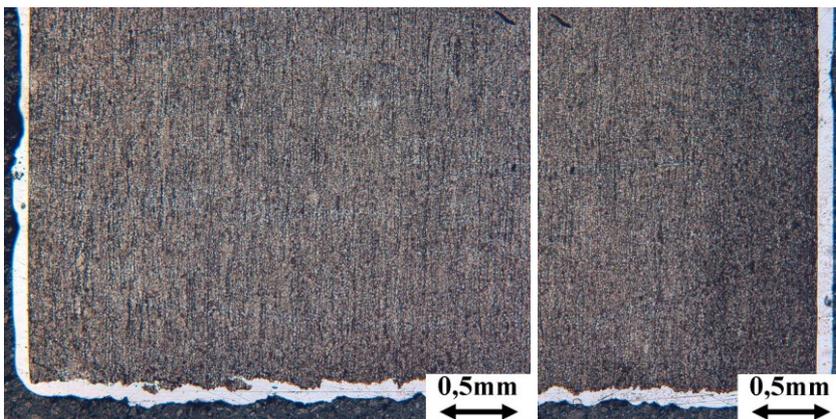
**Abb. 4.66** Übersichtsaufnahme des LS der unox. SD Probe 10.2\_2-3, gezogen bei 650°C.

In Abb. 4.67 kann, wie für die unoxidierte SD Probe erwartet wurde, keine O reiche Randschicht erkannt werden. Das Erwärmen und 30min Halten auf 650°C reichte nicht aus um eine via Limi nachweisbare Oxidschicht zu bilden.

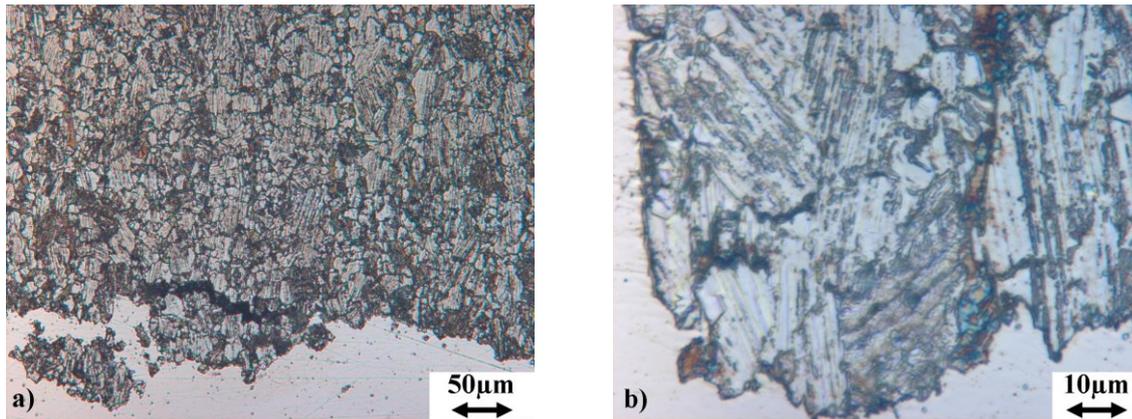


**Abb. 4.67** Detailaufnahme vom Probenrand der unox. SD Probe 10.2\_2-3, gezogen bei 650°C.

Die Übersichtsaufnahme der bei 700°C für 100h oxidierten SD Probe (16.2\_3-3) in Längsrichtung ist in Abb. 4.68 dargestellt. An der gesamten Probe zeigte sich nur ein Nebenriss, der in Abb. 4.69 a im Detail zu sehen ist. Im linken Bildabschnitt von Abb. 4.69 b kann wieder eine, im Zehntel  $\mu\text{m}$ -Bereich liegende, O reiche Randschicht festgestellt werden. Die Probenoberfläche zeigt kleine Oberflächenrisse.



**Abb. 4.68** Übersichtsaufnahme des LS der bei 700°C für 100h oxid. SD Probe 16.2\_3-3, gezogen bei 650°C.

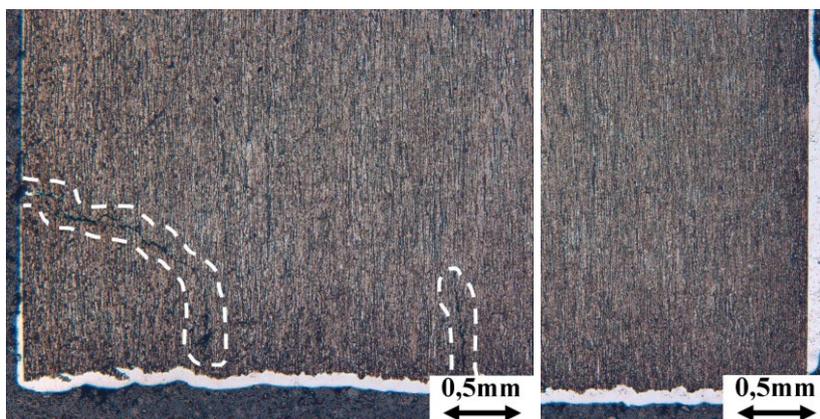


**Abb. 4.69** Detailaufnahmen der bei 700°C für 100h oxid. Probe 16.2\_3-3, gezogen bei 650°C: a) einzig gefundener Nebenriss; b) Probenrand mit O reicher Randzone.

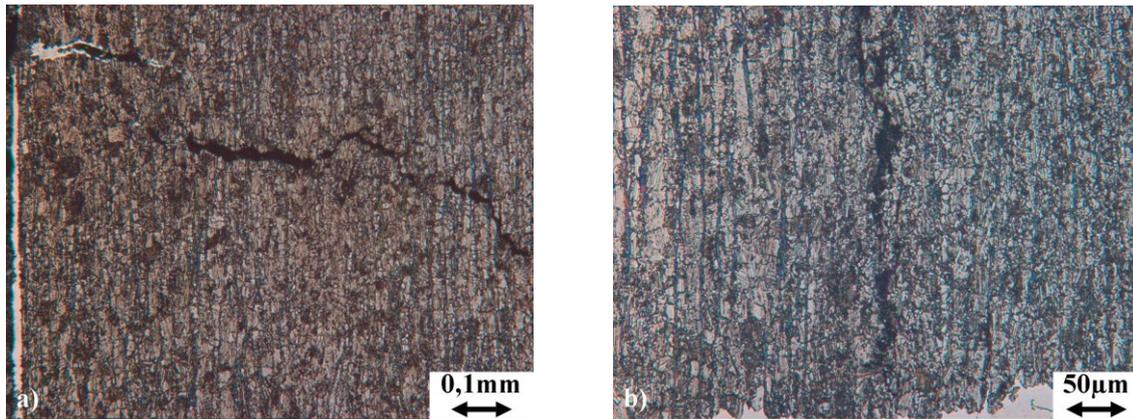
Abschließend kann gesagt werden, dass sich die S Proben ähnlich zu den SD Proben verhielten. An keiner der untersuchten Proben wurden Poren gesichtet. Bei der bei 650°C gezogenen, für 100 h bei 700°C oxidierten S Probe traten jedoch klar erkennbare Längsrisse auf, auf die im nächsten Kapitel eingegangen wird. Bei den SD Proben wurden im Probeninneren liegende Längsrisse in dieser Form nicht festgestellt. Einzig bei der unoxidierten SD Probe, gezogen bei 650°C, wurde ein fast nicht erkennbarer innenliegender Längsriss gesichtet.

#### 4.7.4.3 Innen liegender Längsriss der bei 650°C gezogenen oxidierten S Probe 16.1\_3-2

Abb. 4.70 zeigt zwei eingerahmte Risse der bei 700°C für 100h oxidierten S Probe nach dem bei 650°C durchgeführten Zugversuch. Der in der linken Bildhälfte befindliche Riss zeigt ein viertelkreisförmiges Aussehen mit Längsrissanteil, der rechts davon liegende Riss stellt einen reinen Längsriss dar. Detailliertere Aufnahmen dieser Risse zeigen Abb. 4.71 a und b.



**Abb. 4.70** Übersichtsaufnahme des LS der bei 700°C für 100h oxid. S Probe 16.1\_3-2, gezogen bei 650°C.



**Abb. 4.71** Detailaufnahmen der markierten Risse aus Abb. 4.70: a) Oberfläche; b) Probeninneren.

Diese Längsrisse sind eigentlich untypisch für die untersuchten Proben. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten dieses Längsrisses, insbesondere bei der rein stranggepressten S Proben, könnte in der gegenüber den SD Proben fehlenden D Wärmebehandlung liegen. Diese fehlende Wärmebehandlung würde etwaige Eigenspannungen im Gefüge weiter senken. Auch die bei der Materialherstellung, dem Strangpressen nachfolgende Wärmebehandlung bei 980°C für 4h unter Argon dient dem Spannungsarmglühen. Wird dieses Spannungsarmglühen unterlassen, ist das Material schwer bearbeitbar. Das heißt, es liegen genügend hohe Eigenspannungen vor, die durch äußere Belastungen zur Materialtrennung führen könnten. Längsrisse sind eher typisch für thermisch bedingte Belastungen (Thermoschock). Innenliegende Längsrisse könnten bspw. durch zu schnelles Aufheizen der Probe auf Prüftemperatur hervorgerufen werden.

## 5 Zusammenfassung

Die untersuchte  $\gamma$ -TiAl-Basislegierung TNM-B2 zählt zu den intermetallischen Werkstoffen und zeichnet sich durch geringe Dichte, hohe spezifische Festigkeit und Steifigkeit bei hohen Temperaturen, Kriechbeständigkeit sowie der geringen Neigung zum so genannten Titanfeuer aus. Die bekanntlich niedrige Duktilität bei RT und unterhalb der spröd-duktil Übergangstemperatur wird durch Oxidation weiter verringert, weshalb es Ziel der Arbeit war, das Ausmaß der Duktilitätsminderung in Abhängigkeit von Oxidationszustand und Zugversuchstemperatur festzuhalten.

Da die Mikrostrukturen wesentlich die mechanischen Eigenschaften bestimmen, wurden von den untersuchten Materialien Schiffe zur Gefügecharakterisierung angefertigt. Dabei zeigte sich, dass die mittlere Körngröße der Pancakes GFD 32 und 33 (Charge 75020) im 100 $\mu$ m Bereich, die des stranggepressten S Materials (Charge 73638) lediglich im  $\mu$ m Bereich liegt. Um die Duktilität bei RT möglichst hoch zu halten, wäre eine feinkörnige Mikrostruktur wichtig. Dies geht zwar zu Lasten der Kriechfestigkeit, stellt aber aufgrund der ohnehin hervorragenden Kriechfestigkeit dieser Legierung kein Problem dar. Zwischen den Rand- und Kernbereichen zeigten sich, ausgenommen der stranggepressten S Proben in Querrichtung, keine merklichen Gefügeunterschiede. Unterschiede zwischen Rand- und Kernbereichen waren nach der Wärmebehandlung, zur Einstellung eines Duplex Gefüges (D), bei den stranggepressten SD Proben nicht mehr auszumachen.

Bevor der Einfluss der Oxidation auf das Materialverhalten hin untersucht werden konnte, war es nötig, die Oxidationsstarttemperatur, auch Oxidations-Onsettemperatur OOT genannt, und die Oxidationswachstumsgesetze der beiden Gefügetypen NLII+ $\beta$  und D festzustellen. Die dafür nötigen DSC/TGA Messungen und Ofen glühungen wurden an Proben der auf NLII+ $\beta$  bzw. D wärmebehandelten Pancakes GFD 32 bzw. 33 (Charge 75020) durchgeführt. Dabei konnte die OOT für die beiden Gefügetypen mit 450°C festgelegt werden. Ebenso zeigten die beiden Gefügetypen ähnliche Oxidschichtwachstumsraten. Aufgrund der isothermen DSC/TGA Messungen und der Ofen glühungen konnte stets diffusionskontrolliertes Schichtwachstum festgestellt werden.

Zur Bestimmung der gebildeten Oxidationsprodukte wurden die Proben via Röntgenbeugung vermessen. Bei den für 24h bei 700 und 800°C oxidierten DSC/TGA Proben konnte eindeutig TiO<sub>2</sub> detektiert werden. TiN und kristallines  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde lediglich bei den 800°C oxidierten Proben nachgewiesen. Bei den bei 450 und 550°C für bis zu 1000h im Ofen geglühten plättchenförmigen Proben konnte ausschließlich TiO<sub>2</sub> als Reaktionsprodukt mit der Umgebungsatmosphäre detektiert werden.

Um die Oxidschichtdicke und die Tiefe der O-Diffusionszone zu eruieren, wurde am für 1000h bei 550°C oxidierten D Plättchen (GFD 33 der Charge 75020) ein SIMS Tiefenprofil erstellt. Dabei konnte eine rund 130nm dicke Oxidschicht und eine etwa 3 $\mu$ m tief ins

Grundmaterial reichende O-Diffusionszone festgestellt werden. Das Vorliegen einer Oxidschichtdicke im Bereich von Zehntel  $\mu\text{m}$  zeigte auch die REM Untersuchung am Querschliff der bei  $650^\circ\text{C}$  für 500h oxidierten S Zugprobe (aus stranggepresstem Material der Charge 73638), gezogen bei  $300^\circ\text{C}$ . Ähnliche Ergebnisse lieferten auch Limi Untersuchungen an den  $\alpha$ -case geätzten Längsschliffen, der bei  $700^\circ\text{C}$  für 100h oxidierten S sowie an den SD Zugproben (aus stranggepresstem bzw. stranggepresstem und auf D wärmebehandeltem Material der Charge 73638), gezogen bei RT und  $650^\circ\text{C}$ .

Die RT Zugversuchsergebnisse an den oxidierten S und SD Proben (Charge 73638) zeigen eindeutig, dass es durch die Oxidation zu einer Verringerung der Zugfestigkeit und der Duktilität kommt. Bei  $650^\circ\text{C}$  fällt der Einfluss der Oxidation auf das Materialverhalten wesentlich schwächer aus. Die plastische Bruchdehnung lag bei den RT Zugversuchen für die unoxidierten Proben zwischen 0,9 und 2,5%, bei den für 500h bei  $650^\circ\text{C}$  oxidierten Proben bei 0%. Die plastischen Bruchdehnungen erreichten bei den  $650^\circ\text{C}$  Zugversuchen bei den unoxidierten Proben 2,9 bis 6,8%, bei den für 500h bei  $650^\circ\text{C}$  oxidierten Proben 2,2 bis 4,1%. Die Bruchflächenanalysen ergaben, dass unoxidierte Proben sowohl unter der Probenoberfläche als auch an der Probenoberfläche ihren Bruchausgang haben. Bei den oxidierten Proben lag der Bruchausgang stets an der oxidierten Oberfläche, d.h. der bruchauslösende Riss entstand bei den oxidierten Proben immer in der Oxidschicht und breitete sich dann ins Grundmaterial aus. Ein Teil der Zugproben brach im Übergangsbereich von Probendurchmesser  $d_0$  zum Probenkopfdurchmesser  $d_1$  (siehe Abb. 3.10), in dem ein verformungsbehindernder mehrachsiger Zugspannungszustand vorliegt, der in weiterer Folge zum früheren Erreichen der Trennfestigkeit führt.

Bei den Oberflächen- und Längsschliffanalysen der gebrochenen Zugproben zeigten die bei RT gezogenen Proben, unabhängig vom Oxidationszustand, weniger Nebenrisse als die bei  $650^\circ\text{C}$  getesteten Zugproben. Diese Nebenrisse traten immer nur wenige Millimeter von der Bruchfläche entfernt auf. Bei den bei  $650^\circ\text{C}$  geprüften Zugversuchsproben wurden, abhängig vom Oxidationszustand, Längsrisse an der Oberfläche festgestellt, welche durch das Abschrecken der gebrochenen Proben von  $650^\circ\text{C}$  in Wasser entstanden. Es konnte aber gezeigt werden, dass diese Oberflächenrisse nicht tief ins Material reichen. Bei der TNM-B2 Legierung sollte aber auf die Auswirkung von Thermoschockbeanspruchungen Rücksicht genommen werden.

## 6 Literaturverzeichnis

1. H. Clemens, et al., *Design of Novel  $\beta$ -Solidifying TiAl Alloys with Adjustable  $\beta$ /B2-Phase Fraction and Excellent Hot-Workability*. Advanced Engineering Materials, 2008. **10**(8).
2. H. Kestler and H. Clemens, *Herstellung, Verarbeitung und Anwendungen von  $\gamma$ (TiAl)-Basislegierungen*. Titan und Titanlegierungen, ed. M. Peters and C. Leyens. 2002, Köln: Wiley-VCH-Verlag. 369-405.
3. F. Appel and M. Oehring,  *$\gamma$ -Titanaluminid-Legierungen: Legierungsentwicklung und Eigenschaften*. Titan und Titanlegierungen, ed. M. Peters and C. Leyens. 2002, Köln: Wiley-VCH-Verlag. 39-104.
4. M. Peters, J. Kumpfert, and C. Leyens, *Titanlegierungen in der Luft- und Raumfahrt*. Titan und Titanlegierungen, ed. M. Peters and C. Leyens. 2002, Köln: Wiley-VCH-Verlag. 351-368.
5. C. Lang, *Mechanismen der Anfangsoxidation von Titanaluminiden*. 508 ed. Vol. 5. 1997: VDI-Verlag.
6. I. Ohnuma, et al., *Phase equilibria in the Ti-Al binary system*. Acta Materialia, 2000. **48**(12): p. 3113-3123.
7. H.F. Chladil, *Entwicklung und Charakterisierung von hoch Niob-haltigen  $\gamma$ -Titanaluminid-Legierungen in Metallkunde und Werkstoffprüfung*. 2007, Montanuniversität: Leoben.
8. M.J. Blackburn, *The Science, Technology and Application of Titanium*. Pergamon Press, 1970: p. 663.
9. B. Böck, *Untersuchung und Verifizierung des quasibinären Zustandsdiagrammes für erstarrende TNM-Legierungen auf Basis von Ti-(41-45)Al-4Nb-1Mo-0,1B*, in *Metallkunde und Werkstoffprüfung*. 2008, Montanuniversität: Leoben.
10. A.V.T. GmbH, *Schematic of the VAR furnace*: D-63450 Hanau.
11. H.-J. Bargel and G. Schulze, *Werkstoffkunde*. 2004, Berlin: Springer Verlag.
12. M. Hyman, et al., *Evolution of boride morphologies in TiAl-B alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1991. **22**(7): p. 1647-1662.
13. B.J. Inkson, C.B. Boothroyd, and C.J. Humphreys, *Boride morphology in A (Fe, V, B) Ti-alloy containing B2-phase*. Acta Metallurgica et Materialia, 1995. **43**(4): p. 1429-1438.
14. A.B. Godfrey and M.H. Loretto, *The nature of complex precipitates associated with the addition of boron to a  $[\gamma]$ -based titanium aluminide*. Intermetallics, 1996. **4**(1): p. 47-53.
15. J.A. Christodoulou and H.M. Flower, *The Role of Borides in Near- $\gamma$  Titanium Aluminides*. Advanced Engineering Materials, 2000. **2**(10): p. 631-638.
16. G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 2001, Berlin: Springer - Verlag.
17. C. Leyens, *Oxidationsverhalten und Oxidationsschutz von Titanlegierungen und Titanaluminiden*. Titan und Titanlegierungen, ed. M. Peters and C. Leyens. 2002, Köln: Wiley-VCH-Verlag. 197-243.
18. N. Zheng, *Untersuchungen zum Oxidationsverhalten des Titanaluminids auf  $\gamma$ -TiAl-Basis*, in *Fakultät für Maschinenwesen*. 1995, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen: Aachen.
19. I. Barin, et al., *Thermochemical data of pure substances*. 1993: VCH Verlagsgesellschaft mbH.

20. J. Doychak, *Oxidation Behavior of High-Temperature Intermetallics*. Intermetallic Compounds, ed. J.H. Westbrook and R.L. Fleischer. 1994, New York: John Wiley & Sons. p. 977-1016.
21. J.L. Smialek, et al., *Service limitations for oxidation resistant intermetallic compounds*. Materials Research Society Symposium - Proceedings 1995. **364**(2): p. 1273-1284.
22. R. Bürgel, *Handbuch Hochtempertur-Werkstofftechnik*. 2006, Wiesbaden: Vieweg.
23. A. Menand, A. Huguet, and A. Nerac-Partaix, *Interstitial solubility in  $\gamma$  and  $\alpha_2$  phases of TiAl based alloys*. Acta Materialia, 1996. **44**(12): p. 4729-4737.
24. H. Clemens, *Vorlesung zu Metallkunde II, in Titanaluminide*. 2007.
25. F. Appel and R. Wagner, *Microstructure and deformation of two phase  $\gamma$ -titanium aluminides*. Materials Science and Engineering, 1998. **22**(5): p. 187-268.
26. A. Lorich, *Charakterisierung der Eigenschaften schmelz- und pulvermetallurgisch hergestellter  $\gamma$ -TiAl-Basislegierungen*, in *Metallkunde und Werkstoffprüfung*. 1997, Montanuniversität Leoben: Leoben.
27. H. Blumenauer, *Werkstoffprüfung*. Vol. 6. 1994, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
28. W. Domke, *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. Vol. 10. 1986, Düsseldorf: Cornelsen-Velhagen & Klasing.
29. H. Inoue, et al., *Heat capacity measurements of Ti-Al intermetallic compounds by heat-flux type differential scanning calorimetry with a triple-cell system*. High Temperature Materials and Processes, 2004. **23**(5-6): p. 305-311.
30. W.F. Hemminger and H.K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*. 1989, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin.
31. H.P. Stüwe and G. Vibrans, *Feinstrukturuntersuchungen in der Werkstoffkunde*. 1974, Speyer: B.I. Wissenschaftsverlag.
32. H. Düsterhöft, M. Riedel, and B.-K. Düsterhöft, *Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie*. 1999, Leipzig: B. G. Teubner.
33. R. Franz, *AlCrVN - Design of high-temperature low-friction coatings*, in *Metallkunde und Werkstoffprüfung*. 2007, Montanuniversität: Leoben.
34. C.R. Brundle, C.A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*. 1992, Butterworth-Heinemann: Boston.
35. L.M. Drössler, *Characterization of  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -TiAl alloy variants using advanced in- and ex-situ investigation methods*, in *Metallkunde und Werkstoffprüfung*. 2008, Montanuniversität: Leoben.
36. W. Lu, et al., *(S)TEM study of different stages of Ti-45Al-8Nb-0.2W-0.2B-0.02Y alloy oxidation at 900 °C*. Corrosion Science, 2008. **50**(4): p. 978-988.
37. H.J. Eichler, A. Fleischer, and J. Kross, *Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik*. Interferenz und Beugung, ed. H.J. Eichler. Vol. 9. 1993, Berlin: de Gruyter.
38. Phrood, *Spectre-sRGB*, Spectre-sRGB.svg, Editor. 2009.
39. G. Schott, *Werkstoffermüdung-Ermüdungsfestigkeit*. 1997, Stuttgart: Deutscher Veralg für Grundstoffindustrie.
40. D. Munz and T. Fett, *Ceramics*. 1999, Berlin: Springer.