

Montanuniversität Leoben

Dissertation

**Thermodynamische Gleichgewichts- und
Ungleichgewichtsstudien im System TiAl**



Dipl.-Ing. Robert Werner

An der Montanuniversität Leoben eingereichte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der montanistischen Wissenschaften.

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

Leoben, August 2018

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, August 2018

Robert Werner

Danksagung

Mein Dank richtet sich an jene Personen, die mich bei der Durchführung meiner Dissertation unterstützt haben.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Clemens danke ich an dieser Stelle sehr herzlich für die intensive Fachbetreuung, die zahlreichen Diskussionen und die stets rasche Korrektur bei Tagungsbeiträgen und Veröffentlichungen. Ich danke meinem Doktorvater vor allem auch für den positiven (menschlichen) Zuspruch in den letzten Monaten und Jahren, der dazu beigetragen hat, dass ich diese Dissertation (verspätet) fertig stellen konnte.

Frau Ass.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Svea Mayer möchte ich für das wissenschaftliche Management, die projektbezogenen Tätigkeiten sowie für die Korrekturen meiner Arbeiten meinen Dank aussprechen.

Frau Dr. Janny Lindemann danke ich für die Versuchsdaten der Gleeble-Versuche (welche an der BTU Cottbus durchgeführt wurden) sowie für die Bereitstellung von Probenmaterial für diese Dissertation.

Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Martin Stockinger und Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Daniel Huber (Böhler Schmiedetechnik GmbH & Co KG, beide Industriepartner im gemeinsam durchgeführten TAKE OFF Projekt) möchte ich an dieser Stelle für die stets konstruktive Zusammenarbeit während des TAKE OFF Projektes meinen Dank aussprechen. Das gemeinsame Publizieren hat mir ebenfalls Freude bereitet.

Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Martin Schloffer und Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Emanuel Schwaighofer möchte ich für die Zusammenführung der experimentellen Daten der Gleichgewichtsthermodynamik der TNM-Legierung und für die gemeinsamen fachbezogenen Diskussionen herzlich danken. Die gemeinsamen Publikationen sind auch hier positiv zu erwähnen.

Frau Dipl.-Ing. Dr. mont. Flora Godor danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit bei der Charakterisierung des Warmumformverhaltens zweier Legierungen im System TiAl-Mo und für die gute Kooperation bei der Erstellung gemeinsamer Publikationen.

Abschließend möchte ich mich sehr herzlich bei meinem Vater (Herr Prof. Dr. mont. habil. Dr. h. c. Ewald Werner, Vorstand des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Werkstoffmechanik an der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München) bedanken, weil er meine fertig gestellte Dissertation (nach inhaltlichen sowie fachlichen Kriterien) gelesen hat und mir wertvolle Ratschläge gegeben hat, was die Formulierung gewisser Zusammenhänge betrifft.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT	1
2	THERMODYNAMISCHE GLEICHGEWICHTSSTUDIEN IM SYSTEM TIAL4	
2.1	Thermodynamische Grundlagen zur Berechnung von Phasengleichgewichten.....	4
2.1.1	Thermodynamische Modellierung nach der CALPHAD Methode	4
2.1.2	Thermodynamische Modellierung von Reinelementen	7
2.1.3	Thermodynamische Modellierung stöchiometrischer Phasen	11
2.1.4	Thermodynamische Modellierung von Phasen mit Variation der Zusammensetzung	11
2.1.5	Thermodynamische Modellierung geordneter Phasen mittels des Untergittermodells.....	17
2.1.6	Thermodynamische Modellierung von Phasen mit Ordnungs-/Unordnungs- Transformation.....	20
2.1.7	Methode der Gibbsenergieminimierung zur Berechnung von Phasengleichgewichten	21
2.1.7.1	Verfahren der Lagrangeschen Multiplikatoren	21
2.1.7.2	Berechnung von Phasengleichgewichten durch Gibbsenergieminimierung	23
2.2	Experimente zur Gleichgewichtsthermodynamik der TNM- Legierung	26
2.2.1	Erzeugung von Phasenanteilsdiagrammen mittels ex-situ Versuchen.....	26
2.2.2	Erzeugung von Phasenanteilsdiagrammen mittels in-situ Versuchen	29
2.3	Thermodynamische Modellierung von Phasengleichgewichten im System Al-B- Mo-Nb-Ti	31
2.3.1	Beschreibung relevanter Gleichgewichtsphasen der TNM-Legierung.....	31
2.3.2	Beschreibung akzeptierter Assessments im System Al-B-Nb-Ti	33
2.3.3	Beschreibung akzeptierter Assessments im System Al-Mo-Nb-Ti.....	42
2.3.4	Modifizierung bestehender Assessments für die Beschreibung der TNM- Legierung.....	48
2.4	Vergleich und Diskussion der Resultate zur Gleichgewichtsthermodynamik der TNM-Legierung.....	51

3	THERMODYNAMISCHE UNGLEICHGEWICHTSSTUDIEN IM SYSTEM TIAL	56
3.1	Charakterisierung der isothermen Warmumformung der TNM-Legierung – Motivation und Zielsetzung.....	56
3.2	Experimente zur isothermen Warmumformung der TNM-Legierung	59
3.2.1	Materialcharakterisierung und Wärmebehandlungsstudie an der TNM-Legierung.....	59
3.2.2	Gleeble-Experimente und metallographische Charakterisierung der isotherm verformten Mikrostruktur der TNM-Legierung	62
3.2.3	EBSD-Messungen zur Charakterisierung der isotherm verformten Mikrostruktur der TNM-Legierung	65
3.2.3.1	Funktionsprinzip von Electron Back Scatter Diffraction (EBSD)	65
3.2.3.2	EBSD-Messungen an den isotherm umgeformten TNM-NB-Proben	70
3.2.4	Metallographische Untersuchung zum Schädigungsverhalten der isotherm verformten Mikrostruktur der TNM-Legierung	75
3.3	Mathematische Modellierung zur isothermen Warmumformung der TNM-Legierung mit Wolfram Mathematica	76
3.3.1	Phänomenologisches Konstitutivmodell nach Sellars und McG. Tegart (ST-Modell).....	77
3.3.2	Phänomenologisches Konstitutivmodell nach Hensel und Spittel (HS- und HS2-Modell).....	82
3.3.3	Physikalisch basiertes Konstitutivmodell nach Avrami-Johnson-Mehl-Kolmogorov (AJMK-Modell).....	87
3.3.3.1	Beschreibung des AJMK-Modells aus DRV- und DRX-Funktion	87
3.3.3.2	Verwendung des AJMK-Modells für die Modellierung der Fließkurven im Dreiphasengebiet der warmumgeformten TNM-NB-Legierung	97
3.3.4	Berechnung von processing maps nach dem Dynamic Materials Model (DMM)	111
3.4	Vergleich und Diskussion der Resultate aus Experiment und Simulation zur isothermen Warmumformung der TNM-Legierung.....	119
4	ZUSAMMENFASSUNG	124

5	LITERATURVERZEICHNIS	128
6	ANHANG	136
6.1	Publikationsliste	136
6.2	Anhang ausgewählter Publikationen	137

1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Intermetallischen (β -erstarrenden) γ -TiAl Basislegierungen wird ein sehr großes Potenzial für den Einsatz als Leichtbauwerkstoff bei Hochtemperaturanwendungen zugesprochen. Typische Anwendungsbereiche dieser Legierungsklasse sind Turboladerlaufräder in modernen Verbrennungsmotoren und Turbinenschaufeln (der Niederdruckturbinen) in neuartigen Strahltriebwerken. Intermetallische γ -TiAl Basislegierungen weisen folgende attraktive mechanische und thermische Eigenschaften auf [App2011, Cle2011a, Cle2013, Cle2016, May2017]:

- Geringe Dichte ($3.9-4.1 \text{ g/cm}^3$); die intermetallischen γ -TiAl-Legierungen weisen ca. die Hälfte der Dichte von schweren (Ni-Basis)-Superlegierungen auf. In den Anwendungsbereichen (bei Verbrennungsmotoren und Strahltriebwerken) kommt es durch den Einsatz dieser Legierungsklasse zu einer Reduktion des Treibstoffverbrauches und der schädlichen Emissionen (CO_2 , NO_x) und zu einer Verringerung der Lärmbelastung.
- Hoher Schmelzpunkt von ca. $1450 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Hohe spezifische Kriechfestigkeit, Warmfestigkeit und Steifigkeit bei hohen Temperaturen.
- Geringe Neigung zum Titanfeuer.
- Verbesserte Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu konventionellen Titanlegierungen.

Zu den intermetallischen (β -erstarrenden) γ -TiAl Basislegierungen der 3. Generation zählen die vom GKSS Forschungszentrum (Deutschland) entwickelten TNB-Legierungen (mit einer nominellen chemischen Zusammensetzung von: Ti-45Al-(5-10)Nb-(0-1)C,B in at%) und die TNM-Legierungen (mit einer nominellen chemischen Zusammensetzung von: Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B in at.%). TNM-Legierungen bestehen hauptsächlich aus den drei Gleichgewichtsphasen γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al und geringen Anteilen an β_0 -TiAl. Diese drei Phasen liegen bei Raumtemperatur als geordnete intermetallische Phasen vor [Cle2011a].

In der neuen Triebwerksgeneration von Pratt & Whitney (PW1100G-JM-Triebwerk des Airbus A320neo) kommt ein langsam drehender Getriebefan (GTF) zum Einsatz, während die Niederdruckturbinen in hohen Drehzahlbereichen operiert. Durch die schnell drehende Niederdruckturbinen steigen die mechanischen Bauteilbe-

lastungen an und die für die Turbinenschaufeln eingesetzten Werkstoffe müssen eine erhöhte Festigkeit und Kriechbeständigkeit aufweisen (bei Einsatztemperaturen im Bereich von 600 °C bis 750 °C) und bei Raumtemperatur gleichzeitig über eine gewisse plastische Verformbarkeit verfügen. Die TNM-Legierungen erfüllen dieses Anforderungsprofil, wenn diese im geschmiedeten und speziell wärmebehandelten Zustand eingesetzt werden [Schl2013, Hab2016, May2017].

Während der gesamten thermomechanischen Prozessroute der TNM-Legierung (= Erzeugung des Ausgangsmaterials → mechanische Umformung mit anschließender Wärmebehandlung) kommt es zu diffusionsgesteuerten metallphysikalischen Prozessen (dynamische Erholung und Rekristallisation, Phasenumwandlungen) während der Warmumformung und bei der nachfolgenden Abkühlung. Diese Prozesse, die zu einer anwendungsgerechten Mikrostruktur der TNM-Legierung führen, finden entweder in einem dem thermodynamischen Gleichgewicht nahen Zustand oder im thermodynamischen Ungleichgewicht statt.

Die vorliegende Dissertation hat die Zielsetzung den Existenzbereich der Gleichgewichtsphasen der TNM-Legierung als Funktion der Legierungszusammensetzung und der Temperatur vorhersagen zu können. Der erste Teil dieser Dissertation wird sich aus diesem Grund mit der Gleichgewichtsthermodynamik der TNM-Legierung beschäftigen und die Bezeichnung „Thermodynamische Gleichgewichtsstudien im System TiAl“ tragen. Dazu ist es notwendig eine Korrelation zwischen der experimentellen Gleichgewichtsthermodynamik (Wärmebehandlungen, quantitative Gefügebild-Metallographie, Labor XRD-Messungen, DSC, in-situ HEXRD) und der thermodynamischen Simulation des Phasengleichgewichtes (auf Basis der CALPHAD-Methode) herzustellen.

Der zweite Teil dieser Dissertation trägt die Bezeichnung „Thermodynamische Ungleichgewichtsstudien im System TiAl“ und hat die wissenschaftliche Betrachtung der metallphysikalischen Prozesse während der isothermen Warmumformung zum Gegenstand, weil diese Prozesse (dynamische Erholung und Rekristallisation, Phasenumwandlungen) im thermodynamischen Ungleichgewicht stattfinden. Die experimentellen Untersuchungen zur isothermen Warmumformung sollen ebenfalls mit der mathematischen Simulation der Fließkurven (über Konstitutivgesetze) in Verbindung gebracht werden.

Das isotherme Umformverhalten soll im Dreiphasengebiet der TNM-Legierung mittels Laborversuchen (Gleeble Experimente) untersucht werden. Dabei sollen experimentelle Fließkurven in Abhängigkeit der Prozessparameter (Verformungsgrad, Dehn-

rate und Temperatur) aufgenommen werden. Die Methoden der quantitativen Metallographie (REM und EBSD) dienen dabei zur Bestimmung der charakteristischen Gefügekenngößen (dynamisch rekristallisierte Korngröße und dynamisch rekristallisierte Volumenanteil). Ausgehend von einer mathematischen Beschreibung der experimentellen Fließkurven (über phänomenologisch und physikalisch basierte Konstitutivmodelle) soll eine Korrelation zwischen Experiment und Simulation hergestellt werden, was die charakteristischen Gefügekenngößen betrifft. Des Weiteren sollen processing maps (sogenannte Prasad maps) nach dem Dynamic Materials Model (DMM) erstellt werden, um eine Trendbeschreibung der Schädigung (in Abhängigkeit der Prozessparameter) während der Warmumformung zu erhalten. Abschließend soll ebenfalls eine Korrelation der berechneten processing maps mit dem Schädigungsbild der real verformten Mikrostruktur erfolgen.

2 Thermodynamische Gleichgewichtsstudien im System TiAl

2.1 Thermodynamische Grundlagen zur Berechnung von Phasengleichgewichten

2.1.1 Thermodynamische Modellierung nach der CALPHAD Methode

Für die graphische Veranschaulichung des thermodynamischen Gleichgewichtes eines Mehrkomponentensystems werden Phasendiagramme (in zwei oder drei Dimensionen) verwendet. Dabei werden die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Phasenräume eines Legierungssystems als Funktion der Temperatur T [K], des Druckes p [Pa] und/oder der chemischen Zusammensetzung als Konzentrationsmaß x_i^φ (= Molenbruch n_i^φ / n^φ der Komponente i in der Phase φ) dargestellt. Klassische Darstellungsformen für technische Legierungen (bei konstantem Druck $p = 101325$ Pa) sind dabei Phasenanteilsdiagramme (PFD = phase fraction diagram), bei welchen die Gleichgewichtsphasenanteile als Funktion von T für eine spezifische Legierung (mit konstanter Zusammensetzung) dargestellt werden, oder Phasendiagramme (PD = phase diagram), bei welchen die Existenzgebiete von Gleichgewichtsphasen als Funktion von T und x_l^φ (für $1 \leq l \leq K \in \mathbb{N}$) dargestellt werden. Phasendiagramme (im Gleichgewichts- und/oder Ungleichgewichtszustand) stellen eine wissenschaftlich fundierte Grundlage für die Materialforschung dar und finden beispielsweise Anwendung bei Fragestellungen der Erstarrung, des Kristallwachstums, der Oxidation oder der Phasenumwandlung in verschiedenen Aggregatzuständen. In der Werkstofftechnik sind Phasendiagramme Orientierungskarten für die Entwicklung neuer Legierungen. Diese Orientierungskarten sind von großer Bedeutung für die Festlegung einer thermomechanischen Prozessroute (= Erzeugung des Ausgangsmaterials \rightarrow mechanische Umformung mit anschließender Wärmebehandlung) zur Einstellung gewünschter Mikrostrukturen, die für die technische Anwendung gefordert werden.

Phasendiagramme werden experimentell für binäre und in engen Temperatur- und Konzentrationsfenstern auch für ternäre Systeme bestimmt, wobei man sich dabei komplementärer Methoden bedient. Diese sind beispielsweise isotherme Wärmebehandlungen (HT = heat treatment) mit Wasserabschrecken (WQ = water quenching) und anschließender quantitativer Metallographie unter Verwendung von Lichtmikro-

skopie (LOM = light optical microscopy), Rasterelektronenmikroskopie (SEM = scanning electron microscopy) und Röntgendiffraktometrie (XRD = X-ray diffraction). Unterstützend werden zur Charakterisierung der Existenzbereiche von Phasen auch Methoden der experimentellen thermischen Analyse (DTA = differential thermal analysis, DSC = differential scanning calorimetry) verwendet. Der experimentelle Aufwand für die vollständige Charakterisierung (Beschreibung als Funktion von p , T und x_A^φ bzw. x_B^φ) binärer Systeme ist sehr hoch. Technisch bedeutende Legierungen sind Mehrkomponentensysteme, welche experimentell nicht mehr vollständig über weite Temperatur- und Konzentrationsfenster erfasst werden können.

Es war und ist daher notwendig für Multikomponentensysteme einen alternativen Ansatz zu entwickeln, der auf der computergestützten thermodynamischen Berechnung von Gleichgewichtsphasendiagrammen (CALPHAD = CALculation of PHase Diagrams) beruht. Die CALPHAD Methode wurde in den 1970er Jahren durch die Pionierarbeiten von Hillert [Hil1968] und Kaufmann [Kau1970] entwickelt und wird in den Reviews von Ansara [Ans1979] und Saunders [Sau1998] sehr ausführlich dargestellt. Die Methode beruht auf der Gesetzmäßigkeit, dass ein thermodynamisches System (bestehend aus K Komponenten, φ^{sys} Phasen und n^{sys} mol Atome, formuliert als Funktion der Systemvariablen p , T und $x_l^\varphi = \{x_1^\varphi, \dots, x_K^\varphi\}$) den Zustand der niedrigsten gesamten Gibbsenergie $G^{\text{sys}}(p, T, x_l^\varphi)$ [kJ] anstrebt. Unter der Voraussetzung, dass die Stoffmenge (n^φ [mol]) und die molare Gibbsenergie $G_m^\varphi(p, T, x_l^\varphi)$ [kJ/mol] für jede Phase φ bekannt sind, kann der thermodynamische Gleichgewichtszustand, aus der mathematischen Minimierung der gesamten Gibbsenergiefunktion, numerisch berechnet werden, was durch Gl. (2.1) ausgedrückt wird (rot gesetzte Formeln sollen im Folgenden die zentralen Gleichungen der CALPHAD Methode hervorheben):

$$\left. \begin{array}{l} \text{Für } 1 \leq l \leq K \in \mathbb{N} \text{ und } x_l^\varphi = n_l^\varphi / n^\varphi = \{x_1^\varphi, \dots, x_K^\varphi\} \text{ gilt:} \\ G^{\text{sys}}(p, T, x_l^\varphi) = n^{\text{sys}} \cdot \sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}} \in \mathbb{N}} f^\varphi \cdot G_m^\varphi(p, T, x_l^\varphi) \rightarrow \min, \quad \text{mit } f^\varphi = \frac{n^\varphi}{n^{\text{sys}}} = \frac{n^\varphi}{\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} n^\varphi} \end{array} \right\} \quad (2.1)$$

Das Ziel der CALPHAD Methode ist es, Phasengleichgewichte aus der Minimierung von $G^{\text{sys}}(p, T, x_l^\varphi)$ zu berechnen. Dazu ist es notwendig die analytischen Gibbsenergiefunktionen aller Systemphasen durch parametrisierte Modelle zu beschreiben. Die thermodynamischen Anpassungsparameter (lineare Temperaturfunktionen) dieser Modelle werden durch Experimente (Methoden der quantitativen Metallographie und

der thermischen Analyse) und durch theoretische Information (Ab-initio Berechnungen) festgesetzt und sind in thermodynamischen Datenbanken (= assessed thermodynamic databases) hinterlegt, die von einer geeigneten Computer Software (THERMO-CALC) aufgerufen werden können. Mittels der THERMO-CALC Software erfolgt die numerische Lösung des Gleichungssystems, welches bei der Gibbsenergieminimierung erzeugt wird. In Abb. 2.1 ist die Struktur der CALPHAD Methode zusammenfassend in Form eines Flussdiagrammes dargestellt.

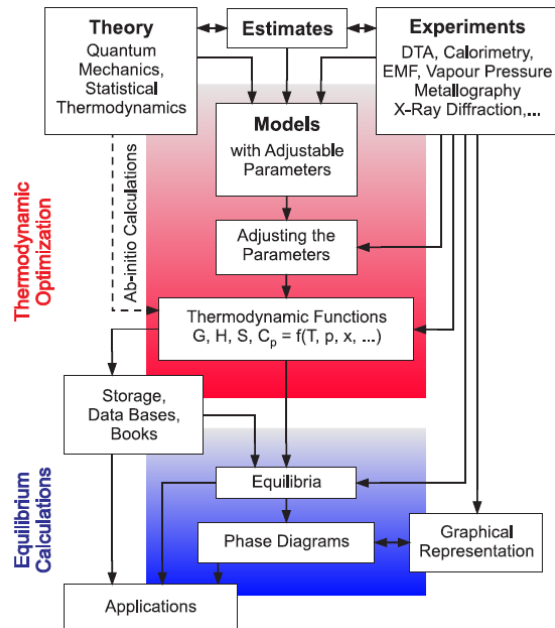


Abb. 2.1. Struktur der CALPHAD Methode als schematisches Flussdiagramm. Die Abbildung ist aus [Cup2009] entnommen.

Ein großer Vorteil der CALPHAD Methode ist es, dass man Phasengleichgewichte in Multikomponentensystemen, durch geeignete Extrapolation der thermodynamischen Beschreibung der binären (und teilweise ternären) Subsysteme, berechnen kann. Die binären Subsysteme werden dabei sehr genau mit Experimenten abgeglichen und dem präzisen Assessment dieser Subsysteme wird dabei eine sehr große Bedeutung zugeschrieben. Für scharf definierte Multikomponentensysteme (Legierungen aus vielen Komponenten) ist es wichtig, den Verlauf der Gleichgewichtsphasen (Phasenfraktionsverlauf) in Abhängigkeit der Temperatur zu berechnen und für diese Legierungen die dazugehörigen Phasenanteilsdiagramme zu erzeugen. Die genaue Darstellung der wichtigsten Modelle für die mathematische Beschreibung der Gibbsenergiefunktionen unterschiedlicher thermodynamischer Phasen und die Beschreibung der Methode der Gibbsenergieminimierung erfolgt in den nachfolgenden Abschnitten.

2.1.2 Thermodynamische Modellierung von Reinelementen

Die Temperaturfunktionen der molaren Gibbsenergien der Reinelemente (ein Reinelement i möge den stabilen Referenzzustand φ_i bei $T_0 = 298.15$ K einnehmen) werden mit ${}^0G_{m,i}^{\varphi_i}(T)$ bezeichnet, wobei die beigefügte Null für den stabilen Referenzzustand des Elementes i bei T_0 steht. Sämtliche Temperaturfunktionen eines Reinelementes (für den stabile Referenzzustand φ_i und für hypothetische metastabile Phasenzustände ϕ_i) werden auf die SER-Enthalpie (SER = stable element reference) ${}^0H_{m,i}^{\varphi_i,\text{SER}}(T_0 = 298.15 \text{ K})$ des stabilen Referenzzustandes φ_i ($T_0 = 298.15 \text{ K}$ und $p = 101325 \text{ Pa}$) bezogen. Diese SER-Enthalpien sind in [Din1991] (SGTE = Scientific Group Thermodata Europe for pure elements) für 78 Reinelemente aufgelistet. Die zuvor beschriebenen Temperaturfunktionen der molaren Gibbsenergien der Reinelemente haben folgende allgemeine Gestalt [Din1991]:

$$\left. \begin{aligned} GHSER_i &= {}^0GH_{m,i}^{\text{SER}} \stackrel{(T>T_0)}{=} {}^0G_{m,i}^{\varphi_i}(T) - {}^0H_{m,i}^{\varphi_i,\text{SER}}(T_0 = 298.15 \text{ K}) = \\ &= a + bT + cT \ln(T) + \sum_k d_k T^k, \\ a, b, c, d_k \dots &\text{elementspezifische Konstanten, } k \in \mathbb{Z} \setminus \{0, 1\}. \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

$${}^0G_{m,i}^{\phi_i}(T) - {}^0H_{m,i}^{\varphi_i,\text{SER}}(T_0 = 298.15 \text{ K}) \stackrel{(T>T_0)}{=} {}^0G_{m,i}^{\phi_i}(T) - {}^0G_{m,i}^{\varphi_i}(T) + GHSER_i. \quad (2.3)$$

Der Term ${}^0G_{m,i}^{\phi_i}(T) - {}^0G_{m,i}^{\varphi_i}(T)$ aus Gl. (2.3) definiert die Temperaturfunktion der Gitterstabilität (= lattice stability) des Elementes i im metastabilen Phasenzustand ϕ_i .

Eine Begründung der Beschreibung von ${}^0G_{m,i}^{\varphi_i}(T)$ nach Gl. (2.2) erfolgt durch eine Herleitung der Gibbsenergiefunktion aus einem experimentell bestimmten analytischen Ausdruck für die Temperaturfunktion der molaren Wärmekapazität $c_{m,p}(T)$ eines Reinelementes bei konstantem Druck p . Die allgemeine analytische Temperaturfunktion für $c_{m,p}(T)$ ist nach [Luk2007] wie folgt gegeben:

$$\left. \begin{aligned} c_{m,p}(T \geq T_0) &= -c - \sum_k k(k-1)d_k T^{k-1}, \\ c, d_k \dots &\text{elementspezifische Konstanten, } k \in \mathbb{Z} \setminus \{0, 1\}. \end{aligned} \right\} \quad (2.4)$$

Für die Ableitung von Gl. (2.2) werden die ersten beiden Hauptsätze der Thermodynamik benötigt, welche im nachfolgenden Text (für das bessere Verständnis der Zusammenhänge) kurz dargestellt werden.

Erster Hauptsatz der Thermodynamik:

Nach [Atk2001] lautet der 1. Hauptsatz der Thermodynamik (für ein geschlossenes thermodynamisches System) für die differentielle Änderung der inneren molaren Energie dU_m , unter der Voraussetzung, dass vom System eine differentielle reversible molare Volumenarbeit $\delta W_m = -p dV_m$ (am differentiellen Molvolumen dV_m) gegen einen äußeren Druck $p = p_{\text{ex}}$ verrichtet wird ($\delta W_m = -p dV_m < 0 \Leftrightarrow dV_m > 0$, wenn das System selbst Expansionsarbeit verrichtet und $\delta W_m = -p dV_m > 0 \Leftrightarrow dV_m < 0$, wenn an einem System Kompressionsarbeit verrichtet wird) und die dem System zugeführte molare Wärme mit δQ_m bezeichnet wird, wie folgt:

$$dU_m = \delta Q_m + \delta W_m = \delta Q_m - p dV_m \quad \text{bzw.} \quad \delta Q_m = dU_m + p dV_m. \quad (2.5)$$

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik:

Bei einer freiwilligen Zustandsänderung nimmt die molare Gesamtentropie ($S_m^{\text{Gesamt}} = S_m^{\text{System}} + S_m^{\text{Umgebung}} = S_m + \bar{S}_m$) eines abgeschlossenen Systems zu. Der 2. Hauptsatz lautet angeschrieben für eine differentielle Änderung der molaren Gesamtentropie dS_m^{Gesamt} des abgeschlossenen Systems wie folgt:

$$dS_m^{\text{Gesamt}} = dS_m^{\text{System}} + dS_m^{\text{Umgebung}} = dS_m + d\bar{S}_m \geq 0. \quad (2.6)$$

Bei spontanen (irreversiblen) Zustandsänderungen nimmt die Gesamtentropie zu ($dS_m^{\text{Gesamt}} > 0$). Bei reversiblen Zustandsänderungen wird keine Entropie erzeugt ($dS_m^{\text{Gesamt}} = 0$).

Thermodynamische Definition der molaren Entropie für (ir)reversible Zustandsänderungen (Clausius'sche Ungleichung):

$$\left. \begin{aligned} dS_m + d\bar{S}_m &\stackrel{\text{irreversibel}}{>} 0 \Rightarrow dS_m > -d\bar{S}_m = -\left(-\frac{\delta Q_m}{T}\right) = \frac{\delta Q_m}{T} \Rightarrow \delta Q_m < TdS_m, \\ dS_m + d\bar{S}_m &\stackrel{\text{reversibel}}{=} 0 \Rightarrow dS_m = -d\bar{S}_m = -\left(-\frac{\delta Q_m}{T}\right) = \frac{\delta Q_m}{T} \Rightarrow \delta Q_m = TdS_m. \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

Prozesse bei konstantem Druck p (isobare Prozesse):

Es ist nützlich die thermodynamische Zustandsfunktion der molaren Enthalpie H_m [Jmol^{-1}] wie folgt zu definieren:

$$H_m \stackrel{\text{def}}{=} U_m + pV_m. \quad (2.8)$$

Für den differentiellen Ausdruck von H_m nach Gl. (2.8) erhält man für reversible Zustandsänderungen durch Einsetzen von Gl. (2.5) und Gl. (2.7) die Fundamentalgleichung für $dH_m = dH_m(S_m, p)$:

$$dH_m = dU_m + d(pV_m) = dU_m + pdV_m + V_m dp = \delta Q_m + V_m dp = TdS_m + V_m dp. \quad (2.9)$$

Das Differential der molaren Enthalpie eines Systems bei konstantem Druck $(dH_m)_p$ ist nach Gl. (2.9) gleich der zugeführten molaren Wärme $(\delta Q_m)_p = T(dS_m)_p$, wenn das System keine zusätzliche Arbeit verrichtet. Die molare Enthalpie eines Systems nimmt mit steigender Temperatur T zu. Beim Auftragen von H_m gegen T erhält man eine Kurve, deren Steigung als Wärmekapazität bei konstantem Druck $c_{m,p}(T)$ bezeichnet wird. Damit lässt sich aus Gl. (2.9) folgender Zusammenhang für $c_{m,p}(T)$ ableiten:

$$(dH_m)_p = c_{m,p}(T)dT = (\delta Q_m)_p = T(dS_m)_p \Rightarrow c_{m,p}(T) = \left(\frac{dH_m}{dT} \right)_p = T \left(\frac{dS_m}{dT} \right)_p. \quad (2.10)$$

Setzt man die in Gl. (2.4) definierte Temperaturfunktion für $c_{m,p}(T)$ in Gl. (2.10) ein, so erhält man, nach Separierung dieser Differentialgleichung und nachfolgender bestimmter Integration, folgenden Ausdruck $\Delta^0 S_{m,i}^{\varphi_i}(T)$ für die Änderung der molaren Entropie des Reinelementes i im stabilen Referenzzustand φ_i :

$$\left. \begin{aligned} \int_{S_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0)}^{S_{m,i}^{\varphi_i}(T)} d\tilde{S}_m &= \int_{T_0}^T \frac{c_{m,p}(\tilde{T})}{\tilde{T}} d\tilde{T} = - \int_{T_0}^T \left(\frac{c}{\tilde{T}} + \sum_k k(k-1)d_k \tilde{T}^{k-2} \right) d\tilde{T} \Rightarrow \\ \Delta^0 S_{m,i}^{\varphi_i}(T) &= S_{m,i}^{\varphi_i}(T) - S_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0) = b_0 - c \ln T - \sum_k k d_k T^{k-1}, \\ \text{mit } b_0 &= c \ln T_0 + \sum_k k d_k T_0^{k-1}, \quad S_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{c_{m,p}^{\text{LTAC}}(\tilde{T})}{\tilde{T}} d\tilde{T}. \end{aligned} \right\} \quad (2.11)$$

Der Ausdruck $S_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0)$ kann analytisch berechnet werden, da eine Temperaturfunktion für $c_{m,p}^{\text{LTAC}}(T \leq T_0)$ aus Experimenten der adiabatischen Tieftemperatur-Kalorimetrie (LTAC = low-temperature adiabatic calorimetry) aufgestellt werden kann.

Setzt man die in Gl. (2.4) definierte Temperaturfunktion für $c_{m,p}(T)$ in den Zusammenhang $(dH_m)_p = c_{m,p}(T)dT$ aus Gl. (2.10) ein, so erhält man durch bestimmte Integration folgenden Ausdruck $HSER_i = \Delta^0 H_{m,i}^{\varphi_i}(T)$ für die Änderung der molaren Enthalpie des Reinelementes i im stabilen Referenzzustand φ_i :

$$\left. \begin{aligned} \int_{{}^0 H_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0)}^{{}^0 H_{m,i}^{\varphi_i}(T)} d\tilde{H}_m &= \int_{T_0}^T c_{m,p}(\tilde{T})d\tilde{T} = - \int_{T_0}^T \left(c + \sum_k k(k-1)d_k \tilde{T}^{k-1} \right) d\tilde{T} \Rightarrow \\ HSER_i &= \Delta^0 H_{m,i}^{\varphi_i}(T) = {}^0 H_{m,i}^{\varphi_i}(T) - {}^0 H_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0) = a_0 - cT - \sum_k (k-1)d_k T^k, \end{aligned} \right\} \quad (2.12)$$

mit $a_0 = cT_0 + \sum_k (k-1)d_k T_0^k$, ${}^0 H_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0) = \int_0^{T_0} c_{m,p}^{\text{LTAC}}(\tilde{T})d\tilde{T}$.

Der Ausdruck $\Delta^0 G_{m,i}^{\varphi_i}(T)$ für die Änderung der molaren Gibbsenergie des Reinelementes i im stabilen Referenzzustand φ_i ist wie folgt definiert:

$$\left. \begin{aligned} \Delta^0 G_{m,i}^{\varphi_i}(T) &= {}^0 G_{m,i}^{\varphi_i}(T) - {}^0 G_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0) = \Delta^0 H_{m,i}^{\varphi_i}(T) - T \cdot \Delta^0 S_{m,i}^{\varphi_i}(T) \\ &= ({}^0 H_{m,i}^{\varphi_i}(T) - {}^0 H_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0)) - T({}^0 S_{m,i}^{\varphi_i}(T) - {}^0 S_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0)). \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

Setzt man $\Delta S_{m,i}^{\varphi_i}(T)$ aus Gl. (2.11) und $\Delta H_{m,i}^{\varphi_i}(T)$ aus Gl. (2.12) in Gl. (2.13) ein, so ergibt sich folgender resultierender Ausdruck für $\Delta G_{m,i}^{\varphi_i}(T)$:

$$\left. \begin{aligned} \Delta^0 G_{m,i}^{\varphi_i}(T) &= {}^0 G_{m,i}^{\varphi_i}(T) - {}^0 G_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0) = {}^0 G_{m,i}^{\varphi_i}(T) - ({}^0 H_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0) - T_0 {}^0 S_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0)) \\ &= a_0 + (-b_0 - c)T + cT \ln(T) + \sum_k d_k T^k. \end{aligned} \right\} \quad (2.14)$$

Bringt man den nach Gl. (2.11) analytisch berechenbaren Entropieterm $T_0 \cdot {}^0 S_{m,i}^{\varphi_i}(T_0)$ auf die rechte Seite von Gl. (2.14), so gelangt man genau zur Definition von $GHSER_i$ nach Gl. (2.2). Abschließend werden diese Zusammenhänge erneut angegeben:

$$\left. \begin{aligned} GHSER_i &\stackrel{(T>T_0)}{=} {}^0 G_{m,i}^{\varphi_i}(T) - {}^0 H_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0) = \\ &\stackrel{(T>T_0)}{=} (a_0 - T_0 \cdot {}^0 S_{m,i}^{\varphi_i}(T_0)) + (-b_0 - c)T + cT \ln(T) + \sum_k d_k T^k = \\ &\stackrel{(T>T_0)}{=} a + bT + cT \ln(T) + \sum_k d_k T^k, \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

$a, b, c, d_k \dots$ elementspezifische Konstanten, $k \in \mathbb{Z} \setminus \{0, 1\}$.

2.1.3 Thermodynamische Modellierung stöchiometrischer Phasen

Eine stöchiometrische Phase $\Phi^{(K)}$ ($\Phi^{(K)} = \prod_{i=1}^{K \in \mathbb{N}} E_{a_i}^{(i)} = E_{a_1}^{(1)} E_{a_2}^{(2)} \dots E_{a_K}^{(K)}$) ist definiert als Verbundphase, in der keine Variation der molaren Zusammensetzung der Phasenkomponenten (= Elemente $E^{(i)}$ aus denen $\Phi^{(K)}$ besteht) stattfindet. Der konstante Parameter a_i steht dabei für den stöchiometrischen Koeffizienten des Elementes $E^{(i)}$, der nach der stöchiometrischen Formel der Verbundphase definiert ist. Die molare Gibbsenergie von $\Phi^{(K)}$ kann (wie für den Fall von Reinelementen) als analytische Funktion der Temperatur angegeben werden. Im Fall des hypothetischen stöchiometrischen Verbundes $\Phi^{(K)}$ lautet die molare Gibbsenergiefunktion (bezogen auf sämtliche stöchiometrische Referenzenthalpien $a_i \cdot {}^0H_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0)$ aller Phasenelemente i im stabilen Referenzzustand φ_i) wie folgt:

$$\left. \begin{aligned} & {}^0G_m^{\Phi^{(K)}}(T) - \sum_{i=1}^K a_i \cdot {}^0H_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0 = 298.15 \text{ K}) \stackrel{(T > T_0)}{=} \\ & = {}^0G_m^{\Phi^{(K)}}(T) - \sum_{i=1}^K a_i \cdot {}^0G_{m,i}^{\varphi_i}(T) + \sum_{i=1}^K a_i \cdot ({}^0G_{m,i}^{\varphi_i}(T) - {}^0H_{m,i}^{\varphi_i, \text{SER}}(T_0)) = \\ & = \Delta_f {}^0G_m^{\Phi^{(K)}}(T) + \sum_{i=1}^K a_i \cdot GHSE_{R_i} = \tilde{a} + \tilde{b}T + \tilde{c}T \ln(T) + \sum_k \tilde{d}_k T^k, \\ & \tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c}, \tilde{d}_k \dots \text{Konstanten für } \Phi^{(K)}, k \in \mathbb{Z} \setminus \{0,1\}. \end{aligned} \right\} \quad (2.16)$$

Der Ausdruck $\Delta_f {}^0G_m^{\Phi^{(K)}}(T)$ aus Gl. (2.16) steht dabei für die molare Gibbsenergie, die für die Bildung des hypothetischen stöchiometrischen Verbundes $\Phi^{(K)}$ bei der Temperatur $T > T_0$ benötigt wird.

2.1.4 Thermodynamische Modellierung von Phasen mit Variation der Zusammensetzung

Phasen mit Variation der Zusammensetzung (= substitutional solutions) werden im Weiteren mit φ bezeichnet und die molare Gibbsenergie dieser Phasen setzt sich (bei $p = 101325 \text{ Pa} = \text{konst.}$) nach Gl. (2.17) aus vier Beiträgen (Refernzterm, idealer Mischungsterm, Exzessterm und magnetischer Beitrag) zusammen [Hil2008]:

$$\left. \begin{aligned} & \text{Für } 1 \leq l \leq K \in \mathbb{N} \text{ und } x_l^\varphi = n_l^\varphi / n^\varphi = \{x_1^\varphi, \dots, x_K^\varphi\} \text{ gilt:} \\ & G_m^\varphi(p, T, x_l^\varphi) \stackrel{T > T_0}{=} G_m^{\varphi, \text{srf}}(T, x_l^\varphi) + G_m^{\varphi, \text{idmix}}(T, x_l^\varphi) + G_m^{\varphi, \text{E}}(T, x_l^\varphi) + G_m^{\varphi, \text{mag}}(T, x_l^\varphi). \end{aligned} \right\} \quad (2.17)$$

In Gl. (2.17) stellt $G_m^{\varphi,\text{sf}}(T, x_l^\varphi)$ die molare Gibbsenergie der gewichteten Mischung (Summe) der K Systemkomponenten (K Reinelemente) der Phase φ relativ zu einem gewählten Referenzzustand (Stable Element Reference state – SER state) dar.

$$G_m^{\varphi,\text{sf}}(T, x_l^\varphi) = \sum_{i=1}^{K} x_i^\varphi \cdot {}^0G_{m,i}^\varphi(T) = \sum_{i=1}^{K} x_i^\varphi \cdot {}^0\mu_i^\varphi(T), \quad \text{für } 1 \leq l \leq K. \quad (2.18)$$

In Gl. (2.18) wird mit x_i^φ der Molenbruch der Komponente i im gelösten Zustand der Phase φ bezeichnet. Der Ausdruck ${}^0G_{m,i}^\varphi(T)$ bezeichnet die molare Gibbsenergie der Reinkomponente i bei der Temperatur T und ist thermodynamisch gesehen genau das chemische Potential ${}^0\mu_i^\varphi(T)$ der Reinkomponente i in der Phase φ bei der Temperatur T .

Der Term $G_m^{\varphi,\text{idmix}}(T, x_l^\varphi)$ in Gl. (2.17) beschreibt den molaren Gibbsenergiebeitrag zufolge eines zufälligen, idealen Mischungsverhaltens der Komponenten in der Phase φ . Eine Mischung verhält sich ideal, wenn die innere Energie unabhängig von der atomaren Anordnung der Komponenten ist, d.h. die molare Mischungsenthalpie $H_m^{\varphi,\text{idmix}} = 0$ ist. Unter der Voraussetzung, dass sich die Molvolumina der Komponenten durch das Vermischen nicht ändern, hängt $G_m^{\varphi,\text{idmix}}(T, x_l^\varphi)$ nur von der molaren Mischungsentropie (Konfigurationsentropie) $S_m^{\varphi,\text{idmix}}(x_l^\varphi)$ [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$] und der Temperatur T , nach der Beziehung $G_m^{\varphi,\text{idmix}}(T, x_l^\varphi) = -T \cdot S_m^{\varphi,\text{idmix}}(x_l^\varphi)$, ab. Die molare Mischungsentropie lässt sich aus der statistischen Definition der Entropie S [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$] nach Boltzmann ableiten, nach der die Entropie S ein Maß für die Unordnung in einem thermodynamischen System ist [Atk2001]:

$$\left. \begin{aligned} S &= k \cdot \ln W = \frac{R}{N_A} \cdot \ln W, & [S] &= \text{J} \cdot \text{K}^{-1}. \\ \text{mit } W &= \frac{\text{Zahl aller möglichen Zustände}}{\text{Zahl aller gleichwertigen Zustände}} = \frac{N^{\text{ges}}!}{\prod_{i=1}^K (N_i!)}, & N^{\text{ges}} &= \sum_{i=1}^K N_i. \end{aligned} \right\} \quad (2.19)$$

Fundamentalkonstanten nach [Gia2006]:

$k = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$: Boltzmann-Konstante,

$R = 8.314510 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$: Universelle Gaskonstante,

$N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: Avogadro-Zahl,

W [-]: Statistisches Maß für die Zustandswahrscheinlichkeit.

Die Konfigurationswahrscheinlichkeit W ist die Zahl aller unterscheidbaren Anordnungen der (unter sich selbst nicht unterscheidbaren) K unterschiedlichen Atomsor-

ten auf den Gitterplätzen. Man realisiert diese Anordnungen durch alle möglichen Vertauschungen, ausgenommen die der Atome einer Atomsorte unter sich, was einer Permutation mit Wiederholung entspricht. Für die Ableitung eines Ausdruckes der molaren Mischungsentropie $S_m^{\varphi, \text{idmix}}(x_l^\varphi)$, der nur von den Molenbrüchen der Reinelemente abhängt, muss die gesamte Teilchenanzahl der Mischung auf die Stoffmenge von 1 mol bezogen werden. Damit wird in Gl. (2.19) die Konfigurationswahrscheinlichkeit W wie folgt abgeändert:

$$W = W(x_l^\varphi) = \frac{N_{\text{ges}}!}{\prod_{i=1}^K (N_i!)^{N_{\text{ges}}=N_A}} = \frac{N_A!}{\prod_{i=1}^K ((x_i^\varphi \cdot N_A)!)}, \quad \text{mit } \sum_{i=1}^K x_i^\varphi = 1, \quad \text{für } 1 \leq l \leq K. \quad (2.20)$$

Für die weitere Ableitung von $S_m^{\varphi, \text{idmix}}(x_l^\varphi)$ wird die Stirlingsche Formel zur näherungsweise Berechnung des natürlichen Logarithmus von Fakultäten großer natürlicher Zahlen benötigt, welche wie folgt lautet [Bar1994]:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N!}{N^N \cdot e^{-N} \cdot \sqrt{N}} = \sqrt{2\pi}, \quad \Rightarrow \quad \ln(N!) \approx N \cdot \ln N - N, \quad \text{für große } N \in \mathbb{N}. \quad (2.21)$$

Verwendet man in Gl. (2.20) die Näherung nach Gl. (2.21), so kann folgender Ausdruck für die molare Mischungsentropie $S_m^{\varphi, \text{idmix}}(x_l^\varphi)$ abgeleitet werden:

$$\left. \begin{aligned} S_m^{\varphi, \text{idmix}}(x_l^\varphi) &= k \cdot \ln W(x_l^\varphi) = k \cdot \ln \frac{N_{\text{ges}}!}{\prod_{i=1}^K (N_i!)^{N_{\text{ges}}=N_A}} = k \cdot \left[\ln(N_A!) - \ln \left(\prod_{i=1}^K (N_i!) \right) \right] \approx \\ &\approx k \cdot \left[N_A \ln N_A - N_A - \sum_{i=1}^K (N_i \ln N_i - N_i) \right] = k \cdot \left[N_A \ln N_A - \sum_{i=1}^K N_i \ln N_i \right] = \\ &= -k N_A \cdot \left[\sum_{i=1}^K x_i^\varphi \ln(x_i^\varphi N_A) - \ln N_A \right] = -k N_A \cdot \left[\sum_{i=1}^K x_i^\varphi \ln x_i^\varphi + \ln N_A \sum_{i=1}^K x_i^\varphi - \ln N_A \right] \\ &= -R \cdot \sum_{i=1}^K x_i^\varphi \ln x_i^\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (2.22)$$

Damit folgt für den molaren Gibbsenergiebeitrag der idealen Mischung:

$$G_m^{\varphi, \text{idmix}}(T, x_l^\varphi) = -T \cdot S_m^{\varphi, \text{idmix}}(x_l^\varphi) = T \cdot R \cdot \sum_{i=1}^K x_i^\varphi \ln x_i^\varphi, \quad \text{für } 1 \leq l \leq K. \quad (2.23)$$

Die Größe $G_m^{\varphi,E}(T, x_i^{\varphi})$ in Gl. (2.17) ist die molare Exzess-Gibbsenergie, welche den Einfluss des nicht idealen Mischungsverhaltens auf die thermodynamischen Eigenschaften der Phase φ beschreibt. Die molare Exzess-Gibbsenergie $G_m^{\varphi,E}(T, x_i^{\varphi}, x_j^{\varphi})$ einer binären Mischung wird durch einen Polynomansatz nach Redlich-Kister [Red1948] beschrieben:

$$G_m^{\varphi,E}(T, x_i^{\varphi}, x_j^{\varphi}) = \sum_{z=0}^{Z_{ij} \in \mathbb{N}} {}^z L_{ij}^{\varphi}(T) \cdot {}^z RKP_{ij}^{\varphi}(x_i^{\varphi}, x_j^{\varphi}) = x_i^{\varphi} x_j^{\varphi} \sum_{z=0}^{Z_{ij} \in \mathbb{N}} {}^z L_{ij}^{\varphi}(T) \cdot (x_i^{\varphi} - x_j^{\varphi})^z, \quad (2.24)$$

für $z = \{0, 1, 2, 3, \dots\}$.

Die binären Wechselwirkungsparameter (${}^z L_{ij}^{\varphi}(T) = {}^z a_{ij}^{\varphi} + {}^z b_{ij}^{\varphi} \cdot T$, ${}^z a_{ij}^{\varphi}, {}^z b_{ij}^{\varphi} \dots$ konstant) der Komponenten i und j werden in den Redlich-Kister Polynomen ${}^z RKP_{ij}^{\varphi}(x_i^{\varphi}, x_j^{\varphi})$ durch lineare Temperaturfunktionen definiert. Das Exzessmodell nach Gl. (2.24) wird regulär (Modell der regulären Lösung), wenn nur ein temperaturunabhängiger Wechselwirkungsparameter der Form $\Omega = {}^0 L_{ij}^{\varphi} = {}^0 a_{ij}^{\varphi}$ verwendet wird. Die Beiträge der ersten vier Terme (für $z = \{0, 1, 2, 3\}$) der Redlich-Kister Polynome zur Beschreibung von $G_m^{\varphi,E}(T, x_i^{\varphi}, x_j^{\varphi})$ sind in Abb. 2.2 graphisch dargestellt.

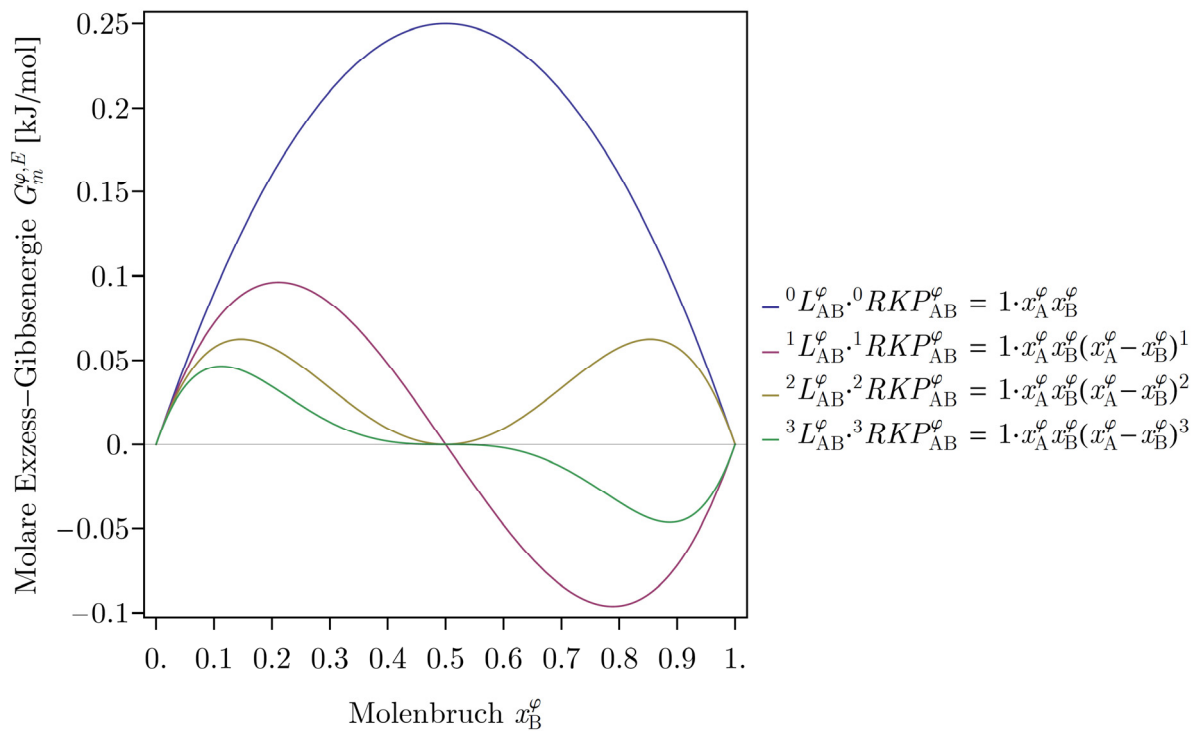


Abb. 2.2. Darstellung der Beiträge zur molaren Exzess-Gibbsenergie einer binären Mischung (aus A und B) durch die ersten vier Terme der Redlich-Kister Polynome. Die Wechselwirkungsparameter ${}^z L_{AB}^{\varphi}(T)$ wurden für die ersten vier Polynome (für $z = \{0, 1, 2, 3\}$) mit dem konstanten Wert 1 kJ/mol belegt.

Um Phasengleichgewichte in Multikomponentensystemen berechnen zu können, muss eine geeignete Extrapolationsmethode verwendet werden, welche es ermöglicht die thermodynamische Beschreibung für die molare Exzess-Gibbsenergie nach Gl. (2.24), in Form gewichteter binärer Summenterme, für die Berechnung der molaren Exzess-Gibbsenergie von Mehrkomponentensystemen zu verwenden. Dafür ist es notwendig, Gl. (2.24) für bestimmte Extrapolationspunkte $P_{ij}(x_i^{\varphi,\text{bin}}, x_j^{\varphi,\text{bin}})$, der im Multikomponentensystem enthaltenen binären Subsysteme (i - j), zu evaluieren. Die für alle binären Subsysteme berechneten binären Beiträge $G_m^{\varphi,\text{E}}(T, x_i^{\varphi,\text{bin}}, x_j^{\varphi,\text{bin}})$ müssen mit einem binären Gewichtungsfaktor ω_{ij} multipliziert und anschließend addiert werden. Die binäre Extrapolationsmethode lautet für allgemeine Gewichtungsfaktoren wie folgt:

$$G_m^{\varphi,\text{bin.E}}(T, x_l^{\varphi,\text{bin}}) = \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K \omega_{ij} \cdot G_m^{\varphi,\text{E}}(T, x_i^{\varphi,\text{bin}}, x_j^{\varphi,\text{bin}}), \quad \text{für } 1 \leq l \leq K. \quad (2.25)$$

Die Muggianu-Erweiterung [Mug1975] ist eine numerische Extrapolationsmethode, die alle Terme der Redlich-Kister Polynome reproduziert und wird auch in der ThermoCalc Software für die Extrapolation auf Mehrkomponentensysteme verwendet, da sie auf der analytischen Beschreibung der binären Subsysteme beruht. Der numerische Ausdruck der Muggianu-Extrapolationsmethode ist in Gl. (2.26) angeschrieben und die Konstruktionsmethode der binären Extrapolationspunkte ist für diese Methode in Abb. 2.3 graphisch veranschaulicht.

$$\left. \begin{aligned} G_m^{\varphi,\text{bin.E}}(T, x_l^{\varphi,\text{bin}}) &= G_m^{\varphi,\text{bin.E}}(T, x_l^{\varphi}) = \\ &= \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K \frac{4x_i^{\varphi}x_j^{\varphi}}{(1+x_i^{\varphi}-x_j^{\varphi})(1+x_j^{\varphi}-x_i^{\varphi})} \cdot G_m^{\varphi,\text{E}} \left(T, \frac{1+x_i^{\varphi}-x_j^{\varphi}}{2}, \frac{1+x_j^{\varphi}-x_i^{\varphi}}{2} \right), \end{aligned} \right\} \quad (2.26)$$

für $1 \leq l \leq K$.

Wenn die binäre Extrapolationsmethode nicht ausreicht um die molare Exzess-Gibbsenergie eines Mehrkomponentensystems zu beschreiben, dann wird ein zusätzlicher Term für die Berechnung von $G_m^{\varphi,\text{E}}(T, x_l)$ eingeführt, der ternäre Wechselwirkungen berücksichtigt. Der gesamte Exzess Beitrag wird dann wie folgt modelliert:

$$\left. \begin{aligned} G_m^{\varphi,\text{E}}(T, x_l^{\varphi}) &= G_m^{\varphi,\text{bin.E}}(T, x_l^{\varphi}) + G_m^{\varphi,\text{tern.E}}(T, x_l^{\varphi}) = \\ &= \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K x_i^{\varphi}x_j^{\varphi} \sum_{z=0}^{Z_{ij} \in \mathbb{N}} L_{ij}^z(T) \cdot (x_i^{\varphi} - x_j^{\varphi})^z + \sum_{i=1}^{K-2} \sum_{j=i+1}^{K-1} \sum_{k=j+1}^K x_i^{\varphi}x_j^{\varphi}x_k^{\varphi} L_{ijk}^{\varphi}, \end{aligned} \right\} \quad (2.27)$$

für $z = \{0, 1, 2, 3, \dots\}$ und $1 \leq l \leq K$.

Der Parameter L_{ijk}^φ im zweiten Term von Gl. (2.27) beschreibt den Summenbeitrag der ternären Wechselwirkungen und dieser wird nach [Hil2008] wie folgt definiert:

$$\left. \begin{aligned} L_{ijk}^\varphi &= u_i^\varphi \cdot {}^0L_{ijk}^\varphi + u_j^\varphi \cdot {}^1L_{ijk}^\varphi + u_k^\varphi \cdot {}^2L_{ijk}^\varphi, \\ {}^zL_{ijk}^\varphi &= {}^z a_{ijk}^\varphi + {}^z b_{ijk}^\varphi \cdot T, \quad {}^z a_{ijk}^\varphi, {}^z b_{ijk}^\varphi \dots \text{konstant, für } z = \{0,1,2\}, \\ u_i^\varphi &= x_i^\varphi + (1 - x_i^\varphi - x_j^\varphi - x_k^\varphi) / 3, \\ u_j^\varphi &= x_j^\varphi + (1 - x_i^\varphi - x_j^\varphi - x_k^\varphi) / 3, \\ u_k^\varphi &= x_k^\varphi + (1 - x_i^\varphi - x_j^\varphi - x_k^\varphi) / 3, \\ \text{mit } u_i^\varphi + u_j^\varphi + u_k^\varphi &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (2.28)$$

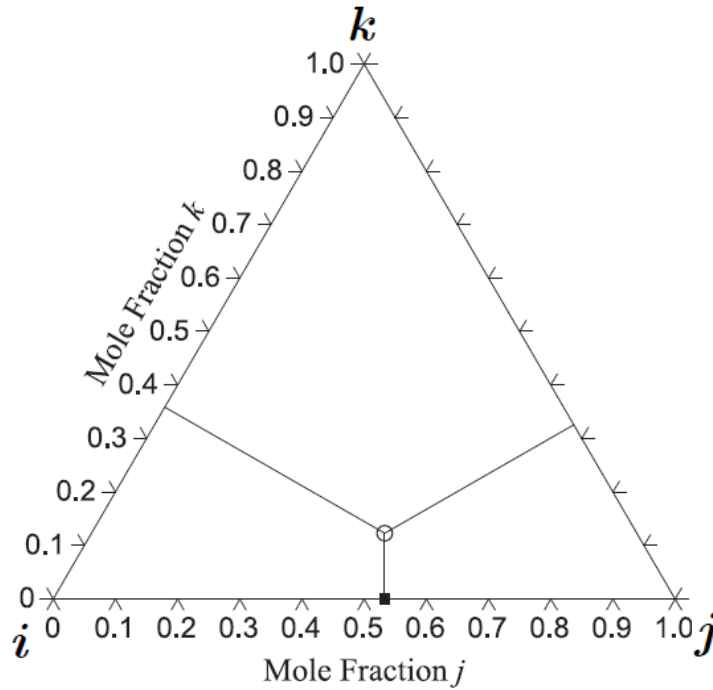


Abb. 2.3. Schematische Darstellung der Extrapolationsmethode nach Muggianu für ein ternäres System, bestehend aus den Komponenten i , j und k . Der offene Kreis ist ein Punkt $P_{ijk}(x_i^\varphi, x_j^\varphi, x_k^\varphi)$ des ternären Systems. Das schwarze Quadrat kennzeichnet den Extrapolationspunkt $P_{ij}(x_i^{\varphi,\text{bin}}, x_j^{\varphi,\text{bin}})$ des binären Subsystems (i - j), der neben den beiden anderen Extrapolationspunkten $P_{ik}(x_i^{\varphi,\text{bin}}, x_k^{\varphi,\text{bin}})$ und $P_{jk}(x_j^{\varphi,\text{bin}}, x_k^{\varphi,\text{bin}})$ für die Berechnung der binären molaren Exzess-Gibbsenergie benötigt wird [Cup2009].

Um dem magnetischen Umwandlungsverhalten von ferromagnetischen Legierungselementen (wie beispielsweise Fe, Cr, Ni, Co), bei welchen eine Umwandlung von einem langreichweitigen Zustand (= long range order, LRO) zu einem kurzreichweitigen Zustand (= short range order, SRO) stattfindet, Rechnung zu tragen, haben Hillert und Jarl [Hil1978], durch eine praktische Vereinfachung des Modells von Inden [Ind1981], den magnetischen Beitrag $G_m^{\varphi,\text{mag}}(T, x_i^\varphi)$ zur molaren Gibbsenergie durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\left. \begin{aligned}
& G_m^{\varphi, \text{mag}}(T, x_l^\varphi) = R \cdot T \cdot \ln(\beta^\varphi(x_l^\varphi) + 1) \cdot g(\tau^\varphi(x_l^\varphi)), \quad \text{für } 1 \leq l \leq K, \\
& \text{mit } \tau^\varphi = \tau^\varphi(x_l^\varphi) = T / T_*^\varphi(x_l^\varphi), \quad T_*^\varphi(x_l^\varphi) = \{T_C^\varphi(x_l^\varphi), T_N^\varphi(x_l^\varphi)\}, \\
& \tau^\varphi < 1: \quad g(\tau^\varphi) = g_L(\tau^\varphi) = 1 - \frac{\left[\frac{79(\tau^\varphi)^{-1}}{140f_{\text{KS}}} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{f_{\text{KS}}} - 1 \right) \left(\frac{(\tau^\varphi)^3}{6} + \frac{(\tau^\varphi)^9}{135} + \frac{(\tau^\varphi)^{15}}{600} \right) \right]}{\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{f_{\text{KS}}} - 1 \right)}, \\
& \tau^\varphi > 1: \quad g(\tau^\varphi) = g_H(\tau^\varphi) = - \frac{\frac{(\tau^\varphi)^{-5}}{10} + \frac{(\tau^\varphi)^{-15}}{315} + \frac{(\tau^\varphi)^{-25}}{1500}}{\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{f_{\text{KS}}} - 1 \right)}.
\end{aligned} \right\} \quad (2.29)$$

Der Parameter $T_*^\varphi = T_*^\varphi(x_l^\varphi)$ entspricht der kritischen Temperatur (Curie Temperatur T_C^φ für ferromagnetische Materialien oder Neel-Temperatur T_N^φ bei antiferromagnetischen Materialien) und $\beta^\varphi = \beta^\varphi(x_l^\varphi)$ beschreibt den Mittelwert des magnetischen Momentes je Atom und stellt die Zahl der ungepaarten Elektronenspins dar. Sowohl die kritische Temperatur T_*^φ als auch β^φ sind bei Legierungen von der Zusammensetzung abhängig und werden im konkreten Fall als Polynomfunktionen der Molenbrüche x_l^φ formuliert. Für Temperaturen $T < T_*^\varphi$ bzw. für $\tau^\varphi < 1$ wird in Gl. (2.29) mit $g(\tau^\varphi) = g_L(\tau^\varphi)$ der LRO-Zustand beschrieben. Wenn $T > T_*^\varphi$ bzw. $\tau^\varphi > 1$ gilt, wird in Gl. (2.29) mit $g(\tau^\varphi) = g_H(\tau^\varphi)$ der SRO-Zustand beschrieben. Die bereichsweise stetige Funktion $g(\tau^\varphi)$ ist das Resultat einer langwierigen Ableitung, welche in [Wer2011] angeführt ist. Der Parameter f_{KS} in $g(\tau^\varphi)$ beschreibt das Verhältnis der magnetischen, molaren Enthalpie im paramagnetischen Zustand zur gesamten magnetischen, molaren Enthalpie und stellt eine empirisch zu bestimmende Größe (für jede Kristallstruktur KS) dar. Für krz Metalle ergibt sich $f_{\text{krz}} = 0.4$, für kfz und hex Metalle ergibt sich ein Wert von $f_{\text{kfz}} = f_{\text{hex}} = 0.28$.

2.1.5 Thermodynamische Modellierung geordneter Phasen mittels des Untergittermodells

Das Untergittermodell (= compound energy formalism) dient zur thermodynamischen Beschreibung von Phasen (mit variabler Zusammensetzung), die aus zwei oder mehr kristallographischen Untergittern aufgebaut sind (z.B. Phasen mit interstitiellen Elementen auf einem eigenen Untergitter, intermetallische Phasen, Ordnungsphasen, ionische Phasen).

Die mathematische Theorie des Untergittermodells geht auf Hillert und Staffansson [Hil1970], Sundman [Sun1981] und Andersson [And1986] zurück und hat zusammenfassend folgende Gestalt:

Für $1 \leq l \leq K \in \mathbb{N}$ und $p = 101325 \text{ Pa} = \text{konst.}$ gilt:

$$G_m^\varphi(p, T, y_l^{\varphi, (s)}) = G_m^{\varphi, \text{srf}}(T, y_l^{\varphi, (s)}) + G_m^{\varphi, \text{conf}}(T, y_l^{\varphi, (s)}) + G_m^{\varphi, \text{E}}(T, y_l^{\varphi, (s)}) + G_m^{\varphi, \text{mag}}(T, y_l^{\varphi, (s)}).$$

mit:

$$\left. \begin{aligned} G_m^{\varphi, \text{srf}}(T, y_l^{\varphi, (s)}) &= \sum_{i=1}^{K_1} \sum_{j=1}^{K_2} y_i^{\varphi, (1)} \cdot y_j^{\varphi, (2)} \cdot {}^0G_{m, (i:j)}^\varphi + \sum_{k_1=1}^{K_1} \sum_{k_2=1}^{K_2} \dots \sum_{k_\sigma=1}^{K_\sigma} \left(\prod_{s=1}^{\sigma \geq 3} y_{k_s}^{\varphi, (s)} \right) \cdot {}^0G_{m, (k_1: \dots : k_\sigma)}^\varphi, \\ G_m^{\varphi, \text{conf}}(T, y_l^{\varphi, (s)}) &= -T \cdot S_m^{\varphi, \text{conf}}(y_l^{\varphi, (s)}) = R \cdot T \cdot \sum_{s=1}^{\sigma} a^{\varphi, (s)} \cdot \sum_{i=1}^{K_s} y_i^{\varphi, (s)} \ln(y_i^{\varphi, (s)}), \\ G_m^{\varphi, \text{E}}(T, y_l^{\varphi, (s)}) &= \sum_{i=1}^{K_1-1} \sum_{j=i+1}^{K_1} \sum_{k=1}^{K_2} y_i^{\varphi, (1)} \cdot y_j^{\varphi, (1)} \cdot y_k^{\varphi, (2)} \cdot \sum_{z=0}^{Z_{(i,j:l)} \in \mathbb{N}} {}^zL_{(i,j:l)}^\varphi(T) \cdot (y_i^{\varphi, (1)} - y_j^{\varphi, (1)})^z + \\ &\quad + \sum_{i=1}^{K_1} \sum_{j=1}^{K_2-1} \sum_{k=j+1}^{K_2} y_i^{\varphi, (1)} \cdot y_j^{\varphi, (2)} \cdot y_k^{\varphi, (2)} \cdot \sum_{z=0}^{Z_{(i,j,k)} \in \mathbb{N}} {}^zL_{(i,j,k)}^\varphi(T) \cdot (y_j^{\varphi, (2)} - y_k^{\varphi, (2)})^z + \dots \\ G_m^{\varphi, \text{mag}}(T, y_l^{\varphi, (s)}) &= R \cdot T \cdot \ln(\beta^\varphi(y_l^{\varphi, (s)}) + 1) \cdot g(\tau^\varphi(y_l^{\varphi, (s)})), \end{aligned} \right\} (2.30)$$

mit $\tau^\varphi = \tau^\varphi(y_l^{\varphi, (s)}) = T / T_*^\varphi(y_l^{\varphi, (s)})$, $T_*^\varphi(y_l^{\varphi, (s)}) = \{T_C^\varphi(y_l^{\varphi, (s)}), T_N^\varphi(y_l^{\varphi, (s)})\}$,

$$\tau^\varphi < 1: g(\tau^\varphi) = g_L(\tau^\varphi) = 1 - \frac{\left[\frac{79(\tau^\varphi)^{-1}}{140f_{\text{KS}}} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{f_{\text{KS}}} - 1 \right) \left(\frac{(\tau^\varphi)^3}{6} + \frac{(\tau^\varphi)^9}{135} + \frac{(\tau^\varphi)^{15}}{600} \right) \right]}{\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{f_{\text{KS}}} - 1 \right)},$$

$$\tau^\varphi > 1: g(\tau^\varphi) = g_H(\tau^\varphi) = - \frac{\frac{(\tau^\varphi)^{-5}}{10} + \frac{(\tau^\varphi)^{-15}}{315} + \frac{(\tau^\varphi)^{-25}}{1500}}{\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{f_{\text{KS}}} - 1 \right)}.$$

Definition der verschiedenen Molzahlen:

$$\text{Für } 1 \leq i \leq (K_s \subset K) \in \mathbb{N} \text{ gilt: } n_i^{\varphi, (s)} = \sum_{i=1}^{K_s} n_i^{\varphi, (s)}, \quad n^\varphi = \sum_{s=1}^{\sigma=\sigma^\varphi} n^{\varphi, (s)} = \sum_{s=1}^{\sigma} \sum_{i=1}^{K_s} n_i^{\varphi, (s)}.$$

Definition der site fraction der Komponente i im sublattice s der Phase φ :

$$\text{Für } 1 \leq i \leq (K_s \subset K) \in \mathbb{N} \text{ gilt: } y_i^{\varphi, (s)} = \frac{n_i^{\varphi, (s)}}{\sum_{i=1}^{K_s} n_i^{\varphi, (s)}} = \frac{n_i^{\varphi, (s)}}{n^{\varphi, (s)}}, \quad \sum_{i=1}^{K_s} y_i^{\varphi, (s)} = 1.$$

Die Zusammensetzung von Phasen, die aus mindestens zwei kristallographischen Untergittern aufgebaut sind, wird mittels untergitterspezifischen Molenbrüchen (= site fractions) beschrieben. Dabei bezeichnet $y_i^{\varphi, (s)}$ die site fraction eines Elementes i im Untergitter (= sublattice s) der Phase φ . Für die site fractions der Legierungskom-

ponenten im sublattice s ($y_i^{\varphi,(s)}$), für die Molzahlen der Legierungskomponenten im sublattice s ($n_i^{\varphi,(s)}$, $1 \leq i \leq K_s \in \mathbb{N}$), für alle Molzahlen sämtlicher Untergitter der Phase φ ($n^{\varphi,(s)}$, $1 \leq s \leq \sigma = \sigma^\varphi \in \mathbb{N}$) und für alle Molzahlen sämtlicher Phasen der Legierung (n^φ , $1 \leq \varphi \leq \varphi^{\text{sys}} \in \mathbb{N}$), gelten die Zusammenhänge, die im Formelblock unter dem System (2.30) angegebenen sind. Die Molenbrüche aller Komponenten l der Phase φ sind durch Gl. (2.31) mit den site fractions ($y_l^{\varphi,(s)}$ der Komponenten und $y_{\text{Va}}^{\varphi,(s)}$ der Vakanzen = Leerstellen im sublattice s) und den Molzahlen aller Untergitter $n^{\varphi,(s)}$ der Phase φ verknüpft:

$$x_l^\varphi = x_l^\varphi(y_l^{\varphi,(s)}, y_{\text{Va}}^{\varphi,(s)}) = \frac{\sum_{s=1}^{\sigma=\sigma^\varphi} n^{\varphi,(s)} \cdot y_l^{\varphi,(s)}}{\sum_{s=1}^{\sigma=\sigma^\varphi} n^{\varphi,(s)} \cdot (1 - y_{\text{Va}}^{\varphi,(s)})}, \quad \text{mit } y_{\text{Va}}^{\varphi,(s)} = \frac{n_{\text{Va}}^{\varphi,(s)}}{n^{\varphi,(s)}}, \quad \text{für } 1 \leq l \leq K. \quad (2.31)$$

Die Beiträge zur molaren Gibbsenergie einer Phase φ sind in der Schreibweise des Untergittermodells im System (2.30) angegeben. Dabei müssen wie auch in Gl. (2.17), die zur Beschreibung der molaren Gibbsenergie von substitutional solutions dient, folgende vier Beiträge berücksichtigt werden:

- (1) Der Ausdruck $G_m^{\varphi,\text{srf}}(T, y_l^{\varphi,(s)})$ steht für die Summation der gewichteten Beiträge aller hypothetischen Verbunde ${}^0G_{m, (k_1: \dots: k_\sigma)}^\varphi$ (bezogen auf den Referenzzustand von $T_0 = 298.15 \text{ K}$), in welchen jedes Untergitter nur von einer Komponente besetzt ist.
- (2) Der Term $G_m^{\varphi,\text{srf}}(T, y_l^{\varphi,(s)})$ beschreibt den molaren Gibbsenergiebeitrag zufolge eines zufälligen, idealen Mischungsverhalten aller Legierungskomponenten ($1 \leq l \leq K$) in den jeweiligen Untergittern ($1 \leq s \leq \sigma$) der Phase φ . Die Parameter $a^{\varphi,(s)}$ sind phasen- und untergitterspezifische Koeffizienten, die von der Atombesetzung der kristallographischen Untergitter abhängen.
- (3) Der Ausdruck $G_m^{\varphi,\text{E}}(T, y_l^{\varphi,(s)})$ steht für die molare Exzess-Gibbsenergie, welche den Einfluss des nicht idealen Mischungsverhaltens aller Legierungskomponenten in den jeweiligen Untergittern der Phase φ beschreibt. Unter Verwendung der eingeführten site fractions wird zur Beschreibung der molaren Exzess-Gibbsenergie wieder der Formalismus nach Redlich-Kister [Red1948] verwendet. Im System (2.30) beschreiben die Wechselwirkungsparameter ${}^zL_{(i,j:l)}^\varphi(T)$ die Interaktion der Komponenten (i,j) im ersten Untergitter, wenn das zweite Unter-

gitter ausschließlich von der Komponente k besetzt wird. Der Wechselwirkungsparameter ${}^zL_{(i:j,k)}^\varphi(T)$ beschreibt die Interaktion der Komponenten (j,k) im zweiten Untergitter, wenn das erste Untergitter nur von der Komponente i besetzt wird. Das angehängte (+) Symbol bedeutet, dass dieser Formalismus in analoger Weise auch für Systeme mit mehr als zwei Untergittern anwendbar ist, hier jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angeführt ist.

- (4) Der Term $G_m^{\varphi,\text{mag}}(T, y_i^{\varphi,(s)})$ steht analog zu Gl. (2.17) für den magnetischen Beitrag zur molaren Gibbsenergie und ist mit dem Unterschied zu Gl. (2.29) als Funktion der eingeführten site fractions formuliert und ist ebenfalls auf die Arbeit von Hillert und Jarl [Hil1978] zurückzuführen.

2.1.6 Thermodynamische Modellierung von Phasen mit Ordnungs-/Unordnungs-Transformation

In den Anwendungen technischer thermodynamischer Systeme (z.B. Al-Ni-, Al-Fe-, Al-Ti-System) kommt es oft vor, dass ungeordnete Hochtemperaturphasen in einen geordneten Zustand transformieren, wenn die Temperatur abgesenkt wird. Bei Anwendungstemperatur dieser technischen Legierungen liegen die Phasen im geordneten kristallographischen Zustand vor. Die Ordnungs-/Unordnungs-Transformation wurde beispielsweise im binären Al-Ni System von Ansara [Ans1988, Ans1997] modelliert. Nach diesen Arbeiten kann die molare Gibbsenergie von Phasen, die eine Ordnungs-/Unordnungs-Transformation aufweisen, durch dieselbe molare Gibbsenergiefunktion $G_m^{\varphi,\text{ord/dis}}(T, x_l^\varphi, y_l^{\varphi,(s)})$ ausgedrückt werden, was in Gl. (2.32) dargestellt ist:

$$\left. \begin{aligned} G_m^{\varphi,\text{ord/dis}}(T, x_l^\varphi, y_l^{\varphi,(s)}) &= G_m^{\varphi,\text{dis}}(T, x_l^\varphi) + [\Delta G_m^{\varphi,\text{ord}}(T, y_l^{\varphi,(s)})] = \\ &= G_m^{\varphi,\text{dis}}(T, x_l^\varphi) + [G_m^{\varphi,\text{ord}}(T, y_l^{\varphi,(s)}) - G_m^{\varphi,\text{ord}}(T, y_l^{\varphi,(s)} = x_l^\varphi)], \end{aligned} \right\} \quad (2.32)$$

für $1 \leq l \leq K$.

In Gl. (2.32) steht $G_m^{\varphi,\text{dis}}(T, x_l^\varphi)$ für die molare Gibbsenergie der ungeordneten Phase φ , die als substitutional solution modelliert wird. Der Term $\Delta G_m^{\varphi,\text{ord}}(T, y_l^{\varphi,(s)})$ ist der hinzugefügte Ordnungs-Beitrag zur molaren Gibbsenergie der Phase φ und wird aus der Differenz zweier Terme gebildet. Der Ausdruck $G_m^{\varphi,\text{ord}}(T, y_l^{\varphi,(s)})$ ist die molare Gibbsenergie der geordneten Phase, die durch den compound energy Formalismus (unter Verwendung der site fractions $y_l^{\varphi,(s)}$) beschrieben wird. Der Term $G_m^{\varphi,\text{ord}}(T, y_l^{\varphi,(s)} = x_l^\varphi)$ beschreibt den molaren Gibbsenergiebeitrag der ungeordneten

Phase zur geordneten Phase, berechnet unter der Bedingung, dass die site fractions jeder Komponente auf allen Untergittern gleich groß und identisch den entsprechenden Molenbrüchen sind, was durch $y_i^{\varphi,(s)} = x_i^{\varphi}$ ausgedrückt wird. Die ungeordnete Phase ist immer dann stabil, wenn die Funktion $G_m^{\varphi,\text{ord/dis}}(T, x_i^{\varphi}, y_i^{\varphi,(s)})$ ein mathematisches Extremum (Minimum) für die Bedingung $y_i^{\varphi,(s)} = x_i^{\varphi}$ aufweist.

2.1.7 Methode der Gibbsenergieminimierung zur Berechnung von Phasengleichgewichten

2.1.7.1 Verfahren der Lagrangeschen Multiplikatoren

In [Wer2011] und im ersten Band der Lehrbuchreihe von Smirnov [Smi1953] ist die Berechnung der Maxima und Minima einer Funktion mit Nebenbedingungen dargestellt, welche an dieser Stelle als Grundlage der Berechnung von Phasengleichgewichten wiedergegeben wird. Es wird verlangt, die Maxima und Minima der Funktion $f = f(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+n})$ der $m + n$ Veränderlichen (m unabhängige und n abhängige) x_j zu finden, zwischen denen n Relationen bestehen:

$$\psi_i = \psi_i(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+n}) = 0, \quad \text{mit } i = \{1, \dots, n\}. \quad (2.33)$$

In einem gewissen Punkt $P = P(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+n})$ möge die Funktion f ein Maximum oder ein Minimum erreichen. Setzt man die Existenz der Ableitungen im Punkt P voraus, so kann man behaupten, dass das vollständige Differential dieser Funktion als notwendige Voraussetzung im Punkt P Null werden muss:

$$\sum_{j=1}^{m+n} \frac{\partial f}{\partial x_j} dx_j = 0. \quad (2.34)$$

Durch Differentiation der Beziehung (2.33) in demselben Punkt P gelangt man zu den n Gleichungen:

$$\sum_{j=1}^{m+n} \frac{\partial \psi_i}{\partial x_j} dx_j = 0, \quad \text{mit } i = \{1, \dots, n\}. \quad (2.35)$$

Multipliziert man diese n Gleichungen mit den zunächst unbestimmten Faktoren $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ und addiert diese gliedweise zu Gl. (2.34), so erhält man:

$$\sum_{j=1}^{m+n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial x_j} + \dots + \lambda_n \frac{\partial \psi_n}{\partial x_j} \right) dx_j = \sum_{j=1}^{m+n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} + \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial \psi_i}{\partial x_j} \right) dx_j = 0. \quad (2.36)$$

Man bestimmt die n Multiplikatoren so, dass die Koeffizienten der n Differentiale $dx_{m+1}, dx_{m+2}, \dots, dx_{m+n}$ der abhängigen Veränderlichen gleich Null werden, d.h., die Faktoren $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ werden aus den n Gleichungen

$$\frac{\partial f}{\partial x_k} + \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial \psi_i}{\partial x_k} = 0, \quad \text{mit } k = \{m+1, \dots, m+n\}, \quad (2.37)$$

bestimmt. Dann bleiben auf der linken Seite der Gl. (2.36) nur Glieder, welche die Differentiale dx_1, dx_2, \dots, dx_m der unabhängigen Veränderlichen enthalten.

$$\sum_{l=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_l} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial x_l} + \dots + \lambda_n \frac{\partial \psi_n}{\partial x_l} \right) dx_l = \sum_{l=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_l} + \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial \psi_i}{\partial x_l} \right) dx_l = 0. \quad (2.38)$$

Die Differentiale dx_1, dx_2, \dots, dx_m der unabhängigen Veränderlichen sind aber willkürliche Größen. Setzt man jeweils eines von ihnen gleich Eins und die übrigen Null, so ergibt Gl. (2.38), dass alle ihre Koeffizienten gleich Null sein müssen, d.h.

$$\frac{\partial f}{\partial x_l} + \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial \psi_i}{\partial x_l} = 0, \quad \text{mit } l = \{1, \dots, m\}. \quad (2.39)$$

Somit drücken die $m+2n$ Gleichungen der Systeme (2.33), (2.37) und (2.39) die notwendigen Bedingungen dafür aus, dass im Punkt $P(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+n})$ ein bedingtes Extremum erreicht wird. Aus den Systemen (2.33), (2.37) und (2.39) ist ersichtlich:

Zur Bestimmung der Werte der Veränderlichen x_j , an denen die Funktion f ein relatives Extremum erreicht, muss man die partiellen Ableitungen nach allen x_j und allen λ_i , d.h. die linken Seiten der Bedingungen (2.33), (2.37) und (2.39), für die durch die in Gl. (2.40) definierte Lagrangefunktion $L(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+n}, \lambda_1, \dots, \lambda_n)$ der $m+n$ Veränderlichen $x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+n}$ und der weiteren n konstanten Lagrangemultiplikatoren $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, gleich Null setzen:

$$L(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+n}, \lambda_1, \dots, \lambda_n) = f + \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 + \dots + \lambda_n \psi_n = f + \sum_{i=1}^n \lambda_i \psi_i. \quad (2.40)$$

2.1.7.2 Berechnung von Phasengleichgewichten durch Gibbsenergieminimierung

In Gl. (2.1) wird die mathematische Formulierung für die Minimierung der Gibbsenergie des thermodynamischen Systems dargestellt. Um das thermodynamische Gleichgewicht zu berechnen, muss die Gibbsenergie des Systems unter folgenden Nebenbedingungen minimiert werden:

$$\text{Für } 1 \leq \varphi \leq \varphi^{\text{sys}} \text{ und } 1 \leq s \leq \sigma = \sigma^\varphi \text{ muss gelten: } \sum_{i=1}^{K_s} y_i^{\varphi,(s)} - 1 = 0. \quad (2.41)$$

$$\text{Für } 1 \leq l \leq K \text{ muss gelten: } \left(\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^\varphi \cdot x_l^\varphi \right) - x_l^0 = 0, \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^K x_i^0 - 1 = 0. \quad (2.42)$$

$$\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{max}}} f^\varphi - 1 = 0 \quad (2.43)$$

Dabei bedeutet die Nebenbedingung (2.41), dass die Summe der site fractions $y_i^{\varphi,(s)}$ aller Komponenten i im Untergitters s der Phase φ gleich Eins sein muss. Nebenbedingung (2.42) steht für die Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung) jeder Komponente l des Systems. Die Parameter x_l^0 stehen für die bekannten, totalen Molenbrüche sämtlicher Komponenten l im Legierungssystem, deren Summe Eins ergeben muss. Die Beziehung (2.43) beschreibt die physikalische Bedingung, dass die Summe der Phasenfraktionen Eins ergeben muss. Die Lagrangefunktion für die gesamte Gibbsenergie des thermodynamischen Systems lautet damit nach Gl. (2.40), unter Verwendung der Gln. (2.1), (2.31), (2.41), (2.42) und (2.43), wie folgt:

$$\left. \begin{aligned} &\text{Für } 1 \leq l \leq K \in \mathbb{N} \text{ und } p = 101325 \text{ Pa} = \text{konst. gilt:} \\ &L^{\text{sys}} = L^{\text{sys}}(T, y_l^{\varphi,(s)}, f^\varphi, \lambda^{\varphi,(s)}, \lambda_l, \lambda^0, \lambda^f) = \\ &L^{\text{sys}} = n^{\text{sys}} \cdot \left\{ \sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^\varphi \cdot G_m^\varphi(T, y_l^{\varphi,(s)}) + \sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} \sum_{s=1}^{\sigma=\sigma^\varphi} \lambda^{\varphi,(s)} \cdot \left[\sum_{i=1}^{K_s \subset K} y_i^{\varphi,(s)} - 1 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i=1}^K \lambda_i \cdot \left[\left(\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^\varphi \cdot x_i^\varphi \right) - x_i^0 \right] + \lambda^0 \cdot \left[\sum_{i=1}^K x_i^0 - 1 \right] + \lambda^f \cdot \left[\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^\varphi - 1 \right] \right\}, \quad (2.44) \\ &\text{mit } x_l^\varphi = x_l^\varphi(y_l^{\varphi,(s)}, y_{\text{Va}}^{\varphi,(s)}) = \frac{\sum_{s=1}^{\sigma=\sigma^\varphi} n^{\varphi,(s)} \cdot y_l^{\varphi,(s)}}{\sum_{s=1}^{\sigma=\sigma^\varphi} n^{\varphi,(s)} \cdot (1 - y_{\text{Va}}^{\varphi,(s)})}, \quad f^\varphi = \frac{n^\varphi}{n^{\text{sys}}} = \frac{n^\varphi}{\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} n^\varphi}. \end{aligned} \right\}$$

Zur Berechnung der Systemvariablen $(y_i^{\varphi,(s)}, f^\varphi)$, an welchen die gesamte Gibbsenergie des thermodynamischen Systems bei einer bestimmten Temperatur T ein Minimum aufweist, müssen die partiellen Ableitungen der Lagrangefunktion nach allen Systemvariablen und nach allen Lagrangemultiplikatoren $(\lambda^{\varphi,(s)}, \lambda_l, \lambda^0, \lambda^f)$ gebildet, und Null gesetzt werden. Dabei entsteht ein gekoppeltes nichtlineares Gleichungssystem, welches mittels eines Newton-Raphson Algorithmus [Sch2006] gelöst werden kann. Das zu lösende nichtlineare Gleichungssystem zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes hat folgende Gestalt:

$$\left. \begin{aligned}
 &\text{Für } 1 \leq l \leq K, \quad 1 \leq \varphi \leq \varphi^{\text{sys}} \quad \text{und} \quad 1 \leq s \leq \sigma = \sigma^\varphi \text{ muss gelten:} \\
 &\frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial y_i^{\varphi,(s)}} = f^\varphi \cdot \frac{\partial G_m^\varphi(T, y_i^{\varphi,(s)})}{\partial y_i^{\varphi,(s)}} + \lambda^{\varphi,(s)} + \sum_{i=1}^K \lambda_i \cdot \left(\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^\varphi \cdot \frac{\partial x_i^\varphi}{\partial y_i^{\varphi,(s)}} \right) = 0, \\
 &\frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial f^\varphi} = G_m^\varphi(T, y_i^{\varphi,(s)}) + \sum_{i=1}^K (\lambda_i \cdot x_i^\varphi) + \lambda^f = 0, \\
 &\frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial \lambda^{\varphi,(s)}} = \sum_{i=1}^{K_s \subset K} y_i^{\varphi,(s)} - 1 = 0, \\
 &\frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial \lambda_l} = \left(\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^\varphi \cdot x_l^\varphi \right) - x_l^0 = 0, \\
 &\frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial \lambda^0} = \sum_{i=1}^K x_i^0 - 1, \\
 &\frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial \lambda^f} = \sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^\varphi - 1 = 0.
 \end{aligned} \right\} \quad (2.45)$$

Das System (2.45) beschreibt das numerisch zu lösende nichtlineare Gleichungssystem für die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes eines Systems ohne Nebenbedingungen der Molenbrüche (= mole fraction constraints) und dieses ist beispielsweise mittels der Software Thermo-Calc oder MatCalc lösbar. Damit ist es möglich für scharf definierte Multikomponentensysteme (z.B. für die TNM Legierung) Phasenfraktionsdiagramme (= Phasenanteilsdiagramme) und quasibinäre Phasendiagramme in Abhängigkeit der Temperatur und der Konzentration der Legierungselemente zu berechnen.

Ähnliche nichtlineare Gleichungssysteme für die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes eines Systems mit Nebenbedingungen der Molenbrüche der Elemente einzelner Phasen (in der Form $x_j^\varphi = c_j^\varphi = \text{konst.}$ für $1 \leq j \leq K^\varphi \subset K$) können ebenfalls aufgestellt und gelöst werden. Die Lagrangefunktion nach Gl. (2.44) für die gesamte Gibbsenergie des thermodynamischen Systems wird dann um weitere Ausdrü-

cke der Form $\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} \sum_{j=1}^{K^{\varphi} \subset K} \lambda_j^{\varphi} \cdot (x_j^{\varphi} - c_j^{\varphi})$ erweitert und ist durch Gl. (2.46) in analytischer Form dargestellt [Hil2008].

Für $1 \leq l \leq K \in \mathbb{N}$ und $p = 101325 \text{ Pa} = \text{konst.}$ gilt:

$$\begin{aligned}
 L^{\text{sys}} &= L^{\text{sys}}(T, y_l^{\varphi, (s)}, f^{\varphi}, \lambda^{\varphi, (s)}, \lambda_l, \lambda^0, \lambda^f, \lambda_j^{\varphi}) = \\
 L^{\text{sys}} &= n^{\text{sys}} \cdot \left\{ \sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^{\varphi} \cdot G_m^{\varphi}(T, y_l^{\varphi, (s)}) + \sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} \sum_{s=1}^{\sigma=\sigma^{\varphi}} \lambda^{\varphi, (s)} \cdot \left[\sum_{i=1}^{K_s \subset K} y_i^{\varphi, (s)} - 1 \right] + \right. \\
 &\quad + \sum_{i=1}^K \lambda_i \cdot \left[\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^{\varphi} \cdot x_i^{\varphi} \right] - x_i^0 \left. + \lambda^0 \cdot \left[\sum_{i=1}^K x_i^0 - 1 \right] + \lambda^f \cdot \left[\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^{\varphi} - 1 \right] + \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} \sum_{j=1}^{K^{\varphi} \subset K} \lambda_j^{\varphi} \cdot (x_j^{\varphi} - c_j^{\varphi}) \right\}, \tag{2.46}
 \end{aligned}$$

$$\text{mit } x_l^{\varphi} = x_l^{\varphi}(y_l^{\varphi, (s)}, y_{\text{Va}}^{\varphi, (s)}) = \frac{\sum_{s=1}^{\sigma=\sigma^{\varphi}} n^{\varphi, (s)} \cdot y_l^{\varphi, (s)}}{\sum_{s=1}^{\sigma=\sigma^{\varphi}} n^{\varphi, (s)} \cdot (1 - y_{\text{Va}}^{\varphi, (s)})}, \quad f^{\varphi} = \frac{n^{\varphi}}{n^{\text{sys}}} = \frac{n^{\varphi}}{\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} n^{\varphi}}.$$

Das numerisch zu lösende nichtlineare Gleichungssystem zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes eines Systems mit mole fraction constraints hat dann folgende Gestalt [Hil2008]:

Für $1 \leq l \leq K$, $1 \leq \varphi \leq \varphi^{\text{sys}}$ und $1 \leq s \leq \sigma = \sigma^{\varphi}$ muss gelten:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial y_l^{\varphi, (s)}} &= f^{\varphi} \cdot \frac{\partial G_m^{\varphi}(T, y_l^{\varphi, (s)})}{\partial y_l^{\varphi, (s)}} + \lambda^{\varphi, (s)} + \sum_{i=1}^K \lambda_i \cdot \left(\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^{\varphi} \cdot \frac{\partial x_i^{\varphi}}{\partial y_l^{\varphi, (s)}} \right) + \sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} \sum_{j=1}^{K^{\varphi} \subset K} \lambda_j^{\varphi} \cdot \frac{\partial x_j^{\varphi}}{\partial y_l^{\varphi, (s)}} = 0, \\
 \frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial f^{\varphi}} &= G_m^{\varphi}(T, y_l^{\varphi, (s)}) + \sum_{i=1}^K (\lambda_i \cdot x_i^{\varphi}) + \lambda^f = 0, \\
 \frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial \lambda^{\varphi, (s)}} &= \sum_{i=1}^{K_s \subset K} y_i^{\varphi, (s)} - 1 = 0, \\
 \frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial \lambda_l} &= \left(\sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^{\varphi} \cdot x_l^{\varphi} \right) - x_l^0 = 0, \\
 \frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial \lambda^0} &= \sum_{i=1}^K x_i^0 - 1, \\
 \frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial \lambda^f} &= \sum_{\varphi=1}^{\varphi^{\text{sys}}} f^{\varphi} - 1 = 0, \\
 \frac{\partial L^{\text{sys}}}{\partial \lambda_j^{\varphi}} &= x_j^{\varphi} - c_j^{\varphi} = 0, \quad \text{für } 1 \leq j \leq K^{\varphi} \subset K.
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

2.2 Experimente zur Gleichgewichtsthermodynamik der TNM-Legierung

2.2.1 Erzeugung von Phasenanteilsdiagrammen mittels ex-situ Versuchen

In der Dissertation von Schloffer [Schl2013] wurden 15 TNM Chargen mit variabler chemischer Zusammensetzung (mit unterschiedlichen α - und β -Äquivalenten) für die experimentelle Erstellung von 2D-Phasenanteilsdiagrammen und eines 3D-TNM Phasendiagrammes verwendet. Diese Arbeit nimmt Bezug auf die experimentellen Ergebnisse der ermittelten Phasenanteilsdiagramme, welche aus Wärmebehandlungen und anschließender quantitativer Gefügebild-Metallographie bzw. Labor XRD-Messungen erstellt wurden. Für den Vergleich zwischen Experiment und CALPHAD-Simulation (Kap. 2.4) werden in dieser Dissertation 4 der 15 in [Schl2013] untersuchten TNM Chargen ausgewählt. Diese vier TNM-Legierungen tragen die Chargen Bezeichnung 105371 HB (= TNM high-beta, TNM-HB), 101519 (= TNM nominell-beta, TNM-NB), PM (= TNM pulvermetallurgisch, TNM-PM) und 106063 LB (= TNM low-beta, TNM-LB) und unterscheiden sich in der chemischen Zusammensetzung, was die Hauptelemente (Ti, Al, Nb, Mo und B) und die Herstellungsmethode betrifft. Die PM Charge wurde pulvermetallurgisch und die drei anderen Chargen wurden über einen VAR-Schleuderguss-Prozess (bei GfE Metalle und Materialien GmbH, Nürnberg, Deutschland) hergestellt. Vor dem Schleuderguss wurden diese drei Chargen zur Homogenisierung mittels Lichtbogen unter Vakuum (VAR = Vacuum Arc Remelting, Vakuumlichtbogenumschmelzen) umgeschmolzen und im Schleudergussverfahren in Permanentkokillen (zu Billets) abgegossen. Diese wurden anschließend heißisostatisch bei 1210°C für 4h und mit 200 MPa Druck gepresst (HIP-Prozess) und dann im Ofen mit ca. 8 K/min auf RT abgekühlt. Die chemische Zusammensetzung (mit Angabe der zugehörigen Genauigkeit) dieser vier TNM-Legierungen ist mit den dazugehörigen α - und β -Äquivalenten in Tab. 2.1 dargestellt. Die α - und β -Äquivalente sind nach [Schl2013] wie folgt definiert:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\text{Äqui}}(x_{\text{Al}}^0, x_{\text{Mo}}^0, x_{\text{Nb}}^0) &= \left\{ 0.318 \cdot (x_{\text{Al}}^0 \cdot 100 [\text{at.}\%]) - 6.151 [\text{at.}\%] \right\} - \beta_{\text{Äqui}}(x_{\text{Mo}}^0, x_{\text{Nb}}^0), \\ \beta_{\text{Äqui}}(x_{\text{Mo}}^0, x_{\text{Nb}}^0) &= (x_{\text{Nb}}^0 + 3.9 \cdot x_{\text{Mo}}^0) \cdot 100 [\text{at.}\%]. \end{aligned} \right\} \quad (2.48)$$

Für die experimentelle Erstellung der Phasenanteilsdiagramme der TNM Chargen wurden isotherme Warmauslagerungen an Versuchsproben (aus zerschnittenen Billets gewonnen) in einem Ofen der Firma Carbolite, Typ RHF 1600, durchgeführt. Für die Temperaturkontrolle wurden drei frei im Ofenraum (vor die Versuchsproben) positionierbare Typ S Mantel-Thermoelemente verwendet. Die Proben wurden in den bereits auf Zieltemperatur befindlichen Ofen mittig eingesetzt und die Zeitmessung nach Schließen der Ofentür gestartet. Die nach der Wärmebehandlung entnommenen Proben wurden mit unterschiedlichen Abkühlverfahren auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Abkühlmedien dienten Wasser, Öl und Luft (WQ = water quenching, OQ = oil quenching, AC = air cooling).

Tab. 2.1. Auflistung der chemischen Zusammensetzung von vier (der 15) TNM Chargen, die in [Schl2013] untersucht wurden.

TNM-Charge (Herstellung)	Ti [at.%]	Al [at.%]	Nb [at.%]	Mo [at.%]	B [at.%]	O [at.%]	Rest [at.%]	$\alpha_{\text{Äqui}}$ [at.%]	$\beta_{\text{Äqui}}$ [at.%]
105371 HB	51.00	43.27	4.30	1.17	0.10	0.13	0.04	-1.25	8.86
(Schleuderguss)	± 0.12	± 0.07	± 0.012	± 0.004	± 0.0004	± 0.05			
101519	50.96	43.67	4.08	1.02	0.1	0.11	0.06	-0.32	8.06
(Schleuderguss)	± 0.12	± 0.07	± 0.012	± 0.004	± 0.0005	± 0.05			
PM	50.76	43.90	4.00	0.95	0.10	0.15	0.14	0.10	7.71
(Pulvermetallurgisch)	± 0.22	± 0.13	± 0.019	± 0.02	± 0.0005	± 0.05			
106063 LB	50.80	44.25	3.83	0.87	0.10	0.11	0.04	0.70	7.22
(Schleuderguss)	± 0.11	± 0.07	± 0.012	± 0.004	± 0.0004	± 0.05			

Die warmausgelagerten und abgeschreckten TNM-Versuchsproben wurden anschließend, wie in [Schl2013, Schl2011, Schl2012] genau dargestellt, weiteren metallographischen Präparationsschritten unterzogen, die hier zusammenfassend beschrieben werden:

- Die metallographischen Schliffe wurden durch kurzes Nassschleifen der Proben mit SiC-Schleifpapier mit einer Körnung von 80 - 4000 hergestellt.
- Anschließend erfolgte das elektrolytische Polieren auf einem LectroPol-5 mittels A3-Elektrolyt der Firma Struers mit einer Spannung von 36V und einer Flussrate von 11 für ca. 25 s. Durch Kühlen der Probe (vor dem Polieren) in kaltem Wasser wurde eine ebene, eigenspannungs- und rissfreie Oberfläche erreicht. Die

Temperatur des Elektrolyten wurde dabei auf ca. 21 °C gehalten, um entsprechende Abtragraten zu gewährleisten.

- Von den präparierten Proben wurden REM-Aufnahmen im Rückstreuelektronenkontrast (BSE = Back-Scattered Electrons) an einem Zeiss EVO 50 mit einer LaB6-Kathode angefertigt.
- Um die vorliegende Phasenverteilung (in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur) zu ermitteln, wurde an den REM-Proben Röntgenbeugungsexperimente mit einem Bruker-AXS D8 Advance Diffraktometer durchgeführt. Alle Diffraktogramme wurden in Bragg-Brentano Anordnung mit Cu-K α -Strahlung gemessen. Für die Aufzeichnung der Messsignale diente der Sol-X-Detektor mit vorgeschaltetem Göbel-Spiegel. Der Scanbereich umfasste einen Winkel von $2\theta = 16^\circ - 82^\circ$, wobei kontinuierlich auf einer rotierenden Probe in 0.02° -Schritten mit 2.5 s Belichtungszeit gemessen wurde. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme (XRD-Patterns) erfolgte mittels Rietveld-Analyse mit der kommerziellen Software TOPAS (von Bruker AXS, Madison, USA).
- Für die LIMI-Auswertung wurden die elektrolytisch polierten Oberflächen einer Farbätzung nach Ence und Margolin unterzogen. Bei einer Spannung von 39 V und einer Flussrate von 11 wurde nach 5-10 s Ätzzeit ein deutlicher Farbkontrast zwischen den drei Phasen ($\alpha_2, \beta_o, \gamma$) erreicht. Alle LIMI-Bilder wurden mit einem Lichtmikroskop der Firma Zeiss (Typ Axio Imager.M1m mit einer AxioCamMRc5 Kamera) im Hellfeld-Modus aufgenommen. Um eine quantitative Phasenanalyse an den LIMI-Aufnahmen durchführen zu können, mussten diese mittels Adobe Photoshop in Graustufenbilder konvertiert werden, womit ein ähnlicher Kontrast wie bei den REM-Bildern im BSE-Modus erzielt wurde. Aus REM- bzw. LIMI-Gefügebildern kann nur der globulare γ -Anteil (γ_g) bestimmt werden, da die γ -Lamellen in den (α_2 / γ)-Kolonien mit den verwendeten optischen Methoden nicht aufgelöst werden können. Daher erfolgte bei der Auswertung der LIMI-Bilder eine Zusammenfassung der lamellar vorliegenden γ - und α_2 -Phasenanteile zu (α_2 / γ)-Kolonien. Dazu wurde die Lamellenstruktur innerhalb der Kolonien in Adobe Photoshop mittels Scharfzeichnungsfilter „Unscharf Maskieren“ und nachfolgender Verwendung des Weichzeichnungsfilters „Selektiver Weichzeichner“ verwischt. Diese Vorgehensweise präziserte die quantitative Gefügeauswertung mittels der Software AnalySiS der Firma Olympus. Der β_o -Phasenanteil konnte eindeutig bestimmt werden und korrelierte sehr gut mit dem aus der Rietveld-Analyse des Röntgendiffraktogramms ermittelten β_o -Phasenanteil.

2.2.2 Erzeugung von Phasenanteilsdiagrammen mittels in-situ Versuchen

Für die kontinuierliche Erfassung von gleichgewichtsnahen Phasenverläufen ab einer Temperatur von ca. 1000 °C war es möglich, für die vier in dieser Arbeit betrachteten TNM Chargen, in-situ Synchrotron Experimente durchzuführen. Diese Experimente wurden an den HZG-betriebenen Beamlines HARWI II (Doris II-Speicherring) und HEMS (Petra III-Speicherring) am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Die verwendeten Proben hatten einen Durchmesser von 5 mm und eine Länge von 10 mm. Die kontinuierlichen Aufheizversuche (mit einer Aufheizrate von 1-2 K/min) erfolgten im Abschreck- und Umform-Dilatometer Bähr DIL 805 A/D (der Firma Bähr-Thermoanalyse GmbH) unter Ar-Atmosphäre. Je nach Adaptierung des Messsystems kann dieses Dilatometer in Kombination mit Längenmess-, DSC-, Umform- oder Zugprüfeinheit zur Studie von gleichgewichtsnahen oder Ungleichgewichtsphasenumwandlungen verwendet werden [Schm2011, Sta2013]. Für die Temperaturkontrolle wurden Typ B Thermoelemente verwendet. Die Aufzeichnung der Beugungsbilder erfolgte mittels eines mar555 Detektors (Marresearch GmbH, Norderstedt, Deutschland). Für die Auswertung der experimentellen Rohdatenfiles wurde die Software fit2D herangezogen und die Phasenanteile können mittels Rietveld-Analyse mit dem Programm TOPAS bestimmt werden, was in der Dissertation von Schwaighofer [Schw2014] erfolgte. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus am DESY ist in Abb. 2.4 dargestellt. Für eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten in-situ Synchrotron Experimente mit der dazugehörigen Darstellung der Rohdatenauswertung wird auf [Schw2014, Erd2016] verwiesen, wobei eine Zusammenfassung der experimentellen Abfolge an dieser Stelle angegeben wird:

Bei der Untersuchung von gleichgewichtsnahen Phasenumwandlungen wurde gegossenes und heißisostatisch gepresstes Material mit einer Heizrate von 400 K/min auf 1100 °C erwärmt und für 10 min gehalten. Daraufhin wurde mit einer langsamen Aufheizrate von 1-2 K/min bis zu einer Temperatur von 1300 °C weitergeheizt. Über 1300 °C wurde die Heizrate auf 15 K/min erhöht, um Störeffekte wie Kornwachstum und Thermoelementabriss zu verringern. Die Thermoelemente vom Typ S oder B wurden dabei mittels eines Punktschweißgeräts auf ein Tantalblech aufgebracht, welches zwischen der Oberfläche der Dilatometerprobe und den Messstellen des Thermoelements angeschweißt wurde. Bei den Dilatometermessungen ist ein konstanter Temperaturversatz von ca. +25°C bei der Versuchsauswertung zu berücksichtigen. Mit den angegebenen experimentellen Bedingungen können gleichgewichtsnahen Phasenumwandlungen am TNM-System studiert werden, wobei die Anteile der beteilig-

ten Einzelphasen und die Kinetik der Phasenumwandlung bei der gewählten Heizrate eine wesentliche Rolle spielen. Es kann vorkommen, dass das System hinterherhinkt, wenn beispielsweise große Mengen an β_0 -Phase im Gefüge vorhanden sind oder in einer geringen Temperaturspanne umgesetzt werden müssen oder wenn die Ausgangsphasenmengen bei 1100 °C stark von den thermodynamischen Gleichgewichtswerten abweichen. Unterhalb von 1000 °C sind Heiz- oder Kühlexperimente mit 1-2 K/min, wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Legierungskomponenten, zum Studium von gleichgewichtsnahen Phasenumwandlungen ungeeignet.

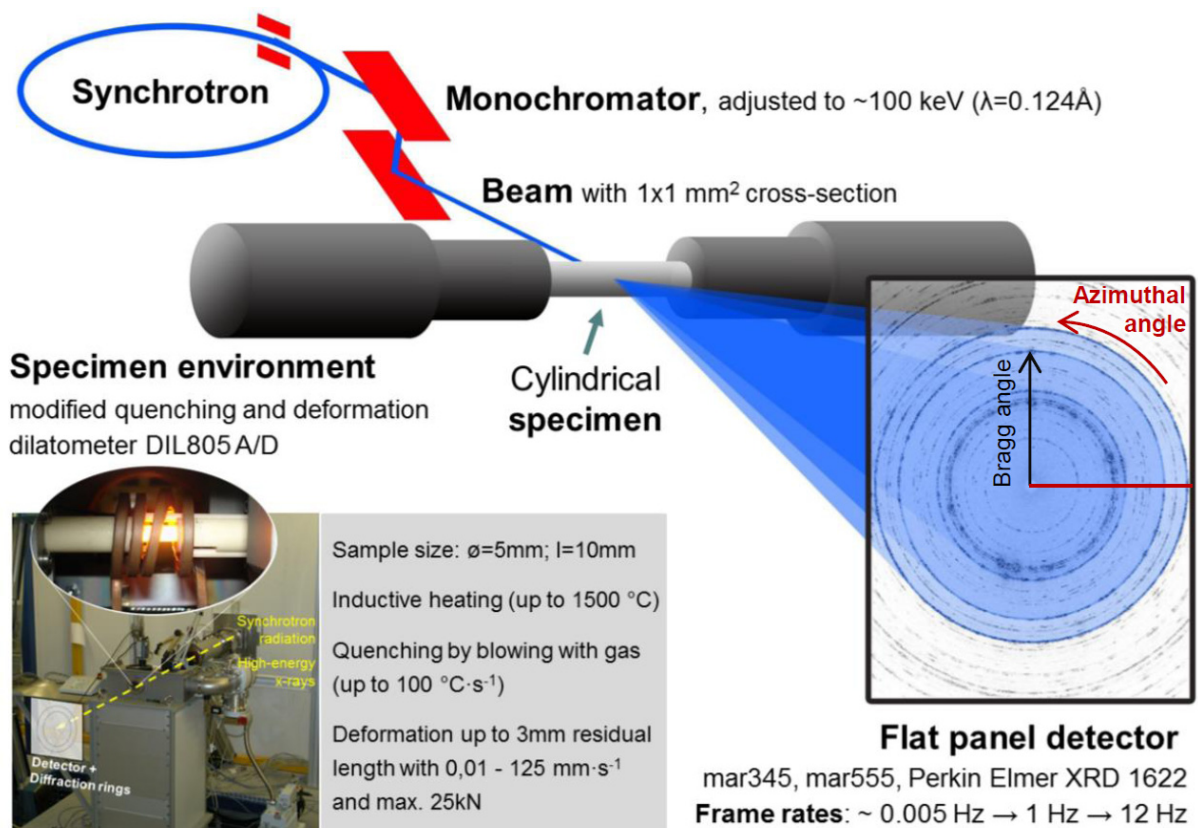
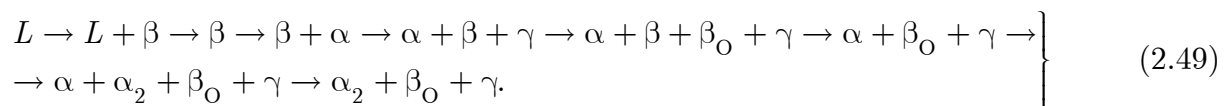


Abb. 2.4. Schematische Darstellung des Messaufbaus der Synchrotronexperimente am DESY in Hamburg, nach [Schm2011, Sta2013] und entnommen aus [Schw2014].

2.3 Thermodynamische Modellierung von Phasengleichgewichten im System Al-B-Mo-Nb-Ti

2.3.1 Beschreibung relevanter Gleichgewichtsphasen der TNM-Legierung

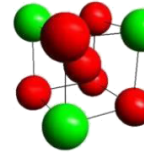
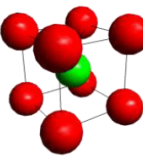
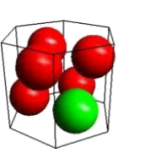
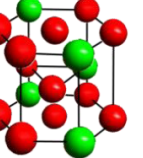
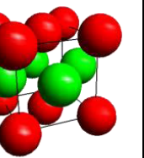
Die nominelle Zusammensetzung der TNM-Legierung beträgt Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (in at.%). In Abb. 2.5a sind für diese Legierung ein quasibinäarer Schnitt durch das System Ti-Al-Nb-Mo-B (= TNM Phasendiagramm für variable Al- und konstante Nb-, Mo- und B-Konzentrationen in at.%) und der Phasenfraktionsverlauf (= Phasenteilsdiagramm einer TNM-Legierung mit den Phasenfraktionen in m.%) für eine konkrete TNM-Legierung (TNM-NB, Charge 101519) mit der Zusammensetzung Ti-43.67Al-4.08Nb-1.02Mo-0.1B (in at.%) dargestellt [Schw2014, Schw2014b, Böc2008]. Alle relevanten im TNM-Legierungssystem auftretende Hauptphasen (mit Ausnahme der Boridphasen) und die dazugehörigen kristallographischen Informationen sind in Tab. 2.2 aufgelistet. Die ungeordneten Hochtemperaturphasen β -Ti(Al) (krz, bcc_A2) und α -Ti(Al) (hdp, hcp_A3) liegen unterhalb ihrer Ordnungstemperaturen als geordnete intermetallische Phasen β_O -TiAl (B2-Struktur, bcc_B2) und α_2 -Ti₃Al (D0₁₉-Struktur) vor. Man spricht daher bei diesen intermetallischen Phasen von einer geordneten Niedertemperaturmodifikation [App2003, Kes2003, Schm2010]. Für die konkrete TNM-Legierung (Charge 101519) werden in [Schw2014b] die gleichgewichtsnahen Ordnungsbereiche mit $T_{\beta_O \leftrightarrow \beta} \sim 1175 - 1205$ °C und $T_{\alpha_2 \leftrightarrow \alpha} \sim 1160 - 1175$ °C angegeben (Abb. 2.5b). Die γ -TiAl-Phase (L1₀-Struktur) zeigt kein Entordnungsverhalten und ist bis zu ihrer Auflösung bei $T_{\gamma, \text{solv}} \sim 1250$ °C (= γ -solvus Temperatur) stabil. Für Abkühlgeschwindigkeiten nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht unterliegen TNM-Legierungen einer Umwandlungssequenz, die wie folgt angegeben werden kann:



Das TNM-Legierungssystem zeichnet sich besonders dadurch aus, dass die Erstarrung über die β -Phase erfolgt, was die Kornfeinung begünstigt und zu keinen signifikanten Erstarrungstexturen führt. Seigerungen können durch rasche Abkühlung durch das

($L + \beta$)-Phasengebiet bzw. durch langsames Durchschreiten des β -Einphasenfelds verringert werden. Damit ermöglicht die TNM-Legierung einen weniger seigerungsanfälligen und homogeneren Guss als peritektisch erstarrende TiAl-Legierungen (z.B. TNB-Legierung mit höheren Al-Gehalten) [Cle2013, Chl2007].

Tab. 2.2. Darstellung der Kristallstrukturen der Hauptphasen, die im TNM-System auftreten. Die Tabelle ist aus [Schw2014] entnommen.

Phase ¹	β -Ti(Al)	β_0 -TiAl	α -Ti(Al)	α_2 -Ti ₃ Al	γ -TiAl
Einheitszelle					
Struktur	A2	B2	A3	D0 ₁₉	L1 ₀
Gittertyp	krz	krz	hdp	hdp	kfz / trz
Raumgruppe	$Im\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P4/mmm$
Prototyp	W	CsCl	Mg	Ni ₃ Sn	AuCu

¹ Kennzeichnung der Atome: ● Ti ● Al

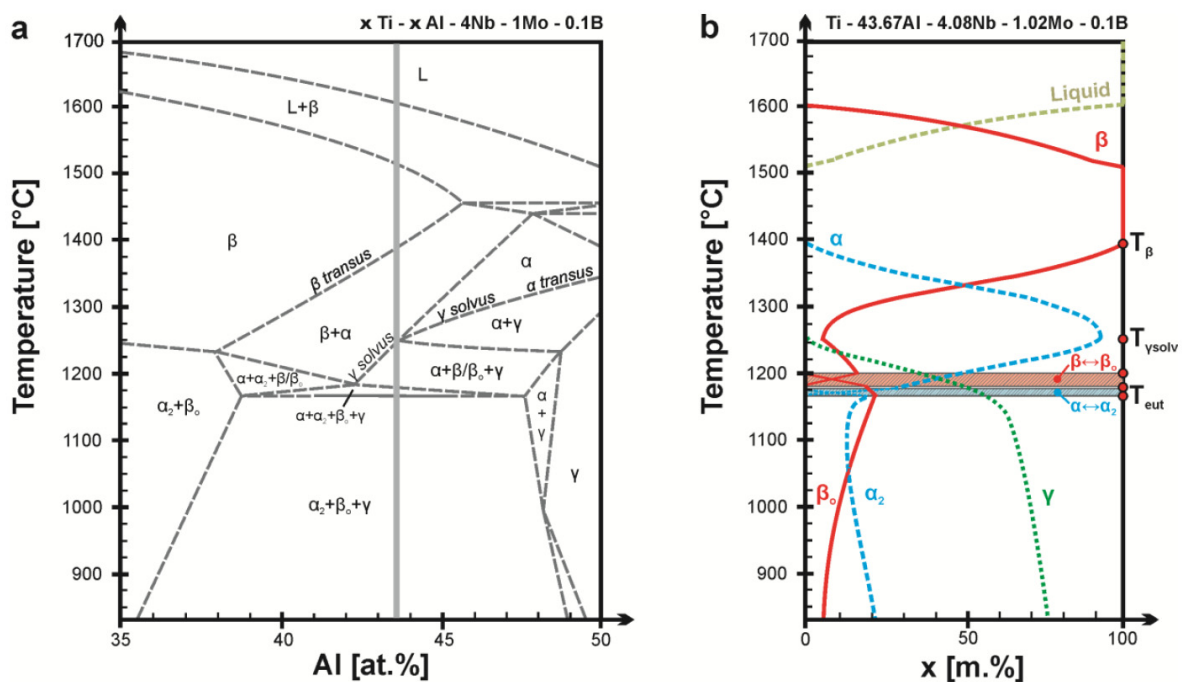


Abb. 2.5. a-b. Experimentell ermittelte Gleichgewichtsdiagramme für die nominelle Zusammensetzung des TNM-Systems. **a.** Quasibinäres Schnitt (= TNM Phasendiagramm mit bezeichneten Phasenfeldern) im System Ti-Al-Nb-Mo-B für variable Al-Konzentrationen und konstante Konzentrationen von Nb, Mo und B in at.%. **b.** Phasenanteilsdiagramm (Phasenfraktionen in m.%) für eine konkrete TNM-Legierung (TNM-NB, Charge 101519) mit der Zusammensetzung Ti-43.67Al-4.08Nb-1.02Mo-0.1B (in at.%). Die Abbildung ist aus [Schw2014] entnommen.

2.3.2 Beschreibung akzeptierter Assessments im System Al-B-Nb-Ti

Drei akzeptierte (moderne) thermodynamische Beschreibungen des ternären Systems Al-Nb-Ti, die in der Literatur zu finden sind, wurden von den Autoren Kattner und Boettinger [Kat1992], Servant und Ansara [Ser1998] und von Witusiewicz et al. [Wit2009a] entwickelt. In diesen drei Arbeiten wird ein Überblick der zur Verfügung stehenden experimentellen Daten gegeben. Die thermodynamischen Phasenmodelle und die Optimierungsprozedur der thermodynamischen (temperaturabhängigen) Parameter werden ebenfalls in diesen Arbeiten dargestellt. Des Weiteren beinhalten diese drei Arbeiten Berechnungen der Projektion der Liquidusfläche und ausgewählte isotherme Schnitte und Isoplethen durch das ternäre System Al-Nb-Ti. Das thermodynamische Assessment von Witusiewicz et al. ist eine aus fünf Publikationen bestehende Arbeit [Wit2008a, Wit2008b, Wit2008c, Wit2009a, Wit2009b] und dient der Beschreibung des quaternären Systems Al-B-Nb-Ti. Diese Beschreibung ist das modernste und am besten experimentell abgeglichene Assessment für das quaternäre Systems Al-B-Nb-Ti und wird daher auch in dieser Dissertation als wichtigster Bestandteil, der eigenständig konstruierten TNM-Datenbank, angesehen. In den fünf Arbeiten von Witusiewicz et al. wurden die Gibbsenergiefunktionen der Reinelemente Al, B, Nb und Ti aus Dinsdale [Din1991] (SGTE data for pure elements) entnommen. In Tab. 2.3 erfolgt eine Auflistung jener binärer und ternärer Subsysteme (des quaternären Systems Al-B-Nb-Ti), die in den fünf angegebenen Arbeiten von Witusiewicz et al. neu beschrieben (assessed) wurden. Die angegebenen binären Phasendiagramme wurden in dieser Dissertation aus dem Assessment für das quaternäre Systems Al-B-Nb-Ti von Witusiewicz et al. (mit der Software Thermo-Calc) erzeugt. Die Zuordnung der binären Subsysteme zu den Abbildungsnummern der Dissertation ist in Tab. 2.3 ebenfalls angegeben.

Tab. 2.3. Auflistung und Zuordnung der binären Subsysteme (des quaternären Systems Al-B-Nb-Ti), die in den fünf Arbeiten von Witusiewicz et al. neu beschrieben (assessed) wurden.

System (Assessment)	Publikation (Witusiewicz et al.)	Abbildungsnummer (Dissertation)
Al - B	[Wit2009b]	Abb. 2.11
Al - Nb	[Wit2009a]	Abb. 2.9
Al - Ti	[Wit2008c]	Abb. 2.7, Abb. 2.8
B - Ti	[Wit2008a]	Abb. 2.12
B - Nb	[Wit2008a]	Abb. 2.13
Nb - Ti	[Wit2009a]	Abb. 2.10

Thermodynamische Beschreibung des binären Systems Al-Ti

In der Arbeit von Witusiewicz et al. [Wit2008c] erfolgte eine Optimierung der thermodynamischen Beschreibung für das Al-Ti System unter Verwendung des kritischen Assessments von Schuster und Palm [Schu2006]. Die neue Beschreibung beinhaltet folgende Abänderungen zu älteren Al-Ti Assessments (wie beispielsweise das Al-Ti Assessment von Saunders [Sau1998b, Sau1999]):

- Das Maximum des Schmelzpunktes der β -Phase liegt bei 9.6 at.% Al und einer Temperatur von 1963 K = 1690 °C .
- Die Ordnungs-/Unordnungs-Transformation $\beta \rightarrow \beta_{\text{O}}$ (von der ungeordneten β -Phase zur geordneten β_{O} -Phase) wird über dieselbe Gibbsenergiefunktion nach Gl. (2.32) beschrieben (Kap. 2.1.6).
- Die eutektoide Bildung der α_2 -Phase erfolgt nach der Reaktion $\beta + \alpha \rightarrow \alpha_2$ bei einer eutektoiden Temperatur von 1432 K = 1159 °C.
- Die Ti_3Al_5 -Phase wird als stöchiometrische Phase modelliert, die sich unterhalb der Temperatur von 1083 K = 810 °C bildet.
- Die ein-dimensionale Antiphasen Struktur (1d-APS = one-dimensional anti-phase structure) wird als $\zeta - \text{Ti}_{2+x}\text{Al}_{5-x}$ -Phase modelliert.
- Die Ordnungs-/Unordnungs-Transformation $\alpha \rightarrow \alpha_2$ (von der ungeordneten α -Phase zur geordneten α_2 -Phase) wird über zwei getrennte Gibbsenergiefunktionen beschrieben.

Die relevanten Phasen für die Berechnung des Phasendiagrammes des binären Systems Al-Ti (nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2008c]) sind in Tab. 2.4 dargestellt. Darin befinden sich auch die zu den Phasen passenden Kristallstrukturdaten und die für die einzelnen Phasen verwendeten thermodynamischen Modelle. In dieser Arbeit werden die liquid L -, α -, β - und die $\alpha\text{Al}(\text{kfz}, \text{fcc_A1})$ -Phase als substitutional solutions (Kap. 2.1.4) modelliert, wobei die liquid L -Phase aus einem Gitter besteht und die ungeordneten Phasen α , β und αAl mit je zwei Untergittern beschrieben werden, wobei das zweite Untergitter nur von Vakanzen besetzt ist. Die Phase Ti_3Al_5 wird als stöchiometrischer Verbund (Kap. 2.1.3) modelliert und alle weiteren sieben intermetallischen Phasen (α_2 - Ti_3Al , β_{O} - TiAl , γ - TiAl , η - TiAl_2 , $\zeta - \text{Ti}_{2+x}\text{Al}_{5-x}$, ε - $\text{TiAl}_3(h)$ und ε - $\text{TiAl}_3(l)$) werden nach dem compound energy formalism nach Hillert und Staffanson [Hil1970] (Kap. 2.1.5) beschrieben. Die geord-

nete β_{O} -TiAl Phase wird mit drei Untergittern beschrieben und die sechs anderen intermetallischen Phasen werden mit zwei Untergittern modelliert.

Das Phasendiagramm für das binäre System Al-Ti, erzeugt nach dem Assessment von Saunders [Sau1998b, Sau1999], ist in Abb. 2.6 dargestellt, damit die Unterschiede zum neuen Assessment nach Witusiewicz et al. graphisch ersichtlich sind. Das binäre System Al-Ti, erzeugt nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2008c], ist in Abb. 2.7 (Berechnung ohne $\beta \rightarrow \beta_{\text{O}}$ Transformation) und in Abb. 2.8 (Berechnung mit $\beta \rightarrow \beta_{\text{O}}$ Transformation) dargestellt. Die beiden invarianten Reaktionen $\beta_{\text{O}} + \alpha_2 \leftrightarrow \alpha$ und $\beta_{\text{O}} + \alpha \leftrightarrow \alpha_2$ treten nur in Erscheinung, wenn bei der Gleichgewichtsberechnung die geordnete β_{O} -Phase mitberücksichtigt wird. Durch Verwendung der β_{O} -Phase im thermodynamischen Assessment wird der sonst offene α -Phasenkanal (zwischen β / β_{O} - und $(\alpha + \alpha_2)$ -Phasenfeld) geschlossen. Dieser Unterschied wird durch den Vergleich von Abb. 2.7 mit Abb. 2.8 klar ersichtlich.

Tab. 2.4. Auflistung der relevanten Phasen, der Kristallstrukturdaten und der dazugehörigen thermodynamischen Modelle im System Al-Ti nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2008c]. Die Tabelle ist aus [Wit2008c] entnommen.

Phase (designation)	Pearson symbol	Space group	Prototype	Struktur-Bericht designation	Model employed in the present description
(L) liquid					[Al,Ti]
α , (α Ti), hcp_A3	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	Mg	A3	[(Al,Ti) ₁ :(Va) _{0.5}]
β , (β Ti), bcc_A2	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	W	A2	[(Al,Ti) ₁ :(Va) ₃]
β_{O} , β' , (β Ti,Al), bcc_B2	<i>cI2</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	CsCl	B2	[(Al,Ti) ₁ :(Va) ₃] + [(Al,Ti) _{0.5} :(Al,Ti) _{0.5} :(Va) ₃]
α_2 , Ti ₃ Al	<i>hP8</i>	<i>P6₃/mmc</i>	Ni ₃ Sn	D0 ₁₉	[(Al,Ti) ₃ :(Al,Ti) ₁]
γ , γ TiAl, TiAl	<i>tP4</i>	<i>P4/mmm</i>	AuCu	L1 ₀	[(Al%, Ti) ₁ :(Al,Ti%) ₁]
Ti _{1-x} Al _{1+x}		Inversed to γ TiAl			–
1d-APD		Tetragonal ordered superstructures of AuCu for γ TiAl (included Ti ₅ Al ₁₁ and Ti ₂ Al ₅)			–
Ti ₃ Al ₅	<i>tP32</i>	<i>P4/mbm</i>	Ti ₃ Al ₅	–	[(Al) ₅ :(Ti) ₃]
η , TiAl ₂	<i>tI24</i>	<i>I4₁/amd</i>	HfGa ₂	–	[(Al,Ti) ₂ :(Al,Ti) ₁]
Ti ₅ Al ₁₁	<i>tI16</i>	<i>I4/mmm</i>	ZrAl ₃	D0 ₂₃	–
ζ , Ti _{2+x} Al _{5-x}	<i>tP28</i>	<i>P4/mmm</i>	Ti ₂ Al ₅	–	[(Al,Ti) ₅ :(Al,Ti) ₂]
ε (h), TiAl ₃ (HT), TiAl ₃ (h)	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i>	TiAl ₃ (h)	D0 ₂₂	[(Al,Ti) ₃ :(Al,Ti) ₁]
ε (l), TiAl ₃ (LT), TiAl ₃ (l)	<i>tI32</i>	<i>I4/mmm</i>	TiAl ₃ (l)	–	[(Al,Ti) ₃ :(Al,Ti) ₁]
α Al, fcc_A1	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cu	A1	[(Al,Ti) ₁ :(Va) ₁]

Thermodynamische Beschreibung des ternären Systems Al-Nb-Ti

Die relevanten Phasen (mit den dazugehörigen Kristallstrukturdaten und den thermodynamischen Modellen) für thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen im ternären System Al-Nb-Ti (nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2009a]) sind in Tab. 2.5 dargestellt. Die binären Systeme Al-Nb und Nb-Ti wurden nach diesem Assessment berechnet und sind in Abb. 2.9 und Abb. 2.10 graphisch veranschaulicht.

Tab. 2.5. Auflistung der relevanten Phasen, der Kristallstrukturdaten und der dazugehörigen thermodynamischen Modelle im System Al-Nb-Ti nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2009a]. Die Tabelle ist aus [Wit2009a] entnommen.

Phase (designation)	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype	Model used in the present description/remark
L ^a , liquid					[Al,Nb,Ti]
(Al) (α Al), fcc.A1	cF4	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu	[(Al,Ti) ₁ :(Va) ₁]
α , (α Ti), hcp.A3	hP2	<i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i>	A3	Mg	[(Al,Nb,Ti) ₁ :(Va) _{0,5}]
α_2 , Ti ₃ Al	hP8	<i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i>	D0 ₁₉	Ni ₃ Sn	[(Al,Nb,Ti) ₃ :(Al,Nb,Ti) ₁]
β , (β Ti), bcc.A2	cI2	<i>Im</i> $\bar{3}m$	A2	W	[(Al,Nb,Ti) ₁ :(Va) ₃]
β_0 , β' , bcc.B2	cI2	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	B2	CsCl	[(Al,Nb,Ti) ₁ :(Va) ₃] + [(Al,Nb,Ti) _{0,5} :(Al,Nb,Ti) _{0,5} :(Va) ₃]
γ , γ TiAl, TiAl	tP4	<i>P4</i> / <i>mmm</i>	L1 ₀	AuCu	[(Al%,Nb,Ti) ₁ :(Al,Nb,Ti%) ₁]
δ , Nb ₃ Al	cP8	<i>Pm</i> $\bar{3}n$	A15	Cr ₃ Si	[(Al,Nb,Ti) _{0,75} :(Al,Nb,Ti) _{0,25}]
ϵ , (Ti _{1-x} Nb _x)Al ₃ , TiAl ₃ (h), NbAl ₃	tI8	<i>I4</i> / <i>mmm</i>	D0 ₂₂	TiAl ₃ (h)	[(Al,Ti) ₃ :(Al,Ti) ₁]
ϵ (l), TiAl ₃ (l)	tI32	<i>I4</i> / <i>mmm</i>	-	TiAl ₃ (l)	[(Al,Ti) ₃ :(Al,Ti) ₁]
ζ , Ti _{2+x} Al _{5-x}	tP28	<i>P4</i> / <i>mmm</i>	-	Ti ₂ Al ₅	[(Al,Nb,Ti) ₅ :(Al,Nb,Ti) ₂]
η , TiAl ₂	tI24	<i>I4</i> ₁ / <i>amd</i>	-	HfGa ₂	[(Al,Nb,Ti) ₂ :(Al,Nb,Ti) ₁]
σ , Nb ₂ Al	tP30	<i>P4</i> ₂ / <i>mnm</i>	D8 _b	σ CrFe	[(Al,Nb,Ti) _{0,533} :(Al,Nb,Ti) _{0,333} :(Nb,Ti) _{0,134}]
Ti₃Al₅	tP32	<i>P4</i> / <i>mbm</i>	-	Ti ₃ Al ₅	[(Al) ₅ :(Ti) ₃]
O₁^p , O, O ₁ (h), Ti ₂ NbAl	oC16	<i>Cmcm</i>	-	NaHg	[(Al,Nb,Ti) _{0,75} :(Al,Nb,Ti) _{0,25}]
O₂^p , O ₂ (r), Ti ₂ NbAl	oC16	<i>Cmcm</i>	-	NaHg	[(Al,Nb,Ti) _{0,50} :(Al,Nb,Ti) _{0,25} :(Al,Nb,Ti) _{0,25}]
τ^b , Ti ₄ NbAl ₃	hP6	<i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i>	B8 ₂	Ni ₂ In	[(Al) ₃ :(Nb) ₁ (Ti) ₄]
γ_1 -Ti ₄ Nb ₃ Al ₉ ^{b,c}	tP16	<i>P4</i> / <i>mmm</i>	-	γ_1 -Ti ₄ Nb ₃ Al ₉	Not considered in this work

^a Designations given in bold letters are used throughout the present work.

^b Ternary phase.

^c New intermetallic compound [26].

Thermodynamische Beschreibung des ternären Systems Al-B-Ti

Die relevanten Phasen (mit den dazugehörigen Kristallstrukturdaten und den thermodynamischen Modellen) für thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen im ternären System Al-B-Ti (nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2009b]) sind in Tab. 2.6 dargestellt. Da es für das TNM-System von Relevanz ist, wurden die binären Systeme Al-B und B-Ti nach diesem Assessment für das ternäre System Al-B-Ti berechnet (das Assessment für das binäre System B-Ti wurde aus [Wit2008a] übernommen). Das binäre System Al-B ist in Abb. 2.11 dargestellt und das binäre System B-Ti ist in Abb. 2.12 graphisch veranschaulicht.

Tab. 2.6. Auflistung der relevanten Phasen, der Kristallstrukturdaten und der dazugehörigen thermodynamischen Modelle im System Al-B-Ti nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2009b]. Die Tabelle ist aus [Wit2009b] entnommen.

Phase (designation)	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype	Sublattice model used in the present description/remark
L ^a , liquid					[Al,B,Ti]
(αAl) , (Al), fcc.A1	cF4	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu	[(Al,Ti) ₁ :(B,Va) ₁]
α , (α Ti), hcp.A3	hP2	<i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i>	A3	Mg	[(Al,Ti) ₁ :(B,Va) _{0,5}]
α_2 , Ti ₃ Al	hP8	<i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i>	D0 ₁₉	Ni ₃ Sn	[(Al,Ti) ₃ :(Al,Ti) ₁ :(B,Va) ₁]
AlB₂ , TiB₂ , (Ti _{1-x} Al _x)B ₂ ^b	hP3	<i>P6</i> / <i>mmm</i>	C32	AlB ₂	[(Al,B,Ti) ₁ :(B%,Ti) ₂]
AlB₁₂ , α AlB ₁₂	tP216	<i>P4</i> ₁ 2 ₁ 2	-	AlB ₁₂	[(Al,Ti) ₁ :(B) ₁₂]
β , (β Ti), bcc.A2	cI2	<i>Im</i> $\bar{3}m$	A2	W	[(Al,Ti) ₁ :(B,Va) ₃]
β_0 , β' , bcc.B2	cI2	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	B2	CsCl	[(Al,Ti) ₁ :(B,Va) ₃] + [(Al,Ti) _{0,5} :(Al,Ti) _{0,5} :(B,Va) ₃]
(βB) , β -B	hR108	<i>R</i> $\bar{3}m$	-	β -B	[Al,B,Ti]
γ , γ -TiAl, TiAl	tP4	<i>P4</i> / <i>mmm</i>	L1 ₀	AuCu	[(Al%,Ti) ₁ :(Al,Ti%) ₁ :(B,Va) ₁]
ϵ , TiAl ₃ , TiAl ₃ (h)	tI8	<i>I4</i> / <i>mmm</i>	D0 ₂₂	TiAl ₃ (h)	[(Al,B,Ti) ₃ :(Al,Ti) ₁]
ϵ (l), TiAl ₃ (l)	tI32	<i>I4</i> / <i>mmm</i>	-	TiAl ₃ (l)	[(Al,B,Ti) ₃ :(Al,Ti) ₁]
ζ , Ti _{2+x} Al _{5-x}	tP28	<i>P4</i> / <i>mmm</i>	-	Ti ₂ Al ₅	[(Al,Ti) ₅ :(Al,Ti) ₂ :(B,Va) ₁]
η , TiAl ₂	tI24	<i>I4</i> ₁ / <i>amd</i>	-	HfGa ₂	[(Al,Ti) ₂ :(Al,Ti) ₁ :(B,Va) ₁]
Ti₃Al₅	tP32	<i>P4</i> / <i>mbm</i>	-	Ti ₃ Al ₅	[(Al) ₅ :(Ti) ₃ :(B,Va) ₁]
TiB	oP8	<i>Pnma</i>	B27	FeB	[(Al,Ti) ₁ :(B,Ti) ₁]
TiB	oC8	<i>Cmcm</i>	B _f	CrB	Metastable, not considered
Ti₃B₄	oI14	<i>I</i> <i>mmm</i>	D7 _b	Ta ₃ B ₄	[(Al,Ti) ₃ :(B) ₄]
Ti ₈₆ Al ₇ B ₇ ^c	c ^{***}	?	-	?	Metastable, not considered

^a Designations given in bold letters are used throughout the present work.

^b Metastable at 0.01 $\leq x < 1$.

^c Ternary phase.

Thermodynamische Beschreibung des ternären Systems B-Nb-Ti

Die relevanten Phasen (mit den dazugehörigen Kristallstrukturdaten und den thermodynamischen Modellen) für thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen im ternären System B-Nb-Ti (nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2008a, Wit2008b]) sind in Tab. 2.7 dargestellt. Die binären Systeme B-Ti und B-Nb wurden nach dem binären Assessment nach [Wit2008a] berechnet und sind in Abb. 2.12 und Abb. 2.13 graphisch veranschaulicht.

Tab. 2.7. Auflistung der relevanten Phasen, der Kristallstrukturdaten und der dazugehörigen thermodynamischen Modelle im System B-Nb-Ti nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2008a, Wit2008b]. Die Tabelle ist aus [Wit2008a] entnommen.

Phase	Prototype	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Model applied
Nb (bcc-Nb), β -Ti (bcc-Ti)	W	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	A2	[(M) ₁ : (B,Va%) ₃] ^a
α -Ti (hcp-Ti)	Mg	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	A3	[(Ti) ₁ : (B,Va%) _{0,5}]
β -B	β -B	<i>hR108</i>	<i>R$\bar{3}m$</i>	–	[B%,M]
Nb ₃ B ₂	U ₃ Si ₂	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>	<i>D5_a</i>	[(Nb) ₃ : (B) ₂]
NbB	CrB	<i>oC8</i>	<i>Cmcm</i>	<i>B_f</i>	[(Nb) ₁ : (B%,Nb) ₁]
TiB	FeB	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	<i>B27</i>	[(Ti) ₁ : (B%,Ti) ₁]
NbB ₂ , TiB ₂	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	<i>C32</i>	[(B,M%) ₁ : (B%,M) ₂]
Nb ₅ B ₆	V ₅ B ₆	<i>oC22</i>	<i>Cmmm</i>	–	[(Nb) ₅ : (B) ₆]
Nb ₃ B ₄ , Ti ₃ B ₄	Ta ₃ B ₄	<i>oI14</i>	<i>Immm</i>	<i>D7_b</i>	[(M) ₃ : (B) ₄]
Nb ₂ B ₃	V ₂ B ₃	<i>oC20</i>	<i>Cmcm</i>	–	[(Nb) ₂ : (B) ₃]

^a M denotes Nb or Ti.

Thermodynamische Berechnungen binärer Phasendiagramme im System Al-B-Nb-Ti

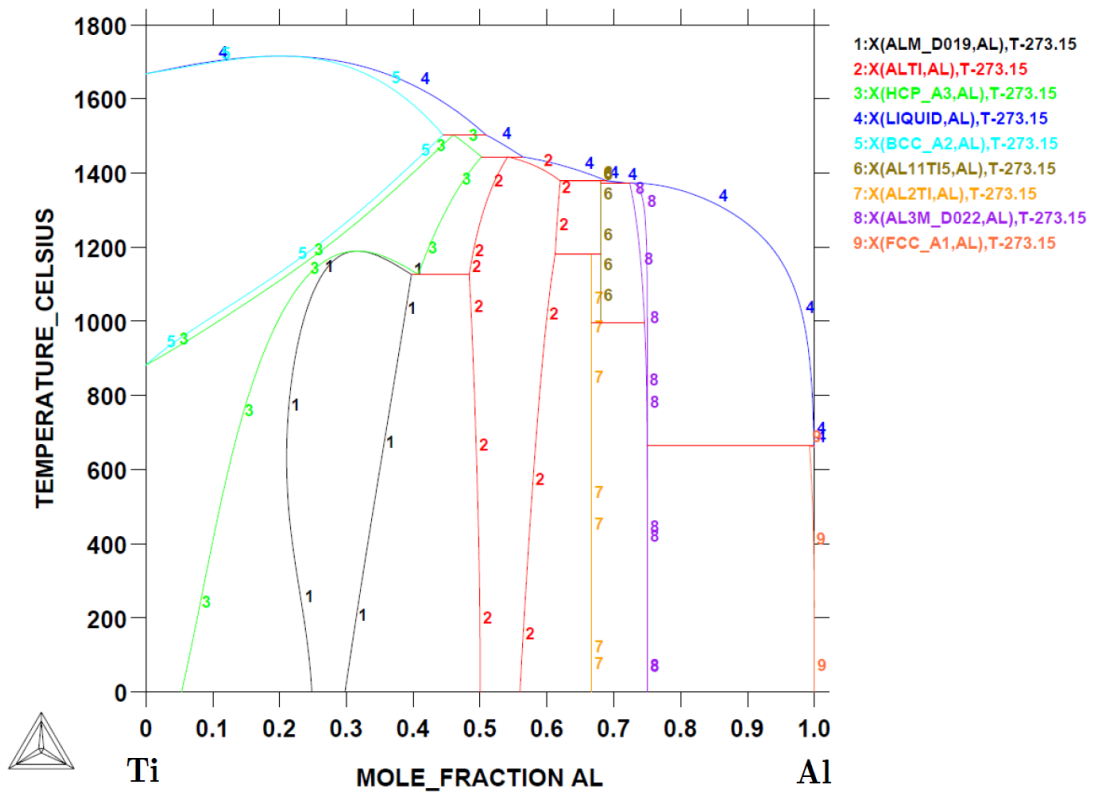


Abb. 2.6. Berechnetes Phasendiagramm des binären Systems Ti-Al nach dem Assessment von Saunders [Sau1998b, Sau1999].

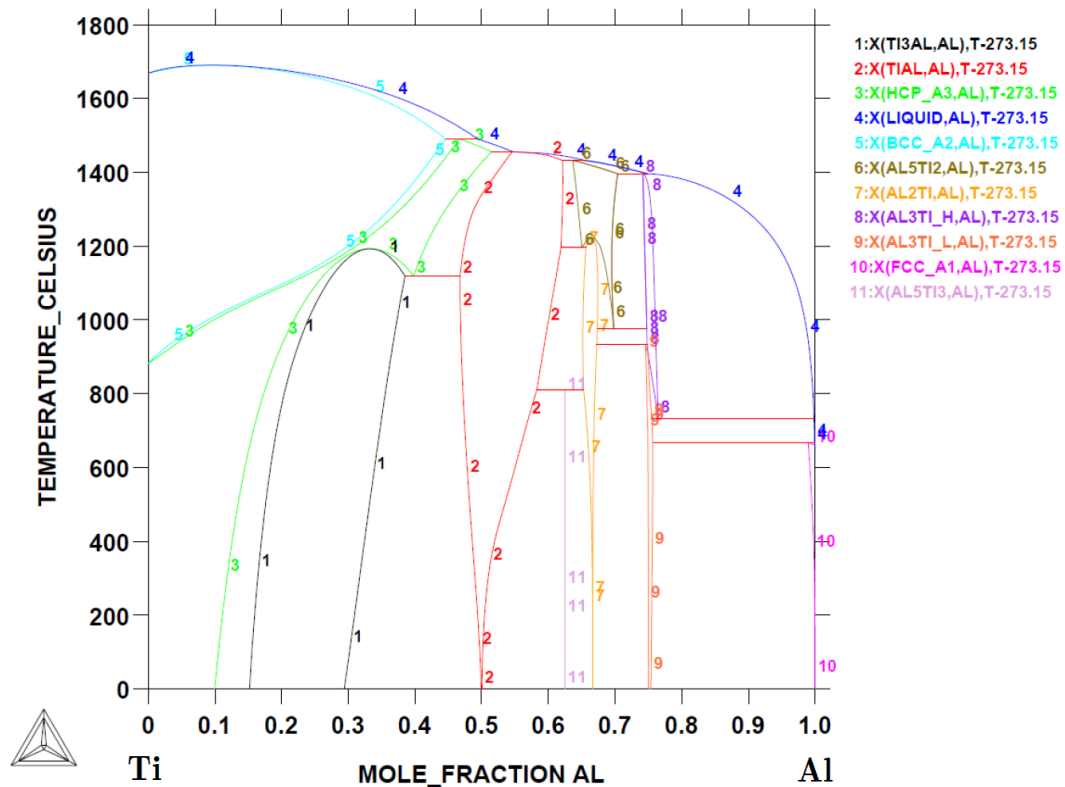


Abb. 2.7. Berechnetes Phasendiagramm des binären Systems Ti-Al nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2008c] ohne Berücksichtigung der $\beta \rightarrow \beta_0$ Transformation.

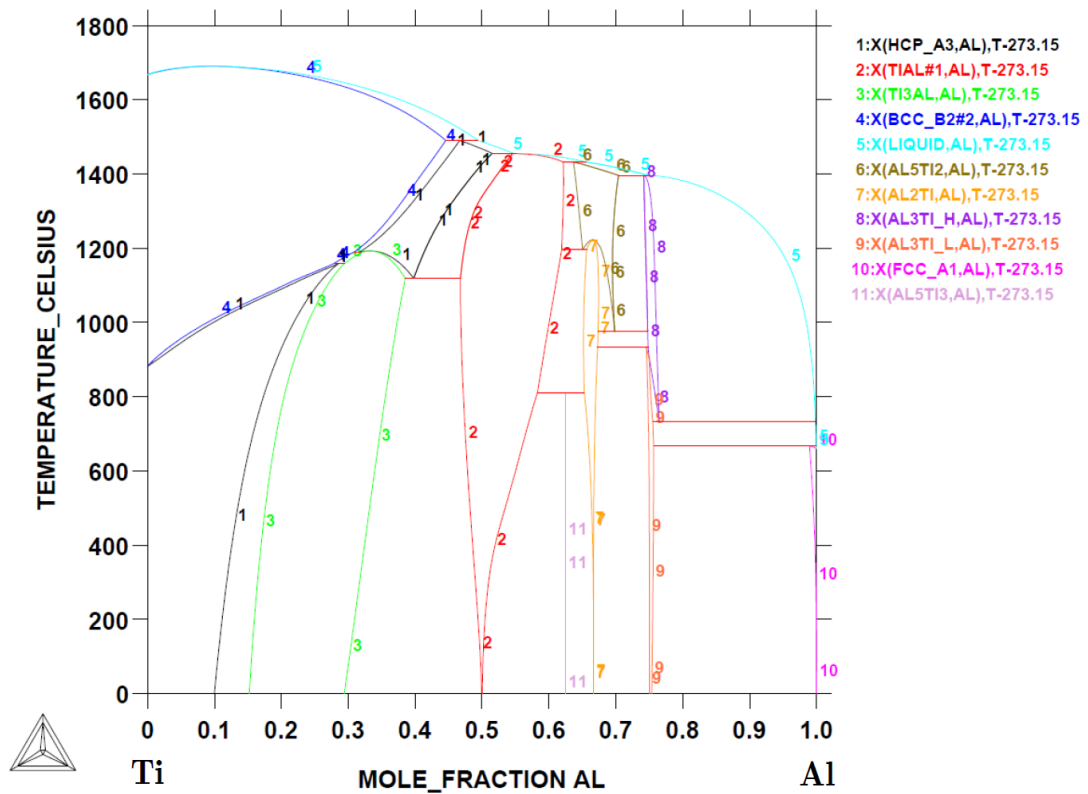


Abb. 2.8. Berechnetes Phasendiagramm des binären Systems Ti-Al nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2008c] mit Berücksichtigung der $\beta \rightarrow \beta_0$ Transformation.

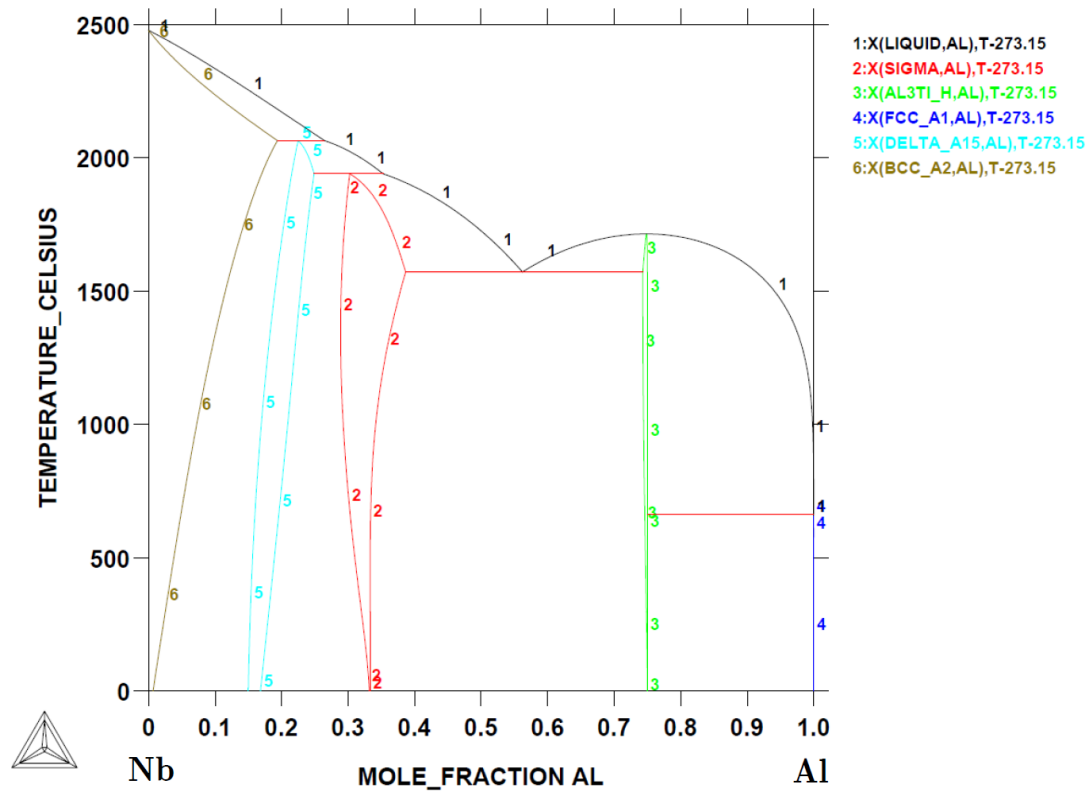


Abb. 2.9. Berechnetes Phasendiagramm des binären Systems Nb-Al nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2009a].

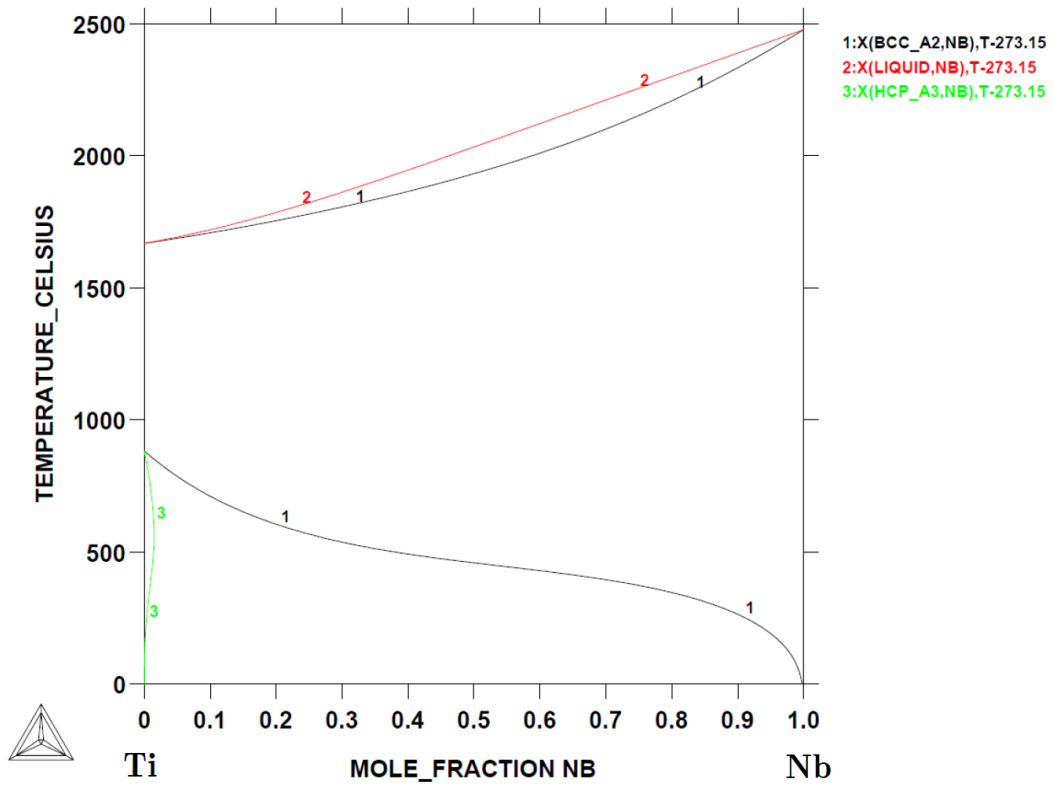


Abb. 2.10. Berechnetes Phasendiagramm des binären Systems Ti-Nb nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2009a].

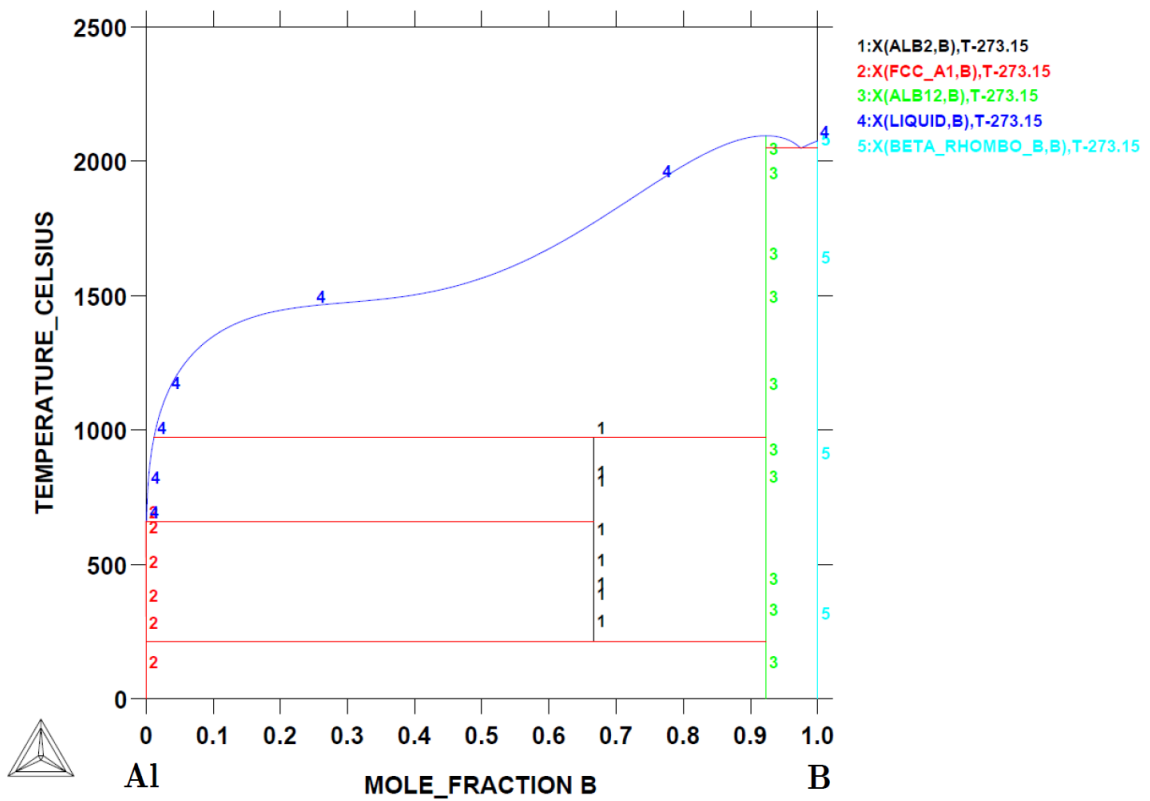


Abb. 2.11. Berechnetes Phasendiagramm des binären Systems Al-B nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2009b].

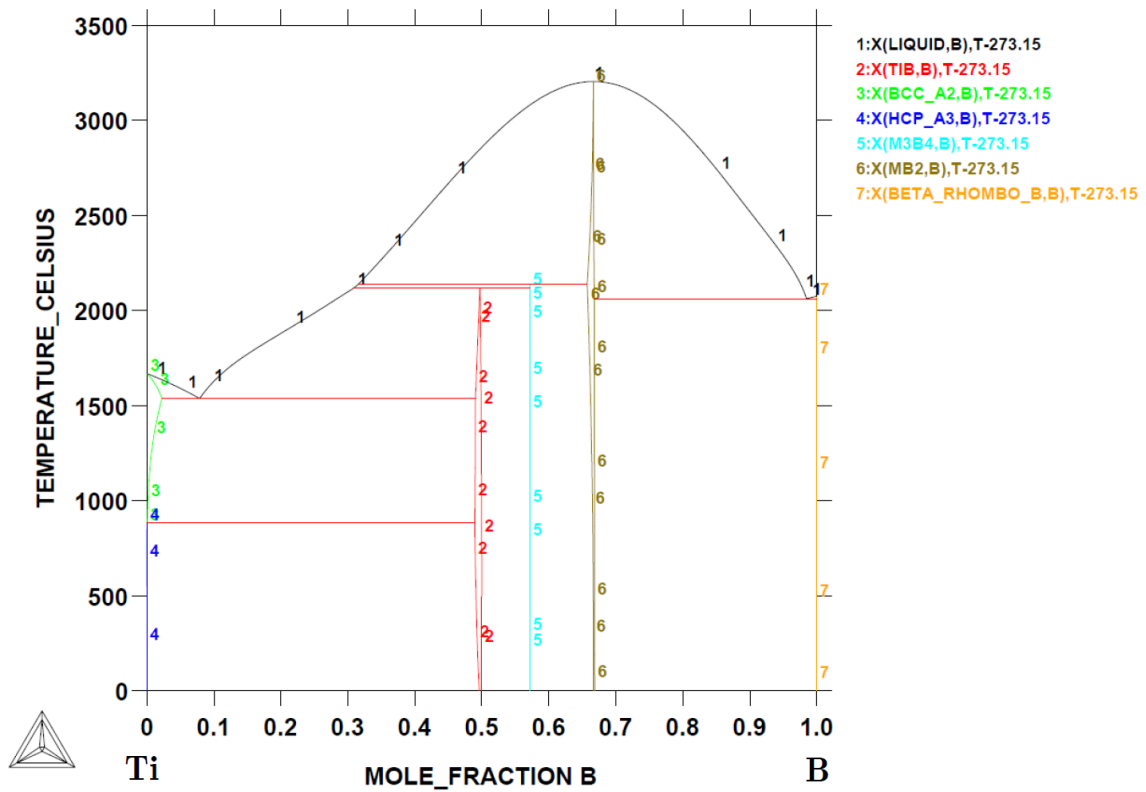


Abb. 2.12. Berechnetes Phasendiagramm des binären Systems Ti-B nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2008a].

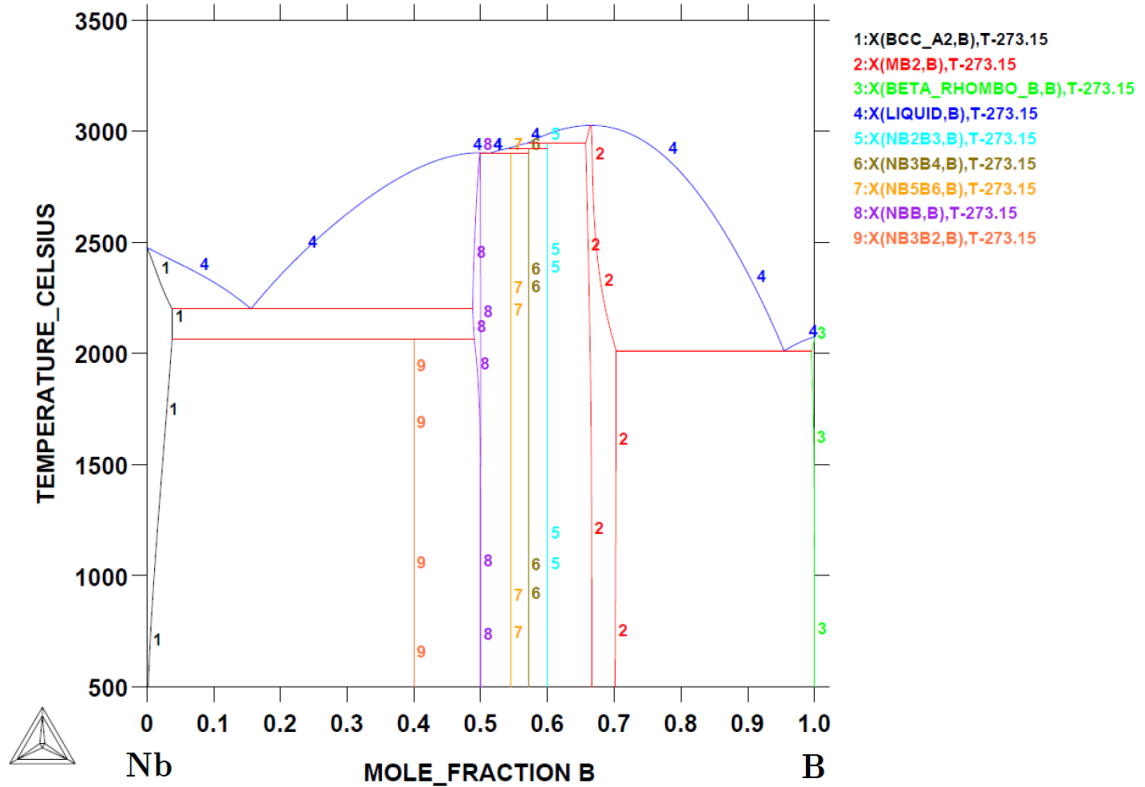


Abb. 2.13. Berechnetes Phasendiagramm des binären Systems Nb-B nach dem Assessment von Witusiewicz et al. [Wit2008a].

2.3.3 Beschreibung akzeptierter Assessments im System Al-Mo-Nb-Ti

Thermodynamische Beschreibung des binären Systems Al-Mo

Akzeptierte Assessments des binären Systems Al-Mo sind in der Arbeit von Saunders [Sau1997, Sau1998c], von Schuster [Schu2003], von Cupid et al. [Cup2010] und in der Arbeit von Du et al. [Du2009] zu finden. Das Assessment des binären Systems Al-Mo von Du et al. wird ebenfalls in der Arbeit von Guo et al. [Guo2012] benutzt, um darauf aufbauend zu einer neuen Beschreibung des ternären Al-Mo-Si Systems zu gelangen. Das nach Du et al. berechnete Al-Mo Phasendiagramm ist in Abb. 2.14 dargestellt und dient zum Vergleich mit dem nach Saunders berechneten Al-Mo Phasendiagramm, welches in Abb. 2.15 dargestellt ist. Die relevanten Phasen (mit den dazugehörigen Kristallstrukturdaten und den thermodynamischen Modellen) für thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen im binären Systems Al-Mo sind in Tab. 2.8 (für das Assessment nach Saunders) und in Tab. 2.9 (für das Assessment nach Du et al.) dargestellt. Das neuere Assessment nach Du et al. ist in guter Übereinstimmung mit neuen experimentellen Erkenntnissen nach Eumann et al. [Eum2006] und unterscheidet sich vom älteren Assessment nach Saunders in zwei wesentlichen Punkten:

- Die neuere Beschreibung des Al-Mo Systems nach Du et al. [Du2009] beinhaltet mehr stöchiometrische Phasen in der Al-reichen $\text{Al-Mo}_3\text{Al}_8$ Region des Phasendiagrammes als das ältere Assessment nach Saunders (Tab. 2.8, Tab. 2.9).
- Saunders [Sau1997, Sau1998c] modelliert die δ - AlMo_3 -Phase als scharfe stöchiometrische Strichphase und Du et al. beschreiben diese als nicht streng stöchiometrische Phase mit einer Variation der chemischen Zusammensetzung.

Beide Versionen des Al-Mo Systems sind in der Fachwelt akzeptiert und es existieren noch weitere Versionen [Schu2003, Cup2010], welche eine eutektische Reaktion zwischen der liquid-Phase, der δ - AlMo_3 -Phase und der krz AlMo -Phase zeigen. Die beiden Al-Mo Phasendiagramme nach Saunders und Du et al. zeigen bezüglich dieser drei Phasen eine peritektische Reaktion.

Tab. 2.8. Auflistung der relevanten Phasen und der Kristallstrukturdaten und der dazugehörigen thermodynamischen Modelle im System Al-Mo nach [Sau1997, Sau1998c]. Die Tabelle ist aus [SGTE2002] entnommen.

Phase	Strukturbericht	Prototype	Pearson symbol	Space group	SGTE name	Model
liquid					LIQUID	(Al,Mo) ₁
fcc	A1	Cu	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	FCC_A1	(Al,Mo) ₁
Al ₁₂ Mo	...	Al ₁₂ W	<i>cI26</i>	<i>Im$\bar{3}$</i>	AL12MO	Al ₁₂ Mo ₁
Al ₅ Mo	...	Al ₅ W	<i>hP12</i>	<i>P6₃</i>	AL5MO	Al ₅ Mo ₁
Al ₄ Mo	...	Al ₄ W	<i>mC30</i>	<i>Cm</i>	AL4MO	Al ₄ Mo ₁
Al ₈ Mo ₃	...	Al ₈ Mo ₃	<i>mC22</i>	<i>C2/m</i>	AL8MO3	Al ₈ Mo ₃
Al ₆₃ Mo ₃₇	AL63MO37	Al ₆₃ Mo ₃₇
AlMo	B2	CsCl	<i>cP2</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	BCC_B2	(Al,Mo) ₁ (Al,Mo) ₁
AlMo ₃	A15	Cr ₃ Si	<i>cP8</i>	<i>Pm$\bar{3}n$</i>	CUB_A15	Al ₁ Mo ₃
bcc	A2	W	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	BCC_A2	(Al,Mo) ₁

Tab. 2.9. Auflistung der relevanten Phasen und der Kristallstrukturdaten im System Al-Mo nach [Du2009]. Die Tabelle ist aus [Zha2010] entnommen.

Phase	Crystal system	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Mo)	Cubic	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	A2	W
(Al)	Cubic	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	A1	Cu
Al ₁₂ Mo	Cubic	<i>cI26</i>	<i>Im$\bar{3}$</i>	-	Al ₁₂ W
Al ₅ Mo	Hexagonal	<i>hP12</i>	<i>P6₃</i>	-	Al ₅ W
Al ₂₂ Mo ₅	Orthorhombic	<i>oF216</i>	<i>Fdd2</i>	-	Al ₂₂ Mo ₅
Al ₁₇ Mo ₄	Monoclinic	<i>mC84</i>	<i>C2</i>	-	Al ₁₇ Mo ₄
Al ₄ Mo	Monoclinic	<i>mC30</i>	<i>Cm</i>	-	Al ₄ W
Al ₃ Mo	Monoclinic	<i>mC32</i>	<i>Cm</i>	-	Al ₃ Mo
Al ₈ Mo ₃	Monoclinic	<i>mC22</i>	<i>C2/m</i>	-	Al ₈ Mo ₃
Al ₆₃ Mo ₃₇	-	-	-	-	-
AlMo	Cubic	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	A2	W
AlMo ₃	Cubic	<i>cP8</i>	<i>Pm$\bar{3}n$</i>	A15	Cr ₃ Si

Thermodynamische Beschreibung des binären Systems Mo-Ti

Eine vollständige thermodynamische Beschreibung des binären Systems Mo-Ti wurde ursprünglich von Saunders [Sau1998d] entwickelt. Neben der Beschreibung von Saunders findet man in der Literatur beispielsweise das Assessment von Chung et al. [Chu1999], mit welchem im Gegensatz zur Beschreibung von Saunders eine Mischungslücke in der β -bcc_A2-Phase erzeugt wird. Für beide thermodynamischen Beschreibungen findet man in der Literatur experimentelle Arbeiten, durch welche sich das jeweilige Assessment validieren lässt. Hierbei soll erwähnt werden, dass das Assessment von Saunders von der SGTE empfohlen wird und daher in dieser Dissertation bevorzugt verwendet wird, um darauf aufbauend eine Beschreibung für die TNM-Legierung zu entwickeln. Das Phasendiagramm für das binäre System Mo-Ti

nach Saunders ist graphisch in Abb. 2.16 dargestellt und die dazugehörigen Kristallstrukturdaten und thermodynamischen Modelle sind in Tab. 2.10 ersichtlich.

Tab. 2.10. Auflistung der relevanten Phasen, der Kristallstrukturdaten und der dazugehörigen thermodynamischen Modelle im System Mo-Ti nach [Sau1998d]. Die Tabelle ist aus [Fra2006a] entnommen.

Phase	Strukturbericht	Prototype	Pearson symbol	Space group	SGTE name	Model
liquid					LIQUID	(Mo,Ti) ₁
bcc	A2	W	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	BCC_A2	(Mo,Ti) ₁
hcp	A3	Mg	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	HCP_A3	(Mo,Ti) ₁

Thermodynamische Beschreibung des binären Systems Mo-Nb

Da Mo und Nb wichtige Legierungselemente für die TNM-Legierung sind, wird an dieser Stelle auch auf das binäre System Mo-Nb eingegangen. Dieses ist sehr einfach aufgebaut, da es nur aus 2 stabilen Phasen (liquid *L*, bcc_A2) besteht und ein System mit völliger Mischbarkeit im flüssigen und im kristallinen Zustand darstellt. In der Arbeit von Okamoto [Oka1991] wird gezeigt, dass die Solidus- und die Liquiduslinie (mit guter experimenteller Übereinstimmung) beschrieben werden können, wenn beide Phasen mit nur einem Untergitter (nach dem Modell der idealen Lösung = ideal solution) modelliert werden. Das binäre Mo-Nb Phasendiagramm (beruhend auf der thermodynamischen Beschreibung von [Oka1991]) ist in der Arbeit von Franke und Neuschütz [Fra2006b] dargestellt. In Abb. 2.17 wurde dieses Phasendiagramm ebenfalls mittels Thermo-Calc erzeugt und in Tab. 2.11 sind die beiden Phasen (mit den dazugehörigen Kristallstrukturdaten und den thermodynamischen Modellen) angegeben. Neben dem Assessment nach Okamoto [Oka1991] findet man zu diesem binären System auch ein Assessment nach Xio et al. [Xio2004], welches für eine Beschreibung des ternären Systems Mo-Nb-Ta neu entwickelt wurde. Das dazugehörige binäre Phasendiagramm des Systems Mo-Nb ist zum Vergleich in Abb. 2.18 dargestellt. Das Assessment nach Xio et al. [Xio2004] weist ein etwas breiteres Zweiphasengebiet (liquid *L* + bcc_A2) auf.

Tab. 2.11. Auflistung der (von der SGTE empfohlenen) Phasen, der Kristallstrukturdaten und der dazugehörigen thermodynamischen Modelle im System Mo-Nb nach [Oka1991, Xio2004]. Die Tabelle ist aus [Fra2006b] entnommen.

Phase	Strukturbericht	Prototype	Pearson symbol	Space group	SGTE name	Model
liquid					LIQUID	(Mo,Nb) ₁
bcc	A2	W	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	BCC_A2	(Mo,Nb) ₁

Thermodynamische Beschreibung des ternären Systems Al-Mo-Ti

Die akzeptierte (moderne) thermodynamische Beschreibungen des ternären Systems Al-Mo-Ti wurden von Saunders im Cost 507-Programm (= European cooperation in the field of scientific and technical research) entwickelt [Sau1998b, Sau1998c, Sau1998d]. Im Assessment von Saunders wurden die Gibbsenergiefunktionen der Reinelemente Al, Mo und Ti aus Dinsdale [Din1991] (SGTE data for pure elements) entnommen. Das ternäre Assessment baut auf der (experimentell abgeglichenen) thermodynamischen Beschreibung der drei binären Subsysteme Al-Mo, Al-Ti, Mo-Ti auf und wurde vollständig von Saunders entwickelt. Die Arbeiten von Saunders [Sau1996, Sau1999], die auch das Al-Mo-Ti System behandeln, beinhalten einige isotherme Schnitte von ternären Ti-Al-X (X = Cr, Mo, Nb, V) Systemen. Des Weiteren werden einige Phasenteilsdiagramme für spezifische Multikomponenten γ -TiAl Legierungen berechnet, in denen die Konzentrationen der Legierungselemente (neben Al) gering gehalten werden.

Neben dem Assessment für das ternäre System Al-Mo-Ti von Saunders existieren in der Literatur auch neuere Arbeiten zu diesem System, welche begrenzte Temperatur bzw. Zusammensetzungsfenster des ternären Systems mit einem eigenen Assessment optimieren. Dabei sind die Arbeiten über Hochtemperatur-Phasengleichgewichte im Al-Mo-Ti System (isotherme Schnitte für 1473 K und 1573 K) von Kimura und Hashimoto [Kim1999] oder die Arbeit von Cupid et al. [Cup2010] zu nennen, welche ein angepasstes Assessment im System Al-Mo-Ti für 0 bis 20 at.% Ti beschreibt.

Thermodynamische Berechnungen binärer Phasendiagramme im System Al-Mo-Nb-Ti

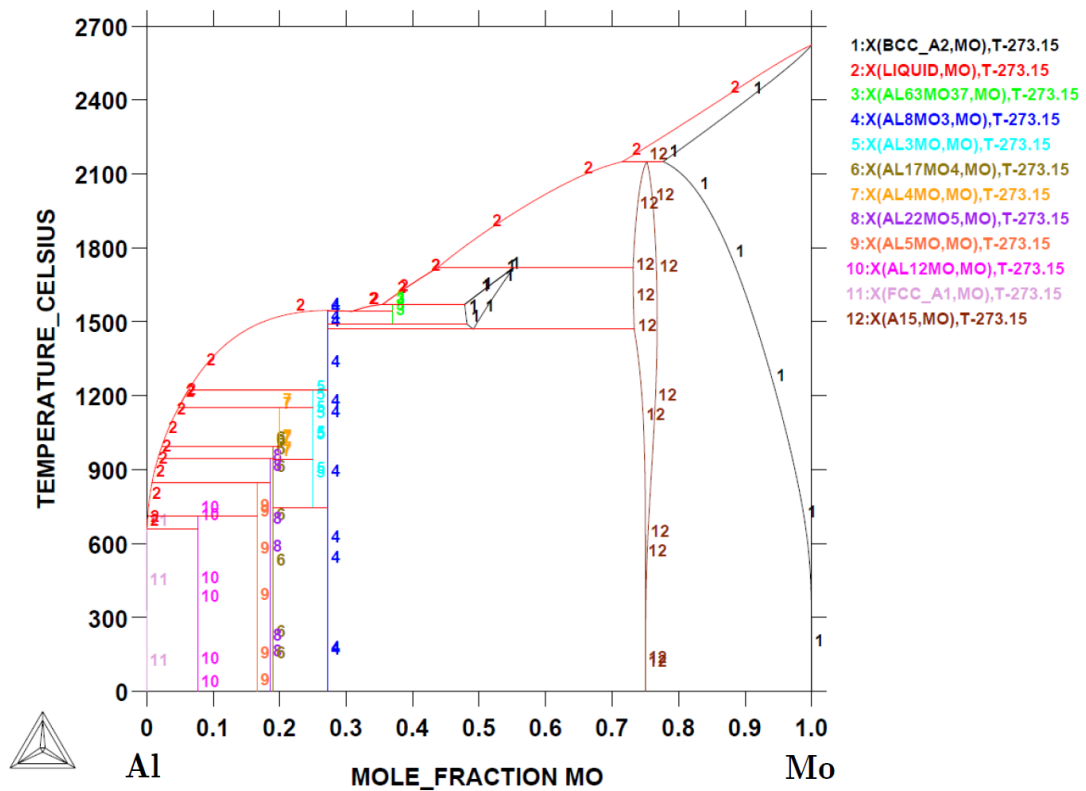


Abb. 2.14. Berechnetes binäres Phasendiagramm des Systems Al-Mo nach dem Assessment von Du et al. [Du2009].

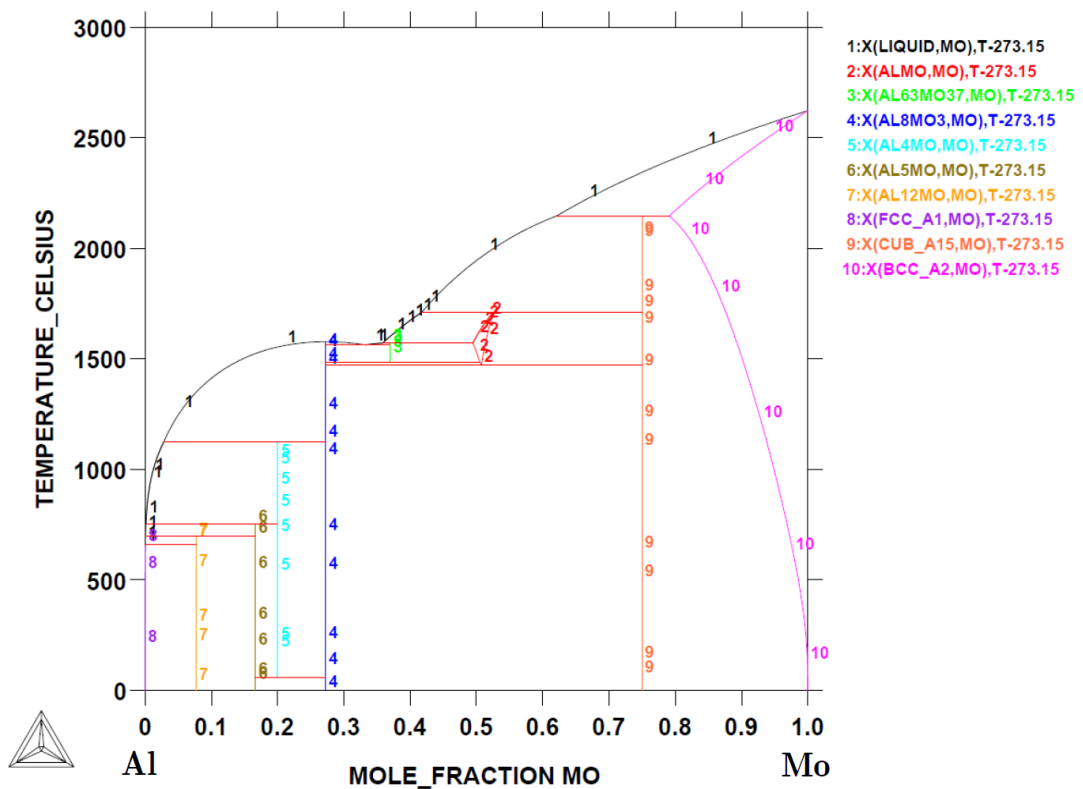


Abb. 2.15. Berechnetes binäres Phasendiagramm des Systems Al-Mo nach dem Assessment von Saunders [Sau1997, Sau1998c].

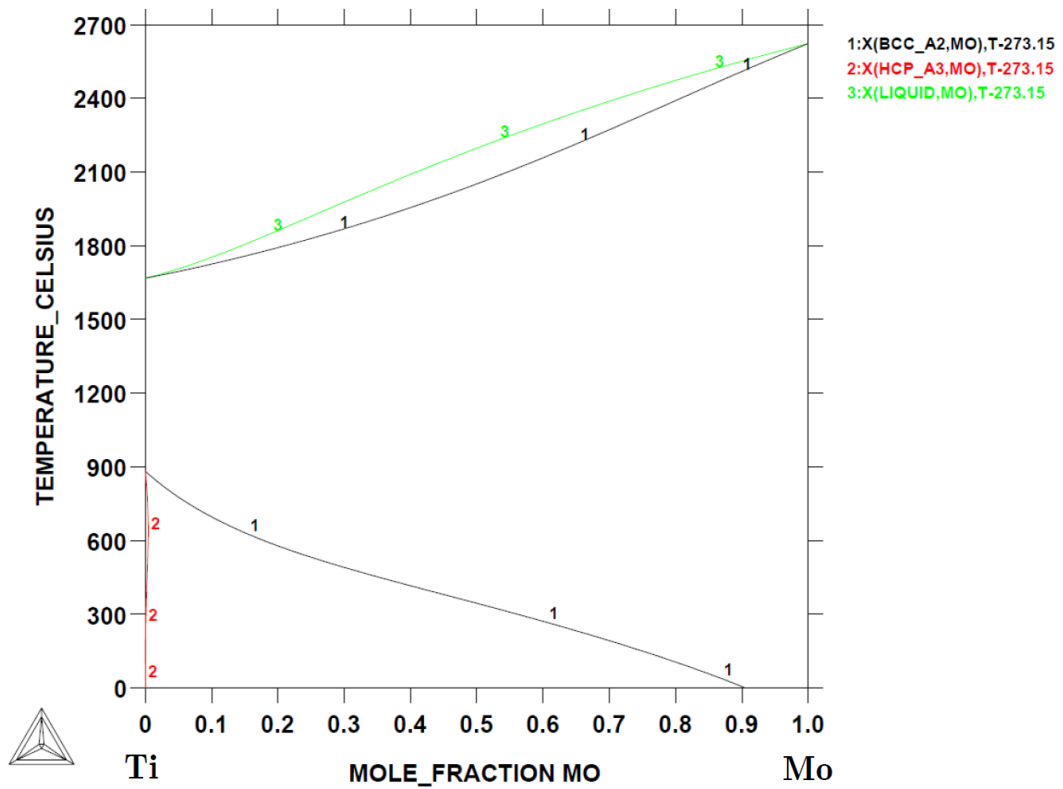


Abb. 2.16. Berechnetes binäres Phasendiagramm des Systems Ti-Mo nach dem Assessment von Saunders [Sau1998d].

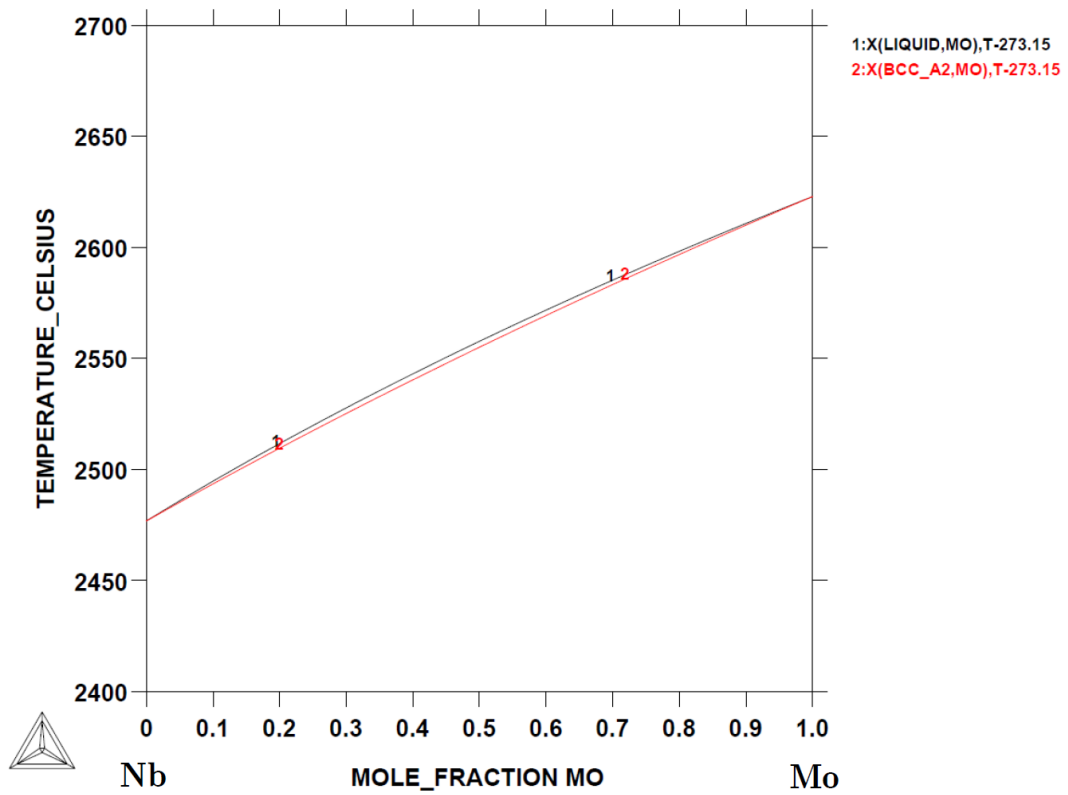


Abb. 2.17. Berechnetes binäres Phasendiagramm des Systems Nb-Mo nach dem empfohlenen Assessment (Okamoto [Oka1991]) der SGTE nach [Fra2006].

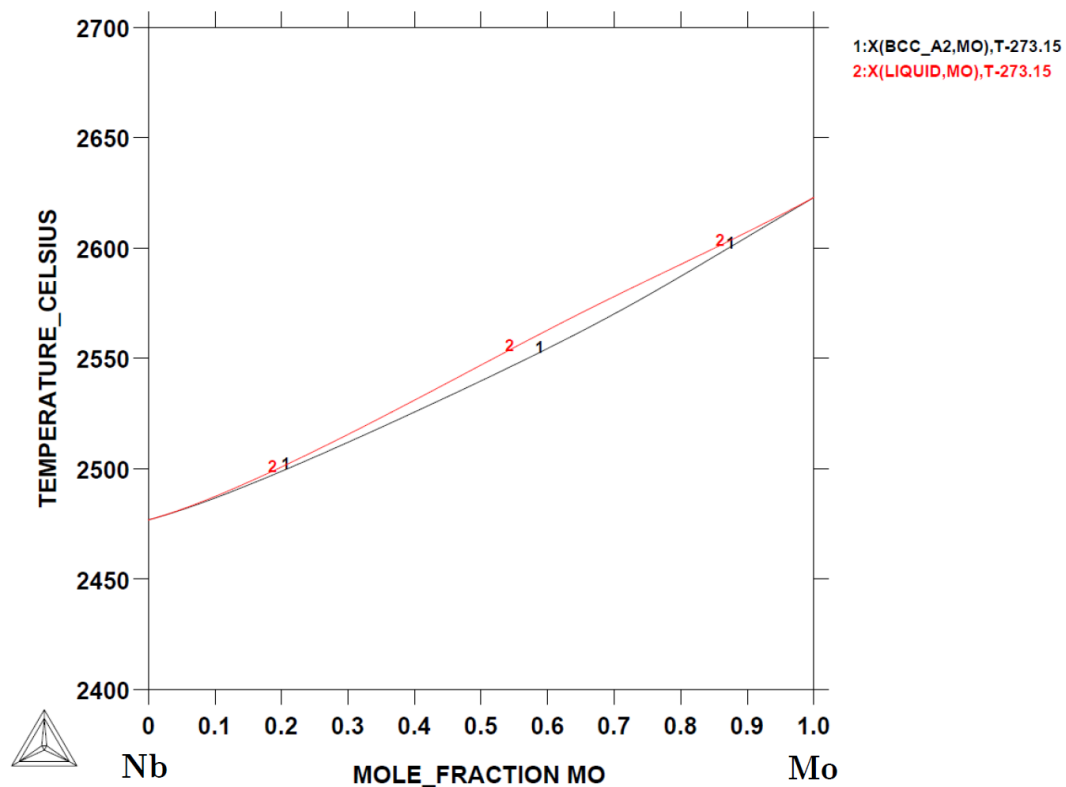


Abb. 2.18. Berechnetes binäres Phasendiagramm des Systems Nb-Mo nach dem Assessment von Xio et al. [Xio2004].

2.3.4 Modifizierung bestehender Assessments für die Beschreibung der TNM-Legierung

Für die Beschreibung von Phasenanteilsdiagrammen im Spezifikationsfenster der TNM-Legierung (Ti-(42.5-44.5)Al-(3.5-4.3)Nb-(0.8-1.3)Mo-0.1B nach [Schl2013]) muss eine speziell für diese Legierung optimierte thermodynamische Datenbank erstellt werden. Die neu konstruierte Beschreibung für die TNM-Legierung beruht auf einer Modifizierung und Erweiterung des Assessments nach Witusiewicz et al. (fünf Publikationen [Wit2008a, Wit2008b, Wit2008c, Wit2009a, Wit2009b]), welches für die Beschreibung des quaternären Systems Al-B-Nb-Ti verwendet wird. Die thermodynamische Beschreibung der binären Subsysteme (Al-B, Al-Nb, Al-Ti, B-Nb, B-Ti, Nb-Ti) bleibt dabei unverändert erhalten. Es findet nur eine Modifizierung von folgenden ternären Wechselwirkungsparametern statt:

$${}^0L_{(Al,Nb,Ti:Va)}^{\alpha}, {}^2L_{(Al,Nb,Ti:Al:Va)}^{\alpha_2}, {}^2L_{(Al:Al,Nb,Ti:Va)}^{\gamma} \text{ und } {}^2L_{(Al,Nb,Ti:Al:Va)}^{\gamma}.$$

Neben der zuvor genannten Modifizierung muss das Assessments nach Witusiewicz et al. um weitere thermodynamische Parameter (Temperaturfunktionen), welche das Legierungselement Mo enthalten, erweitert werden. Für die benötigten Mo-Beiträge stellen die bestehenden binären Assessments nach Saunders [Sau1998c, Sau1998d] und Xio et al. [Xio2004] eine wichtige Grundlage dar. In den für die TNM-Legierung relevanten Phasen (Kap. 2.3.1) müssen weitere Mo-Parameter hinzugefügt oder aus dem bestehenden Assessments nach Saunders verändert werden. Die Veränderung der thermodynamischen Mo-Parameter findet nur in jenen (intermetallischen) Phasen statt, die nicht in den binären Subsystemen (Al-Mo nach [Sau1998c], Mo-Ti nach [Sau1998d] und Mo-Nb nach [Xio2004]) enthalten sind. Somit ist auch im quaternären System Al-Mo-Nb-Ti gewährleistet, dass die thermodynamische Beschreibung der binären Subsysteme unverändert bleibt. In vier TNM-Phasen ($\varphi = \alpha, \alpha_2, \beta_O, \gamma$) müssen die Mo-Parameter ergänzt bzw. verändert werden, damit die β -stabilisierende Wirkung des Legierungselementes Mo für die TNM-Legierung richtig (abgeglichen mit experimentellen Daten) eingestellt werden kann. Neben den bestehenden Mo-Parametern der zuvor genannten binären Subsysteme (Al-Mo, Mo-Ti und Mo-Nb) werden in den vier Phasen elf weitere Mo-Beiträge hinzugefügt bzw. modifiziert. In Tab. 2.12 sind zusammenfassend alle hinzugefügten bzw. abgeänderten thermodynamischen Parameter aufgelistet, die in den zuvor erwähnten binären Subsystemen nicht enthalten sind. Für jeden der 15 abgeänderten Parameter erfolgt ein Vergleich zwischen alter Temperaturfunktion (Assessments nach Witusiewicz et al. für das quaternäre System Al-Nb-Ti, Assessments nach Saunders und Xio et al. für das quaternäre System Al-Nb-Mo-Ti) und neu definierter Temperaturfunktion. Ergänzend ist in der letzten Spalte der Tabelle die jeweilig erwartete Veränderung genannt, die durch die Abänderung eines Parameters entsteht. Die Stabilisierung (Destabilisierung) einer Phase φ wird dabei mit einem Anstieg (Abstieg) der Phasenfraktion $f^\varphi \uparrow$ ($f^\varphi \downarrow$) gekennzeichnet. Neben der Stabilisierung (Destabilisierung) einzelner Phasen kommt es durch die Modifikation der Temperaturfunktionen einzelner thermodynamischer Parameter auch zur Anhebung der eutektoiden Temperatur ($T_{\text{eut}} \uparrow$) und zur Absenkung bzw. Anhebung der γ -solvus Temperatur ($T_{\gamma,\text{solv}} \downarrow \uparrow$).

Die eigenständig (aus bestehenden Assessments) erzeugte thermodynamische Beschreibung für die TNM-Legierung wird im nachfolgenden Kapitel 2.4 verwendet, um im experimentellen Spezifikationsfenster der TNM-Legierung Phasenanteilsdiagramme (nach der CALPHAD-Methode) zu berechnen. Die rechnerisch erzeugten Gleichgewichtsdiagramme werden mit den experimentell (mittels ex-situ und in-situ Versuchen) ermittelten Phasenfraktionsdiagrammen verglichen.

Tab. 2.12. Auflistung der geänderten thermodynamischen Parameter (Temperaturfunktionen) bestehender Assessments für die (experimentell abgeglichene) Modellierung der TNM-Legierung.

Phase	Geänderter Parameter	Funktion_Alt [Ref.]	Funktion_Neu [this work]	Erwartete Veränderung
α	${}^0L_{(Al,Mo,Ti:Va)}^\alpha$	Nicht gesetzt [Sau1998b, Sau1998c, Sau1998d]	-12940 [this work]	$f^\alpha \uparrow, f^{\beta/\beta_0} \downarrow$ $T_{\gamma,solv} \downarrow$
	${}^0L_{(Al,Nb,Ti:Va)}^\alpha$	$-100600 - 63 \cdot T$ [Wit2009a]	$-100600 - 68 \cdot T$ [this work]	$f^\alpha \uparrow, f^{\beta/\beta_0} \downarrow$ $T_{\gamma,solv} \downarrow$
α_2	${}^0G_{m,(Al:Mo:Va)}^{\alpha_2}$	$-36007 + 9.92 \cdot T +$ $+ 3 \cdot {}^0GH_{m,Al}^{SER} + 1 \cdot {}^0GH_{m,Mo}^{SER}$ [Sau1998c]	$+25993 - 5.4 \cdot T +$ $+ 3 \cdot {}^0GH_{m,Al}^{SER} + 1 \cdot {}^0GH_{m,Mo}^{SER}$ [this work]	$f^{\alpha_2} \uparrow, f^{\beta/\beta_0} \downarrow$ $T_{eut} \uparrow$
	${}^0G_{m,(Mo:Al:Va)}^{\alpha_2}$	$-23869 + 13.52 \cdot T +$ $+ 3 \cdot {}^0GH_{m,Mo}^{SER} + 1 \cdot {}^0GH_{m,Al}^{SER}$ [Sau1998c]	$+38131 - 1.8 \cdot T +$ $+ 3 \cdot {}^0GH_{m,Mo}^{SER} + 1 \cdot {}^0GH_{m,Al}^{SER}$ [this work]	$f^{\alpha_2} \uparrow, f^{\beta/\beta_0} \downarrow$ $T_{eut} \uparrow$
	${}^2L_{(Al,Nb,Ti:Al:Va)}^{\alpha_2}$	-392000 [Wit2009a]	-505000 [this work]	$f^{\alpha_2} \uparrow, f^{\beta/\beta_0} \downarrow$ $f^\gamma \downarrow, T_{eut} \uparrow \uparrow$
β_0	${}^0G_{m,(Al:Mo:Va)}^{\beta_0}$	$-14100 + 2 \cdot T$ [Sau1998c]	$-12000 + 1 \cdot T$ [this work]	$f^{\beta/\beta_0} \downarrow, f^\gamma \uparrow$
	${}^0G_{m,(Mo:Al:Va)}^{\beta_0}$	$-14100 + 2 \cdot T$ [Sau1998c]	$-12000 + 1 \cdot T$ [this work]	$f^{\beta/\beta_0} \downarrow, f^\gamma \uparrow$
	${}^0G_{m,(Mo:Ti:Va)}^{\beta_0}$	+10000 [Sau1998d]	-1600 [this work]	$f^{\beta/\beta_0} \downarrow, f^\gamma \uparrow$
	${}^0G_{m,(Ti:Mo:Va)}^{\beta_0}$	+10000 [Sau1998d]	-1600 [this work]	$f^{\beta/\beta_0} \downarrow, f^\gamma \uparrow$
γ	${}^0G_{m,(Al:Mo:Va)}^\gamma$	$-29800 + 10.83 \cdot T +$ $+ 1 \cdot {}^0GH_{m,Al}^{SER} + 1 \cdot {}^0GH_{m,Mo}^{SER}$ [Sau1998c]	$+2000 +$ $+ 1 \cdot {}^0GH_{m,Al}^{SER} + 1 \cdot {}^0GH_{m,Mo}^{SER}$ [this work]	$f^{\alpha_2} \downarrow, f^{\beta/\beta_0} \uparrow,$ $f^\gamma \downarrow$
	${}^0G_{m,(Mo:Al:Va)}^\gamma$	$-29800 + 10.83 \cdot T +$ $+ 1 \cdot {}^0GH_{m,Al}^{SER} + 1 \cdot {}^0GH_{m,Mo}^{SER}$ [Sau1998c]	$+2000 +$ $+ 1 \cdot {}^0GH_{m,Al}^{SER} + 1 \cdot {}^0GH_{m,Mo}^{SER}$ [this work]	$f^{\alpha_2} \downarrow, f^{\beta/\beta_0} \uparrow,$ $f^\gamma \downarrow$
	${}^0G_{m,(Mo:Ti:Va)}^\gamma$	$+29450 + 0.53 \cdot T +$ $+ 1 \cdot {}^0GH_{m,Mo}^{SER} + 1 \cdot {}^0GH_{m,Ti}^{SER}$ [Sau1998d]	$+32800 - 31.5 \cdot T +$ $+ 1 \cdot {}^0GH_{m,Mo}^{SER} + 1 \cdot {}^0GH_{m,Ti}^{SER}$ [this work]	$f^{\beta/\beta_0} \uparrow, f^\gamma \downarrow$
	${}^0G_{m,(Ti:Mo:Va)}^\gamma$	$+29450 + 0.53 \cdot T +$ $+ 1 \cdot {}^0GH_{m,Mo}^{SER} + 1 \cdot {}^0GH_{m,Ti}^{SER}$ [Sau1998d]	$+32800 - 31.5 \cdot T +$ $+ 1 \cdot {}^0GH_{m,Mo}^{SER} + 1 \cdot {}^0GH_{m,Ti}^{SER}$ [this work]	$f^{\beta/\beta_0} \uparrow, f^\gamma \downarrow$
	${}^2L_{(Al:Al,Nb,Ti:Va)}^\gamma$	$-177314 + 98.024 \cdot T$ [Wit2009a]	$-233000 + 98.024 \cdot T$ [this work]	$T_{eut} \uparrow, T_{\gamma,solv} \uparrow$
	${}^2L_{(Al,Nb,Ti:Al:Va)}^\gamma$	$-177314 + 98.024 \cdot T$ [Wit2009a]	$-233000 + 98.024 \cdot T$ [this work]	$T_{eut} \uparrow, T_{\gamma,solv} \uparrow$

2.4 Vergleich und Diskussion der Resultate zur Gleichgewichtsthermo- dynamik der TNM-Legierung

In [Wer2012] erfolgte der Vergleich zwischen Experiment (HT+WQ+ex-situ XRD, in-situ HEXRD) und CALPHAD-Simulation (mittels der Software MatCalc) für die Beschreibung des Phasenanteilsdiagrammes (PAD = PFD) der TNM-PM-Legierung. Die dort gewählte Optimierung der bestehenden thermodynamischen Beschreibung nach Saunders [Sau1998b, Sau1998c, Sau1998d, Sau1999] fußte auf der Veränderung einiger binärer Subsysteme im System Al-Mo-Nb-Ti ohne die Berücksichtigung des Legierungselementes B. Das nach Kap. 2.3.4 entwickelte Assessment für die TNM-Legierung läßt alle binären Subsysteme des Systems Al-B-Mo-Nb-Ti unberührt und bildet somit eine wissenschaftlich fundierte Grundlage (nach der CALPHAD Methodik) für Gleichgewichtsberechnungen der TNM-Legierung. In Abb. 2.19a-b erfolgt wie schon in [Wer2012] der Vergleich zwischen dem experimentellen PAD und dem über CALPHAD-Simulation erzeugten PAD mit der thermodynamischen Beschreibung nach Saunders (Abb. 2.19a) und mit dem neu entwickelten TNM-Assessment (Abb. 2.19b). Der Vergleich beider Abbildungen zeigt sehr deutlich, dass das experimentelle PAD nur mit dem neu optimierten TNM-Assessment in sehr weiten Temperaturbereichen beschreibbar ist. Die berechneten (temperaturabhängigen) Phasenverläufe der TNM-PM-Legierung stimmen qualitativ und quantitativ gut mit den entsprechenden Verläufen aus dem Experiment überein. Das neue TNM-Assessment liefert auch eine Übereinstimmung bei der eutektoiden Umwandlungstemperatur mit $T_{\text{eut}} \sim 1170 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei der γ -solvus Temperatur mit $T_{\gamma,\text{solv}} \sim 1265 \text{ }^\circ\text{C}$. Das Assessment nach Saunders stimmt nur bei $T_{\gamma,\text{solv}}$ mit dem Experiment überein und ist daher für eine realistische Berechnung der Phasenanteile $f^\varphi(T)$ der TNM-Legierung nicht geeignet. Für eine gründliche Validierung des eingestellten Assessments, welches an der TNM-PM-Legierung eingestellt wurde, erfolgt in Abb. 2.20a-c der Vergleich der CALPHAD-Simulation mit den experimentellen Phasenanteilsdiagrammen dreier weiterer TNM-Legierungen. Diese drei TNM-Legierungen (TNM-HB, TNM-NB und TNM-LB) unterscheiden sich im Anteil der Legierungselemente Al, Mo und Nb (unterschiedliche α - und β -Äquivalente nach Tab. 2.1) und decken das Spezifikationsfenster der TNM-Legierung ab [Schl2013]. Der Vergleich zwischen Simulation und Experiment zeigt auch bei den drei weiteren Legierungen eine gute Übereinstimmung über einen großen Temperaturbereich. Quantitativ betrachtet wird das β -Maximum bei ca. $1175 \text{ }^\circ\text{C}$ durch die Simulation überschätzt und bei tieferen Temperaturen ($< 1100 \text{ }^\circ\text{C}$)

liegt in der Gleichgewichtsrechnung mehr α_2 – Phase und weniger β_{O} – Phase als im Experiment vor. Der Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass bei tiefen Temperaturen eine längere Auslagerungszeit (im Experiment erfolgte eine Auslagerung bei 950 °C für 6h/FC laut [Schl2013]) notwendig ist, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen.

Die experimentellen Resultate (HT+WQ+ex-situ XRD und in-situ HEXRD) stimmen für Temperaturen $T \leq T_{\gamma,\text{solv}}$ gut überein. Bei der TNM-HB-Legierung zeigt sich der experimentelle Befund, dass für $T > T_{\gamma,\text{solv}}$ ein großer Unterschied zwischen ex-situ und in-situ Versuchen besteht, was die Phasenanteile der α – und β – Phase betrifft. Die Resultate eines in-situ HEXRD-Versuches, welcher diesen Unterschied verdeutlicht, sind in Abb. 2.21 dargestellt. Die TNM-HB-Legierung wurde mit 6.7 K/s auf 1300 °C aufgeheizt, dort für ca. 10 min gehalten, um den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes einzustellen und anschließend mit 250 K/s in Argon Atmosphäre abgeschreckt. Während des Abkühlvorganges erfolgte eine rasche $\beta \rightarrow \alpha$ Transformation (Rückumwandlung) mit einer Änderung der Phasenanteile von ca. 8 m.%. Der durchgeführte in-situ Versuch zeigt damit klar auf, dass bei Temperaturen $T > T_{\gamma,\text{solv}}$ die Phasenanteile des Hochtemperaturzustandes auch bei hoher Abkühlgeschwindigkeit (OQ oder WQ) nicht (umwandlungsfrei) erhalten bleiben. Nach dem Abschrecken liegt bei Raumtemperatur ein teilweise rückumgewandelter Zustand mit ca. 8 m.% mehr an α_2 – Phase und 8 m.% weniger an β_{O} – Phase vor. Zur ergänzenden Bestätigung des in-situ HEXRD-Versuches wurden an der (metallographisch) präparierten Probe der TNM-HB-Legierung (= Dilatometerprobe aus dem in-situ HEXRD-Versuch) REM-Aufnahmen gemacht. Des Weiteren erfolgte an dieser Probe eine Labor-XRD Messung mit nachfolgender Rietveld-Analyse. Die Ergebnisse der ex-situ XRD-Messung sind zusammen mit den dazugehörigen REM-Bildern der Probe in Abb. 2.22 dargestellt. Die gemessenen Phasenanteile aus dem ex-situ Versuch stimmen sehr gut mit den Phasenanteilen am Ende des in-situ Experimentes überein. Abschließend soll an dieser Stelle angemerkt werden, dass Phasenanteile aus der Rietveld-Analyse (mittels der Software TOPAS) immer in m.% ausgegeben werden. Zur Korrelation mit der quantitativen Bildanalyse (Phasenanteile in vol.%) und der CALPHAD-Simulation (Phasenanteile in at.% = mol.%) sollten die unterschiedlichen Konzentrationsmaße über verfeinerte Dichten der Kristallzellen umgerechnet werden. Nach [Schw2014] ist der Unterschied der Phasenanteile (ausgedrückt durch die verschiedenen Konzentrationsmaße) $< 1\text{-}3\%$, was innerhalb der Genauigkeit der Rietveld-Analyse ($\pm 2\text{ m.}\%$) liegt, womit die Umrechnung entfallen kann.

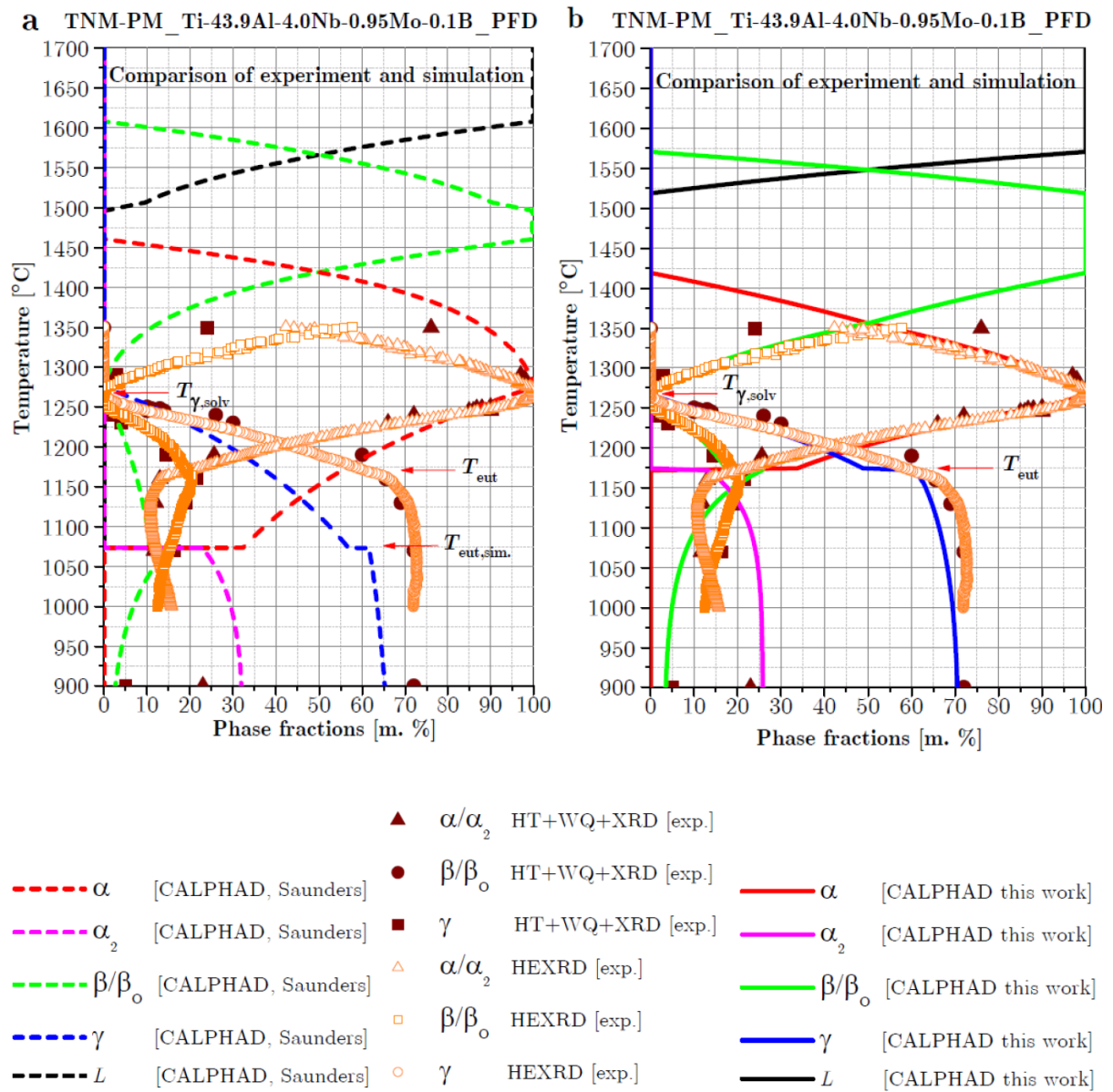


Abb. 2.19. a-b. Vergleich des experimentellen Phasenanteildiagrammes (HT+WQ+XRD, HEXRD-2 K/min) mit dem über CALPHAD Simulation (mittels MatCalc) ermittelten Phasenanteilsdiagramm der pulvermetallurgisch erzeugten TNM-PM-Legierung ($\beta_{\text{Aqui}} = 7.71$). **a.** Stellt den Vergleich zwischen Experiment und CALPHAD Simulation nach Saunders [Sau1998b, Sau1998c, Sau1998d, Sau1999] dar. Die berechneten Phasenanteile werden nur trendmäßig wiedergegeben und die berechnete eutektoide Umwandlungstemperatur (T_{eut}) ist um ca. 100 °C zu tief. Die γ -solvus Temperatur ($T_{\gamma,\text{solv}}$) wird mit dem Assessment nach Saunders richtig wiedergegeben. **b.** Stellt den Vergleich zwischen Experiment und CALPHAD Simulation mit der neu entwickelten TNM-Datenbank dar. Die berechneten Phasenanteile stimmen mit dem Experiment in sehr weiten Temperaturbereichen gut überein und das neue Assessment liefert auch eine Übereinstimmung bei der eutektoiden Umwandlungstemperatur mit $T_{\text{eut}} \sim 1170$ °C. Mit der neu erstellten TNM-Datenbank berechnet man die Auflösungstemperatur der γ -Phase mit $T_{\gamma,\text{solv}} \sim 1265$ °C, was experimentell ebenfalls bestätigt wird.

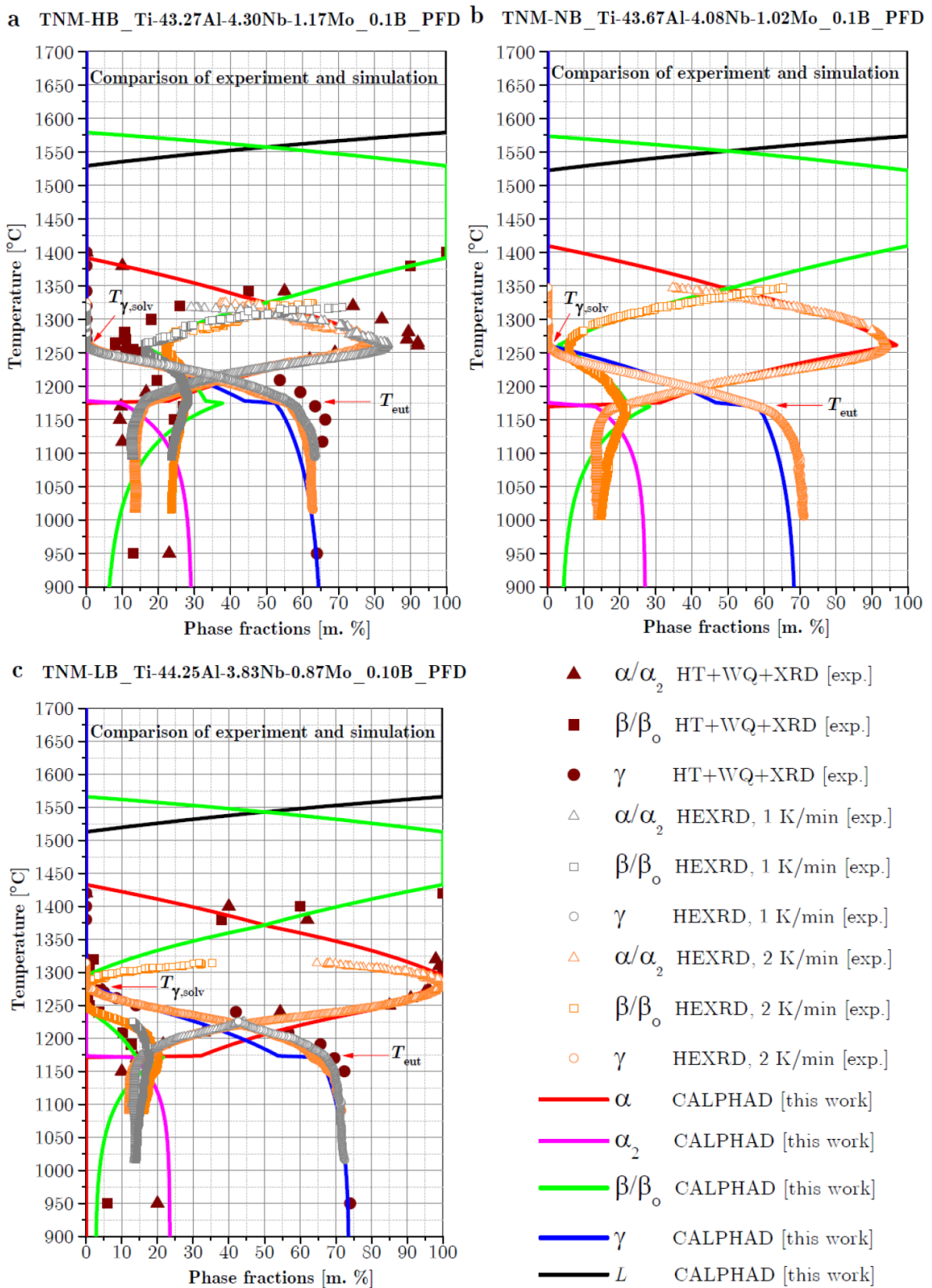


Abb. 2.20. a-c. Vergleich experimenteller Phasenanteilsdiagramme (HT+WQ+XRD, HEXRD-1-2 K/min) mit den berechneten Phasenfraktionsdiagrammen (MatCalc-CALPHAD Simulation mit neuer TNM-Datenbank) für drei (über Schleuderguss) erzeugte TNM-Legierungen mit abnehmendem β -Äquivalent. **a.** Vergleich für die TNM-HB-Legierung ($\beta_{\text{Äqui}} = 8.86$). **b.** Vergleich für die TNM-NB-Legierung ($\beta_{\text{Äqui}} = 8.06$). **c.** Vergleich für die TNM-LB-Legierung ($\beta_{\text{Äqui}} = 7.22$).

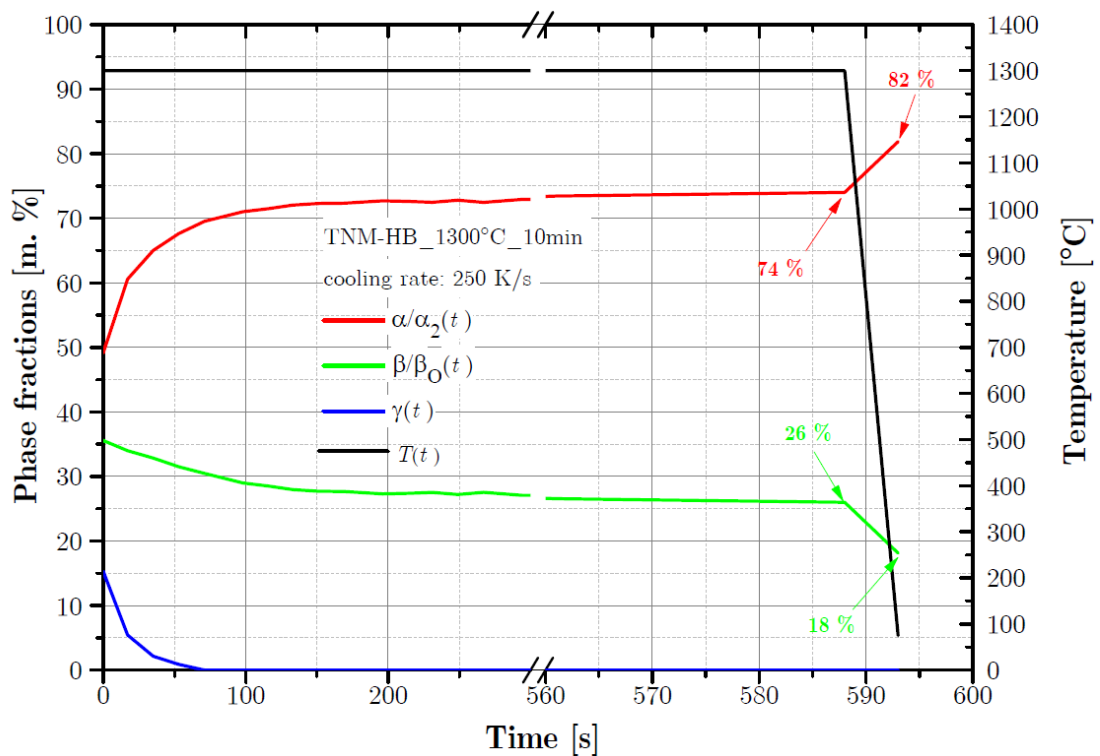


Abb. 2.21. Mit HEXRD gemessene Phasenevolution der TNM-HB-Legierung. Die Legierung wurde mit 6.67 K/s auf 1300 °C aufgeheizt, dort für ca. 10 min gehalten und anschließend mit 250 K/s in Argon Atmosphäre abgeschreckt. Während des Abkühlvorganges erfolgte eine rasche $\beta \rightarrow \alpha$ Transformation mit einer Änderung der Phasenanteile von ca. 8 m.%.

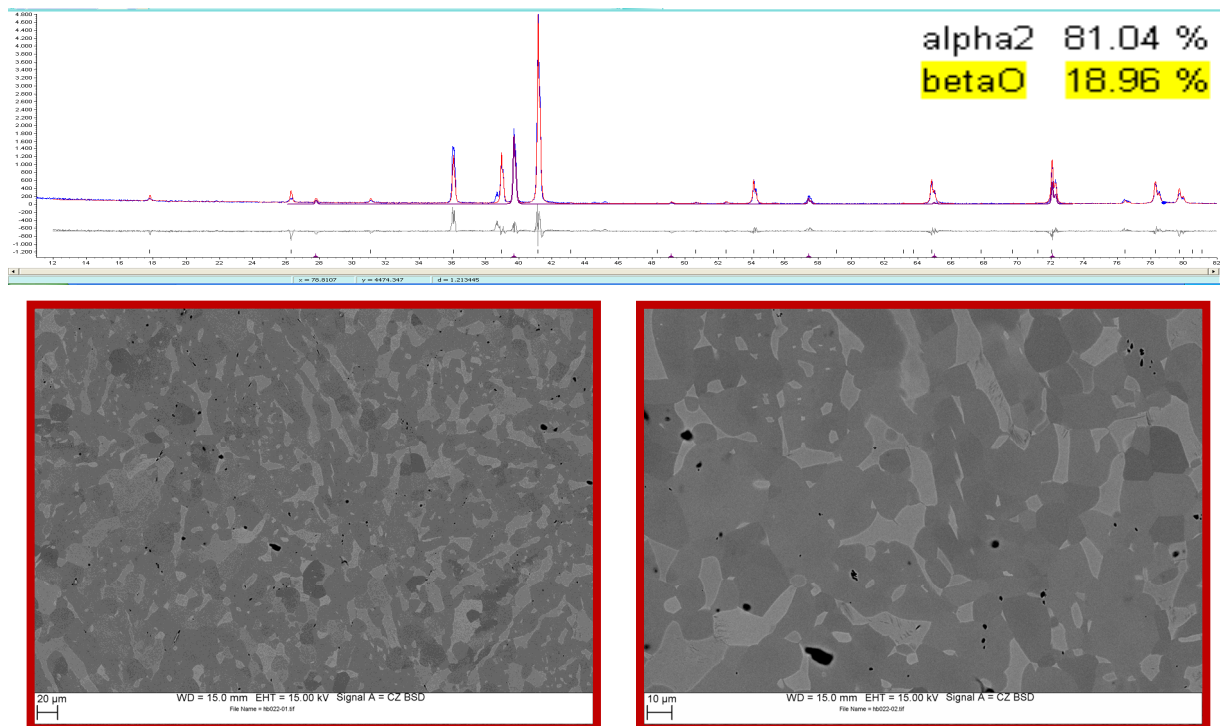


Abb. 2.22. REM-Aufnahmen und ex-situ XRD Resultate (Labor-XRD) mit nachfolgender Rietveld-Analyse an der TNM-HB-Probe (1300°C_10 min_250K/s) aus dem HEXRD-Experiment. Die gemessenen Phasenanteile (in m.%) aus dem ex-situ Versuch passen sehr gut mit den Phasenanteilen am Ende des in-situ Experimentes (in m.%) zusammen.

3 Thermodynamische Ungleichgewichtsstudien im System TiAl

3.1 Charakterisierung der isothermen Warmumformung der TNM-Legierung – Motivation und Zielsetzung

Die Verarbeitung der TNM-Legierung setzt sich aus VAR-Ingotmetallurgie (Vacuum Arc Remelting-Schleuderguss-Prozess) mit anschließendem HIP-Prozess (= Heißisostatisches Pressen bei 1210°C für 4h mit 200 MPa Druck und nachfolgender Ofenabkühlung mit ca. 8 K/min auf RT), einer Warmumformung nach dem Isotherm- oder Hot-Die-Schmiedeverfahren und abschließend aus einer zweistufigen Wärmebehandlung (nach erfolgtem Isothermschmieden bei Leistriz Turbinenkomponenten AG in Remscheid, Deutschland) bzw. einer dreistufigen-Wärmebehandlung (nach erfolgtem Hot-Die-Schmieden bei Böhler Schmiedetechnik GmbH & Co KG in Kapfenberg, Österreich) zusammen [Schl2013, Schw2014]. Eine schematische Darstellung der beiden unterschiedlichen Wärmebehandlungsrouten (nach erfolgter Warmumformung) ist in Abb. 3.1 dargestellt.

Die dreistufige Wärmebehandlung für die Hot-Die-geschmiedete TNM-Legierung ist patentiert [Cle2011b]. Die Homogenisierungsglühung, mit nachfolgender Luftabkühlung (AC = Air Cooling), dient dazu das Schmiedegefüge in ein Globular-Triplex-Gefüge überzuführen. In der Hochtemperaturglüfung erfolgt die Einstellung der Korngröße und der Mikrostrukturanteile für das Endgefüge (NL γ = nahezu lamellares Gefüge mit zusätzlich globularer γ -Phase). Der globulare Anteil der γ -Phase (γ_g) wird hier ebenfalls festgelegt. Die Wahl der Abkühlrate nach der Hochtemperaturglüfung ist für die Einstellung der Lamellenmorphologie (Ausscheidung feiner γ -Lamellen in den α/α_2 -Körnern) im TNM-Gefüge verantwortlich. Die Ausscheidungskinetik der feinen γ -Lamellen innerhalb der α/α_2 -Phase wird sehr gründlich am Beispiel der TNM-HB-Legierung in der in-situ Studie von Erdely et al. [Erd2015] behandelt. Nach der Hochtemperaturglüfung erfolgt eine dritte Wärmebehandlungsstufe (= Stabilisierungsglüfung) bei 900 °C für 6h und anschließender Ofenabkühlung (FC = Furnace Cooling), um ein gleichgewichtsnahes Endgefüge einzustellen, welches nach der Hochtemperaturglüfung noch nicht vorliegt. Des Weiteren wird während der Stabilisierungsglüfung der Lamellenabstand in den (α_2/γ)-

Kolonien, welcher die Kriecheigenschaften beeinflusst, festgelegt und fein eingestellt und der Anteil an zellulärer Reaktion an den Korngrenzen beeinflusst.

Die zweistufige Wärmebehandlung, welche auf das Isothermschmieden der TNM-Legierung folgt, setzt sich aus Rekristallisationsglühung und Stabilisierungsglühung zusammen. Bei der Rekristallisationsglühung wird das Schmiedegefüge direkt in die Ziel-Mikrostruktur ($NL\gamma$) übergeführt und der γ_g – Anteil sowie die Korngröße festgelegt. Während der Stabilisierungsglühung wird der Lamellenabstand in den (α_2 / γ)-Kolonien und der Anteil der zellulären Reaktion an den Korngrenzen festgelegt. Die Stabilisierungsglühung wird ebenfalls mit FC abgeschlossen, um bei Anwendungstemperatur gleichgewichtsnahe Phasenanteile zu erhalten.

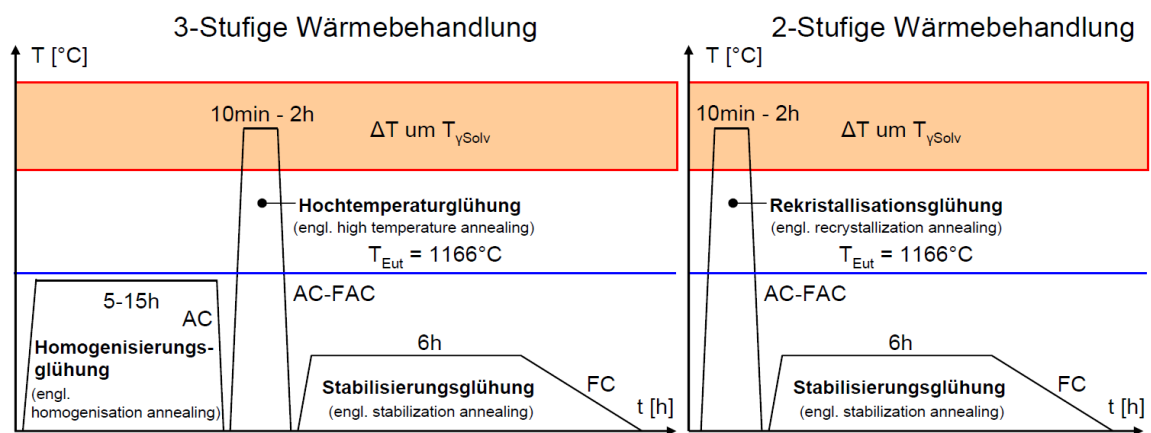


Abb. 3.1. Schematische Darstellung der dreistufigen- bzw. zweistufigen-Wärmebehandlung nach erfolgtem Hot-Die-Schmiedeverfahren bzw. nach durchgeführtem Isothermschmieden. Die Abbildung ist aus [Schl2013] entnommen.

Wie zuvor beschrieben, werden die mittels Schleuderguss-Prozess erzeugten Billets nach dem erfolgten HIP-Prozess (mit Röntgenprüfung zur Kontrolle der Erstarrungsporosität) zu Pancakes geschmiedet. Das primäre Ziel der Warmumformung ist es, durch dynamische Rekristallisation das Gefüge der TNM-Legierung zu feinen.

Beim Isothermschmieden wurden die Billets (mit einem Durchmesser von 55 mm und einer Länge von 95 mm) bei konstanter Temperatur (ca. 1150 °C) unter Schutzgasatmosphäre mit einer Umformrate von 0.005 s^{-1} (normal zur Zylinderachse) bis zu einem globalen logarithmischen Umformgrad von $\epsilon = 1.2$ umgeformt [Schw2014].

Beim Hot-Die Schmieden wurden die Billets mit einem Durchmesser von 55 mm und einer Länge von 280 mm und zusätzlich aufgebrachter Wärmedämmschicht an Luft, unter abkühlenden Bedingungen, schneller umgeformt. Die zu schmiedenden Zylinder wurden in einem Kammerofen bei 1300 °C für 1 h vorgewärmt und dann zum Schmiedeaggregat transferiert. Das Schmieden erfolgte mittels einer hydraulischen

Presse (mit einem System zur induktiven Gesenkheizung) mit einer Temperatur der Flachkerngesenke, die ca. 400-800 °C unter der Billettemperatur lag. Der Umformschritt erfolgte bei absinkender Temperatur mit einer Umformrate im Bereich von 0.009-0.9 s⁻¹ (entspricht einer Umformgeschwindigkeit im Bereich von 0.5-50 mm/s) bis zu einem globalen logarithmischen Endumformgrad von $\varepsilon = 1$ [Hub2015]. Nach Huber et al. [Hub2015] bietet das Hot-Die Schmieden gegenüber dem Isothermschmieden den Vorteil geringerer Maschinenkosten und höherer Durchsatzraten.

Da beim Hot-Die Schmiedeprozess eine Warmumformung während des Abkühlvorganges (von 1300 °C im $(\alpha + \beta)$ -Phasengebiet startend) stattfindet, ist das Umformgefüge weit vom thermodynamischen Phasengleichgewicht entfernt. Zusätzlich kommt es bei der TNM-Legierung während der Abkühlung aus dem $(\alpha + \beta)$ -Phasengebiet zu Phasenumwandlungen (Ordnungsumwandlungen) und Ausscheidungen der γ -Phase. Eine wissenschaftlich fundierte Untersuchung des dynamischen Erholungs- und Rekristallisationsverhaltens bei der Warmumformung der TNM-Legierung ist beim Hot-Die Schmiedeprozess daher nicht möglich und wurde in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Beim Isothermschmiedeprozess im $(\varphi = \alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma)$ -Phasengebiet liegen Phasenanteile vor, die dem thermodynamischen Gleichgewicht näher kommen und daher eignet sich nur die Isothermschmiederoute für eine genauere Untersuchung der Warmumformung der TNM-Legierung. Dazu wird in den folgenden Abschnitten das isotherme Umformverhalten systematisch im $(\alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma)$ -Phasengebiet mittels Laborversuchen (Gleeble Experimente) untersucht. Die metallographische Charakterisierung der umgeformten Mikrostruktur (mittels REM und EBSD) soll zur Bestimmung der dynamisch rekristallisierten (und erholten) Korngröße ($\bar{d}_{\text{DRX}}^\varphi$) und des dynamisch rekristallisierten (und erholten) Gefügeanteiles ($X = X_{\text{DRX}}^\varphi$) benutzt werden. Ausgehend von einer mathematischen Beschreibung der experimentellen Fließkurven (über phänomenologisch und physikalisch basierte Konstitutivmodelle) soll eine Korrelation zwischen Experiment und Simulation hergestellt werden. Neben der Untersuchung der Kenngrößen ($\bar{d}_{\text{DRX}}^\varphi$ und X) der dynamisch rekristallisierten (und erholten) Gefüge soll auch die Schädigung der isotherm verformten TNM-Legierung betrachtet werden. Processing maps (sogenannte Prasad maps), welche nach dem Dynamic Materials Model (DMM) erstellt werden, eignen sich für eine Trendbeschreibung der Schädigung bei Warmumformung sehr gut. Die berechneten Prasad maps sollen ebenfalls mit der verformten Mikrostruktur in Verbindung gebracht werden.

3.2 Experimente zur isothermen Warmumformung der TNM-Legierung

3.2.1 Materialcharakterisierung und Wärmebehandlungsstudie an der TNM-Legierung

Die untersuchte TNM-Legierung trägt die Chargenbezeichnung 101519 und hat die chemische Zusammensetzung Ti-43.67Al-4.08Nb-1.02Mo-0.1B in [at.%) und wurde bei der Untersuchung der Gleichgewichtsthermodynamik mit TNM-NB bezeichnet. Die Legierung wurde, wie in Kapitel 2.2.1 im Detail beschrieben, mittels des VAR-Schleuderguss-Prozesses erzeugt und anschließend heißisostatisch gepresst. Für eine präzise Materialcharakterisierung, hinsichtlich der Phasenumwandlungspunkte der untersuchten TNM-Legierung, wurden DSC-Messungen an der Brandenburgischen Technischen Universität (BTU Cottbus) durchgeführt. Bei den DSC-Messungen wurde der Wärmestrom in Abhängigkeit der Temperatur (Temperaturbereich von 1000°C-1450°C) bei einer Aufheizrate von 20 K/min ermittelt. Neben den DSC-Messungen wurden in [Schw2014b] in-situ HEXRD Aufheizexperimente mit einer langsamen Heizrate von 2 K/min (zur Bestimmung der gleichgewichtsnahen Phasenverläufe und Umwandlungstemperaturen) durchgeführt. Die mittels HEXRD aufgenommenen Phasenverläufe (als Funktion der Temperatur) sind in Abb. 2.5b und in Abb. 2.20b zusammen mit den dazugehörigen berechneten Phasenverläufen (aus der CALPHAD-Simulation) abgebildet. Die Ergebnisse der Phasenumwandlungstemperaturen beider Heizexperimente sind in Tab. 3.1 vergleichend dargestellt.

Tab. 3.1. Gegenüberstellung der Phasenumwandlungstemperaturen der untersuchten TNM-NB Legierung (Charge 101519), welche über DSC-Messungen (mit einer Aufheizrate von 20 K/min) und mittels in-situ HEXRD (mit einer Aufheizrate von 2 K/min) ermittelt wurden. Die Tabelle ist aus [Schw2014b] entnommen.

Phase transition temperatures [°C]	Experimental		
	Phase transition temperatures from HEXRD and DSC	HEXRD (HR 2 K·min ⁻¹)	DSC (HR 20 K·min ⁻¹)
T_{eut}	1160	1160	1165
$T_{\alpha_2 \rightarrow \alpha}$	1160 - 1175	1160 - 1175	1165 - 1190
$T_{\beta\alpha \rightarrow \beta}$	1175 - 1205	1175 - 1205	1190 - 1220
$T_{\gamma solv}$	1255	1255	1260
T_{β}	1405	out of range	1415

In Abb. 3.2 ist eine REM-Aufnahme (im BSE-Modus) des heißisostatisch gepressten Ausgangsgefüges dargestellt und die drei morphologischen Hauptbestandteile der TNM-Legierung ((α_2 / γ) -Kolonien, β_O -Phase und γ_g -Phase) sind mit Pfeilen markiert. Nach [Schw2014b] ergeben sich folgende Phasenanteile im Ausgangsgefüge: $\alpha_2 = 12$ [vol.%], $\beta_O = 14$ [vol.%], $\gamma = 74$ [vol.%], $(\alpha_2 / \gamma) = 71$ [vol.%], $\gamma_g = 15$ [vol.%].

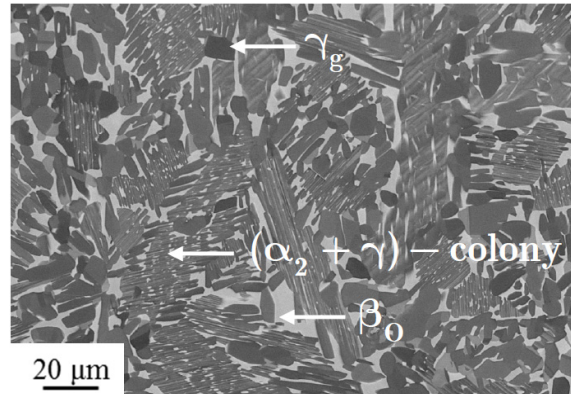


Abb. 3.2. Darstellung der Mikrostruktur der TNM-NB Legierung (Charge 101519), welche über den VAR-Schleuderguss-Prozesses erzeugt und anschließend heißisostatisch gepresst wurde. Das Gefügebild weist drei morphologische Hauptbestandteile ((α_2 / γ) -Kolonien, β_O -Phase und γ_g -Phase) auf.

Wärmebehandlungsstudie zum Ausgangszustand der isothermen Warmumformung

Eine an der TNM-NB Legierung durchgeführte Wärmebehandlungsstudie im Hochtemperaturofen RHF 1600 diente zur Charakterisierung des Gefüges direkt vor der Verformung. Die rechteckigen Proben (20x10x10 mm) wurden im Ofen erwärmt, 5 bzw. 60 min bei Zieltemperatur (= isotherme Umformtemperatur zwischen 1150 °C und 1300 °C) gehalten und anschließend im Wasserbad abgeschreckt. Bei Temperaturen unterhalb von $T_{\gamma, \text{solv}}$ bleiben die Phasenanteile, die bei der Auslagerungstemperatur im $(\alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_O + \gamma)$ -Phasengebiet vorliegt, erhalten, da aufgrund des raschen Kühlens diffusionsgesteuerte $\beta \rightarrow \alpha$ Rückumwandlungen (nahezu vollständig) unterdrückt werden. Bei 1300 °C kommt es zu diffusionsgesteuerter $\beta \rightarrow \alpha$ Rückumwandlungen während der Abkühlung (Kapitel 2.4). Die Glühtemperaturen entsprachen den Umformtemperaturen aus den Gleeble-Versuchen (1150 °C, 1200 °C, 1250 °C sowie 1300 °C). Die Kurzzeitauslagerung wurde mit 5 min gewählt, da dies auch der Haltezeit vor der Gleeble-Umformung entspricht. Um einen Vergleich mit einem gleichgewichtsnahen Gefügestand (Phasenverläufe aus dem in-situ HEXRD Heizexperiment) zu erhalten, wurden bei den vier isothermen Umwandlungstemperaturen Langzeitauslagerungen mit 60 min Haltezeit durchgeführt. Die Gefügebilder der

acht Proben aus der Wärmebehandlungsstudie sind in Abb. 3.3a-h für den Vergleich zwischen Kurzzeit- und Langzeitauslagerung dargestellt. Die Phasenanteile der wärmebehandelten Proben wurden durch Labor XRD-Messungen und nachfolgender Rietveld-Analyse (analog zu Kapitel 2.2.1) bestimmt. In Abb. 3.4 erfolgt ein systematischer Vergleich der Phasenfraktionsverläufe aus dem in-situ HEXRD Heizexperiment (Heizrate von 2 K/min) mit den Phasenfraktionsverläufen, die aus der Rietveld-Analyse der Labor XRD-Messungen erzeugt wurden. Zusätzlich sind auch die aus der CALPHAD-Simulation erhaltenen Phasenfraktionsverläufe des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes für die untersuchte TNM-NB-Legierung dargestellt. Aus der Wärmebehandlungsstudie geht deutlich hervor, dass das Gefüge erst nach erfolgter Langzeitauslagerung (60 min) in einem gleichgewichtsnahen Zustand vorliegt. Nach der 5-minütigen Kurzeitauslagerung, welche dem Zustand vor Beginn der Warmumformung nahe kommt, befindet sich das Gefüge im thermodynamischen Ungleichgewicht. Wie aus Abb. 3.3a-h und Abb. 3.4 ersichtlich, sind die Unterschiede in den Phasenanteilen zwischen Ungleichgewicht und Gleichgewicht umso größer, je höher die Auslagerungstemperatur ist, was auf Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit (bei den betrachteten Haltetemperaturen) zurückzuführen ist. Im untersuchten Temperaturfenster sind die Phasenfraktionsverläufe aus dem in-situ HEXRD Heizexperiment ebenfalls nahe dem berechneten thermodynamischen Phasengleichgewicht, was auf die kleine Probengeometrie (5 mm Durchmesser) der Dilatometerproben zurückzuführen ist.

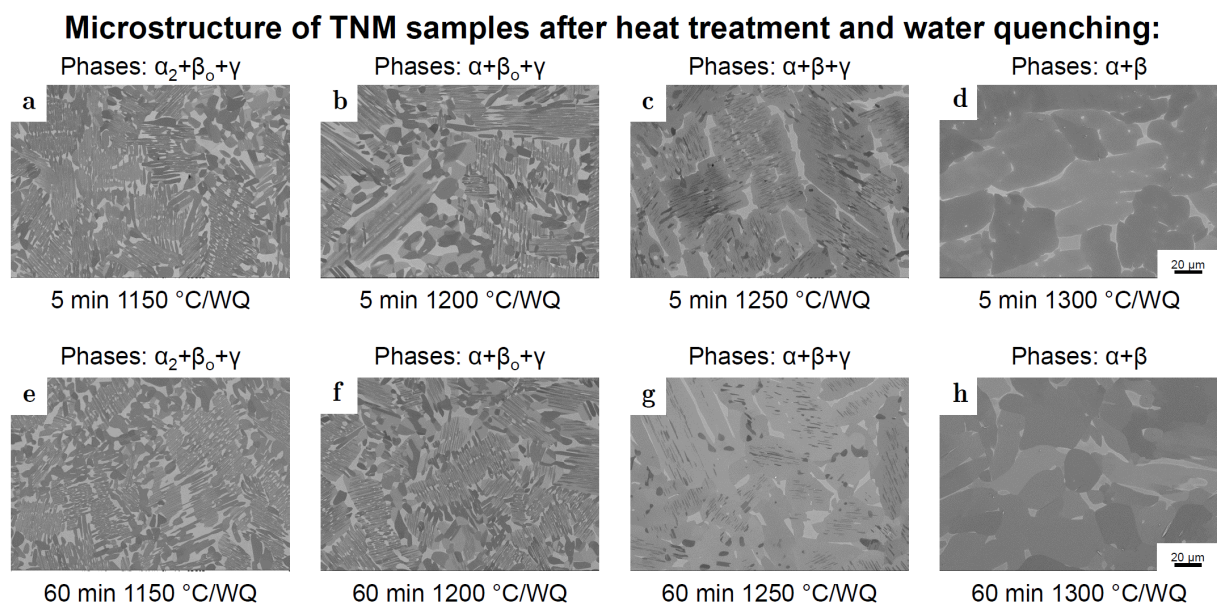


Abb. 3.3. a-h. REM-Bilder (aufgenommen im BSE-Modus) der TNM-NB-Legierung (Charge 101519) nach erfolgter Kurzeitauslagerung von 5 min (oben) und Langzeitauslagerung von 60 min (unten) im Temperaturbereich von 1150 °C bis 1300 °C und anschließendem Wasserabschrecken.

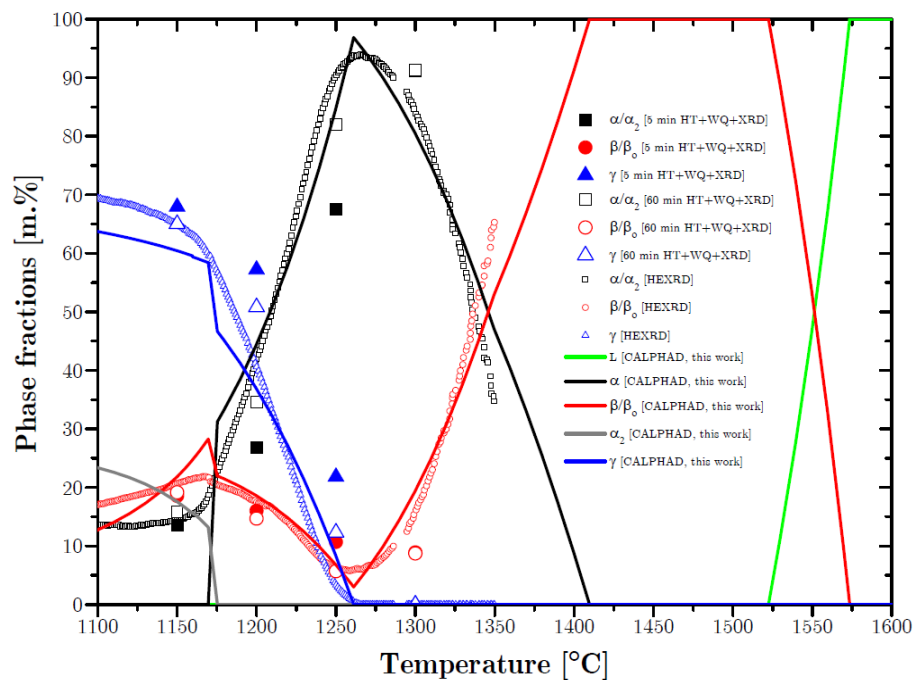


Abb. 3.4. Vergleich der Phasenfraktionsverläufe der TNM-NB-Legierung (Charge 101519) aus dem in situ HEXRD Heizexperiment (Heizrata von 2 K/min) mit den Phasenfraktionsverläufen, die aus der Rietveld-Analyse der Labor XRD-Messungen, der Proben aus der Wärmebehandlungsstudie (Kurzzeitauslagerung von 5 min und Langzeitauslagerung von 60 min mit anschließendem Wasserabschrecken), gewonnen wurden. Zusätzlich sind die dazugehörigen berechneten Phasenverläufen im thermodynamischen Gleichgewicht (erhalten aus der CALPHAD-Simulation) eingetragen.

3.2.2 Gleeble-Experimente und metallographische Charakterisierung der isotherm verformten Mikrostruktur der TNM-Legierung

An zylindrischen Proben mit einem Durchmesser $d_0 = 10$ mm und einer Länge $l_0 = 15$ mm wurden Umformversuche mit einer Gleeble[®]3500 an der BTU Cottbus durchgeführt, um die reale Belastung des Materials während des Isothermschmiedens nachzustellen. Alle Umformproben der TNM-NB-Legierung wurden in die Probenkammer eingebaut und mittels Widerstandsheizung auf Umformtemperatur erwärmt. Die Temperaturmessung erfolgte an der Probenoberfläche über Thermoelemente. Nach einer kurzen Haltezeit wurde der eigentliche Druckversuch unter Vakuum oder Schutzgas durchgeführt, wobei die Stempelkraft (= Umformkraft $F(t) < 0$) über zwei bewegliche Kolben auf die Probe übertragen wurde. Der Traversenweg (= Umformweg $-l_0 \leq \Delta l(t) = l(t) - l_0 \leq 0$) und das Messsignal des Querdehnungsaufnehmers (= Durchmesseränderung $\Delta d(t) = d(t) - d_0 > 0$) wurden zusammen mit der dazugehörigen Stempelkraft $F(t)$ während der Umformung aufgezeichnet. Aus den durchge-

fürten Umformversuchen wurden wahre-Spannung-logarithmische-Dehnung-Kurven (und rein plastische Fließkurven) erhalten. Dabei erfolgte eine Umrechnung der technischen Druckspannung in Längsrichtung ($\sigma_{t,\text{längs}}(t) = F(t) / A_0 < 0$ mit $A_0 = d_0^2 \cdot \pi / 4$), der technischen Druckdehnung (Stauchung) in Längsrichtung ($\varepsilon_{t,\text{längs}}(t) = \Delta l(t) / l_0$ mit $-1 \leq \varepsilon_{t,\text{längs}}(t) \leq 0$) bzw. der technischen Querdehnung ($\varepsilon_{t,\text{quer}}(t) = \Delta d(t) / d_0 > 0$) auf die Beträge von wahrer Spannung ($\sigma(t) = |\sigma_{w,\text{längs}}(t)| = |F(t) / A(t)|$ mit $A(t) = d^2(t) \cdot \pi / 4$) und logarithmischer Dehnung in Längsrichtung ($\varepsilon(t) = |\varepsilon_{w,\text{längs}}(t)|$). Unter Berücksichtigung der Volumenkonstanz:

$$A(t) \cdot l(t) = A_0 \cdot l_0 \Leftrightarrow d^2(t) \cdot l(t) = d_0^2 \cdot l_0 \Leftrightarrow 2 \cdot \ln(d(t) / d_0) + \ln(l(t) / l_0) = 0, \quad (3.1)$$

die während der plastischen Umformung gelten muss, lauten die dafür benötigten mathematischen Zusammenhänge wie folgt:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{w,\text{quer}}(t) &= \int_{d_0}^{d(t)} \frac{d\tilde{d}}{\tilde{d}} = \ln\left(\frac{d(t)}{d_0}\right) = \ln\left(\frac{d_0 + \Delta d(t)}{d_0}\right) = \ln(1 + \varepsilon_{t,\text{quer}}(t)), \\ \varepsilon_{w,\text{längs}}(t) &= \int_{l_0}^{l(t)} \frac{d\tilde{l}}{\tilde{l}} = \ln\left(\frac{l(t)}{l_0}\right) = \ln\left(\frac{l_0 + \Delta l(t)}{l_0}\right) = \ln(1 + \varepsilon_{t,\text{längs}}(t)), \\ \varepsilon_{w,\text{längs}}(t) &= -2 \cdot \varepsilon_{w,\text{quer}}(t) \quad (\text{Inkompressibilität des Materials}), \\ \varepsilon(t) &= |\varepsilon_{w,\text{längs}}(t)| = -\ln(1 + \varepsilon_{t,\text{längs}}(t)) = \ln\left(\frac{1}{1 + \varepsilon_{t,\text{längs}}(t)}\right), \\ \sigma_{w,\text{längs}}(t) &= \frac{F(t)}{A(t)} = \frac{F(t)}{A_0} \cdot \frac{l(t)}{l_0} = \sigma_{t,\text{längs}}(t) \cdot e^{\varepsilon_{w,\text{längs}}(t)} = \sigma_{t,\text{längs}}(t) \cdot (1 + \varepsilon_{t,\text{längs}}(t)), \\ \sigma(t) &= |\sigma_{w,\text{längs}}(t)| = -\sigma_{t,\text{längs}}(t) \cdot (1 + \varepsilon_{w,\text{längs}}(t)). \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

Die Fließkurve beginnt definitionsgemäß am Ende der Hooke'schen Gerade und ist somit nur für den plastischen Bereich definiert. Da die elastischen Dehnungen (bei der untersuchten TNM-Legierung) sehr klein sind, können bei technischen Umformprozessen die elastischen Dehnungsanteile vernachlässigt werden. Die plastische Dehnung entspricht in guter Näherung der Gesamtdehnung (bzw. Stauchung), der das Material ausgesetzt ist.

Vor der isothermen Warmumformung der TNM-NB-Proben wurde das Material mit einer Aufheizrate von 5 Ks^{-1} auf die jeweilige Umformtemperatur erhitzt und 300 s lang gehalten, um einen Temperatenausgleich innerhalb der Probe zu gewährleisten. Danach erfolgte die Verformung der Proben im Vakuum (10^{-4} mbar) bei $1150 \text{ }^\circ\text{C}$,

1200 °C, 1250 °C (im $(\alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_O + \gamma)$ -Phasengebiet) und bei 1300 °C (im $(\alpha + \beta)$ -Phasengebiet) mit Dehnraten von 0.005 s^{-1} , 0.05 s^{-1} und 0.5 s^{-1} bis zu einer logarithmischen Dehnung von $\varepsilon_E = \varepsilon(t_{\text{Ende}}) = 0.9$. Nach Erreichen des Endumformgrades wurde die Heizung abgeschaltet und die Proben in der Vakuumkammer rasch abgekühlt.

Im folgenden Abschnitt wird die dynamisch rekristallisierte (und erholte) Korngröße der isotherm verformten TNM-Legierung untersucht, wobei die Detailuntersuchung nur im Temperaturfenster von 1150 °C bis 1200 °C erfolgte, weil nur innerhalb dieses Temperaturbereiches ähnliche Phasenanteile im $(\alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_O + \gamma)$ -Phasengebiet (bei Beginn der Warmumformung) vorlagen. Dieser Sachverhalt ist das Resultat aus der 5-minütigen Wärmebehandlungsstudie. Bei 1250 °C ist der γ -Phasenanteil viel kleiner und der α -Phasenanteil viel höher als die entsprechenden Phasenanteile zwischen 1150 °C und 1200 °C. Bei 1300 °C erfolgt die isotherme Warmumformung im $(\alpha + \beta)$ -Phasengebiet der TNM-NB-Legierung, weshalb die Resultate der dynamisch rekristallisierten (und erholten) Korngröße nicht zu den Ergebnissen des $(\alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_O + \gamma)$ -Phasengebietes passen (Abb. 3.3a-h und Abb. 3.4). In Abb. 3.5a-f ist die isotherm verformte Mikrostruktur (REM-Aufnahmen im BSE-Modus) der TNM-NB-Legierung für die beiden Umformtemperaturen 1150 °C und 1200 °C und je drei konstante Dehnraten von 0.005 s^{-1} , 0.05 s^{-1} und 0.5 s^{-1} dargestellt. Danach nehmen die dynamisch rekristallisierten (und erholten) Korngrößen aller drei Phasen mit zunehmender (abnehmender) Umformtemperatur und abnehmender (zunehmender) Umformrate zu (ab).

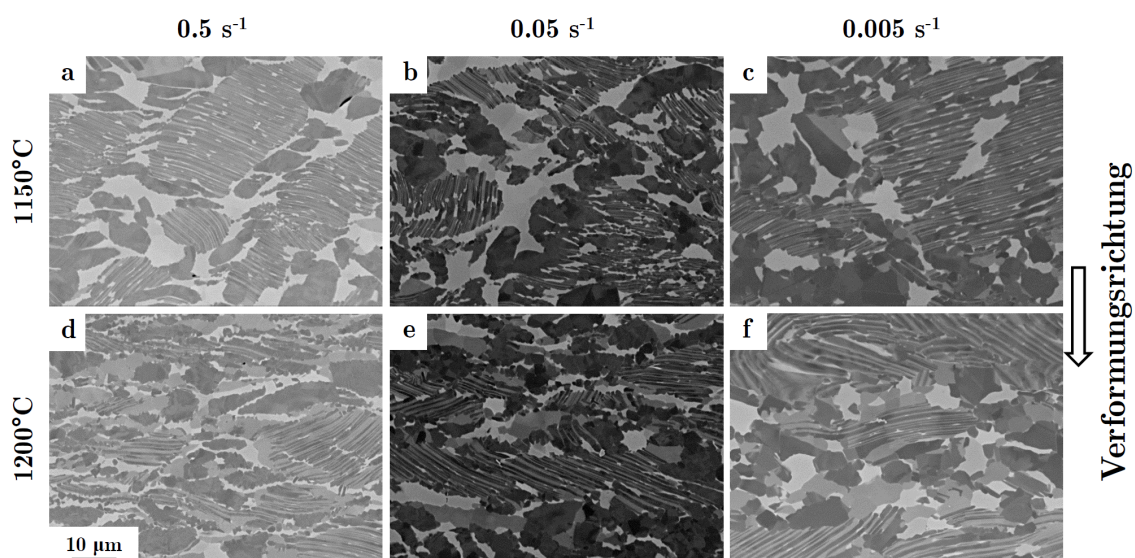


Abb. 3.5. a-f. REM-Aufnahmen (BSE-Modus) der bei 1150 °C (oben) und 1200 °C (unten) isotherm verformten TNM-NB-Proben. Die isotherme Warmumformung erfolgte jeweils mit drei konstanten Dehnraten von 0.005 s^{-1} , 0.05 s^{-1} und 0.5 s^{-1} bis zu einer logarithmischen Dehnung von $\varepsilon_E = 0.9$.

3.2.3 EBSD-Messungen zur Charakterisierung der isotherm verformten Mikrostruktur der TNM-Legierung

3.2.3.1 Funktionsprinzip von Electron Back Scatter Diffraction (EBSD)

Eine schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops (REM) mit zusätzlich eingebautem EBSD-System (= Electron Back Scatter Diffraction, Rückstreuungselektronenbeugung) ist in Abb. 3.6 dargestellt und besteht nach [Spie2009] aus folgenden Komponenten:

- Probentisch mit Kippung der Probe um etwa 70° aus der Horizontalen.
- Ein Durchsicht-Leuchtschirm (= Phosphorschirm) in der Probenkammer, welcher ca. 2-3 cm vor der Probenoberfläche entfernt positioniert ist. Am Phosphorschirm wird das Beugungsdiagramm sichtbar.
- Ein vakuumdichtes Bleiglasfenster mit Blickrichtung auf den Leuchtschirm.
- Eine hochempfindliche (CCD-)Kamera, mit der das Beugungsdiagramm aufgezeichnet und an den Auswerterechner übertragen wird. Leuchtschirm, Fenster und Kamera bilden meist eine mechanische Einheit, die an einen Flansch der Probenkammer montiert wird.
- Elektronik in Verbindung mit dem REM zur Steuerung der Position und des Fokus des Primärstrahls auf der Probe.
- Ein Computer, der die Steuerung von REM und Kamera übernimmt sowie die Diagramme abspeichert bzw. online auswertet.

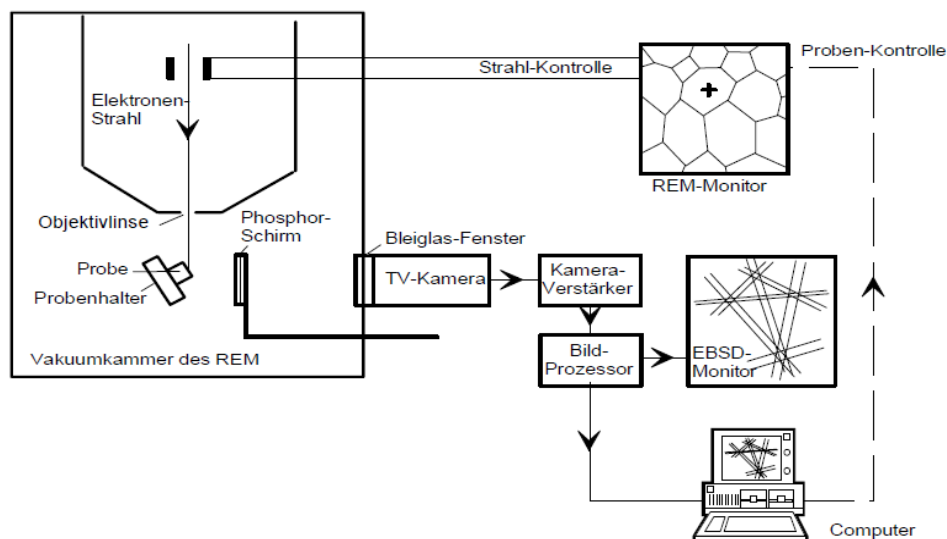


Abb. 3.6. Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (REM) mit eingebauter EBSD-Messanordnung. Die Abbildung ist aus [God2014] entnommen.

Mit einem EBSD-System im REM ist es möglich kristallographische Orientierungen der Körner von mehrphasigen kristallinen Legierungen (mit hoher Auflösung) zu bestimmen und die erzeugten Orientierungskarten zur Phasentrennung und zur phasenspezifischen Charakterisierung zu verwenden. Für die Untersuchungen ist es notwendig, dass die Probe elektrisch leitfähig und kristallin ist und keine Verformungsschichten und Eigenspannungen an der Oberfläche aufweist, weshalb diese vor der Messung elektrolytisch poliert oder mittels einer Siliziumoxidsuspension vibrationspoliert werden muss. Die Probe wird in der Vakuumkammer des REM platziert und um 70° zur Horizontalen verkippt (Abb. 3.7a-b). Der Primärelektronenstrahl trifft dann unter 20° auf die Probe und wird an jenen Netzebenen des Kristalls gebeugt, welche die Bragg-Bedingung (Gl. (3.3)) erfüllen:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda, \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{e \cdot U_B \cdot \left(2 \cdot m_0 + \frac{e \cdot U_B}{c^2}\right)}}. \quad (3.3)$$

Fundamentalkonstanten nach [Gia2006]:

$h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$: Planck'sches Wirkungsquantum,
$e = 1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$: Elementarladung,
$m_0 = 9.1093897 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$: Ruhemasse des Elektrons,
$c = 2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$: Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,
$U_B = 20 \text{ kV}$: Beschleunigungsspannung im REM.

In Gl. (3.3) wird mit d_{hkl} der Normalabstand einer parallelen Netzebenenchar $\{zh \ zk \ zl\}$ für $z \in \mathbb{Z}$, mit θ_{hkl} der Braggwinkel (= Winkel zwischen Netzebene und Elektronenstrahl), mit n die Beugungsordnung und mit λ die relativistische Wellenlänge des Elektronenstrahls bezeichnet. An dieser Stelle soll angemerkt sein, dass man die Beziehung für die relativistisch berechnete Wellenlänge λ erhält, wenn man zuerst die Masse m des beschleunigten Elektrons explizit aus dem relativistischen Energiesatz $((m - m_0) \cdot c^2 = e \cdot U_B)$ ausdrückt. Der Zusammenhang für m wird dann in die relativistische Masse-Geschwindigkeits-Relation ($m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2}$) eingesetzt und die Geschwindigkeit v des beschleunigten Elektrons explizit dargestellt. Durch das Einsetzen der erhaltenen Ausdrücke für m und v in die de Broglie-Beziehung ($\lambda = h / (m \cdot v)$), gelangt man zum gesuchten Ausdruck für die relativistisch berechnete Wellenlänge λ . Die zuvor beschriebene Herleitung für λ ist zusammenfassend in Gl. (3.4) dargestellt:

$$\left. \begin{aligned} m &= m_0 + e \cdot U_B / c^2, \\ v &= c \cdot \sqrt{1 - \frac{m_0^2}{(m_0 + e \cdot U_B / c^2)^2}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{e \cdot U_B \cdot \left(2 \cdot m_0 + \frac{e \cdot U_B}{c^2}\right)}}. \quad (3.4)$$

Die Zone elastisch gestreuter Primärelektronen dient als Strahlenquelle (Abb. 3.7a). Es kommt zu einer Beugung an beiden Seiten der parallelen Netzebenenschar, wodurch ein Doppelkegel (= Kosselkegel) entsteht, dessen Öffnungswinkel ($= 180^\circ - 2 \cdot \theta_{hkl}$) nahe bei 180° liegt und welcher daher als Verlängerung der Netzebenen des Kristalls aufgefasst werden kann. Der Schnitt des Doppelkegels mit dem Phosphorschirm liefert das Realraumbild der beugenden Netzebenen (Kikuchi-Linien bzw. Kikuchi-Bänder, Abb. 3.8a-b). Das Rückstreu-Kikuchi-Diagramm ist charakteristisch für die Struktur und Orientierung der beugenden Kristallite, da folgende Zusammenhänge bestehen [Spie2009]:

- Die Bandbreite ist nach der Bragg'schen Gleichung (Gl. (3.3)) indirekt proportional zum Netzebenenabstand d_{hkl} .
- Die Winkel zwischen den Bandmitten entsprechen den Winkeln zwischen den zugehörigen Netzebenen.
- Die Kreuzprodukte von Kikuchi-Bändern markieren die Orte von kristallographischen Zonenachsen, die im Beugungsdiagramm als Schnittpunkte der Kikuchi-Linien in Erscheinung treten (Abb. 3.8b). Die Berechnung der Kristallorientierung erfolgt aus der Lage der Zonenachsen und der Abbildungsgeometrie.

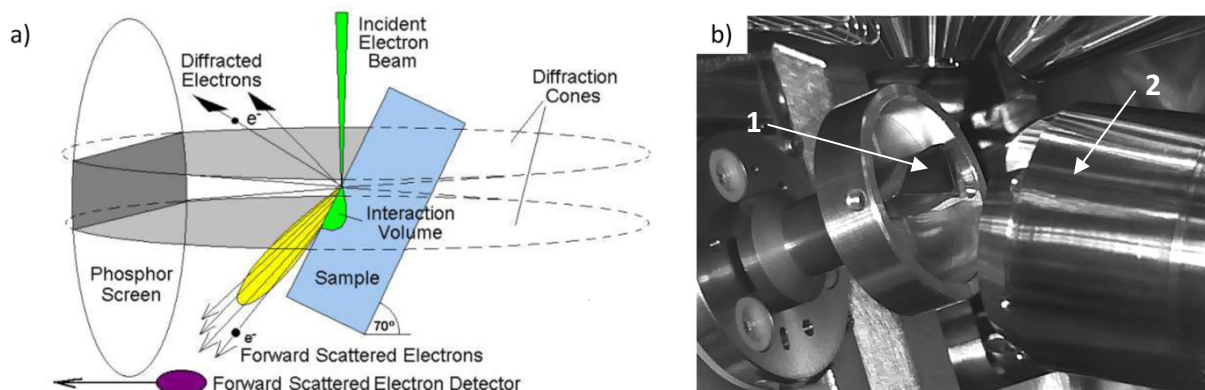


Abb. 3.7. a-b. Schematischer und realer Aufbau einer EBSD-Messanordnung. **a.** Der Primärelektronenstrahl trifft unter 20° auf die Probe und wird an den Netzebenen $\{hkl\}$ gebeugt. **b.** In der Vakuummesskammer des REM eingebaute Probe (1) mit eingefahrenem EBSD-Detektor (2). Die Abbildung ist aus [God2014] entnommen.

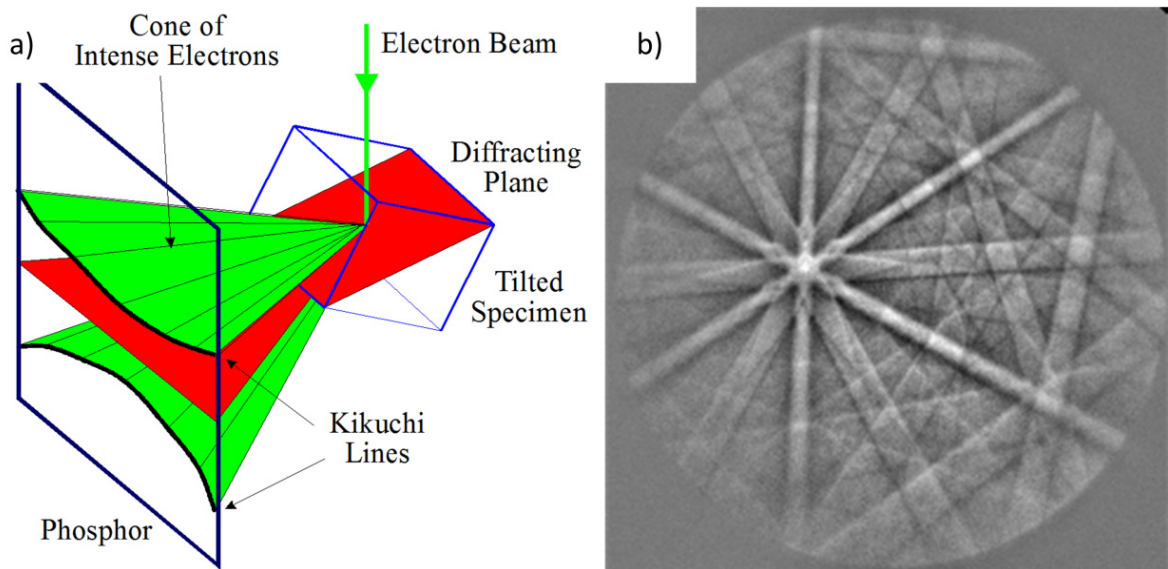


Abb. 3.8. **a.** Entstehung von Kikuchi-Linien als Kegelschnitt des Beugungskegels (= Kosselkegel) mit dem Phosphorschirm. **b.** EBSD-Pattern der β_0 -TiAl-Phase mit den detektierten Kikuchi-Linien, welche sich in gemeinsamen Zonenachsen schneiden. Die Abbildung ist aus [God2014] entnommen.

EBSD ist eine gnomonische Projektion der Kossel-Kegel auf den Leuchtschirm. Die Bänder können daher mit den Millerschen Indizes der zugehörigen Netzebenen indiziert werden, indem man die Bandbreiten mit Hilfe der Braggschen Gleichung in Netzebenenabstände umrechnet und die Winkel zwischen den Bandmitten (experimentell aus dem Beugungsbild) ermittelt. Die experimentellen Werte müssen dann mit den berechneten Netzebenenabständen und Winkeln zwischen den Netzebenen der Kristallstruktur des zu untersuchenden Materials verglichen werden. Dazu muss man die genaue Position der Kikuchi-Bänder im Diagramm kennen. Die vollautomatische Messung erfolgt nicht im realen Beugungsdiagramm (x - y -Raum), sondern nach einer Radon-Transformation $R(\rho, \theta)$ (= modifizierte Hough-Transformation) des Grauwert-Bildes $f(x, y)$ [Spie2009]:

$$R(\rho, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \cdot \delta(\rho - x \cdot \cos(\theta) - y \cdot \sin(\theta)) \, dx \, dy, \quad (3.5)$$

mit der Hough-Transformation: $\rho = x \cdot \cos(\theta) + y \cdot \sin(\theta)$.

Die Variable ρ ist der Abstand der Geraden $y(x)$ (= Geradengleichung einer Kikuchi-Linie) vom Ursprung, θ der Steigungswinkel zur x -Achse, δ die Diracsche Delta-Funktion. Eine Gerade $y(x)$ als Bildmotiv (im x - y -Raum) wird somit in einen einzigen Punkt (ρ, θ) im Radon-Raum mit den kartesischen Koordinatenachsen $\rho - \theta$ abgebildet. Diese Radon-Peaks lassen sich wesentlich einfacher lokalisieren als bandarti-

ge Motive. Nach der Rücktransformation kennt man sowohl die Breite, die Lage als auch das Intensitätsprofil des betrachteten Kikuchi-Bandes. Sind mindestens drei Bänder eines Diagramms bestimmt, kann die Indizierung erfolgen. In der Praxis sind jedoch wesentlich mehr Bänder erforderlich, um eine eindeutige und zuverlässige Lösung zu erhalten. Der einfachere Sonderfall der allgemeinen Radon-Transformation ist die Hough-Transformation (Gl. (3.5)), die in der Bildverarbeitung zur Lokalisierung von scharfen Linien und geraden Kanten in binären Bildern eingesetzt wird. Ein Punkt im Bild wird in den Hough-Raum mit den kartesischen Koordinatenachsen $\rho - \theta$ auf eine sinusähnliche Kurve, nach Gl. (3.5) abgebildet, welche alle möglichen Geraden durch diesen Bildpunkt repräsentiert. Für die Punkte auf einer Geraden im Bild schneiden sich diese Kurven im Hough-Raum in einem Punkt. Diesem Punkt (ρ, θ) wird die aufsummierte Intensität der kollinearen Bildpunkte zugeordnet (Abb. 3.9).

Die Auswertung der Beugungsdiagramme erfolgt mit Hilfe von Computerprogrammen. Diese berechnen für das Beugungsdiagramm in jedem Rasterpunkt die Indizierung der Bänder um die Kristallorientierung. Sie vergleichen das gemessene mit dem aus der Orientierung rückgerechneten Diagramm, geben eine Vertrauenskennggröße für die gefundene Lösung an, bestimmen bei mehrphasigen Werkstoffen aus einer Auswahl von Kristalldaten das am besten passende Kristallsystem (Phasendiskriminierung), ermitteln aus den Radon-Peaks eine Kenngröße für die Qualität bzw. Schärfe des Kikuchi-Diagramms (Pattern Quality) und speichern schließlich diese Werte zusammen mit den Ortskoordinaten als Ergebnis auf einem Datenträger ab [Spie2009].

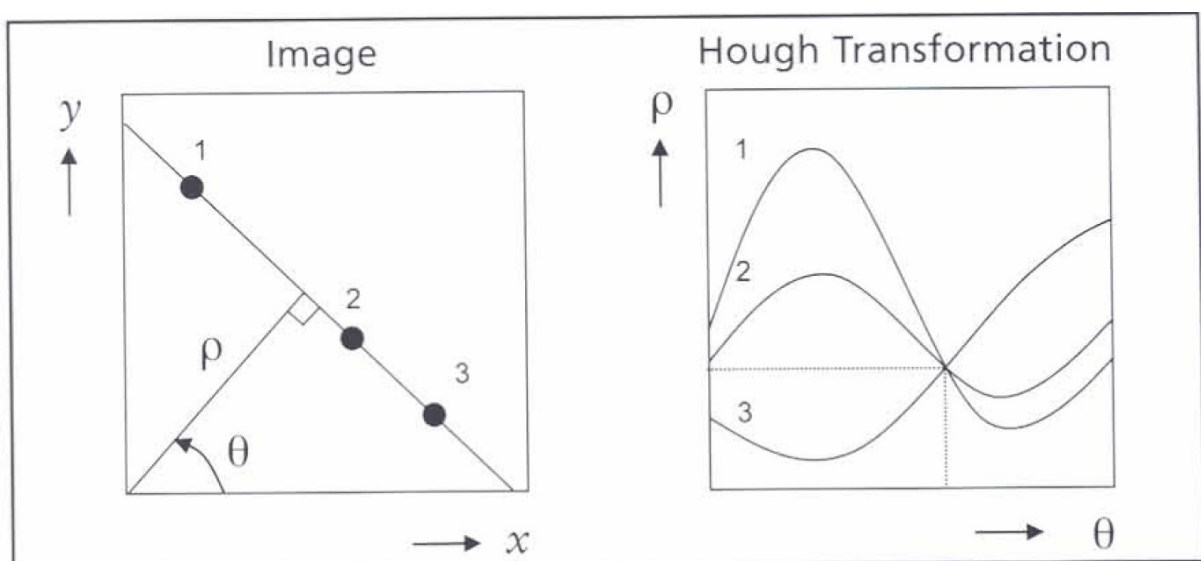


Abb. 3.9. Schematische Darstellung zur Berechnung der Hough Transformation für drei Punkte einer Kikuchi-Linie. Für die Punkte auf einer Geraden im Bild schneiden sich die dazugehörigen sinusähnlichen Kurven im Hough-Raum in einem Punkt (ρ, θ) . Die Abbildung ist aus [Drö2008] entnommen.

3.2.3.2 EBSD-Messungen an den isotherm umgeformten TNM-NB-Proben

Für die EBSD-Messungen (an den präparierten und gereinigten TNM-NB-Proben) wurde die REM-EBSD-Vorrichtung des FIB-Systems Versa 3D HiVAC mit der Software OIM Data Collection 7 der Firma EDAX TSL verwendet. Die Beschleunigungsspannung U_B betrug 20 kV und der Arbeitsstand wurde für alle EBSD-Messungen mit 14 mm gewählt. Für die „Spot Size“ wurde ein Wert von 3 eingestellt, was bei einer LaB_6 -Kathode einem Elektronenstrahldurchmesser von 20 nm entspricht. Nach Verkippen der Probe um 70° zur Horizontalen und Einfahren der EBSD-Kamera erfolgte über die EBSD-Software die Einstellung von Hough-Parametern und das Laden der Hintergrundinformation in Form eines verrauschten Hintergrundbildes der aktuellen Probenposition. Für die untersuchte TNM-NB-Legierung, welche im $(\varphi = \alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma)$ -Phasengebiet verformt wurde, mussten für die drei Raumtemperaturphasen α_2 , β_0 und γ geeignete Strukturfiles aus der Datenbank der Firma EDAX geladen werden. Für die geordneten intermetallische Phasen α_2 -Ti₃Al (D0₁₉-Struktur), β_0 -TiAl (B2-Struktur, bcc_B2) und γ -TiAl (L1₀-Struktur) wurden die Strukturfiles „AlTi₃“, „Titanium (Beta)“ und „Aluminium“ verwendet. Der Messbereich aller EBSD-Messungen betrug ca. 100x100 μm und dieser Messbereich wurde mit einer Schrittweite von 0.3 μm abgerastert [God2014].

Die Auswertung der Rohdaten der EBSD-Versuche erfolgte mittels der Software OIM Analysis 7 der Firma EDAX TSL. Wie in [God2014] beschrieben, kann die Auswertung der EBSD-Rohdatenfiles nach Phasenanteilen (Image quality IQ + phase maps), nach Korngrößen (IQ + grain maps), nach Kornorientierungen (IQ + orientation maps) und nach der Art der Korngrenze (IQ + grain boundary maps) erfolgen. In Tab. 3.2 erfolgt eine Auflistung der mittels EBSD ermittelten Phasenanteile (α_2 , β_0 und γ), welche für die isotherm verformten TNM-NB-Proben bei Raumtemperatur vorliegen. Die Bestimmung der Phasenanteile erfolgte dabei an den (ungefilterten) EBSD-Rohdatenfiles, damit die Flächenanteile für die drei Phasen zusammen 100 [vol.%] ergeben. Die durch die EBSD-Messungen bestimmten Phasenanteile passen sehr gut mit den XRD-Phasenanteilen der Wärmebehandlungsstudie (Kurzzeitauslagerung von 5 min bei 1150 °C und 1200 °C) zusammen (Abb. 3.4). Für die Bestimmung der dynamisch rekristallisierten (und erhaltenen) Gefügekenngößen (X_{DRX}^φ , $\bar{d}_{\text{DRX}}^\varphi$, $\bar{d}_{\text{DRX}}^\gamma$ mit $\varphi = \alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma$) mussten die EBSD-Rohdatenfiles einer gefilterten Analyse unterzogen werden. Die Auswahlparameter für die gefilterte Korngrößen- und Kornflächenanalyse waren grain-confidence-index (GCI > 0.1) und

grain-aspect-ratio ($\text{GAR} > (0.15-0.2)$). Mit dem GCI-Filter wurden keine unscharfen (verrauschten) Kornflächenbereiche berücksichtigt und der Filter-Parameter GAR ermöglichte eine Trennung von langgestreckten (lamellaren) Gefügebereichen und eher rundlich (rekristallisierten) Gefügebereichen. Die lamellaren ($\alpha_2 + \gamma$)-Kolonien konnten mittels des GAR-Filters nahezu vollständig entfernt werden. In Tab. 3.3 erfolgt eine Auflistung der Phasenanteile und der dazugehörigen dynamisch rekristallisierten Gefügekenngößen ($X_{\text{DRX}}^\varphi, \bar{d}_{\text{DRX}}^\varphi, \bar{d}_{\text{DRX}}^\gamma$) nach Anwendung der beschriebenen Auswertefilter (GCI und GAR) auf die EBSD-Rohdatenfiles.

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass die Auswertung für den dynamisch rekristallisierten (und erholten) Flächenanteil $X_{\text{DRX}}^\varphi = X_{\text{DRX}}^\varphi(\varepsilon = 0.9)$ für alle drei Phasen zusammen erfolgte. Schmörlzer et al. [Schm2013] untersuchten mittels in-situ HEXRD und ex-situ EBSD-Messungen die Mechanismen der dynamischen Rekristallisation (und Erholung) bei der isothermen Warmumformung im ($\alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma$)-Phasengebiet der TNM-Legierung. Die Untersuchungen konnten zeigen, dass ab einer gewissen Verformung in allen drei Phasen dynamische Rekristallisation (und zusätzlich Erholung in der β / β_0 -Phase) stattfindet. Um diesen experimentellen Erkenntnissen Rechnung zu tragen, erfolgte die Bestimmung von X_{DRX}^φ für alle drei Phasen zusammen. Der Mittelwerte der dynamisch rekristallisierten (und erholten) Korngröße wurde bei den jeweiligen Umformparametern ebenfalls für alle drei Phasen zusammen und nur für die γ -Phase alleine ermittelt. Dabei wird mit $\bar{d}_{\text{DRX}}^\varphi = \bar{d}_{\text{DRX}}^\varphi(\varepsilon_E = 0.9)$ die über alle drei Phasen gemittelte Korngröße und mit $\bar{d}_{\text{DRX}}^\gamma = \bar{d}_{\text{DRX}}^\gamma(\varepsilon_E = 0.9)$ die gemittelte Korngröße der γ -Phase bezeichnet, welche bei einer logarithmischen Dehnung von $\varepsilon_E = 0.9$ vorliegt.

In Abb. 3.10a-f und Abb. 3.11a-f sind die IQ + phase maps dargestellt, welche mittels der Software OIM Analysis 7 aus den EBSD-scans an den isotherm verformten TNM-NB-Proben erzeugt wurden. In Abb. 3.10a-f sind die IQ + phase maps für die Umformparameter 1150 °C und die drei Dehnraten (0.005 s^{-1} , 0.05 s^{-1} und 0.5 s^{-1}) dargestellt. In Abb. 3.11a-f sind die IQ + phase maps für die Umformparameter 1200 °C und die drei Dehnraten (0.005 s^{-1} , 0.05 s^{-1} und 0.5 s^{-1}) dargestellt. In beiden Abbildungen erfolgt für die jeweiligen Umformparameter der Vergleich zwischen den IQ + phase maps, die entweder aus den EBSD-Rohdatenfiles oder nach Anwendung der beschriebenen Auswertefilter (GCI- und GAR-Filter) erzeugt wurden.

Tab. 3.2. Auflistung der mittels EBSD gemessenen Phasenanteile der isotherm verformten TNM-NB-Proben (Charge 101519). Die Auswertung erfolgte an den gemessenen (ungefilterten) EBSD-Rohdatenfiles.

Umformparameter: Temperatur [°C], Dehnrate [s⁻¹]	Phasenanteile [vol.%] (Auswertung an EBSD-Rohdatenfiles)	Abbildungsnummer in der Dissertation
1150 °C, 0.005 s ⁻¹	$\alpha_2 = 12.6, \beta_O = 20.9, \gamma = 66.5$	Abb. 3.10a
1150 °C, 0.05 s ⁻¹	$\alpha_2 = 13.8, \beta_O = 21.4, \gamma = 64.8$	Abb. 3.10c
1150 °C, 0.5 s ⁻¹	$\alpha_2 = 13.2, \beta_O = 20.6, \gamma = 66.2$	Abb. 3.10e
Mittelwerte für 1150 °C	$\bar{\alpha}_2 = 13.2, \bar{\beta}_O = 21.0, \bar{\gamma} = 65.8$	
1200 °C, 0.005 s ⁻¹	$\alpha_2 = 20.9, \beta_O = 18.0, \gamma = 61.1$	Abb. 3.11a
1200 °C, 0.05 s ⁻¹	$\alpha_2 = 22.0, \beta_O = 19.5, \gamma = 58.5$	Abb. 3.11c
1200 °C, 0.5 s ⁻¹	$\alpha_2 = 27.8, \beta_O = 15.9, \gamma = 56.3$	Abb. 3.11e
Mittelwerte für 1200 °C	$\bar{\alpha}_2 = 23.6, \bar{\beta}_O = 17.8, \bar{\gamma} = 58.6$	

Tab. 3.3. Auflistung der mittels EBSD gemessenen Phasenanteile und der ermittelten dynamisch rekristallisierten (und erhaltenen) Gefügekenngößen ($X_{\text{DRX}}^\varphi, \bar{d}_{\text{DRX}}^\varphi, \bar{d}_{\text{DRX}}^\gamma$ mit $\varphi = \alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_O + \gamma$) der isotherm verformten TNM-NB-Proben (Charge 101519). Die Auswertung erfolgte an speziell für die Korngrößen- und Kornflächenanalyse erzeugten Partitionen, welche aus den EBSD-Rohdatenfiles mit den Auswahlparametern $\text{GCI} > 0.1$ und $\text{GAR} > (0.15-0.2)$ generiert wurden.

Umformparameter: Temperatur [°C], Dehnrate [s⁻¹]	Phasenanteile [vol.%] (Auswertung an Partitionen: GCI > 0.1 und GAR > (0.15-0.2))	X_{DRX}^φ [-]	$\bar{d}_{\text{DRX}}^\varphi$ [μm]	$\bar{d}_{\text{DRX}}^\gamma$ [μm]	Abbildungsnummer in der Dissertation
1150 °C, 0.005 s ⁻¹	$\alpha_2 = 5.4, \beta_O = 16.7, \gamma = 52.4$	0.745	1.72	1.91	Abb. 3.10b
1150 °C, 0.05 s ⁻¹	$\alpha_2 = 2.9, \beta_O = 14.7, \gamma = 48.7$	0.663	1.04	1.05	Abb. 3.10d
1150 °C, 0.5 s ⁻¹	$\alpha_2 = 2.8, \beta_O = 14.0, \gamma = 46.1$	0.629	0.93	1.03	Abb. 3.10f
1200 °C, 0.005 s ⁻¹	$\alpha_2 = 13.3, \beta_O = 14.5, \gamma = 47.9$	0.757	2.04	2.21	Abb. 3.11b
1200 °C, 0.05 s ⁻¹	$\alpha_2 = 13.3, \beta_O = 13.6, \gamma = 48.5$	0.754	1.26	1.27	Abb. 3.11d
1200 °C, 0.5 s ⁻¹	$\alpha_2 = 18.1, \beta_O = 11.6, \gamma = 39.3$	0.690	1.17	1.13	Abb. 3.11f

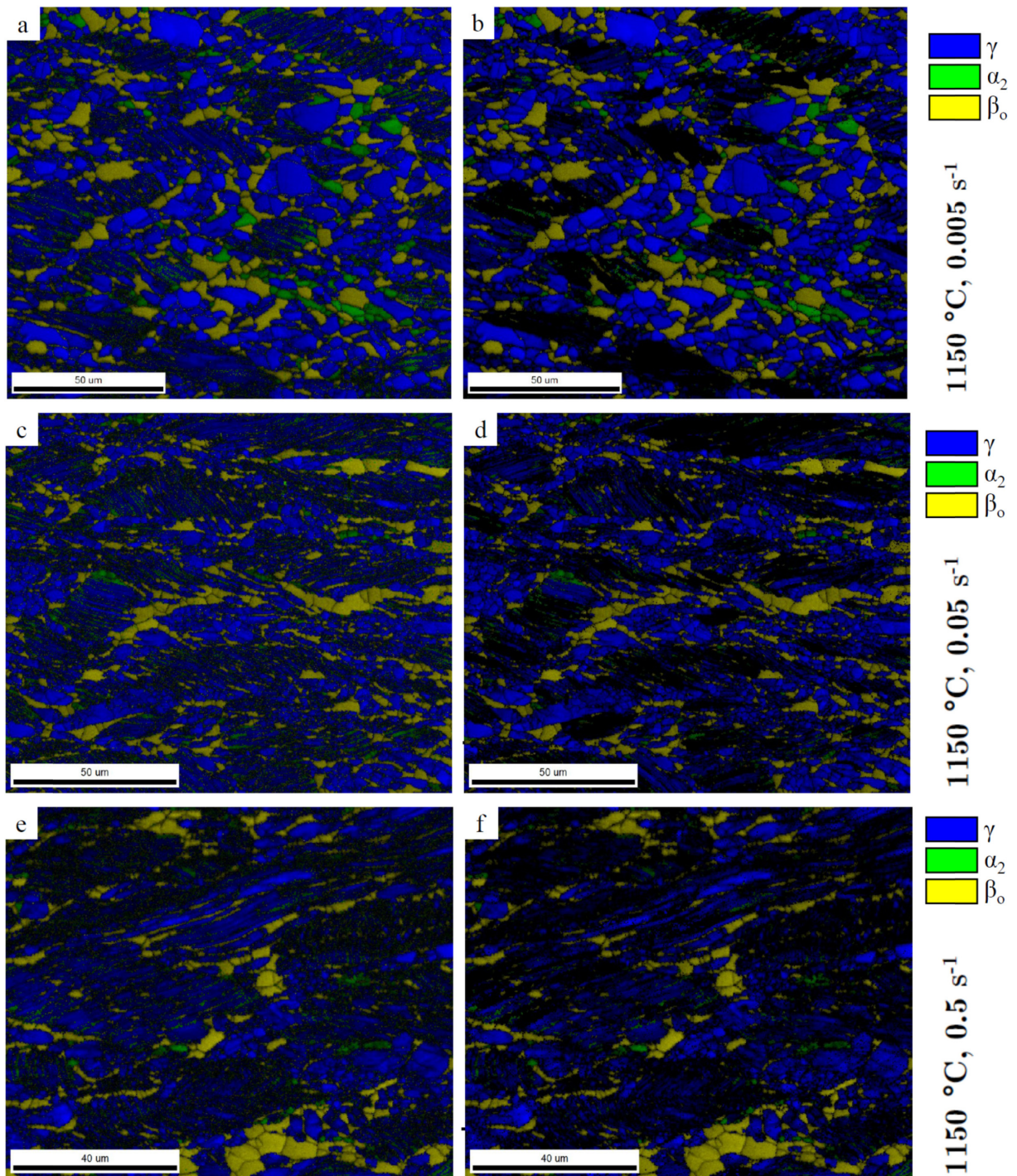


Abb. 3.10. a-f. Darstellung von erzeugten Image Quality IQ + phase maps für die Bestimmung der Phasenanteile und der dynamisch rekristallisierten (und erhaltenen) Gefügekenngößen (X_{DRX}^{φ} , $\bar{d}_{\text{DRX}}^{\varphi}$, $\bar{d}_{\text{DRX}}^{\gamma}$ mit $\varphi = \alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma$) der isotherm verformten TNM-NB-Proben (Charge 101519). Die isotherme Warmumformung erfolgte bei 1150 °C mit drei konstanten Dehnraten von 0.005 s^{-1} , 0.05 s^{-1} und 0.5 s^{-1} bis zu einer logarithmischen Dehnung von $\varepsilon_{\text{E}} = \varepsilon(t_{\text{Ende}}) = 0.9$. Die Abbildungen (a, c, e) zeigen die IQ + phase maps für die EBSD-Rohdatenfiles. Die Abbildungen (b, d, f) zeigen die IQ + phase maps von speziell für die Korngrößen- und Kornflächenanalyse erzeugten Partitionen, welche aus den EBSD-Rohdatenfiles mit den Auswahlparametern $\text{GCI} > 0.1$ und $\text{GAR} > (0.15-0.2)$ generiert wurden.

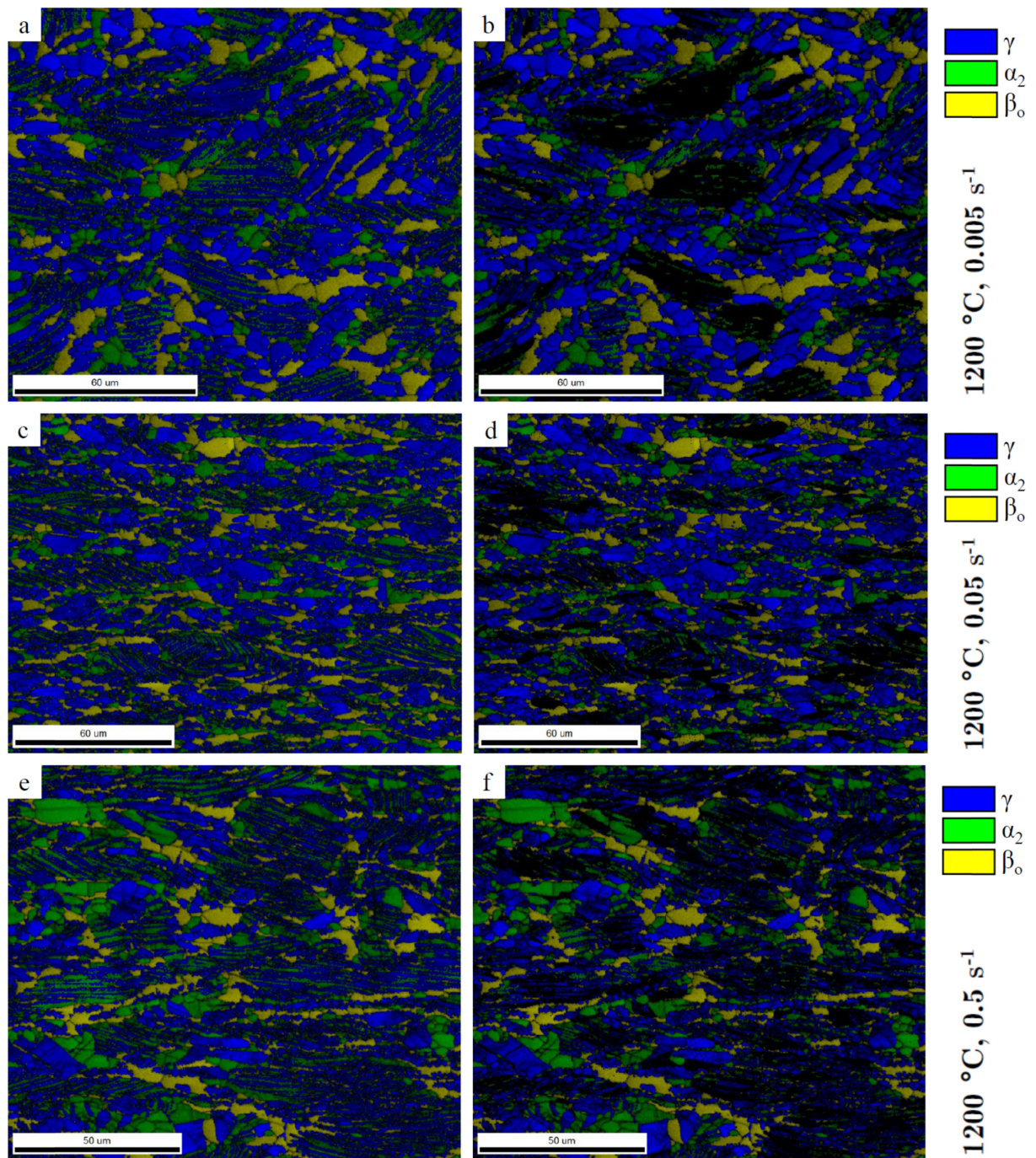


Abb. 3.11. a-f. Darstellung von erzeugten Image Quality IQ + phase maps für die Bestimmung der Phasenanteile und der dynamisch rekristallisierten (und erhaltenen) Gefügekenngößen (X_{DRX}^{φ} , $\bar{d}_{\text{DRX}}^{\varphi}$, $\bar{d}_{\text{DRX}}^{\gamma}$ mit $\varphi = \alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma$) der isotherm verformten TNM-NB-Proben (Charge 101519). Die isotherme Warmumformung erfolgte bei 1200 °C mit drei konstanten Dehnraten von 0.005 s⁻¹, 0.05 s⁻¹ und 0.5 s⁻¹ bis zu einer logarithmischen Dehnung von $\varepsilon_{\text{E}} = \varepsilon(t_{\text{Ende}}) = 0.9$. Die Abbildungen (a, c, e) zeigen die IQ + phase maps für die EBSD-Rohdatenfiles. Die Abbildungen (b, d, f) zeigen die IQ + phase maps von speziell für die Korngrößen- und Kornflächenanalyse erzeugten Partitionen, welche aus den EBSD-Rohdatenfiles mit den Auswahlparametern $\text{GCI} > 0.1$ und $\text{GAR} > (0.15-0.2)$ generiert wurden.

3.2.4 Metallographische Untersuchung zum Schädigungsverhalten der isotherm verformten Mikrostruktur der TNM-Legierung

Für die Untersuchung des Schädigungsverhaltens der isotherm verformten TNM-NB-Proben wurden REM-Aufnahmen (im BSE-Modus) an den Randbereichen der im Dreiphasengebiet verformten Gleeble-Proben gemacht. In Abb. 3.12a-i sind die REM-Aufnahmen der neun Umformparameter-Paare in Form einer Matrix dargestellt. Dabei steht die Bildmarkierung u (= unstable) für das Auftreten von Instabilitäten (runde Kavitäten und Poren) in der Mikrostruktur. Die Bildmarkierung s (= stable) bedeutet, dass bei den jeweiligen Umformparametern keine (oder kaum) Instabilitäten auftreten. Die hier untersuchte Mikrostruktur, welche Schädigungsmerkmale aufweist, wird für den Vergleich mit den berechneten processing maps benötigt.

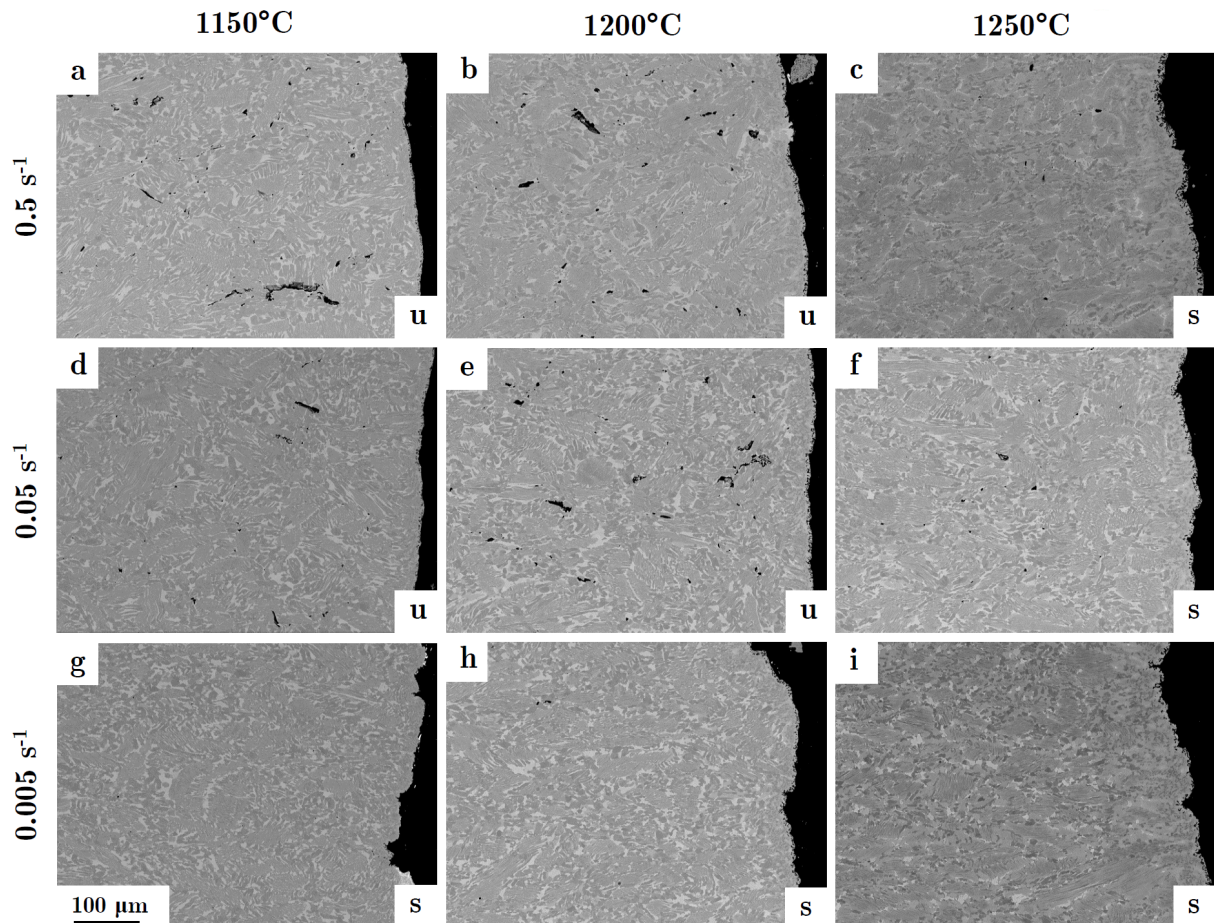


Abb. 3.12. a-i. REM-Aufnahmen (im BSE-Modus) der im Dreiphasengebiet isotherm bis zu einer logarithmischen Dehnung von $\epsilon_E = \epsilon(t_{\text{Ende}}) = 0.9$ verformten TNM-NB-Proben. In den Abbildungen a, b, d und e sind Instabilitäten (in Form von runden Kavitäten und Poren) zu erkennen. Die vier Gefügebilder wurden daher mit u (für unstable) markiert. Bei den fünf weiteren Umformparameter-Kombinationen (Abbildungen c, f, g, h, i) sind nur sehr kleine oder keine Instabilitäten zu erkennen und daher wurden diese fünf Gefügebilder mit s (für stable) markiert.

3.3 Mathematische Modellierung zur isothermen Warmumformung der TNM-Legierung mit Wolfram Mathematica

Im Review von Lin und Chen [Lin2011] erfolgt eine Zusammenfassung der konstitutiven Beschreibung von Fließkurven bei der Warmumformung von Metallen und Legierungen. Die simulierten Fließkurven werden dabei immer in Korrelation mit den dazugehörigen Umformexperimenten betrachtet. Nach [Lin2011] können die Konstitutivmodelle in folgende drei Kategorien eingeteilt werden:

- (1) Phänomenologische Konstitutivmodelle: diese Modelle bestehen aus empirischen Ansatzfunktionen (basierend auf experimentellen Betrachtungen), welche über lineare oder nichtlineare (mehrdimensionale) Regressionsmethoden [Sch2006] an die experimentellen Fließkurvendatensätze angepasst werden. Diese empirischen Konstitutivmodelle beinhalten die relevanten Prozessparameter der Warmumformung (Dehnrates $\dot{\epsilon}$, Umformtemperatur ϑ [°C] oder T [K], und logarithmischer Umformgrad bzw. logarithmische Dehnung ϵ) sind für die Beschreibung der Fließkurven innerhalb der experimentellen Versuchsmatrix (verschiedene $(\dot{\epsilon}, \vartheta)$ -Paare) gut geeignet. Bei der Extrapolation (Berechnungen außerhalb der experimentellen Versuchsmatrix) liefern diese Modelle (häufig) falsche Beschreibungen, was dem Umstand geschuldet ist, dass diese nicht auf physikalisch basierten Gesetzmäßigkeiten beruhen. Die phänomenologischen Konstitutivmodelle sind jedoch einfach programmierbar und bestehen (meist) aus nur wenigen Anpassungsparametern und werden daher oft in Finite Elemente Paketen (ANSYS, DEFORM, ABAQUS) verwendet, wenn die numerischen Berechnungen nur innerhalb eines experimentell abgeglichenen Bereiches stattfinden müssen.
- (2) Physikalisch basierte Konstitutivmodelle: Diese Modelle fußen auf physikalischen Mechanismen (Erholung, Rekristallisation, Versetzungsdynamik) des Materialverhaltens, welche bei der Warm- und Kaltumformung vorliegen. Die meisten dieser Modelle beruhen auf der Theorie der Thermodynamik (ir)reversibler Prozesse, der thermisch aktivierten Versetzungsbewegung und der Kinetik der kristallographischen Gleitung. Die physikalischen Konstitutivmodelle können auch zur Vorausberechnung des Materialverhaltens außerhalb einer experimentellen Versuchsmatrix verwendet werden, haben aber den Nachteil, dass diese oft aus vielen Materialkonstanten bestehen, die entweder mittels physikalischer Methoden gemessen oder berechnet werden müssen.

(3) Künstliche Neuronale Netzwerke (ANN = artificial neural network):

Diese liefern einen fundamental anderen Ansatz für die Materialmodellierung und die Prozesskontrolle während der Materialverformung im Unterschied zu konventionellen statistischen oder numerischen Methoden. Ein großer Vorteil dieses Ansatzes ist es, dass zu Beginn kein mathematischer Funktionsansatz mit variablen Anpassungsparametern (wie bei den phänomenologischen Konstitutivmodellen) erfolgen muss. Diese Methode wird in dieser Dissertation nicht weiter behandelt und soll an dieser Stelle nur erwähnt sein.

3.3.1 Phänomenologisches Konstitutivmodell nach Sellars und McG. Tegart (ST-Modell)

Das phänomenologische Konstitutivmodell nach Sellars und McG. Tegart (ST-Modell) [Sel1966] beruht auf einem Arrhenius-Ansatz und erlaubt für konstante Dehnungswerte ε die Beschreibung des Fließverhaltens von mechanisch beanspruchten Bauteilen aus reinen Metallen oder Legierungen bei unterschiedlichen Umformparametern. Der mathematische Konstitutivansatz beruht auf einem Zusammenhang zwischen Zener-Hollomon-Parameter $Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)$ [Zen1944] und einer Funktion, die die wahre Umformspannung $\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)$ beinhaltet. Der Zener-Hollomon-Parameter kann auch als temperaturkompensierte Dehnrates aufgefasset werden und ist bei niedrigen Spannungswerten mit einer Potenzfunktion und bei hohen Spannungswerten mit einer Exponentialfunktion der wahren Umformspannung $\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)$ verknüpft. Beide Ansatzfunktionen können nach [Sel1966] zu einer einzigen Beziehung (sinh-Ansatz) kombiniert werden. In Gl. (3.6) sind die mathematischen Verknüpfungen mit $Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)$ zusammenfassend dargestellt:

$$\begin{aligned}
 Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T) &= \dot{\varepsilon} \cdot e^{\bar{Q}(\varepsilon)/(RT)} = f(\sigma) = f(\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)) = \\
 &= \begin{cases} \tilde{A}(\varepsilon) \cdot \sinh(\bar{\alpha}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T))^{\bar{n}_{\alpha}(\varepsilon)} \\ \tilde{B}(\varepsilon) \cdot \exp(\bar{\beta}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)) \\ \tilde{C}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)^{\bar{n}(\varepsilon)} \end{cases} \quad \text{mit} \quad \left. \begin{cases} \bar{\alpha}(\varepsilon) = \frac{\bar{\beta}(\varepsilon)}{\bar{n}(\varepsilon)}, \quad \bar{n}_{\alpha}(\varepsilon) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 n_{j,\bar{\alpha}}(\varepsilon) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial \{\ln \dot{\varepsilon}\} (\ln(\sinh(\bar{\alpha} \cdot \sigma)))}{\partial \ln(\sinh(\bar{\alpha} \cdot \sigma))} \right)_{T_j}, \\ \bar{\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \beta_j(\varepsilon) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial \{\ln \dot{\varepsilon}\} (\sigma)}{\partial \sigma} \right)_{T_j}, \\ \bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 n_j(\varepsilon) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial \{\ln \dot{\varepsilon}\} (\ln \sigma)}{\partial \ln \sigma} \right)_{T_j}, \end{cases} \right\} \quad (3.6) \\
 \text{mit} \quad \bar{Q}(\varepsilon) &= R \cdot \bar{k}_{\alpha}(\varepsilon) \cdot \bar{n}_{\alpha}(\varepsilon) = R \cdot \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \{\ln(\sinh(\bar{\alpha} \cdot \sigma))\} (1/T)}{\partial (1/T)} \right)_{\varepsilon_i} \cdot \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial \{\ln \dot{\varepsilon}\} (\ln(\sinh(\bar{\alpha} \cdot \sigma)))}{\partial \ln(\sinh(\bar{\alpha} \cdot \sigma))} \right)_{T_j}.
 \end{aligned}$$

In Gl. (3.6) ist $\bar{Q}(\varepsilon)$ der dehnungsabhängige arithmetische Mittelwert der Aktivierungsenergie der Verformung, R die universelle Gaskonstante und T die absolute

Temperatur in [K]. Die Koeffizienten $\tilde{A}(\varepsilon)$, $\tilde{B}(\varepsilon)$, $\tilde{C}(\varepsilon)$ und die arithmetischen Mittelwerte ($\bar{n}(\varepsilon)$, $\bar{\beta}(\varepsilon)$, $\bar{\alpha}(\varepsilon)$ und $\bar{n}_{\alpha}(\varepsilon)$) sind an das Experiment anzupassende Materialparameter und müssen für jede diskrete logarithmische Dehnung $\varepsilon = \varepsilon_k$ aus dem Experiment berechnet werden. Die genaue Vorgehensweise der Methode der linearen Regressionsanalyse, welche die drei zusammenhängenden Fließspannungsfunktionen nach Gl. (3.6) verwendet ist in der Arbeit von Werner et al. [Wer2014a] für die TNM-NB-Legierung beschrieben und an dieser Stelle wird darauf verwiesen. Der im Zuge dieser Dissertation für die TNM-Legierung entwickelte Mathematica-Programmcode der linearen Regressionsanalyse ist im Anhang der Diplomarbeit von Godor [God2014] beschrieben und wurde dort für die konstitutive Beschreibung zweier warmverformter Legierungen im System TiAl-Mo verwendet. Die Ergebnisse der phänomenologischen Konstitutivanalyse im System TiAl-Mo wurden in drei weiteren Arbeiten von Godor et al. [God2014b, God2015a, God2015b] publiziert.

Alternativ zur linearen Regressionsanalyse kann der sinh-Ansatz des **ST-Modells** auch in der mathematischen Darstellung einer Flächenfitfunktion (Methode der nichtlinearen Regression nach [Sch2006]) an den experimentellen Fließkurvendatensatz angepasst werden, was den Vorteil hat, dass für jeden diskreten Dehnungsschritt ε nur vier Anpassungsparameter ($A(\varepsilon)$ oder $\ln A(\varepsilon)$, $n(\varepsilon)$, $\alpha(\varepsilon)$ und $Q(\varepsilon)$) berechnet werden müssen und keine Mittelwertbildung (wie in der linearen Regressionsanalyse beschrieben) notwendig ist. Dies führt auf einen sehr schlanken Programmcode, der auf unterschiedliche Versuchsmatrizen von experimentellen Fließkurven angewendet werden kann. Die Methode des nichtlinearen Flächenfittes wurde in der Arbeit von Werner et al. [Wer2014b] für die mathematische Beschreibung von Fließkurven der TNM-NB-Legierung verwendet. Die mathematische Form des Flächenfittes für das **ST-Modell** ist in Gl. (3.7) für beliebige diskrete Dehnungswerte $\varepsilon = \varepsilon_k$ formuliert, wobei die absolute Temperatur T in [K] über den Zusammenhang $T \text{ [K]} = 273.15 + \vartheta \text{ [}^\circ\text{C]}$ durch die entsprechende Umformtemperatur ϑ in $^\circ\text{C}$ ausgedrückt wird:

$$\left. \begin{aligned} Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \dot{\varepsilon} \cdot e^{Q(\varepsilon)/(R \cdot (\vartheta + 273.15))} = f(\sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)) = A(\varepsilon) \cdot \sinh(\alpha(\varepsilon) \cdot \sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))^{n(\varepsilon)}, \\ \sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \frac{1}{\alpha(\varepsilon)} \cdot \operatorname{arsinh} \left[\left(\frac{Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{A(\varepsilon)} \right)^{1/n(\varepsilon)} \right] = \frac{1}{\alpha(\varepsilon)} \cdot \operatorname{arsinh} \left[\left(\frac{\dot{\varepsilon} \cdot e^{Q(\varepsilon)/(R \cdot (\vartheta + 273.15))}}{e^{\ln A(\varepsilon)}} \right)^{1/n(\varepsilon)} \right] \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

In der Literatur ([Kim1998], [Que2002a], [Que2002b]) findet man, dass die Anpassungsparameter des **ST-Modells** (berechnet aus der linearen Regressionsanalyse nach Gl. (3.6) oder in der Form des Flächenfittes nach Gl. (3.7)) häufig nur exemplarisch

für die Peakspannungen (= maximale Spannungen $\sigma_{\max,ST}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$) angegeben werden. Der Formalismus des Flächenfittes (ausgedrückt durch die Peakspannungen der Fließkurven) ist in Gl. (3.8) angegeben:

$$\left. \begin{aligned} Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \dot{\varepsilon} \cdot e^{Q_{\max}/(R \cdot (\vartheta + 273.15))} = f(\sigma_{\max,ST}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)) = A_{\max} \cdot \sinh(\alpha_{\max} \cdot \sigma_{\max,ST}(\dot{\varepsilon}, \vartheta))^{n_{\max}}, \\ \sigma_{\max,ST}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \frac{1}{\alpha_{\max}} \cdot \operatorname{arsinh} \left[\left(\frac{Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}{A_{\max}} \right)^{1/n_{\max}} \right] = \frac{1}{\alpha_{\max}} \cdot \operatorname{arsinh} \left[\frac{\dot{\varepsilon} \cdot e^{Q_{\max}/(R \cdot (\vartheta + 273.15))}}{e^{\ln A_{\max}}} \right]^{1/n_{\max}}, \end{aligned} \right\} \quad (3.8)$$

In der Arbeit von Kim et al. [Kim1998] wird der Zener-Hollomon-Parameter $Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ mit der experimentell bestimmten dynamisch rekristallisierten Korngröße (von warmumgeformten intermetallischen Legierungen) über ein Potenzgesetz nach Gl. (3.9) verlinkt. In Kapitel 3.4 dieser Dissertation werden die Ergebnisse aus den EBSD Messungen mit dem phänomenologischen Konstitutivansatz (**ST-Modell**) über ein derartiges Potenzgesetz verknüpft.

$$\left. \begin{aligned} \bar{d}_{\text{DRX}}^{\varphi}(Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)) &= k^{\varphi}(\varepsilon) \cdot Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)^{m^{\varphi}(\varepsilon)} = k^{\varphi}(\varepsilon) \cdot \left(\dot{\varepsilon} \cdot e^{Q(\varepsilon)/(R \cdot (\vartheta + 273.15))} \right)^{m^{\varphi}(\varepsilon)}, \\ \bar{d}_{\text{DRX}}^{\varphi}(Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)) &= k_{\max}^{\varphi} \cdot Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)^{m_{\max}^{\varphi}} = k_{\max}^{\varphi} \cdot \left(\dot{\varepsilon} \cdot e^{Q_{\max}/(R \cdot (\vartheta + 273.15))} \right)^{m_{\max}^{\varphi}}, \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

mit $\varphi = (\alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma)$, oder $\varphi = \gamma$.

In Abb. 3.13a-d sind die dehnungsabhängigen Verläufe der vier Anpassungsparameter ($\ln A(\varepsilon_k)$, $n(\varepsilon_k)$, $\alpha(\varepsilon_k)$ und $Q(\varepsilon_k)$) der ST-Flächenfitfunktion nach Gl. (3.7) dargestellt. Die ST-Flächenfitfunktion wird dabei für jeden diskreten Dehnungswert $\varepsilon = \varepsilon_k$ an die experimentellen Fließkurven der TNM-NB-Legierung angepasst. In Tab. 3.4 und Tab. 3.5 sind die berechnete Parameter-Konfidenztabelle für die ST-Flächenfitfunktion nach Gl. (3.7) (Anpassung an die wahren Spannungen $\sigma(\varepsilon = 0.9, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ aus dem Experiment) und nach Gl. (3.8) (Anpassung an die wahren Spannungen $\sigma_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ aus dem Experiment) angegeben. Die Abb. 3.14a-c stellt den Vergleich der experimentell erzeugten Fließkurven der TNM-NB-Legierung (Gleeble Experimente) mit den berechneten 2D-Fließkurven aus dem **ST-Modell** (unter Verwendung der Flächenfitfunktion nach Gl. (3.7)) dar. Die Abb. 3.15a-c stellt den Vergleich der experimentell erzeugten Fließkurven der TNM-NB-Legierung (Gleeble Experimente) mit den berechneten 3D-Fließkurvenflächen aus dem **ST-Modell** (unter Verwendung der Flächenfitfunktion nach Gl. (3.7)) dar, wobei für die 3D-Darstellung der Fließkurvenflächen jeweils einer der drei Prozessparameter ($\varepsilon, \dot{\varepsilon}$ und ϑ) konstant gehalten wird.

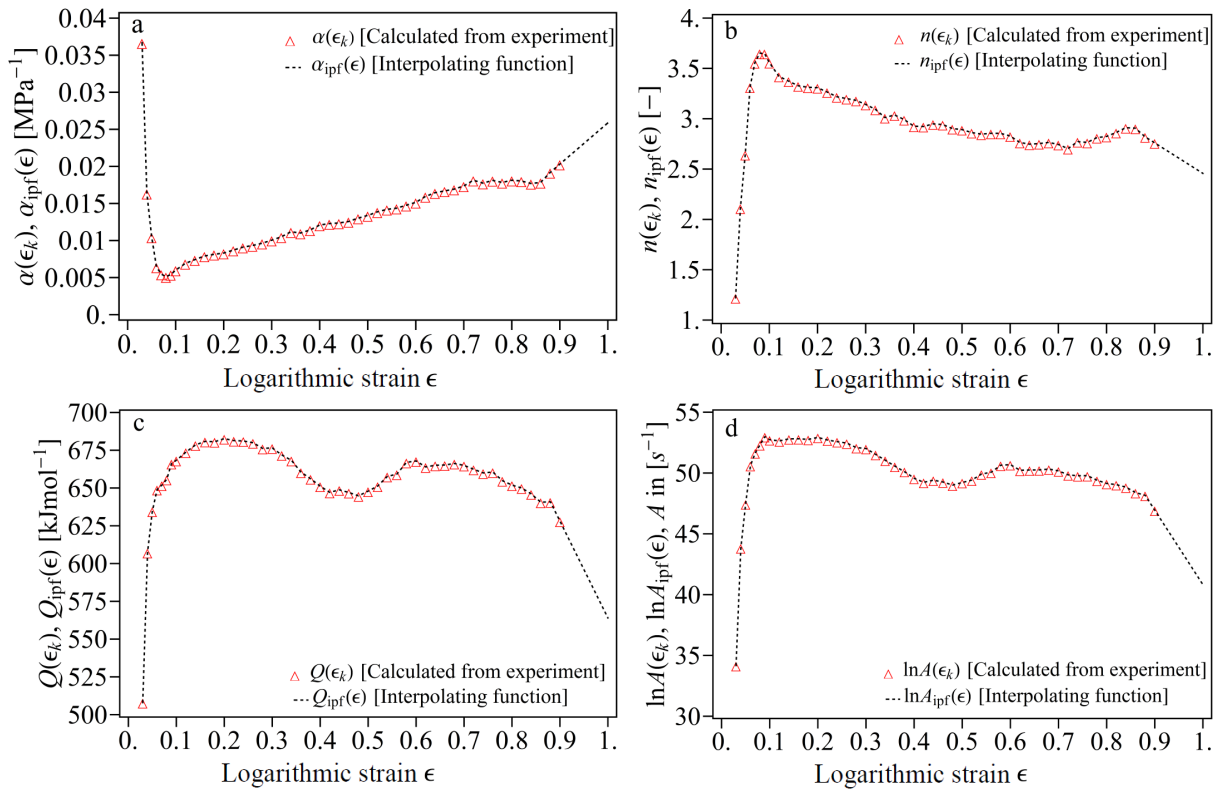


Abb. 3.13. a-d. Darstellung der mittels nichtlinearer Regression berechneten Anpassungsparameter ($\ln A(\varepsilon_k)$, $n(\varepsilon_k)$, $\alpha(\varepsilon_k)$ und $Q(\varepsilon_k)$) in Abhängigkeit diskreter Dehnungsschritte $\varepsilon = \varepsilon_k$, die man durch das Anpassen der ST-Flächenfitfunktion nach Gl. (3.7) an die experimentellen Fließkurven der TNM-NB-Legierung erhält. Die diskreten Parameterverläufe (rote Dreiecksymbole) werden mittels linearer Interpolationsfunktionen in analytische Funktionen von ε umgewandelt.

Tab. 3.4. Berechnete Anpassungsparameter der ST-Flächenfitfunktion nach Gl. (3.7) für die wahren Spannungen $\sigma(\varepsilon = 0.9, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$, die aus dem Experiment entnommen wurden (Abb. 3.15a). Für jeden Anpassungsparameter sind der Schätzwert für die Standardabweichung und das 95 % Konfidenzintervall angegeben. Der quadrierte Korrelationskoeffizient beträgt $R^2 = 0.998636$.

	Estimate	Standard Error	Confidence Interval
$Q(\varepsilon = 0.9)$	628 076.	45 951.8	{509 953., 746 199.}
$\alpha(\varepsilon = 0.9)$	0.0203026	0.00591316	{0.00510232, 0.0355029}
$n(\varepsilon = 0.9)$	2.76014	0.550082	{1.34611, 4.17417}
$\ln A(\varepsilon = 0.9)$	46.9458	3.76816	{37.2595, 56.6322}

Tab. 3.5. Berechnete Anpassungsparameter der ST-Flächenfitfunktion nach Gl. (3.8) für die wahren Peakspannungen $\sigma_{\max}(\varepsilon_{\max}, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$, die aus dem Experiment entnommen wurden. Für jeden Anpassungsparameter sind der Schätzwert für die Standardabweichung und das 95 % Konfidenzintervall angegeben. Der Regressionskoeffizient beträgt $R^2 = 0.998644$.

	Estimate	Standard Error	Confidence Interval
Q_{\max}	639 422.	45 098.8	{523 491., 755 352.}
α_{\max}	0.00727965	0.00205891	{0.00198706, 0.0125722}
n_{\max}	3.12931	0.476554	{1.90429, 4.35433}
$\ln A_{\max}$	49.2244	3.71781	{39.6675, 58.7814}

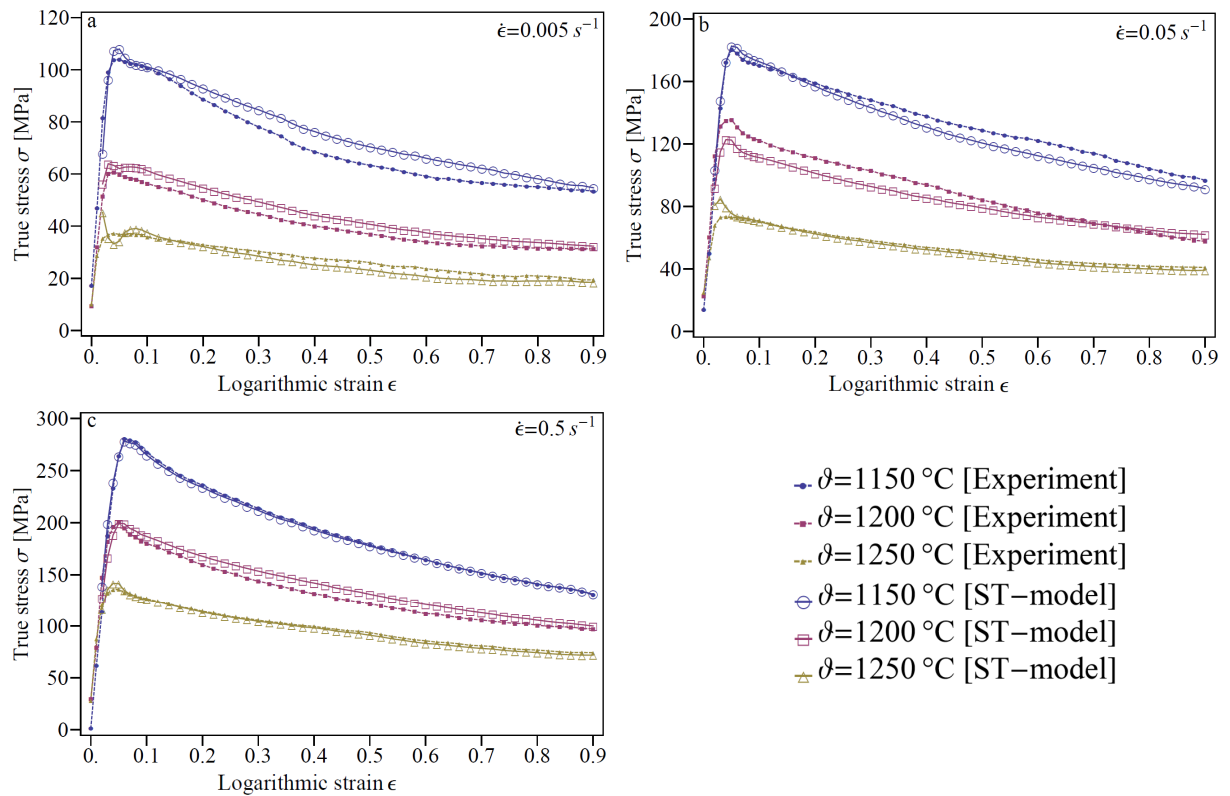


Abb. 3.14. a-c. Vergleich der experimentell erzeugten Fließkurven der TNM-NB-Legierung (Gleeble Experimente) mit den berechneten 2D-Fließkurven aus dem **ST-Modell** unter Verwendung der Flächenfitfunktion nach Gl. (3.7).

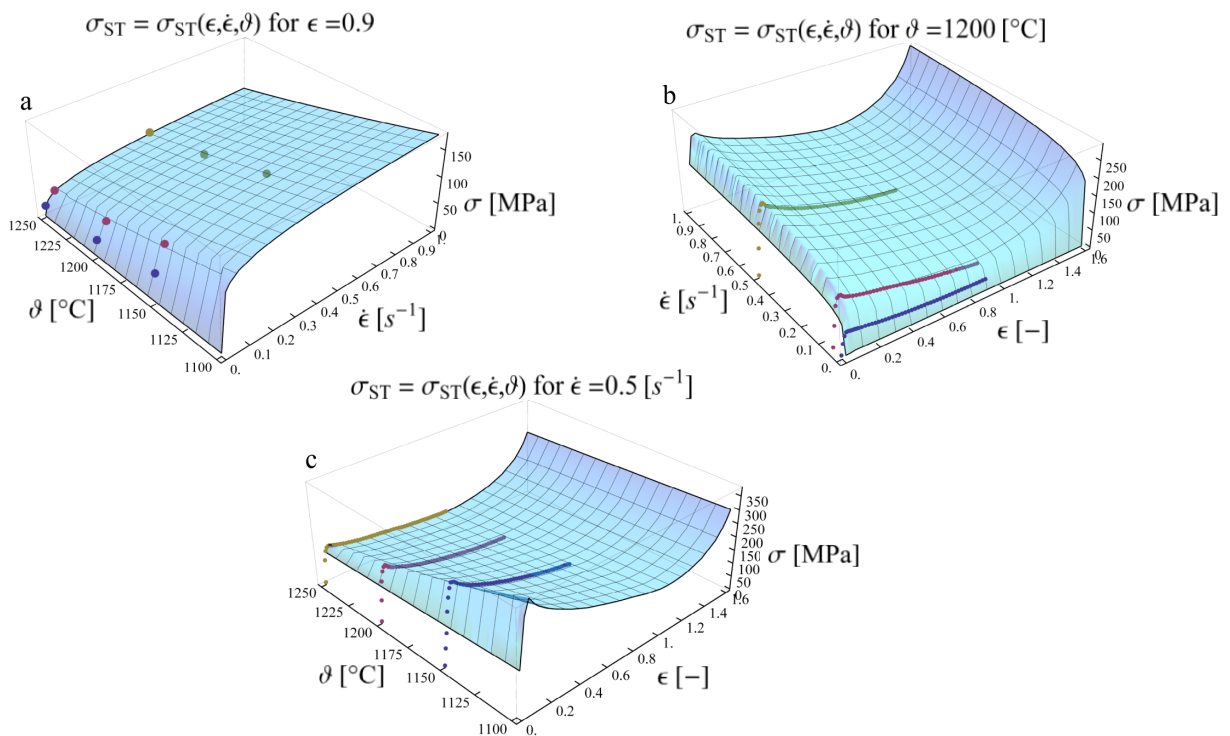


Abb. 3.15. a-c. Vergleich der experimentell erzeugten Fließkurven der TNM-NB-Legierung (Gleeble Experimente) mit den berechneten 3D-Fließkurvenflächen aus dem **ST-Modell** unter Verwendung der Flächenfitfunktion nach Gl. (3.7). Einer der drei Prozessparameter (ϵ , $\dot{\epsilon}$ und ϑ) wird dabei jeweils konstant gehalten. Extrapolationen sind nur für die beiden Prozessparameter $\dot{\epsilon}$ und ϑ sinnvoll.

3.3.2 Phänomenologisches Konstitutivmodell nach Hensel und Spittel (HS- und HS2-Modell)

Das **ST-Modell** (in Form einer Flächenfitfunktion des sinh-Ansatzes) wird in [Wer2014b] auch mit dem phänomenologischen Konstitutivmodell nach Hensel und Spittel (**HS-Modell** nach [Hen1978], [Spit1991], [Spit2009]) verglichen, welches an dieser Stelle als weiteres Flächenfitmodell erklärt wird. Beim **HS-Modell** erfolgt die mathematische Beschreibung der Fließkurven bei der Warmformgebung in Form eines materialspezifischen Anfangswertes A , welcher mit drei thermodynamischen Faktoren multipliziert wird, die den Einfluss der Prozessparameter ($\varepsilon, \dot{\varepsilon}$ und ϑ) beinhalten und berücksichtigen. Der thermodynamische Faktor $K_\vartheta(\vartheta)$ berücksichtigt den Temperatureinfluss über einen Arrhenius Term. Der Einfluss der Dehnung (Stauchung) ist im Faktor $K_\varepsilon(\varepsilon, \vartheta)$ über zwei Potenzfunktionen (für die Beschreibung des Verfestigungsverhaltens) und über zwei Exponentialfunktionen (für die Beschreibung des Erweichungsverhaltens) berücksichtigt. Der dritte thermodynamische Faktor $K_{\dot{\varepsilon}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ beinhaltet einen linear von der Umformtemperatur ϑ abhängigen Dehnratenexponenten, welcher auch Dehnratensensitivität $m_{\text{HS}}(\vartheta)$ heißt. Die Flächenfitfunktion nach Hensel-Spittel wird durch Gl. (3.10) beschrieben. Die eingeführten Parameter $\vartheta_0 = 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\dot{\varepsilon}_0 = 1 \text{ s}^{-1}$ wurden aus Gründen der dimensionslosen Formulierung der Fitfunktion eingeführt. Nur die Konstante A trägt die Einheit [MPa]. In Tab. 3.6 ist die berechnete Parameter-Konfidenztabelle für die Flächenfitfunktion des HS-Modells nach Gl. (3.10) angegeben.

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\text{HS}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= A \cdot K_\vartheta(\vartheta) \cdot K_\varepsilon(\varepsilon, \vartheta) \cdot K_{\dot{\varepsilon}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = \\ &= A \cdot \left[e^{m_1 \cdot (\vartheta/\vartheta_0)} \right] \cdot \left[\varepsilon^{m_2} \cdot e^{m_4/\varepsilon} \cdot (1 + \varepsilon)^{m_5 \cdot (\vartheta/\vartheta_0)} \cdot e^{m_7 \cdot \varepsilon} \right] \cdot \left[(\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0)^{(m_3 + m_8 \cdot (\vartheta/\vartheta_0))} \right], \\ \text{mit } \vartheta_0 &= 1 \text{ }^\circ\text{C}, \quad \dot{\varepsilon}_0 = 1 \text{ s}^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

Tab. 3.6. Berechnete Anpassungsparameter der Flächenfitfunktion des **HS-Modells** nach Gl. (3.10) für die wahren Spannungen $\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$, die aus dem Experiment entnommen werden (Abb. 3.16a-c, Abb. 3.17a-c). Für jeden Anpassungsparameter sind der Schätzwert für die Standardabweichung und das 95 % Konfidenzintervall angegeben. Der quadrierte Korrelationskoeffizient beträgt $R^2 = 0.993051$.

	Estimate	Standard Error	Confidence Interval
A [MPa]	260 960.	53 950.	{154 929., 366 990.}
m_1 [-]	-0.00603516	0.000205067	{-0.00643819, -0.00563214}
m_2 [-]	-0.18491	0.0370513	{-0.257728, -0.112091}
m_3 [-]	-0.607036	0.0899098	{-0.78374, -0.430333}
m_4 [-]	-0.0175095	0.00119031	{-0.0198488, -0.0151701}
m_5 [-]	-0.00094225	0.000473212	{-0.00187227, -0.0000122248}
m_7 [-]	0.266294	0.314592	{-0.351988, 0.884577}
m_8 [-]	0.000695135	0.0000765504	{0.000544687, 0.000845583}

Die Abb. 3.16a-c stellt den Vergleich der experimentell erzeugten Fließkurven der TNM-NB-Legierung (Gleeble Experimente) mit den berechneten 2D-Fließkurven aus dem **HS-Modell** unter Verwendung der Flächenfitfunktion nach Gl. (3.10) dar. Die Abb. 3.17a-c stellt den Vergleich der experimentell erzeugten Fließkurven der TNM-NB-Legierung (Gleeble Experimente) mit den berechneten 3D-Fließkurvenflächen aus dem HS-Modell unter Verwendung der Flächenfitfunktion nach Gl. (3.10) dar, wobei für die 3D-Darstellung der Fließkurvenflächen jeweils einer der drei Prozessparameter ($\varepsilon, \dot{\varepsilon}$ und ϑ) konstant gehalten wird. Die Extrapolationen (außerhalb des experimentell abgeglichenen Prozessfensters) führen für alle drei Prozessparameter zu sinnvollen Resultaten.

Die HS-Flächenfitfunktion nach Gl. (3.10) weist keine Dehnratenabhängigkeit im Parameter der Dehnratensensitivität $m_{\text{HS}}(\vartheta)$ auf:

$$m_{\text{HS}}(\vartheta) = \left(\frac{\partial \ln(\sigma_{\text{HS}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))}{\partial \ln \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} = \frac{\dot{\varepsilon}}{\sigma_{\text{HS}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)} \left(\frac{\partial \sigma_{\text{HS}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} = \left. \begin{aligned} &= m_3 + m_8 \cdot (\vartheta / \vartheta_0), \quad \text{mit } \vartheta_0 = 1 \text{ }^\circ\text{C}. \end{aligned} \right\} \quad (3.11)$$

In dieser Dissertation wurde daher eine leichte Modifizierung des klassischen **HS-Modells** durchgeführt und ein weiterer Anpassungsparameter (m_6) im modifizierten Faktor $K_\varepsilon(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ hinzugefügt, welcher den Einfluss der Dehnrade $\dot{\varepsilon}$ im Verfestigungsterm berücksichtigt. Die modifizierte Flächenfitfunktion nach Hensel-Spittel (**HS2-Modell**) wird durch Gl. (3.12) beschrieben. Die eingeführten Parameter $\vartheta_0 = 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\dot{\varepsilon}_0 = 1 \text{ s}^{-1}$ wurden aus Gründen der dimensionslosen Formulierung der Fitfunktion eingeführt. In Tab. 3.7 ist die berechnete Parameter-Konfidenztabelle für die Flächenfitfunktion des **HS2-Modells** nach Gl. (3.12) angegeben.

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= A \cdot K_\vartheta(\vartheta) \cdot K_\varepsilon(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot K_{\dot{\varepsilon}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = \\ &= A \cdot \left[e^{m_1 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)} \right] \cdot \left[\varepsilon^{(m_2 + m_6 \cdot (\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0))} \cdot e^{m_4 / \varepsilon} \cdot (1 + \varepsilon)^{m_5 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)} \cdot e^{m_7 \cdot \varepsilon} \right] \cdot \left[(\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0)^{(m_3 + m_8 \cdot (\vartheta / \vartheta_0))} \right] \\ &\text{mit } \vartheta_0 = 1 \text{ }^\circ\text{C}, \dot{\varepsilon}_0 = 1 \text{ s}^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

Tab. 3.7. Berechnete Anpassungsparameter der Flächenfitfunktion des **HS2-Modells** nach Gl. (3.12) für die wahren Spannungen $\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$, die aus dem Experiment entnommen werden (Abb. 3.18a-c, Abb. 3.19a-c). Für jeden Anpassungsparameter sind der Schätzwert für die Standardabweichung und das 95 % Konfidenzintervall angegeben. Der quadrierte Korrelationskoeffizient beträgt $R^2 = 0.993643$.

	Estimate	Standard Error	Confidence Interval
A [MPa]	260 040.	52 019.7	{157 803., 362 278.}
m_1 [-]	-0.00598058	0.000199342	{-0.00637236, -0.00558881}
m_2 [-]	-0.207654	0.0355573	{-0.277536, -0.137771}
m_3 [-]	-0.603045	0.0868466	{-0.77373, -0.43236}
m_4 [-]	-0.0172467	0.0011334	{-0.0194743, -0.0150192}
m_5 [-]	-0.00105767	0.000453365	{-0.00194869, -0.000166646}
m_7 [-]	0.334834	0.301461	{-0.257645, 0.927312}
m_8 [-]	0.000708856	0.0000740047	{0.000563411, 0.000854302}
m_6 [-]	0.0958871	0.0149931	{0.0664202, 0.125354}

Die Abb. 3.18a-c stellt den Vergleich der experimentell erzeugten Fließkurven der TNM-NB-Legierung (Gleeble Experimente) mit den berechneten 2D-Fließkurven aus dem **HS2-Modell** unter Verwendung der Flächenfitfunktion nach Gl. (3.12) dar. Die Abb. 3.19a-c stellt den Vergleich der experimentell erzeugten Fließkurven der TNM-NB-Legierung (Gleeble Experimente) mit den berechneten 3D-Fließkurvenflächen aus dem **HS2-Modell** unter Verwendung der Flächenfitfunktion nach Gl. (3.12) dar, wobei für die 3D-Darstellung der Fließkurvenflächen jeweils einer der drei Prozessparameter ($\varepsilon, \dot{\varepsilon}$ und ϑ) konstant gehalten wird. Die Extrapolationen (außerhalb des experimentell abgeglichenen Prozessfensters) führen für alle drei Prozessparameter zu sinnvollen Resultaten.

Durch die modifizierte Flächenfitfunktion im **HS2-Modell** nach Gl. (3.12) besteht neben der Temperaturabhängigkeit eine Dehnratenabhängigkeit und eine Dehnungsabhängigkeit im Parameter der Dehnratensensitivität $m_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$. Dieser Sachverhalt wird durch Gl. (3.13) wie folgt ausgedrückt:

$$\begin{aligned}
 m_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \left(\frac{\partial \ln(\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))}{\partial \ln \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} = \frac{\dot{\varepsilon}}{\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)} \left(\frac{\partial \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} = \\
 &= m_3 + m_8 \cdot (\vartheta / \vartheta_0) + m_6 \cdot (\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0) \cdot \ln(\varepsilon), \quad \text{mit } \vartheta_0 = 1 \text{ }^\circ\text{C}, \dot{\varepsilon}_0 = 1 \text{ s}^{-1}.
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Man erkennt die lineare Abhängigkeit der Dehnratensensitivität $m_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ von der Umformtemperatur ϑ und der Dehnrate $\dot{\varepsilon}$, wenn die Funktion nach Gl. (3.13) für eine festgehaltene Dehnung ε betrachtet wird.

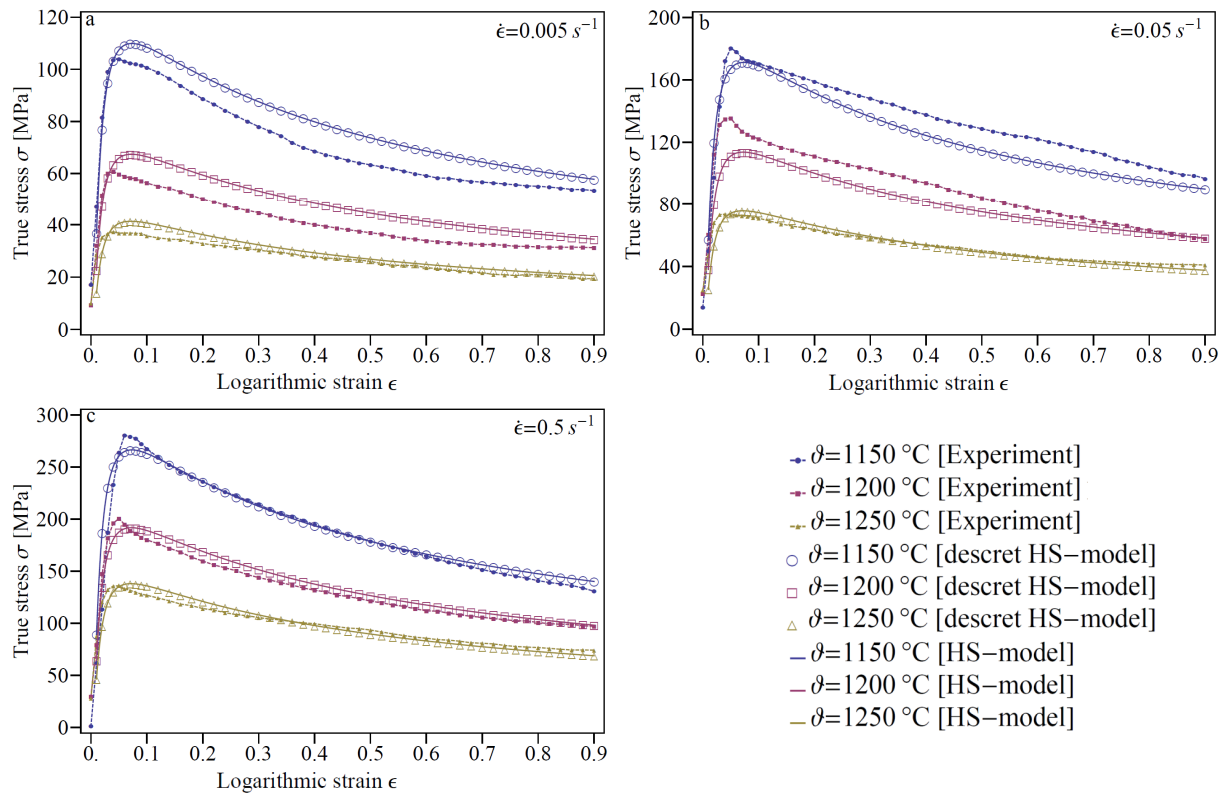


Abb. 3.16. a-c. Vergleich der experimentell erzeugten Fließkurven der TNM-NB-Legierung (Gleeble Experimente) mit den berechneten 2D-Fließkurven aus dem HS-Modell unter Verwendung der Flächenfitfunktion nach Gl. (3.10).

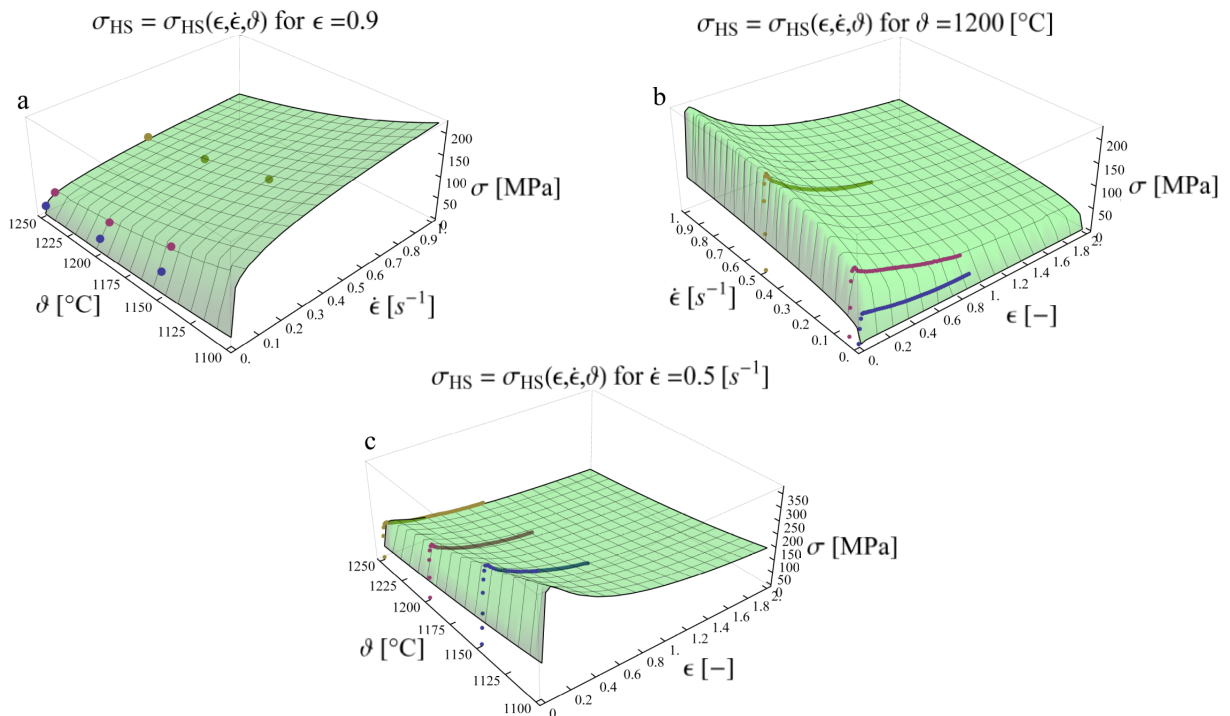


Abb. 3.17. a-c. Vergleich der experimentell erzeugten Fließkurven der TNM-NB-Legierung (Gleeble Experimente) mit den berechneten 3D-Fließkurvenflächen aus dem HS-Modell unter Verwendung der Flächenfitfunktion nach Gl. (3.10). Einer der drei Prozessparameter (ϵ , $\dot{\epsilon}$ und θ) wird dabei jeweils konstant gehalten. Extrapolationen führen für alle drei Prozessparameter zu sinnvollen Resultaten.

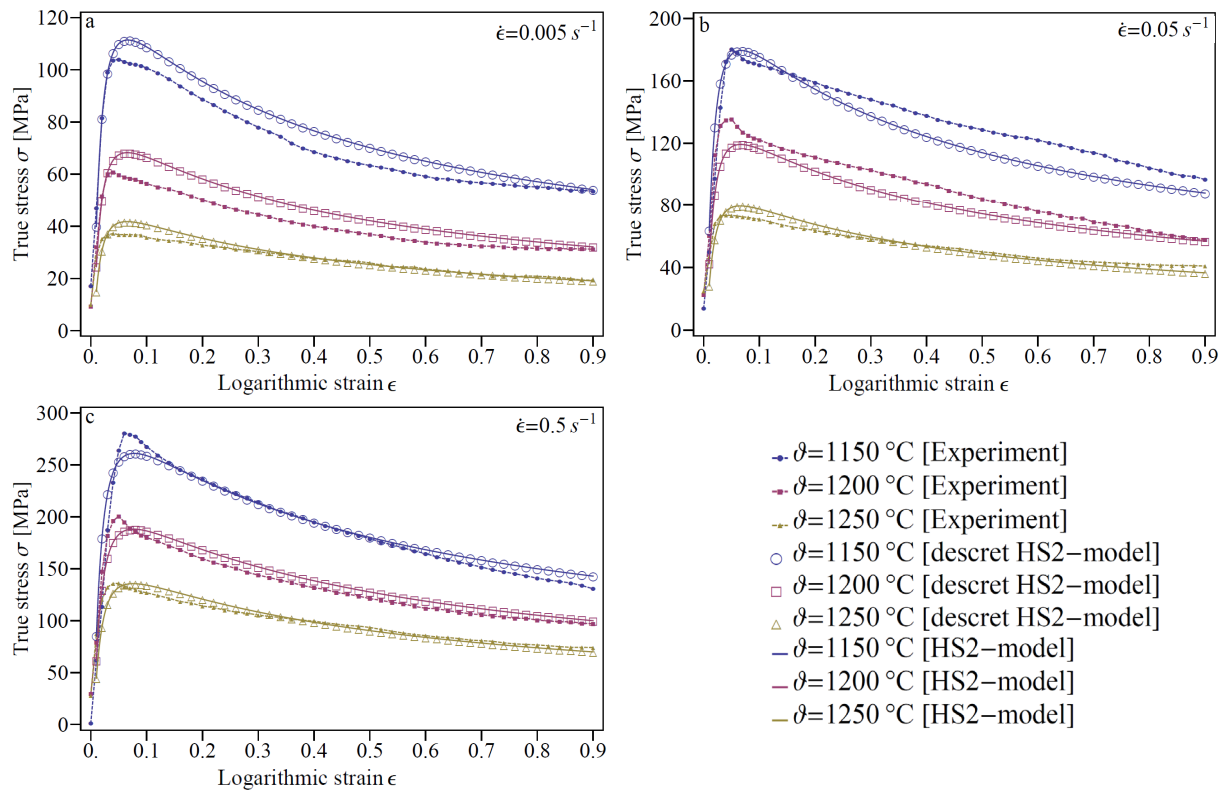


Abb. 3.18. a-c. Vergleich der experimentell erzeugten Fließkurven der TNM-NB-Legierung (Gleeble Experimente) mit den berechneten 2D-Fließkurven aus dem **HS2-Modell** unter Verwendung der Flächenfitfunktion nach Gl. (3.12).

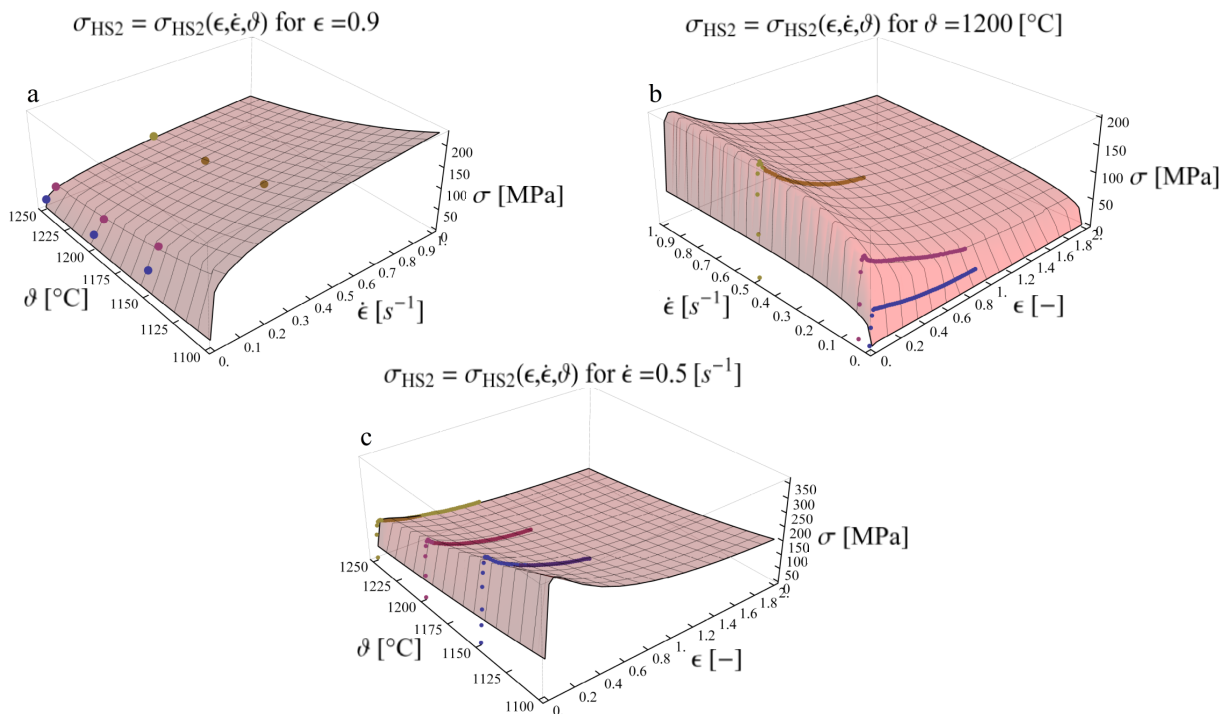


Abb. 3.19. a-c. Vergleich der experimentell erzeugten Fließkurven der TNM-NB-Legierung (Gleeble Experimente) mit den berechneten 3D-Fließkurvenflächen aus dem **HS2-Modell** unter Verwendung der Flächenfitfunktion nach Gl. (3.12). Einer der drei Prozessparameter (ϵ , $\dot{\epsilon}$ und ϑ) wird dabei jeweils konstant gehalten. Extrapolationen führen für alle drei Prozessparameter zu sinnvollen Resultaten.

3.3.3 Physikalisch basiertes Konstitutivmodell nach Avrami-Johnson-Mehl-Kolmogorov (AJMK-Modell)

3.3.3.1 Beschreibung des AJMK-Modells aus DRV- und DRX-Funktion

Die Beschreibung der Kinetik der statischen Rekristallisation (SRX = static recrystallization) wird seit den späten 1930er Jahren mittels der Avrami-Beziehung nach Gl. (3.14) beschrieben und geht auf Arbeiten der Autoren Avrami, Johnson, Mehl und Kolmogorov zurück ([Avr1939], [Avr1940], [Avr1941], [Joh1939], [Kol1937]).

$$X_{\text{SRX}}(t) = 1 - \exp(-k_{\text{SRX}} \cdot (t / t_0)^{n_{\text{SRX}}}), \quad \text{mit } t_0 = 1 \text{ s.} \quad (3.14)$$

Die Funktion $X_{\text{SRX}}(t)$ steht für die zeitliche Entwicklung des statisch rekristallisierten Volumenanteiles im verformten Gefüge, k_{SRX} ist die Avrami-Konstante, n_{SRX} ist der Avrami-Zeit-Exponent und t_0 wurde in Gl. (3.14) aus Gründen der dimensionslosen Formulierung der Avrami-Parameter (k_{SRX} und n_{SRX}) eingeführt. In der Arbeit von Jonas et al. [Jon2009] wird der Avrami-Ansatz nach Gl. (3.14) für die dynamische Rekristallisation (DRX = dynamic recrystallization) modifiziert und für die Beschreibung des dynamisch rekristallisierten Volumenanteils $X_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ des warmumgeformten Gefüges (von 11 verschiedenen Stählen) herangezogen. Die über die logarithmische Dehnung ε formulierten Fließkurven wurden über die Beziehung $t = (\varepsilon - \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)) / \dot{\varepsilon}$ in das Zeitformat konvertiert. Die mathematische Beziehung für $X_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ lautet dann wie folgt:

$$X_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = 1 - \exp \left[-k(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\dot{\varepsilon} \cdot t_0} \right)^{n(\dot{\varepsilon}, \vartheta)} \right], \quad \text{mit } t_0 = 1 \text{ s.} \quad (3.15)$$

Die Avrami-Parameterfunktionen $k(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und $n(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ hängen wie die kritische Dehnungsfunktion $\varepsilon_c = \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ von der Dehnrates und der Umformtemperatur ab. Die kritische Dehnungsfunktion $\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ stellt für gegebene konstante $(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ -Paare (= Bedingung für isotherme Warmumformung mit konstanter Dehnrates) die notwendige Dehnung dar, die erreicht werden muss, damit dynamische Rekristallisation stattfinden kann [Rob1978, Pol1995]. In der Arbeit von Poliak und Jonas [Pol1995] wird eine

mathematische (notwendige und hinreichende) Bestimmungsgleichung für $\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ abgeleitet, welche auf den Prinzipien der irreversiblen Thermodynamik beruht. Danach ist der Beginn der dynamischen Rekristallisation durch kritische Bedingungen des Energiezustandes und der Kinetik der plastischen (irreversiblen) Verformung bestimmt. Die gespeicherte Verformungsenergie muss maximal sein und gleichzeitig müssen die dissipativen Prozesse, welche mit der plastischen Verformung assoziiert werden, einen kritischen Wert annehmen. Für die genaue Ableitung der Bestimmungsgleichung für $\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$, welche auch Poliak-Methode (der 2. Ableitung der Verfestigungsfunktion $\theta = (\partial\sigma / \partial\varepsilon)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta}$) bezeichnet wird, sei an dieser Stelle auf [Pol1995] verwiesen. Das Resultat der Herleitung für die Bestimmungsgleichung der kritischen Dehnungsfunktion $\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und der dazugehörigen kritischen Spannungsfunktion $\sigma_c = \sigma_c(\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta), \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ lautet wie folgt:

$$\left. \begin{aligned} & \left\{ \frac{\partial}{\partial\sigma} \left[-\frac{\partial\theta(\sigma, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial\sigma} \right]_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \right\} \bigg|_{\sigma_c} = \left\{ \frac{1}{\theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)} \cdot \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \left[-\frac{\partial \ln \theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial\varepsilon} \right]_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \right\} \bigg|_{\varepsilon_c} = 0 \\ & = \left\{ \frac{1}{\theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)} \cdot \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \left[\left(-\frac{\partial\theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial\varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} / \theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \right]_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \right\} \bigg|_{\varepsilon_c} = 0, \\ & \text{mit } \theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \left(\frac{\partial\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial\varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \Rightarrow \varepsilon_c = \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \text{ und } \sigma_c = \sigma_c(\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta), \dot{\varepsilon}, \vartheta). \end{aligned} \right\} \quad (3.16)$$

Unter Verwendung der Abkürzungen

$$\begin{aligned} (\sigma')_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} &= \left(\frac{\partial\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial\varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} = (\theta)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} = \theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta), \\ (\sigma'')_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} &= \left(\frac{\partial^2\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial\varepsilon^2} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} = (\theta')_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} = \left(\frac{\partial\theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial\varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta}, \\ (\sigma''')_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} &= \left(\frac{\partial^3\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial\varepsilon^3} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} = (\theta'')_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} = \left(\frac{\partial^2\theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial\varepsilon^2} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta}, \end{aligned}$$

kann Gl. (3.16) in folgende Form umgeschrieben werden:

$$\left. \begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{(\theta)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta}} \cdot \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \left[\frac{-(\theta')_{\dot{\varepsilon}, \vartheta}}{(\theta)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta}} \right]_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \right\} \bigg|_{\varepsilon_c} = \left\{ \frac{-(\theta'')_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \cdot (\theta)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} + (\theta')_{\dot{\varepsilon}, \vartheta}^2}{(\theta)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta}^3} \right\} \bigg|_{\varepsilon_c} = 0 \Rightarrow \\ & \Rightarrow [-(\theta'')_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \cdot (\theta)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} + (\theta')_{\dot{\varepsilon}, \vartheta}^2]_{\varepsilon_c} = 0 \Leftrightarrow (\theta')_{\dot{\varepsilon}, \vartheta}^2 \big|_{\varepsilon_c} = (\theta'')_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \big|_{\varepsilon_c} \cdot (\theta)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \big|_{\varepsilon_c} \Rightarrow \\ & \Rightarrow \varepsilon_c = \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \text{ und } \sigma_c = \sigma_c(\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta), \dot{\varepsilon}, \vartheta). \end{aligned} \right\} \quad (3.17)$$

Um für konkrete warmumgeformte Werkstoffe diskrete Werte der kritischen Dehnungsfunktion $\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)$ nach Gl. (3.16) bzw. Gl. (3.17) berechnen zu können, müssen die experimentell ermittelten Fließkurven als mathematische Funktion der diskreten Prozessparameter $(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)$ vorliegen. Jonas et al. [Jon2009] haben die wahre Spannung $\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)$ jeder experimentellen Fließkurve, die bei einem konstanten $(\dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)$ -Paar aufgenommen wurde, lediglich mittels einer Polynomfunktion (höheren Grades) in ε gefittet, um diskrete Werte von $\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)$ berechnen zu können. In dieser Dissertation wird eine wesentlich elegantere Vorgehensweise gewählt, um $\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ kontinuierlich (analytisch aus einem phänomenologischen Konstitutivmodell) zu berechnen. Das phänomenologische Konstitutivmodell nach Hensel-Spittel (**HS2-Modell**), welches in Kapitel 3.3.2 verwendet wurde, um 3D-Fließkurvenflächen aus der experimentellen Fließkurvenmatrix (= Versuchsmatrix $(i = \{1, 2, 3\}) \times (j = \{1, 2\})$ im Dreiphasengebiet) der TNM-NB-Legierung zu berechnen, ist für eine kontinuierliche Berechnung von $\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach Gl. (3.16) bzw. Gl. (3.17) besonders gut geeignet. Mittels der 3D-Fitfunktion $\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ können mathematische Interpolationen und Extrapolationen für alle drei Prozessparameter durchgeführt werden. Die Auswertung von Gl. (3.17) lautet mit der Spannungsfunktion $\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach Gl. (3.12) wie folgt:

$$\left. \begin{aligned}
 & (\theta'_{\text{HS2}})_{\dot{\varepsilon}, \vartheta}^2 \Big|_{\varepsilon_c} = (\theta''_{\text{HS2}})_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \Big|_{\varepsilon_c} \cdot (\theta_{\text{HS2}})_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \Big|_{\varepsilon_c}, \Rightarrow \varepsilon_c = \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \Rightarrow \sigma_c = \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta), \dot{\varepsilon}, \vartheta), \\
 & \Leftrightarrow [f^2(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) + f'(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)]^2 \Big|_{\varepsilon_c} = \left\{ [f^3(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) + 3 \cdot f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot f'(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) + f''(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)] \cdot f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \right\} \Big|_{\varepsilon_c}, \\
 & (\theta_{\text{HS2}})_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \Big|_{\varepsilon_c} = \left[\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \right] \Big|_{\varepsilon_c}, \\
 & (\theta'_{\text{HS2}})_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \Big|_{\varepsilon_c} = \left\{ \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot [f^2(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) + f'(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)] \right\} \Big|_{\varepsilon_c}, \\
 & (\theta''_{\text{HS2}})_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \Big|_{\varepsilon_c} = \left\{ \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot [f^3(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) + 3 \cdot f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot f'(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) + f''(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)] \right\} \Big|_{\varepsilon_c}, \\
 & f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \Big|_{\varepsilon_c} = \left[\frac{m_2 + m_6 \cdot (\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0)}{\varepsilon} - \frac{m_4}{\varepsilon^2} + \frac{m_5 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)}{(1 + \varepsilon)} + m_7 \right] \Big|_{\varepsilon_c}, \\
 & f'(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \Big|_{\varepsilon_c} = \left(\frac{\partial f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial \varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \Big|_{\varepsilon_c} = \left[-\frac{m_2 + m_6 \cdot (\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0)}{\varepsilon^2} + 2 \cdot \frac{m_4}{\varepsilon^3} - \frac{m_5 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)}{(1 + \varepsilon)^2} \right] \Big|_{\varepsilon_c}, \\
 & f''(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \Big|_{\varepsilon_c} = \left(\frac{\partial^2 f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \Big|_{\varepsilon_c} = \left[2 \cdot \frac{m_2 + m_6 \cdot (\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0)}{\varepsilon^3} - 6 \cdot \frac{m_4}{\varepsilon^4} + 2 \cdot \frac{m_5 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)}{(1 + \varepsilon)^3} \right] \Big|_{\varepsilon_c}.
 \end{aligned} \right\} \quad (3.18)$$

Durch Aufsuchen der Nullstellen der Verfestigungsfunktion $\theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ können weitere (für die unterschiedlichen Stadien einer Fließkurve) charakteristische Parameter berechnet werden (Abb. 3.20). Die ersten beiden Bereiche der Fließkurve werden Verfestigungsbereich (= work hardening stage, $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_c$) und Übergangsbereich (= transition stage, $\varepsilon_c \leq \varepsilon \leq \varepsilon_p$) bezeichnet, in welchen die Verformungsverfestigung

größer als die Entfestigung zufolge dynamischer Erholung (= dynamic recovery, DRV) ist. Die Verfestigungsfunktion $\theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nimmt dabei kontinuierlich bis zum Erreichen der Peakspannung ab (= Ende des Übergangsbereiches der Fließkurve). Aus der 1. Nullstelle von $\theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ kann die Dehnung $\varepsilon_p = \varepsilon_p(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ bei maximaler Spannung und daraus die maximale Spannung $\sigma_p = \sigma_p(\varepsilon_p(\dot{\varepsilon}, \vartheta), \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ selbst berechnet werden. An den Übergangsbereich schließt sich der Erweichungsbereich (= softening stage, Entfestigung zufolge DRX und DRV, $\varepsilon_p \leq \varepsilon \leq \varepsilon_{ss}$) an. Der Erweichungsbereich geht dann abschließend in den Gleichgewichtszustand (= steady stage $\varepsilon \geq \varepsilon_{ss}$) über. Aus der 2. Nullstelle der Verfestigungsfunktion $\theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ können die Gleichgewichtsdehnung $\varepsilon_{ss} = \varepsilon_{ss}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und daraus die Gleichgewichtsspannung (= Plateauspannung) $\sigma_{ss} = \sigma_{ss}(\varepsilon_{ss}(\dot{\varepsilon}, \vartheta), \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ selbst berechnet werden. Die bisher behandelten charakteristischen Dehnungs- und Spannungskennwerte sind in der schematischen Fließkurvendarstellung in Abb. 3.20 dargestellt. Die mathematische Bestimmungsgleichung zur Berechnung von $\varepsilon_p(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und $\varepsilon_{ss}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ hat die folgende allgemeine Gestalt:

$$\theta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \Big|_{\varepsilon_p, \varepsilon_{ss}} = 0 \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_p = \varepsilon_p(\dot{\varepsilon}, \vartheta) & \text{1. Nullstelle } (\varepsilon \ll), \\ \varepsilon_{ss} = \varepsilon_{ss}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) & \text{2. Nullstelle } (\varepsilon \gg). \end{cases} \quad (3.19)$$

Angeschrieben für die Spannungsfunktion $\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach Gl. (3.12) und die Verfestigungsfunktion nach Gl. (3.18) (**HS2-Modell**) lautet Gl. (3.19) wie folgt:

$$\left. \begin{aligned} & (\theta_{\text{HS2}})_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} \Big|_{\varepsilon_p, \varepsilon_{ss}} = \left[\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \right] \Big|_{\varepsilon_p, \varepsilon_{ss}} = 0, \\ & f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \Big|_{\varepsilon_p, \varepsilon_{ss}} = \left[\frac{m_2 + m_6 \cdot (\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0)}{\varepsilon} - \frac{m_4}{\varepsilon^2} + \frac{m_5 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)}{(1 + \varepsilon)} + m_7 \right] \Big|_{\varepsilon_p, \varepsilon_{ss}}, \end{aligned} \right\} \quad (3.20)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_p = \varepsilon_p(\dot{\varepsilon}, \vartheta) & \text{1. Nullstelle } (\varepsilon \ll), \\ \varepsilon_{ss} = \varepsilon_{ss}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) & \text{2. Nullstelle } (\varepsilon \gg). \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \sigma_p = \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon_p(\dot{\varepsilon}, \vartheta), \dot{\varepsilon}, \vartheta) \\ \sigma_{ss} = \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon_{ss}(\dot{\varepsilon}, \vartheta), \dot{\varepsilon}, \vartheta) \end{cases}$$

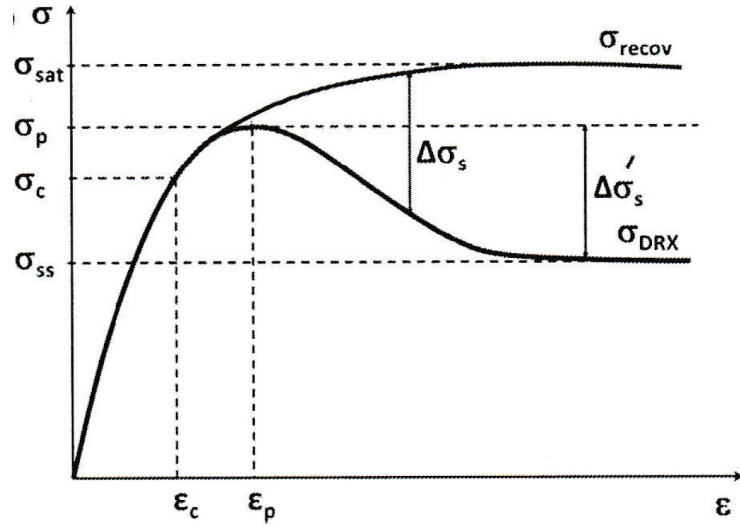


Abb. 3.20. Schematisches Diagramm (mit den für das AJMK-Modell relevanten Dehnungs- und Spannungskenngrößen) zur Veranschaulichung der Verfestigungskurve $\sigma_{\text{DRV}} = \sigma_{\text{recov}}$ zusammen mit einer typischen dynamisch rekristallisierten Fließkurve σ_{DRX} . Die Entfestigung zufolge DRX und DRV ist je nach Definition mit $\Delta\sigma_s$ bzw. $\Delta\sigma'_s$ bezeichnet. Die Abbildung wurde aus [Jon2009] entnommen.

Der dynamisch rekristallisierte Volumenanteil $X_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$, welcher in Gl. (3.15) durch eine dehnungsabhängige Avrami-Funktion ausgedrückt wird, kann unter Verwendung von Abb. 3.20 auch über eine Verhältnisbeziehung von Spannungsdifferenzen wie folgt definiert werden [Jon2009]:

$$\left. \begin{aligned} X_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \frac{\Delta\sigma_s(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)} = \frac{\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}, \\ X'_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \frac{\Delta\sigma'_s(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\sigma_p(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)} = \frac{\sigma_p(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\sigma_p(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)} \end{aligned} \right\} \quad (3.21)$$

In dieser Dissertation wird die erste (rot markierte) Beziehung verwendet, welche aus den charakteristischen DRX-Spannungen (dynamische DRX-Funktion $\sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und dazugehörige Plateauspannung $\sigma_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$) und den charakteristischen DRV-Spannungen (dynamische DRV-Funktion $\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und dazugehörige Sättigungsspannung $\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$) zusammengesetzt ist. Man findet in der Literatur [Jon2009] auch eine Definition unter Verwendung der Peakspannung $\sigma_p(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$, welche aus Gründen der Vollständigkeit angegeben ist, in dieser Dissertation jedoch nicht weiter verwendet wird. Die charakteristischen DRV-Spannungen nach Gl. (3.21) stehen in Zusammenhang mit der mathematischen Beschreibung (über die Versetzungsdichte $\rho(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$) der Verfestigung (work hardening) für Dehnungen im Intervall $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$. Die dahintersteckende Theorie geht auf die Arbeit von Estrin und

Mecking [Est1984] zurück und geht von folgender Differentialgleichung für $\rho(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ aus, welche die athermische Verfestigungsrate $h(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und die dynamische Erholungsrate $r(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ beinhaltet:

$$\left(\frac{\partial \rho(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial \varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} = h(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \rho(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta), \quad \text{mit der AB: } \rho_0(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = \rho(0, \dot{\varepsilon}, \vartheta). \quad (3.22)$$

Durch Separation der Differentialgleichung, nachfolgender Integration und Einsetzen der Anfangsbedingung (AB: $\rho_0(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = \rho(0, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$) erhält man aus Gl. (3.22) folgendes Resultat für $\rho(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$:

$$\rho(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \rho_0(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \exp(-r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \varepsilon) + \frac{h(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}{r(\dot{\varepsilon}, \vartheta)} \cdot [1 - \exp(-r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \varepsilon)]. \quad (3.23)$$

Nach Gottstein [Got2007] und Hornbogen [Hor2017] besteht im Verfestigungsbereich folgender Zusammenhang zwischen Umformspannung $\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und Versetzungsdichte $\rho(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$:

$$\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = (\alpha G(\dot{\varepsilon}, \vartheta) b) \cdot \sqrt{\rho(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)} \quad \text{und} \quad \sigma_0(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = (\alpha G(\dot{\varepsilon}, \vartheta) b) \cdot \sqrt{\rho_0(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}. \quad (3.24)$$

In Gl. (3.24) ist α eine Konstante der Größenordnung 0.5, $G(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ der dehnraten- und temperaturabhängige Schubmodul, b der Betrag des Burgersvektors eines aktivierten Gleitsystems und $\sigma_0(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ die Spannung, die bei Beginn der Verformungsverfestigung vorliegt. Unter Verwendung von Gl. (3.24) können die Versetzungsdichten durch die entsprechenden Spannungen ausgedrückt werden und Gl. (3.23) erhält folgende Gestalt in Spannungsform:

$$\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \sqrt{\sigma_0^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \exp(-r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \varepsilon) + \frac{h(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}{r(\dot{\varepsilon}, \vartheta)} \cdot (\alpha G(\dot{\varepsilon}, \vartheta) b)^2 \cdot [1 - \exp(-r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \varepsilon)]}. \quad (3.25)$$

Der Grenzwert ($\varepsilon \rightarrow \infty$) der dynamischen Erholungsfunktion nach Gl. (3.25) wird als die Sättigungsspannung $\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ der DRV-Funktion definiert:

$$\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = (\alpha G(\dot{\varepsilon}, \vartheta) b) \cdot \sqrt{\frac{h(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}{r(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}} = (\alpha G(\dot{\varepsilon}, \vartheta) b) \cdot \sqrt{\rho_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}. \quad (3.26)$$

Durch Einsetzen von $\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ in Gl. (3.25) und anschließende algebraische Umformung erhält man folgenden Ausdruck für $\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$:

$$\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \sqrt{\sigma_{\text{sat}}^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - (\sigma_{\text{sat}}^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_0^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta)) \cdot \exp(-r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \varepsilon)}. \quad (3.27)$$

An dieser Stelle sei erwähnt, dass bei intermetallischen Legierung (wie auch bei der untersuchten TNM-NB-Legierung mit hohem E -Modul) oft angenommen wird, dass die plastische Verformung gleich zu Beginn der Verformung stattfindet und die elastische Verformung vernachlässigt werden kann [Che2014]. Dies hat zur Konsequenz, dass $\sigma_0(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ mit Null angenommen wird und die Zusammenhänge in Gl. (3.27) vereinfachen sich wie folgt:

$$\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \sqrt{1 - \exp(-r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \varepsilon)}. \quad (3.28)$$

Die Verfestigungsfunktion der dynamischen Erholungskurve $\theta_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ lässt sich aus Gl. (3.27) wie folgt berechnen:

$$\theta_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \left(\frac{\partial \sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial \varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} = \frac{1}{2} \cdot \frac{(\sigma_{\text{sat}}^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_0^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta)) \cdot r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \exp(-r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \varepsilon)}{\sqrt{\sigma_{\text{sat}}^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - (\sigma_{\text{sat}}^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_0^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta)) \cdot \exp(-r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \varepsilon)}}. \quad (3.29)$$

Durch Multiplikation von $\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach Gl. (3.27) mit $\theta_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach Gl. (3.29) wird folgender Ausdruck erhalten:

$$\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \theta_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{\text{sat}}^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_0^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta)) \cdot r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \exp(-r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \varepsilon). \quad (3.30)$$

Nach Gl. (3.27) gilt: $(\sigma_{\text{sat}}^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_0^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta)) \cdot \exp(-r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \varepsilon) = \sigma_{\text{sat}}^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{DRV}}^2(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$. Setzt man diesen Zusammenhang in einem letzten Umformungsschritt in Gl. (3.30) ein, so erhält man folgenden Zusammenhang für eine parametrisierte (dehnungsabhängige) Kurvendarstellung (für ein $(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ -Paar), bei welcher $\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \theta_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ gegen $\sigma_{\text{DRV}}^2(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ aufgetragen wird. Im Dehnungsintervall $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ können diese parametrisierten Kurven (für jedes $(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ -Paar eine Kurve) durch eine Geradengleichung der allgemeinen Form $y = a_{\text{DRV}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot x + d_{\text{DRV}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ angenähert werden:

$$\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \theta_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \overbrace{\left(-\frac{1}{2} \cdot r(\dot{\varepsilon}, \vartheta)\right)}^{= a_{\text{DRV}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)} \cdot \sigma_{\text{DRV}}^2(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) + \overbrace{\left(\frac{1}{2} \cdot r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \sigma_{\text{sat}}^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta)\right)}^{= d_{\text{DRV}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}. \quad (3.31)$$

Angeschrieben für die Spannungsfunktion $\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach Gl. (3.12) und die Verfestigungsfunktion nach Gl. (3.18) (**HS2-Modell**) lautet Gl. (3.31) wie folgt:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \theta_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \overbrace{\left(-\frac{1}{2} \cdot r(\dot{\varepsilon}, \vartheta)\right)}^{= a_{\text{DRV}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)} \cdot \sigma_{\text{HS2}}^2(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) + \overbrace{\left(\frac{1}{2} \cdot r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \sigma_{\text{sat}}^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta)\right)}^{= d_{\text{DRV}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}, \\ \theta_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta), \\ f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \left[\frac{m_2 + m_6 \cdot (\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0)}{\varepsilon} - \frac{m_4}{\varepsilon^2} + \frac{m_5 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)}{(1 + \varepsilon)} + m_7 \right]. \end{aligned} \right\} \quad (3.32)$$

Unter Verwendung des **HS2-Modells** in der Darstellung nach Gl. (3.32) können die dynamische Erholungsrate $r(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und die charakteristische DRV-Spannung $\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ aus der Steigung $a_{\text{DRV}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und aus dem Ordinatenabschnitt $d_{\text{DRV}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ für konstante $(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ -Paare berechnet werden, wenn Ausgleichsgeraden im Dehnungsintervall $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ an die berechneten Kurven (= parametrischer Plot) gelegt werden. Durch Koeffizientenvergleich in Gl. (3.32) erhält man folgende Zusammenhänge für $r(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und $\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$:

$$r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = -2 \cdot a_{\text{DRV}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta), \quad \text{und} \quad \sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = \sqrt{\frac{2 \cdot d_{\text{DRV}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}{r(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}} = \sqrt{-\frac{d_{\text{DRV}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}{a_{\text{DRV}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}}. \quad (3.33)$$

Wenn $r(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und $\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ als analytische Funktionen (dies kann durch einen Flächenfit erfolgen) vorliegen, dann können diese in Gl. (3.27) bzw. in Gl. (3.28) eingesetzt werden und man kennt die DRV-Funktion $\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ vollkommen analytisch in Abhängigkeit der drei Prozessparameter $(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$.

Für die analytische Berechnung der DRX-Funktion $\sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ ist es notwendig, die beiden rot markierten Beziehungen für den dynamisch rekristallisierten Volumenanteil $X_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach Gl. (3.15) und nach Gl. (3.21) gleichzusetzen und aus der entstehenden Gleichung $\sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ explizit zu berechnen:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) - (\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)) \cdot \left[1 - \exp \left[-k(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\dot{\varepsilon} \cdot t_0} \right)^{n(\dot{\varepsilon}, \vartheta)} \right] \right], \\ \text{mit } t_0 &= 1 \text{ s, und } \varepsilon \geq \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta). \end{aligned} \right\} \quad (3.34)$$

In Gl. (3.34) sind bis auf die Avrami-Parameter ($k(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und $n(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$) alle anderen charakteristischen Spannungsfunktionen ($\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$, $\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$, $\sigma_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$) und die kritische Dehnungsfunktion ($\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$) bekannt. Die Avrami-Parameter müssen aus dem sogenannten Avrami-Plot (über lineare Regression: $y = a_{\text{DRX}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot x + d_{\text{DRX}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$) ermittelt werden. Dazu ist es zunächst notwendig (wie zuvor bei der Ermittlung der analytischen DRV-Funktion), die analytische Spannungsinformation aus dem **HS2-Modell** zu verwenden. Ersetzt man rein formal die DRX-Funktion $\sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ in Gl. (3.34) durch die Spannungsfunktion $\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$, dann kann durch algebraische Umformung von Gl. (3.34) der Avrami-Plot erzeugt werden. Die doppeltlogarithmierte (linearisierte) Darstellung lautet wie folgt:

$$\left. \begin{aligned} \log \left[\ln \left(\frac{1}{1-X} \right) \right] &= \overbrace{n(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}^{= a_{\text{DRX}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)} \cdot \log \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\dot{\varepsilon} \cdot t_0} \right] + \overbrace{\log[k(\dot{\varepsilon}, \vartheta)]}^{= d_{\text{DRX}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}, \\ \text{mit } t_0 &= 1 \text{ s, } X = X_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \frac{\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}, \end{aligned} \right\} \quad (3.35)$$

mit $\log(x) = \log_{10}(x)$, $\ln(x) = \log_e(x)$.

Für jedes $(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ -Paar kann auf diese Weise ein Avrami-Plot nach Gl. (3.35) erzeugt werden und aus Ordinatenabschnitt und Steigung (der dazugehörigen Ausgleichsgeraden) können die Avrami-Parameter ($k(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und $n(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$) durch Koeffizientenvergleich berechnet werden:

$$k(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = 10^{d_{\text{DRX}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}, \quad \text{und} \quad n(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = a_{\text{DRX}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta). \quad (3.36)$$

Wenn die Avrami-Parameter ($k(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und $n(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$) als analytische Funktionen (dies kann durch einen Flächenfit erfolgen) vorliegen, dann können diese in Gl. (3.34) eingesetzt werden und man kennt die DRX-Funktion $\sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ vollkommen analytisch in Abhängigkeit der drei Prozessparameter $(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ für Dehnungen $\varepsilon \geq \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$.

Unter Verwendung der analytischen DRV-Funktion $\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und der analytischen DRX-Funktion $\sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$, welche beide aus dem **HS2-Modell** berechnet werden, kann das **AJMK-Modell** (für die physikalisch basierte Beschreibung der wahren Umformspannung $\sigma_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$) aufgestellt werden. Die Funktion $\sigma_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ ist dabei eine bereichsweise stetige Funktion, welche für das gesamte Verformungsintervall $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ definiert wird. Die Spannung $\sigma_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ setzt sich aus $\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach Gl. (3.27) ($\sigma_0(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \neq 0$) bzw. Gl. (3.28) ($\sigma_0(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = 0$) und aus $\sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach Gl. (3.34) folgendermaßen zusammen:

$$\sigma_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \begin{cases} \sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \begin{cases} \sqrt{\sigma_{\text{sat}}^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - (\sigma_{\text{sat}}^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_0^2(\dot{\varepsilon}, \vartheta)) \cdot \exp(-r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \varepsilon)}, & \text{für } 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta), \\ \sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \sqrt{1 - \exp(-r(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \varepsilon)} \end{cases} \\ \sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) - (\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)) \cdot X_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta), \\ X_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = 1 - \exp\left[-k(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\dot{\varepsilon} \cdot t_0}\right)^{n(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}\right], \text{ mit } t_0 = 1 \text{ s,} \end{cases} \quad \text{für } \varepsilon \geq \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta). \quad (3.37)$$

Die Spannungsfunktion $\sigma_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach Gl. (3.37) bildet damit den Abschluss der Herleitung des **AJMK-Modells** und ist ein physikalisch basiertes Konstitutivmodell, welches unter der Verwendung des phänomenologischen Konstitutivmodells nach Hensel-Spittel (**HS2-Modell**) abgeleitet wurde.

Setzt man die Spannungsfunktion $\sigma_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ aus Gl.(3.37) in Gl. (3.21) für $\sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ ein, so erhält man den dynamisch rekristallisierten Volumenanteil $X_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach dem **AJMK-Modell**. Analog erhält man $X_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ wenn in Gl. (3.21) $\sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ durch die Spannungsfunktion $\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ des **HS2-Modells** nach Gl. (3.12) ersetzt wird. Setzt man in Gl. (3.21) für $\sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ die diskreten experimentell ermittelten Fließkurven $\sigma_{\text{Exp}}(\varepsilon_k, \dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)$ ein, so erhält man den diskreten rekristallisierten Volumenanteil $X_{\text{Exp}}(\varepsilon_k, \dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)$. Die drei erwähnten dynamisch rekristallisierten Volumenanteile werden abschließend in Gl. (3.38) angegeben:

$$\left. \begin{aligned} X_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \frac{\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}, & \text{für } \varepsilon \geq \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \\ X_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \frac{\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) - \sigma_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)}, & \text{für } \varepsilon \geq \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta) \\ X_{\text{Exp}}(\varepsilon_k, \dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j) &= \frac{\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon_k, \dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j) - \sigma_{\text{Exp}}(\varepsilon_k, \dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)}{\sigma_{\text{sat}}(\dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j) - \sigma_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)}, & \text{für } \varepsilon_k \geq \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j) \end{aligned} \right\} \quad (3.38)$$

3.3.3.2 Verwendung des **AJMK-Modells** für die Modellierung der Fließkurven im Dreiphasengebiet der warmumgeformten TNM-NB-Legierung

Für die Entwicklung des **AJMK-Modells** zur Berechnung der wahren Spannung $\sigma_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ (nach Gl. (3.37)) wird die Spannungsfunktion $\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ des **HS2-Modells** (nach Gl. (3.12)) und die Spannungsfunktion $\sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ des **ST-Modells** (nach Gl. (3.8)) benötigt. Die chronologische Vorgehensweise zum Aufbau der $\sigma_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ -Funktion aus den beiden (bereichsweise stetigen) Funktionen $\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ (nach Gl. (3.28)) und $\sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ (nach Gl. (3.34)) wird an dieser Stelle zusammenfassend dargestellt. Für die detaillierte Darstellung wird der Leser auf die nachfolgenden Tabellen (Tab. 3.8 und Tab. 3.9) und die dazugehörigen Abbildungsgruppen (Abb. 3.21a-h, Abb. 3.22a-f, Abb. 3.23a-f, Abb. 3.24a-b, Abb. 3.25a-b, Abb. 3.26, Abb. 3.27a-b, Abb. 3.28a und Abb. 3.29a-b) verwiesen:

- (1) Berechnung der diskreten charakteristischen Dehnungs- und Spannungsgrößen nach Abb. 3.20 ($\varepsilon_{c,i,j}$, $\sigma_{c,i,j}$, $\varepsilon_{ss,i,j}$, $\sigma_{ss,i,j}$, $\varepsilon_{p,i,j}$, $\sigma_{p,i,j}$) unter Verwendung von Gl. (3.16), Gl. (3.18) und Gl. (3.20) mit nachfolgender analytischer Beschreibung dieser diskreten Parameter über Flächenfitfunktionen. Die diskreten Werte der Dehnungen ($\varepsilon_{c,i,j}$, $\varepsilon_{ss,i,j}$, $\varepsilon_{p,i,j}$) werden über lineare Flächenfitfunktionen genähert. Im Fall der diskreten Werte der Spannungen ($\sigma_{c,i,j}$, $\sigma_{ss,i,j}$, $\sigma_{p,i,j}$) wird die Flächenfitfunktion des **ST-Modells** (nach Gl. (3.8)) verwendet, um die Abhängigkeit von der Dehnrates $\dot{\varepsilon}$ und der Temperatur ϑ besser zu modellieren, welche im **HS2-Modell** schwächer ausgeprägt ist. Die Dehnratesensitivität $m_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ (nach Gl. (3.13)) hängt nur linear von $\dot{\varepsilon}$ und ϑ ab.
- (2) Berechnung diskreter Werte für die charakteristischen Parameter (Sättigungsspannung $\sigma_{\text{sat},i,j}$ und dynamische Erholungsrate $r_{i,j}$) der DRV-Funktion unter Verwendung von Gl. (3.32) und Gl. (3.33) und anschließende analytische Beschreibung dieser Parameter über Flächenfitfunktionen. Die diskreten Werte der dynamischen Erholungsrate ($r_{i,j}$) werden über eine lineare Flächenfitfunktionen genähert. Im Fall der diskreten Werte der Sättigungsspannung ($\sigma_{\text{sat},i,j}$) wird ebenfalls (wie zuvor beschrieben) die Flächenfitfunktion des **ST-Modells** (nach Gl. (3.8)) verwendet.

- (3) Berechnung diskreter Werte für die charakteristischen Parameter (Avrami-Exponent $n_{i,j}$ und Avrami-Konstante $k_{i,j}$) der DRX-Funktion unter Verwendung von Gl. (3.35) und Gl. (3.36) und anschließende analytische Beschreibung dieser Parameter über Flächenfitfunktionen. Die diskreten Avrami-Parameter werden beide mittels einer linearen Flächenfitfunktion angenähert und (als Alternative) durch eine lineare Flächeninterpolationsfunktion exakt erfasst. Die Ursache für diese Doppeldeutigkeit in der kontinuierlichen Beschreibung der Avrami-Parameter liegt darin begründet, dass die Fließkurven, welche (anschließend) aus dem **AJMK-Modell** berechnet werden, besser mit den Fließkurven des **HS2-Modells** übereinstimmen, wenn die diskreten Avrami-Parameter durch lineare Flächeninterpolationsfunktionen exakt erfasst werden.
- (4) Unter Verwendung der kontinuierlichen Parameterfunktionen, welche zuvor (in den Punkten (1), (2) und (3)) berechnet werden, können die DRV-Funktion $\sigma_{\text{DRV}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ (nach Gl. (3.28)) und die DRX-Funktion $\sigma_{\text{DRX}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ (nach Gl. (3.34)) kontinuierlich beschrieben werden. Die wahre Spannungsfunktion $\sigma_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ (nach Gl. (3.37)) des **AJMK-Modells** setzt sich aus diesen beiden (bereichsweise stetigen) Funktionen zusammen. Mittels der $\sigma_{\text{AJMK}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ -Funktion können wahre-Spannung-logarithmische-Dehnung-Kurven innerhalb der experimentellen Versuchsmatrix ($i = \{1, 2, 3\} \times (j = \{1, 2\})$) im Dreiphasengebiet der TNM-NB-Legierung erzeugt werden (Abb. 3.29a-b). Extrapolationen führen für alle drei Prozessparameter zu sinnvollen Resultaten, weil das physikalisch basierte Konstitutivmodell nach Avrami, Johnson, Mehl und Kolmogorov (**AJMK-Modell**) aus einer eleganten Kombination der phänomenologischen Konstitutivmodelle nach Hensel und Spittel (**HS2-Modell**) und nach Sellars und McG. Tegart (**ST-Modell**) erzeugt wird. Die Methode der Konstruktion eines physikalisch basierte Konstitutivmodells aus phänomenologischen Konstitutivmodellen ist ein neuer Zugang für die physikalisch basierte Modellierung von Warmfließkurven und wurde im Zuge dieser Dissertation eigenständig (und nicht werkstoffgebunden) entwickelt. Die experimentell (über Gleeble Versuche) erzeugten Fließkurven werden dabei vollständig durch das **HS2-Modell** und anschließend durch das **AJMK-Modell** ersetzt (Abb. 3.29a-b).

Tab. 3.8. Auflistung sämtlicher aus dem **HS2-Modell** berechneter Modellparameter des **AJMK-Modells**. Die dargestellten Parameter wurden jeweils für jene 6 konstante $(\dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ -Paare (aus den Gleichungen des Kapitels 3.3.3.1) berechnet, für die auch experimentelle Fließkurven der TNM-NB-Legierung aufgenommen wurden. Das **HS2-Modell** ersetzt die experimentellen Fließkurven dabei vollständig. Die verwendeten Gleichungsnummern und die dazugehörigen Abbildungsnummern in der Dissertation sind für alle Modellparameter des **AJMK-Modells** angegeben.

Modellparameter [Einheit]	$\left\{ \begin{array}{ll} \{0.005 \text{ s}^{-1}, 1150 \text{ °C}\} & \{0.005 \text{ s}^{-1}, 1200 \text{ °C}\} \\ \{0.05 \text{ s}^{-1}, 1150 \text{ °C}\} & \{0.05 \text{ s}^{-1}, 1200 \text{ °C}\} \\ \{0.5 \text{ s}^{-1}, 1150 \text{ °C}\} & \{0.5 \text{ s}^{-1}, 1200 \text{ °C}\} \end{array} \right\}$	Gleichungsnummer / Abbildungsnummer in der Dissertation
$\epsilon_{c,i,j} = \epsilon_c(\dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ [-]	$\left\{ \begin{array}{ll} \{0.0339471\} & \{0.0335816\} \\ \{0.0345188\} & \{0.0341416\} \\ \{0.0409774\} & \{0.0404424\} \end{array} \right\}$	Gl. (3.16), Gl. (3.18) / Abb. 3.21a-h (Berechnung), Abb. 3.23a
$\sigma_{c,i,j} = \sigma_{\text{HS2}}(\epsilon_{c,i,j}, \dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ [MPa]	$\left\{ \begin{array}{ll} \{93.5299\} & \{61.0393\} \\ \{159.511\} & \{108.837\} \\ \{247.841\} & \{176.750\} \end{array} \right\}$	Gl. (3.12) Abb. 3.22a-f (Berechnung), Abb. 3.23b
$\epsilon_{ss,i,j} = \epsilon_{ss}(\dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ [-]	$\left\{ \begin{array}{ll} \{5.03227\} & \{5.23235\} \\ \{5.00770\} & \{5.20788\} \\ \{4.76023\} & \{4.96144\} \end{array} \right\}$	Gl. (3.20) / Abb. 3.23c
$\sigma_{ss,i,j} = \sigma_{\text{HS2}}(\epsilon_{ss,i,j}, \dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ [MPa]	$\left\{ \begin{array}{ll} \{25.0597\} & \{15.1818\} \\ \{43.5004\} & \{27.5583\} \\ \{80.4591\} & \{53.3885\} \end{array} \right\}$	Gl. (3.12) / Abb. 3.23d
$\epsilon_{p,i,j} = \epsilon_p(\dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ [-]	$\left\{ \begin{array}{ll} \{0.0654130\} & \{0.0648691\} \\ \{0.0663462\} & \{0.0657815\} \\ \{0.0771017\} & \{0.0762650\} \end{array} \right\}$	Gl. (3.20) / Abb. 3.23e
$\sigma_{p,i,j} = \sigma_{\text{HS2}}(\epsilon_{p,i,j}, \dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ [MPa]	$\left\{ \begin{array}{ll} \{101.490\} & \{66.3462\} \\ \{172.804\} & \{118.105\} \\ \{264.780\} & \{189.123\} \end{array} \right\}$	Gl. (3.12) / Abb. 3.23f, Abb. 3.25a-b
$\sigma_{\text{sat},i,j} = \sigma_{\text{sat}}(\dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ [MPa]	$\left\{ \begin{array}{ll} \{104.836\} & \{68.5556\} \\ \{178.321\} & \{121.915\} \\ \{271.943\} & \{194.330\} \end{array} \right\}$	Gl. (3.32), Gl. (3.33) / Abb. 3.24a-b (Berechnung), Abb. 3.25a
$r_{i,j} = r(\dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ [-]	$\left\{ \begin{array}{ll} \{64.8718\} & \{65.1998\} \\ \{64.2899\} & \{64.6215\} \\ \{56.8086\} & \{57.1399\} \end{array} \right\}$	Gl. (3.32), Gl. (3.33) / Abb. 3.24a-b (Berechnung), Abb. 3.26
$n_{i,j} = n(\dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ [-]	$\left\{ \begin{array}{ll} \{0.855389\} & \{0.883074\} \\ \{0.870272\} & \{0.900267\} \\ \{0.873182\} & \{0.877241\} \end{array} \right\}$	Gl. (3.35), Gl. (3.36) / Abb. 3.27a-b (Berechnung), Abb. 3.28a
$k_{i,j} = k(\dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ [-]	$\left\{ \begin{array}{ll} \{0.0166226\} & \{0.0147487\} \\ \{0.108165\} & \{0.101176\} \\ \{0.657153\} & \{0.698457\} \end{array} \right\}$	Gl. (3.35), Gl. (3.36) / Abb. 3.27a-b (Berechnung), Abb. 3.28b

Tab. 3.9. Auflistung sämtlicher Anpassungsfunktionen an die diskret berechneten Modellparameter des **AJMK-Modells** aus Tab. 3.8. Die Abbildungsnummern in der Dissertation sind für jede Anpassungsfunktion angegeben.

Bezeichnung der Modellparameterfunktion	Anpassungsfunktion / Parameter-Konfidenztabelle / Quadrat des Korrelationskoeffizienten R^2	Abbildungsnummer in der Dissertation																
$\varepsilon_c = \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$	$a_{c1} + a_{c2} \cdot \dot{\varepsilon} + a_{c3} \cdot \vartheta /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>a_{c1}</td> <td>0.04367</td> <td>0.00129445</td> <td>{0.0395505, 0.0477896}</td> </tr> <tr> <td>a_{c2}</td> <td>0.0140904</td> <td>0.000123184</td> <td>{0.0136984, 0.0144825}</td> </tr> <tr> <td>a_{c3}</td> <td>-8.51799×10^{-6}</td> <td>1.10124×10^{-6}</td> <td>$\{-0.0000120226, -5.01334 \times 10^{-6}\} /$</td> </tr> </tbody> </table> 0.9997712		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	a_{c1}	0.04367	0.00129445	{0.0395505, 0.0477896}	a_{c2}	0.0140904	0.000123184	{0.0136984, 0.0144825}	a_{c3}	-8.51799×10^{-6}	1.10124×10^{-6}	$\{-0.0000120226, -5.01334 \times 10^{-6}\} /$	Abb. 3.23a
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval															
a_{c1}	0.04367	0.00129445	{0.0395505, 0.0477896}															
a_{c2}	0.0140904	0.000123184	{0.0136984, 0.0144825}															
a_{c3}	-8.51799×10^{-6}	1.10124×10^{-6}	$\{-0.0000120226, -5.01334 \times 10^{-6}\} /$															
$\sigma_c = \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon_c, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$	$A \cdot \left[e^{m_1 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)} \right] \cdot \left[\varepsilon_c^{(m_2 + m_6 \cdot (\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0))} \cdot e^{m_4 / \varepsilon_c} \cdot (1 + \varepsilon_c)^{m_5 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)} \cdot e^{m_7 \cdot \varepsilon_c} \right] \cdot \left[(\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0)^{(m_3 + m_8 \cdot (\vartheta / \vartheta_0))} \right]$, mit $\vartheta_0 = 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\varepsilon}_0 = 1 \text{ s}^{-1}$. nach Gl. (3.12) und HS2-Modellparameter nach Tab. 3.7	Abb. 3.23b																
$\varepsilon_{\text{ss}} = \varepsilon_{\text{ss}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$	$a_{\text{ss}1} + a_{\text{ss}2} \cdot \dot{\varepsilon} + a_{\text{ss}3} \cdot \vartheta /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$a_{\text{ss}1}$</td> <td>0.423661</td> <td>0.00719879</td> <td>{0.400751, 0.446571}</td> </tr> <tr> <td>$a_{\text{ss}2}$</td> <td>-0.548579</td> <td>0.000685059</td> <td>{-0.550759, -0.546399}</td> </tr> <tr> <td>$a_{\text{ss}3}$</td> <td>0.00400976</td> <td>6.12429×10^{-6}</td> <td>{0.00399027, 0.00402925} /</td> </tr> </tbody> </table> 0.999997		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	$a_{\text{ss}1}$	0.423661	0.00719879	{0.400751, 0.446571}	$a_{\text{ss}2}$	-0.548579	0.000685059	{-0.550759, -0.546399}	$a_{\text{ss}3}$	0.00400976	6.12429×10^{-6}	{0.00399027, 0.00402925} /	Abb. 3.23c
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval															
$a_{\text{ss}1}$	0.423661	0.00719879	{0.400751, 0.446571}															
$a_{\text{ss}2}$	-0.548579	0.000685059	{-0.550759, -0.546399}															
$a_{\text{ss}3}$	0.00400976	6.12429×10^{-6}	{0.00399027, 0.00402925} /															
$\sigma_{\text{ss}} = \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon_{\text{ss}}, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$	$A \cdot \left[e^{m_1 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)} \right] \cdot \left[\varepsilon_{\text{ss}}^{(m_2 + m_6 \cdot (\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0))} \cdot e^{m_4 / \varepsilon_{\text{ss}}} \cdot (1 + \varepsilon_{\text{ss}})^{m_5 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)} \cdot e^{m_7 \cdot \varepsilon_{\text{ss}}} \right] \cdot \left[(\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0)^{(m_3 + m_8 \cdot (\vartheta / \vartheta_0))} \right]$, mit $\vartheta_0 = 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\varepsilon}_0 = 1 \text{ s}^{-1}$. nach Gl. (3.12) und HS2-Modellparameter nach Tab. 3.7	Abb. 3.23d																
$\varepsilon_p = \varepsilon_p(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$	$a_{p1} + a_{p2} \cdot \dot{\varepsilon} + a_{p3} \cdot \vartheta /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>a_{p1}</td> <td>0.0801995</td> <td>0.00232797</td> <td>{0.0727909, 0.0876082}</td> </tr> <tr> <td>a_{p2}</td> <td>0.0234318</td> <td>0.000221537</td> <td>{0.0227267, 0.0241368}</td> </tr> <tr> <td>a_{p3}</td> <td>-0.0000129688</td> <td>1.9805×10^{-6}</td> <td>$\{-0.0000192716, -6.66596 \times 10^{-6}\} /$</td> </tr> </tbody> </table> 0.999733		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	a_{p1}	0.0801995	0.00232797	{0.0727909, 0.0876082}	a_{p2}	0.0234318	0.000221537	{0.0227267, 0.0241368}	a_{p3}	-0.0000129688	1.9805×10^{-6}	$\{-0.0000192716, -6.66596 \times 10^{-6}\} /$	Abb. 3.23e
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval															
a_{p1}	0.0801995	0.00232797	{0.0727909, 0.0876082}															
a_{p2}	0.0234318	0.000221537	{0.0227267, 0.0241368}															
a_{p3}	-0.0000129688	1.9805×10^{-6}	$\{-0.0000192716, -6.66596 \times 10^{-6}\} /$															
$\sigma_p = \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon_p, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$	$A \cdot \left[e^{m_1 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)} \right] \cdot \left[\varepsilon_p^{(m_2 + m_6 \cdot (\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0))} \cdot e^{m_4 / \varepsilon_p} \cdot (1 + \varepsilon_p)^{m_5 \cdot (\vartheta / \vartheta_0)} \cdot e^{m_7 \cdot \varepsilon_p} \right] \cdot \left[(\dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_0)^{(m_3 + m_8 \cdot (\vartheta / \vartheta_0))} \right]$, mit $\vartheta_0 = 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\varepsilon}_0 = 1 \text{ s}^{-1}$. nach Gl. (3.12) und HS2-Modellparameter nach Tab. 3.7	Abb. 3.23f																
$\sigma_{c-p} = \sigma_{c-p}(\sigma_{\text{max}})$	$a_{c-p} \cdot \sigma_{\text{max}} /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>a_{c-p}</td> <td>0.930793</td> <td>0.00287574</td> <td>{0.923401, 0.938185} /</td> </tr> </tbody> </table> 0.999952		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	a_{c-p}	0.930793	0.00287574	{0.923401, 0.938185} /	Abb. 3.25a								
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval															
a_{c-p}	0.930793	0.00287574	{0.923401, 0.938185} /															
$\sigma_{\text{ss-p}} = \sigma_{\text{ss-p}}(\sigma_{\text{max}})$	$a_{\text{ss-p}} \cdot \sigma_{\text{max}} /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$a_{\text{ss-p}}$</td> <td>0.278143</td> <td>0.0119107</td> <td>{0.247525, 0.30876} /</td> </tr> </tbody> </table> 0.999952		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	$a_{\text{ss-p}}$	0.278143	0.0119107	{0.247525, 0.30876} /	Abb. 3.25a								
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval															
$a_{\text{ss-p}}$	0.278143	0.0119107	{0.247525, 0.30876} /															
$\sigma_{\text{sat-p}} = \sigma_{\text{sat-p}}(\sigma_{\text{max}})$	$a_{\text{sat-p}} \cdot \sigma_{\text{max}} /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$a_{\text{sat-p}}$</td> <td>1.02902</td> <td>0.00109802</td> <td>{1.0262, 1.03184} /</td> </tr> </tbody> </table> 0.999994		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	$a_{\text{sat-p}}$	1.02902	0.00109802	{1.0262, 1.03184} /	Abb. 3.25a								
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval															
$a_{\text{sat-p}}$	1.02902	0.00109802	{1.0262, 1.03184} /															

Tab. 3.9. (Fortsetzung)

Bezeichnung der Modellparameterfunktion	Anpassungsfunktion / Parameter-Konfidenztabelle / Quadrat des Korrelationskoeffizienten R^2	Abbildungsnummer in der Dissertation																				
$\sigma_{\max,ST} =$ $= \sigma_{\max,ST}(\dot{\epsilon}, \vartheta)$	$\frac{1}{\alpha_{\max}} \cdot \operatorname{arsinh} \left(\frac{\dot{\epsilon} \cdot e^{Q_{\max}/(R \cdot (\vartheta + 273.15))} }{e^{\ln A_{\max}}} \right)^{1/n_{\max}} /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Q_{\max}</td> <td>627 114.</td> <td>22 731.4</td> <td>{529 308., 724 919.}</td> </tr> <tr> <td>α_{\max}</td> <td>0.005143</td> <td>0.000839355</td> <td>{0.00153154, 0.00875445}</td> </tr> <tr> <td>n_{\max}</td> <td>3.87799</td> <td>0.234124</td> <td>{2.87063, 4.88534}</td> </tr> <tr> <td>$\ln A_{\max}$</td> <td>49.9818</td> <td>1.88335</td> <td>{41.8785, 58.0852} /</td> </tr> </tbody> </table> 0.999940		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	Q_{\max}	627 114.	22 731.4	{529 308., 724 919.}	α_{\max}	0.005143	0.000839355	{0.00153154, 0.00875445}	n_{\max}	3.87799	0.234124	{2.87063, 4.88534}	$\ln A_{\max}$	49.9818	1.88335	{41.8785, 58.0852} /	Abb. 3.25b
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval																			
Q_{\max}	627 114.	22 731.4	{529 308., 724 919.}																			
α_{\max}	0.005143	0.000839355	{0.00153154, 0.00875445}																			
n_{\max}	3.87799	0.234124	{2.87063, 4.88534}																			
$\ln A_{\max}$	49.9818	1.88335	{41.8785, 58.0852} /																			
$\sigma_{c,ST} =$ $= \sigma_{c,ST}(\sigma_{\max,ST})$	$a_{c-p} \cdot \sigma_{\max} \Big _{\sigma_{\max} = \sigma_{\max,ST}(\dot{\epsilon}, \vartheta)} /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>a_{c-p}</td> <td>0.930793</td> <td>0.00287574</td> <td>{0.923401, 0.938185}</td> </tr> </tbody> </table>		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	a_{c-p}	0.930793	0.00287574	{0.923401, 0.938185}	Abb. 3.25a-b												
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval																			
a_{c-p}	0.930793	0.00287574	{0.923401, 0.938185}																			
$\sigma_{ss,ST} =$ $= \sigma_{ss,ST}(\sigma_{\max,ST})$	$a_{ss-p} \cdot \sigma_{\max} \Big _{\sigma_{\max} = \sigma_{\max,ST}(\dot{\epsilon}, \vartheta)} /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>a_{ss-p}</td> <td>0.278143</td> <td>0.0119107</td> <td>{0.247525, 0.30876}</td> </tr> </tbody> </table>		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	a_{ss-p}	0.278143	0.0119107	{0.247525, 0.30876}	Abb. 3.25a-b												
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval																			
a_{ss-p}	0.278143	0.0119107	{0.247525, 0.30876}																			
$\sigma_{sat,ST} =$ $= \sigma_{sat,ST}(\sigma_{\max,ST})$	$a_{sat-p} \cdot \sigma_{\max} \Big _{\sigma_{\max} = \sigma_{\max,ST}(\dot{\epsilon}, \vartheta)} /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>a_{sat-p}</td> <td>1.02902</td> <td>0.00109802</td> <td>{1.0262, 1.03184}</td> </tr> </tbody> </table>		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	a_{sat-p}	1.02902	0.00109802	{1.0262, 1.03184}	Abb. 3.25a-b												
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval																			
a_{sat-p}	1.02902	0.00109802	{1.0262, 1.03184}																			
$r = r(\dot{\epsilon}, \vartheta)$	$a_{r1} + a_{r2} \cdot \dot{\epsilon} + a_{r3} \cdot \vartheta /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>a_{r1}</td> <td>57.4315</td> <td>1.76768</td> <td>{51.806, 63.0571}</td> </tr> <tr> <td>a_{r2}</td> <td>-16.4236</td> <td>0.168218</td> <td>{-16.959, -15.8883}</td> </tr> <tr> <td>a_{r3}</td> <td>0.00660602</td> <td>0.00150384</td> <td>{0.00182014, 0.0113919} /</td> </tr> </tbody> </table> 0.999686		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	a_{r1}	57.4315	1.76768	{51.806, 63.0571}	a_{r2}	-16.4236	0.168218	{-16.959, -15.8883}	a_{r3}	0.00660602	0.00150384	{0.00182014, 0.0113919} /	Abb. 3.26				
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval																			
a_{r1}	57.4315	1.76768	{51.806, 63.0571}																			
a_{r2}	-16.4236	0.168218	{-16.959, -15.8883}																			
a_{r3}	0.00660602	0.00150384	{0.00182014, 0.0113919} /																			
$n_{fit3D} = n(\dot{\epsilon}, \vartheta)$ (lineare 3D – Fitfunktion) bzw. $n_{ipf3D} = n(\dot{\epsilon}, \vartheta)$ (lineare 3D – Interpolationsfunktion)	$n_{fit3D} = a_{n2} \cdot \dot{\epsilon} + a_{n3} \cdot \vartheta /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>a_{n2}</td> <td>-0.00121999</td> <td>0.0272057</td> <td>{-0.0767551, 0.0743151}</td> </tr> <tr> <td>a_{n3}</td> <td>0.000746058</td> <td>6.71607×10^{-6}</td> <td>{0.000727411, 0.000764705} /</td> </tr> </tbody> </table> 0.999808		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	a_{n2}	-0.00121999	0.0272057	{-0.0767551, 0.0743151}	a_{n3}	0.000746058	6.71607×10^{-6}	{0.000727411, 0.000764705} /	Abb. 3.28a								
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval																			
a_{n2}	-0.00121999	0.0272057	{-0.0767551, 0.0743151}																			
a_{n3}	0.000746058	6.71607×10^{-6}	{0.000727411, 0.000764705} /																			
$k_{fit3D} = k(\dot{\epsilon}, \vartheta);$ (lineare 3D – Fitfunktion) bzw. $k_{ipf3D} = k(\dot{\epsilon}, \vartheta)$ (lineare 3D – Interpolationsfunktion)	$k_{fit3D} = a_{k2} \cdot \dot{\epsilon} + a_{k3} \cdot \vartheta /$ <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>a_{k2}</td> <td>1.31129</td> <td>0.038223</td> <td>{1.20517, 1.41741}</td> </tr> <tr> <td>a_{k3}</td> <td>0.0000200594</td> <td>9.43582×10^{-6}</td> <td>{-6.13868×10^{-6}, 0.0000462574} /</td> </tr> </tbody> </table> 0.998140		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	a_{k2}	1.31129	0.038223	{1.20517, 1.41741}	a_{k3}	0.0000200594	9.43582×10^{-6}	{ -6.13868×10^{-6} , 0.0000462574} /	Abb. 3.28b								
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval																			
a_{k2}	1.31129	0.038223	{1.20517, 1.41741}																			
a_{k3}	0.0000200594	9.43582×10^{-6}	{ -6.13868×10^{-6} , 0.0000462574} /																			

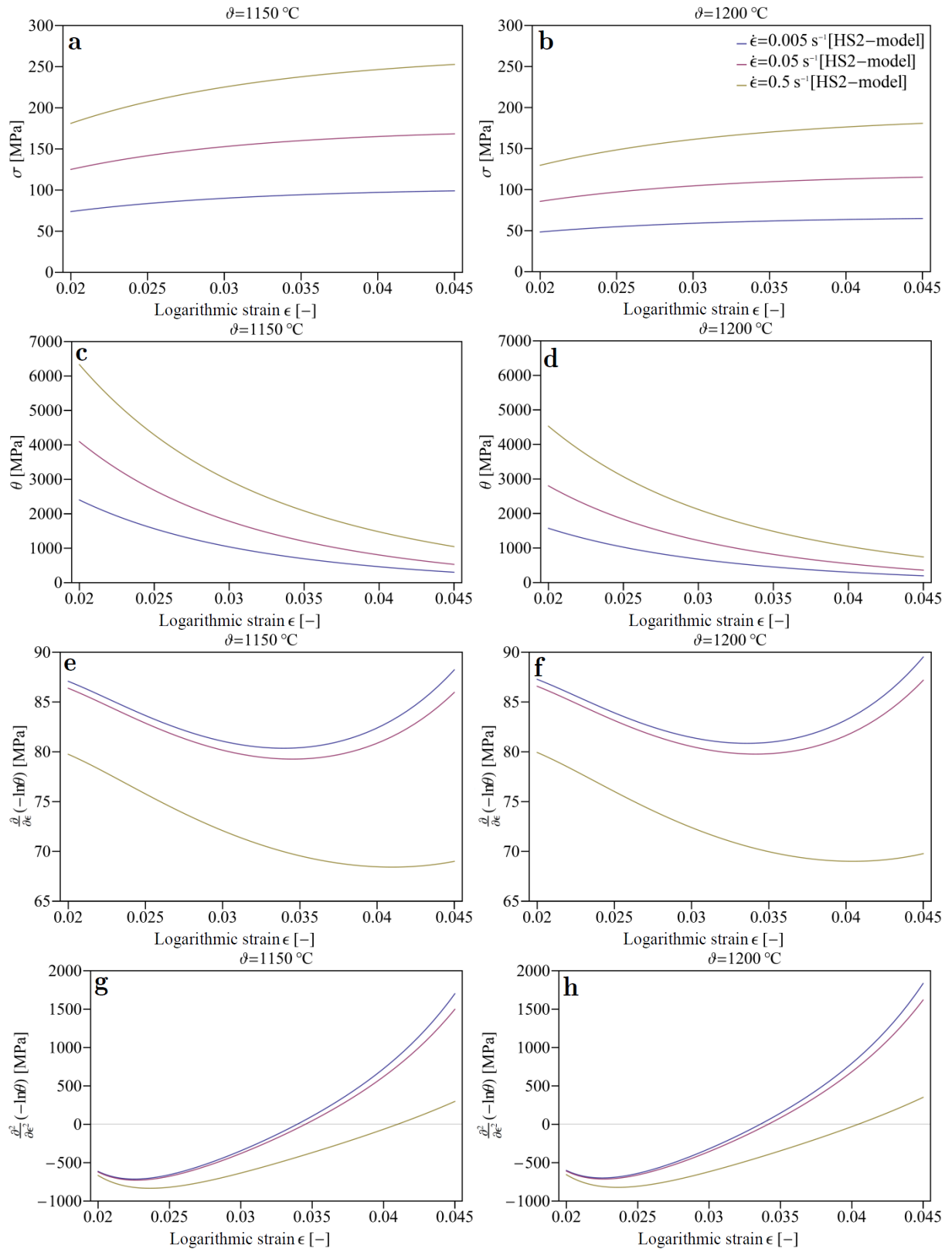


Abb. 3.21. a-h. Graphische Veranschaulichung der Poliak-Methode [Pol1995] zur Berechnung diskreter kritischer Dehnungswerte $\varepsilon_{c,i,j} = \varepsilon_c(\dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)$ im experimentellen Prozessfenster (= Versuchsmatrix ($i = \{1, 2, 3\} \times (j = \{1, 2\})$) im Dreiphasengebiet) der TNM-NB-Legierung. Die Berechnung erfolgte über die dehnungsabhängige Variante der Gl. (3.16) unter Verwendung der berechneten 3D-Fitfunktion $\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)$ des **HS2-Modells**. Die diskreten kritischen Dehnungen sind die Dehnungswerte zu den Nullstellen der dargestellten Funktionen in den Abbildungen (g) und (h).

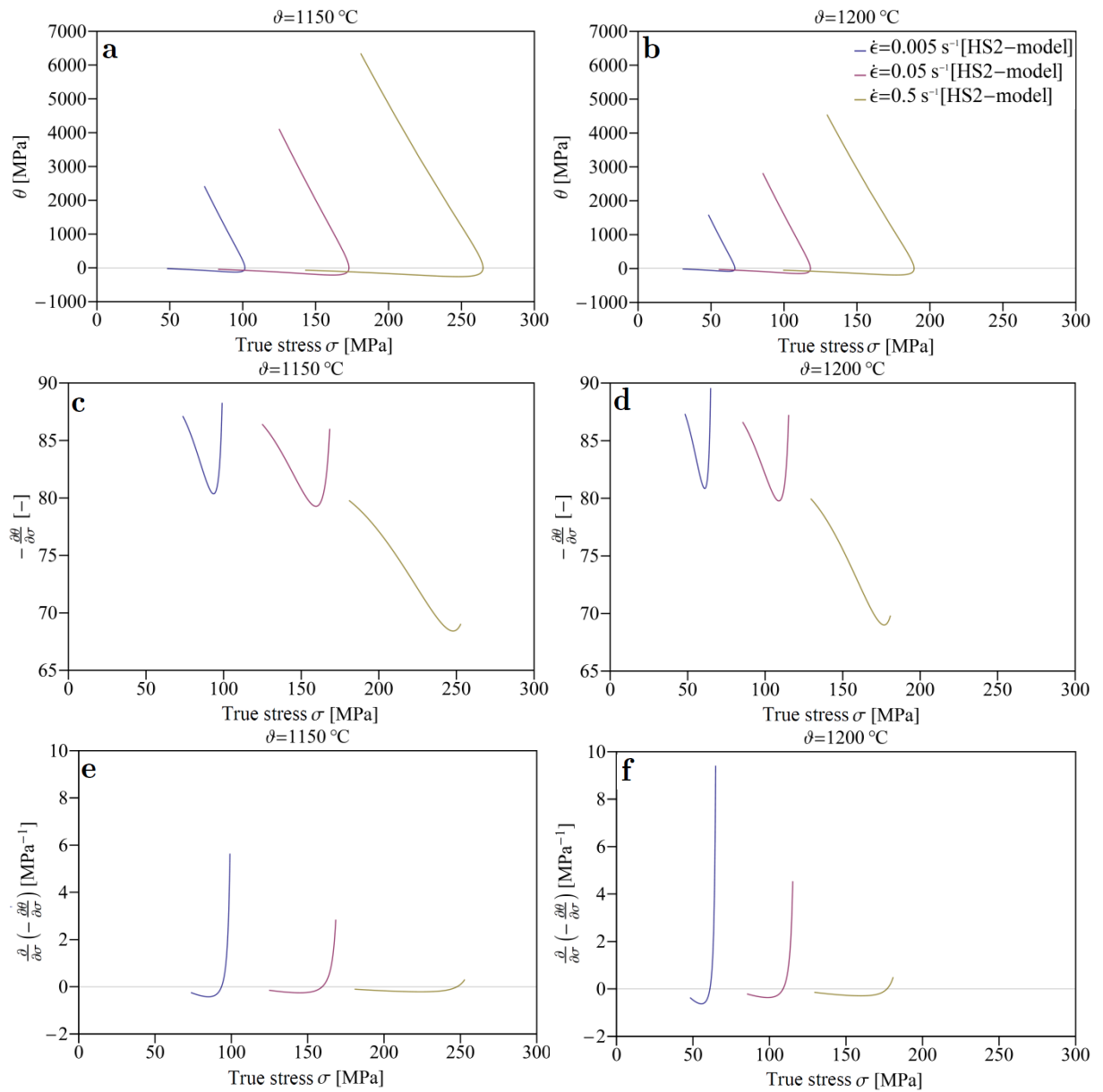


Abb. 3.22. a-f. Graphische Veranschaulichung der Poliak-Methode [Pol1995] zur Berechnung diskreter kritischer Spannungswerte $\sigma_{c,i,j} = \sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j), \dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)$ im experimentellen Prozessfenster (= Versuchsmatrix ($i = \{1, 2, 3\} \times (j = \{1, 2\})$) im Dreiphasengebiet) der TNM-NB-Legierung. Die Berechnung erfolgte über die spannungsabhängige Variante der Gl. (3.16) unter Verwendung der berechneten 3D-Fitfunktion $\sigma_{\text{HS2}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, \vartheta_j)$ des **HS2-Modells**. Die diskreten kritischen Spannungen sind die Spannungswerte zu den Nullstellen der dargestellten Funktionen in den Abbildungen (e) und (f).

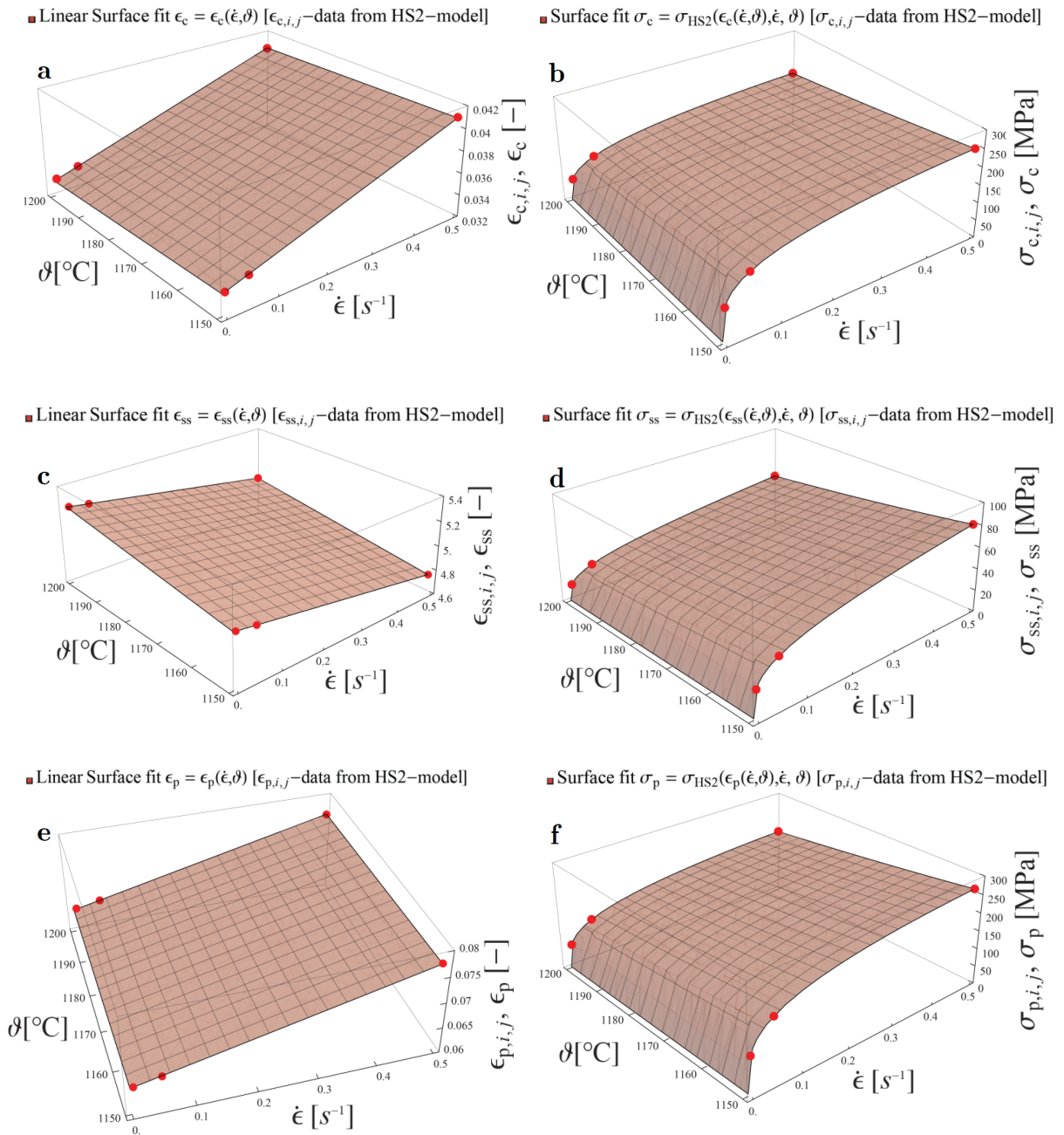


Abb. 3.23. a-f. Graphische Veranschaulichung der mittels der Poliak-Methode [Pol1995] (nach Gl. (3.18)) berechneten diskreten kritischen Dehnungswerte $\epsilon_{c,i,j} = \epsilon_c(\dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ (a) und der dazugehörigen kritischen Spannungswerte $\sigma_{c,i,j} = \sigma_{\text{HS2}}(\epsilon_{c,i,j}, \dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ (b) für die experimentelle Versuchsmatrix ($i = \{1, 2, 3\} \times (j = \{1, 2\})$ im Dreiphasengebiet) der TNM-NB-Legierung. Die Abbildungen (c) und (d) stellen jeweils 6 (nach Gl. (3.20)) diskret berechnete steady-state-Dehnungen $\epsilon_{\text{ss},i,j} = \epsilon_{\text{ss}}(\dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ und die dazugehörigen Spannungen $\sigma_{\text{ss},i,j} = \sigma_{\text{HS2}}(\epsilon_{\text{ss},i,j}, \dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ dar. Die Abbildungen (e) und (f) stellen jeweils 6 (nach Gl. (3.20)) diskret berechnete Dehnungen $\epsilon_{p,i,j} = \epsilon_p(\dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ und die dazugehörigen Spannungen $\sigma_p = \sigma_{\text{HS2}}(\epsilon_{p,i,j}, \dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ dar. Die diskreten Dehnungswerte ($\epsilon_{c,i,j}, \epsilon_{\text{ss},i,j}, \epsilon_{p,i,j}$) werden jeweils mittels einer linearen 3D-Flächenfitfunktion angenähert (Tab. 3.9). Die kontinuierlichen Spannungsfunktionen ergeben sich durch Einsetzen der kontinuierlichen Dehnungsfunktionen in die Spannungsfunktion $\sigma_{\text{HS2}}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \vartheta)$ des **HS2-Modells** nach Gl. (3.12) (Tab. 3.9).

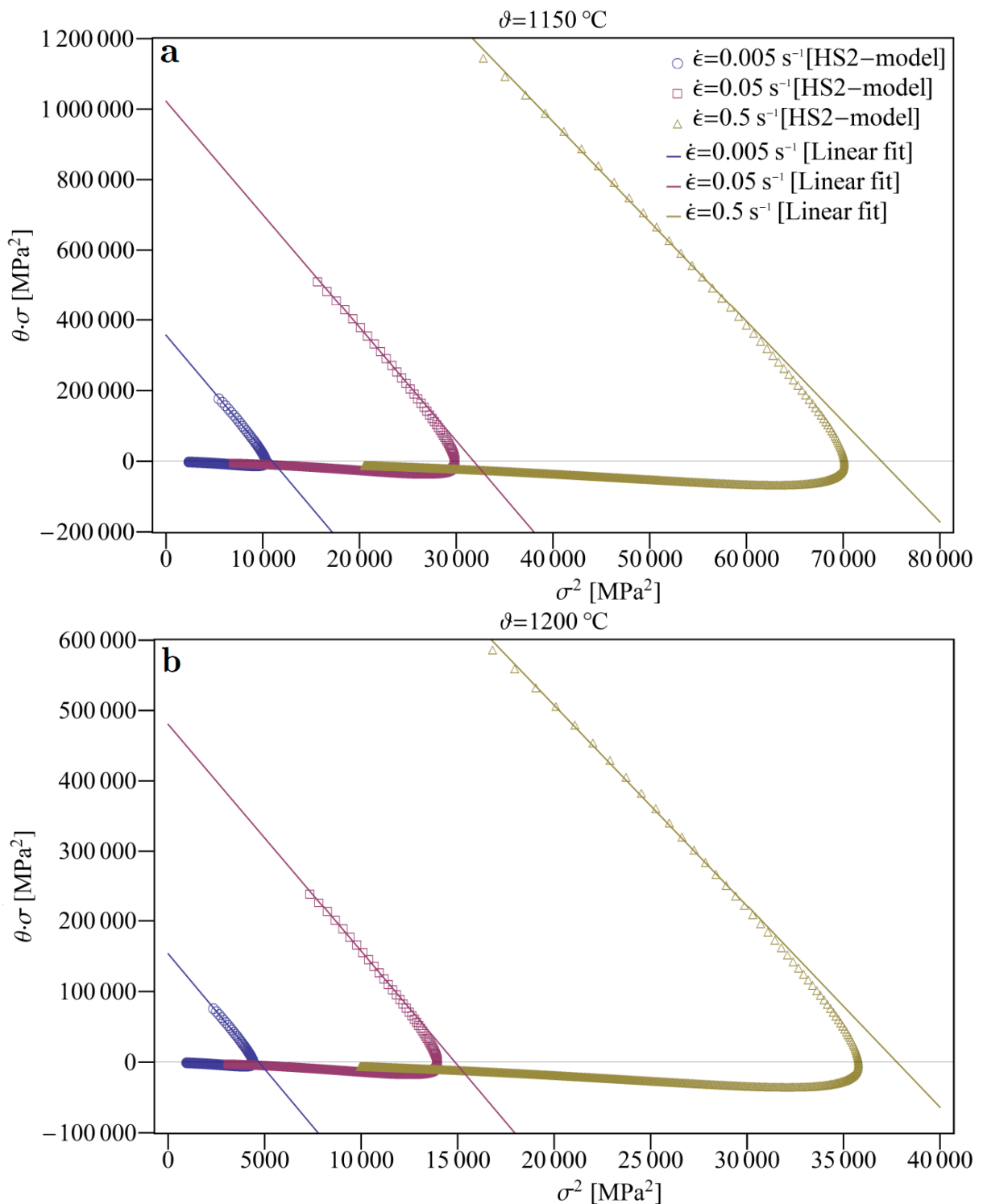


Abb. 3.24. a-b. Parametrischer Plot ($\sigma_{\text{HS2}}(\epsilon, \dot{\epsilon}_i, \vartheta_j) \cdot \theta_{\text{HS2}}(\epsilon, \dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ vs $\sigma_{\text{HS2}}^2(\epsilon, \dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$) erzeugt aus dem **HS2-Modell** ($\sigma_{\text{HS2}}(\epsilon, \dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ nach Gl. (3.12) wird in Gl. (3.32) eingesetzt) für die experimentelle Versuchsmatrix ($i = \{1, 2, 3\} \times (j = \{1, 2\})$ im Dreiphasengebiet) der TNM-NB-Legierung. An die 6 erzeugten Kurven werden Ausgleichsgeraden (im Dehnungsintervall $0 \leq \epsilon \leq \epsilon_{c,i,j}$) gelegt. Aus den Steigungen und Ordinatenabschnitten der berechneten Ausgleichsgeraden werden 12 diskrete charakteristische Parameter (6 Werte für die Sättigungsspannung $\sigma_{\text{sat},i,j}$ und 6 Werte für die dynamische Erholungsrate $r_{i,j}$) der DRV-Funktion $\sigma_{\text{DRV}}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \vartheta)$ berechnet. Dabei erfolgt eine diskrete Evaluierung von Gl. (3.32) und Gl. (3.33). Die berechneten Parameterwerte sind in Tab. 3.8 aufgelistet.

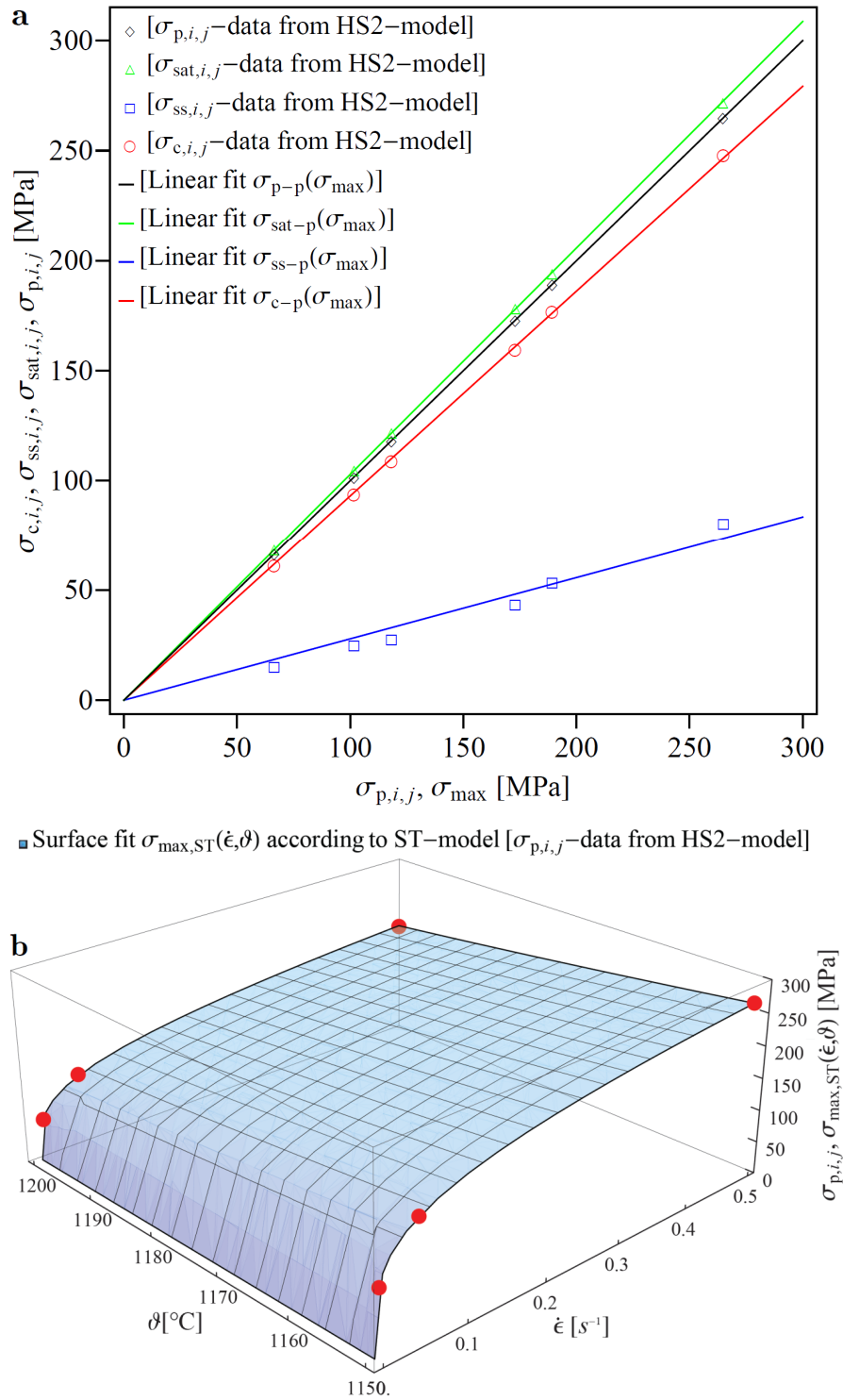


Abb. 3.25. a-b. Berechnung und Darstellung der linearen Abhängigkeit der drei diskreten charakteristischen Spannungen ($\sigma_{c,i,j}, \sigma_{ss,i,j}, \sigma_{sat,i,j}$) von den dazugehörigen diskreten Peakspannungen ($\sigma_{p,i,j}$), welche alle aus dem **HS2-Modell** berechnet werden (Tab. 3.8). In (a) erfolgt neben den Listplots für die drei charakteristischen Spannungen eine Kurvenanpassung als lineare homogene Funktion mit der kontinuierlichen Laufvariable σ_{max} (Tab. 3.9). In (b) erfolgt ein 3D-Flächenfit $\sigma_{max,ST}(\dot{\epsilon}, \vartheta)$ (nach dem **ST-Modell** nach Gl. (3.8)), der an die 6 diskreten Peakspannungen $\sigma_{p,i,j}$ (aus dem **HS2-Modell**) angepasst wird (Tab. 3.9). Durch Kombination von (a) und (b) werden die drei charakteristischen Spannungen (nur aus dem Grund des stärkeren Dehnrateneinflusses des **ST-Modells** im Vergleich zum **HS2-Modell**) alleine aus der Flächenfitfunktion $\sigma_{max,ST}(\dot{\epsilon}, \vartheta)$ des **ST-Modells** reproduziert (Tab. 3.9).

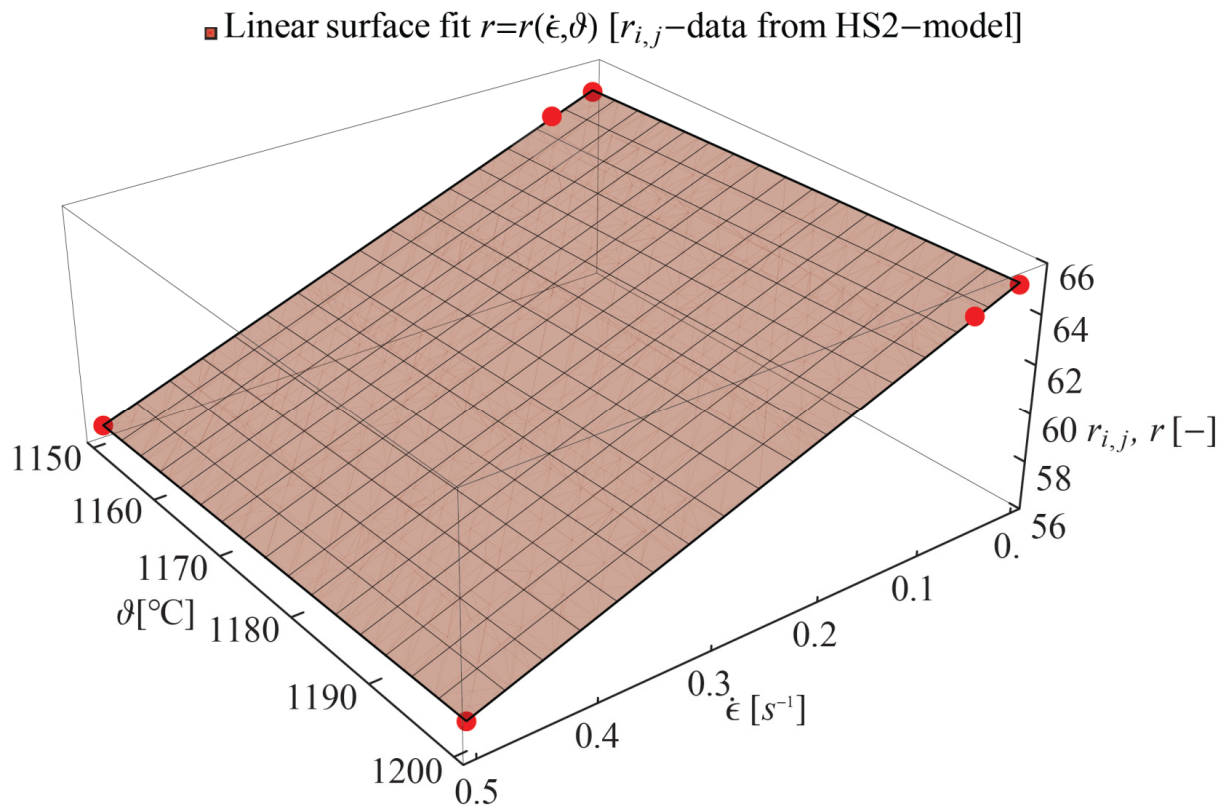


Abb. 3.26. Berechnung und Darstellung von mathematischen Anpassungsfunktionen an die 6 diskret berechneten Parameterwerte der dynamischen Erholungsrate $r_{i,j}$ (berechnet nach Gl. (3.32) und Gl. (3.33) und aufgelistet in (Tab. 3.8)). Für die analytische Beschreibung der dynamischen Erholungsrate wird eine lineare Flächenfitfunktion $r(\dot{\epsilon},\vartheta)$ (analog zum Fit der charakteristischen Dehnungen nach Abb. 3.23a,c,e) an die 6 diskreten $r_{i,j}$ - Werte angepasst. Nach Tab. 3.9 erhält man für das Quadrat des Korrelationskoeffizienten: $R^2 = 0.999686$. Die berechnete lineare Flächenfitfunktion $r(\dot{\epsilon},\vartheta)$ wird für die analytische Berechnung der DRV-Funktion verwendet.

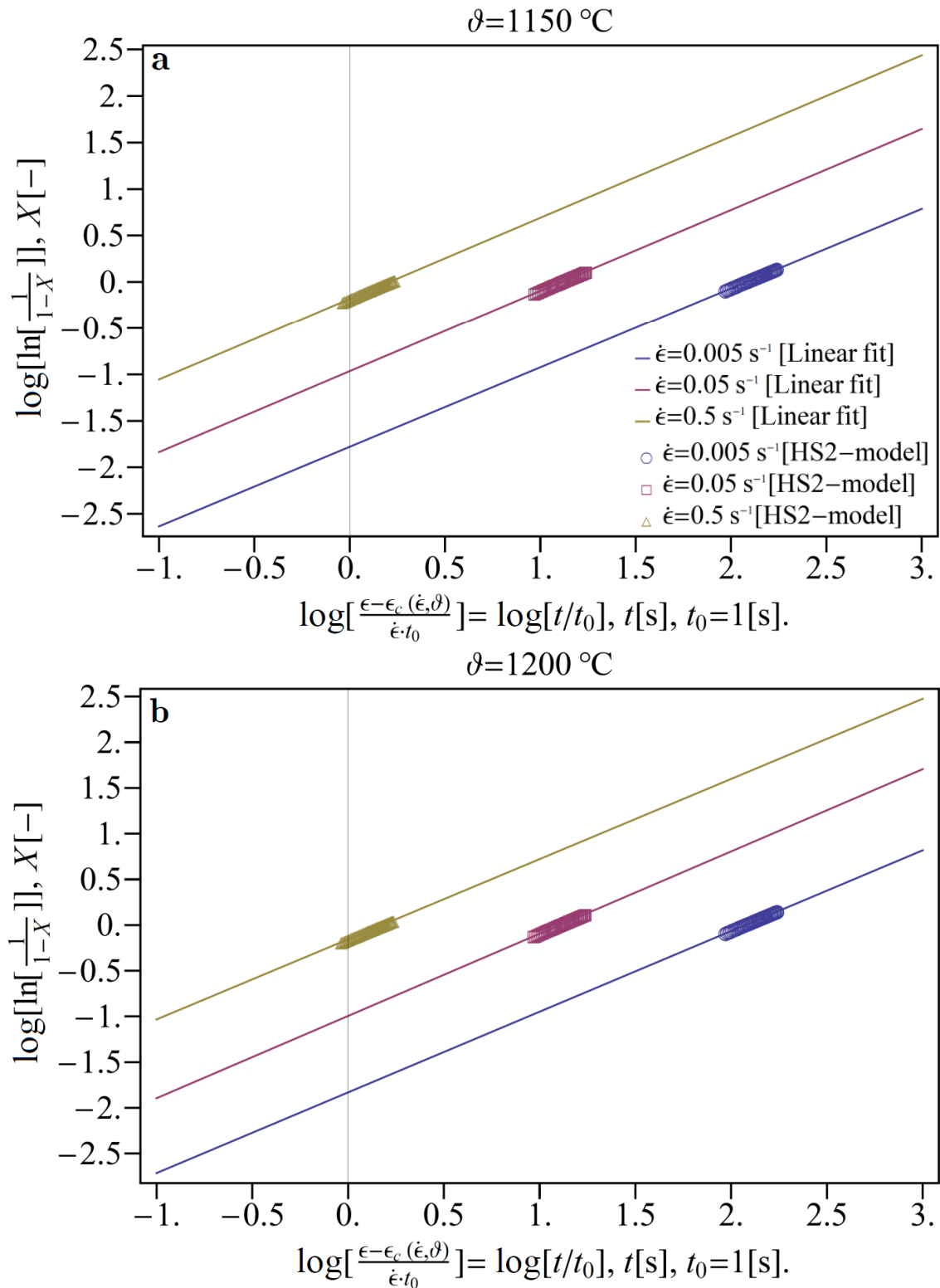


Abb. 3.27. a-b. Avrami-Plot erzeugt aus dem **HS2-Modell** ($\sigma_{\text{HS2}}(\epsilon, \dot{\epsilon}_i, \vartheta_j)$ nach Gl. (3.12) wird in Gl. (3.35) eingesetzt) für die experimentelle Versuchsmatrix ($i = \{1, 2, 3\} \times (j = \{1, 2\})$ im Dreiphasengebiet) der TNM-NB-Legierung. An die 6 erzeugten Listplots werden Ausgleichsgeraden gelegt. Aus den Steigungen und Ordinatenabschnitten der berechneten Ausgleichsgeraden werden 12 diskrete charakteristische Parameter (6 Werte für den Avrami-Exponenten $n_{i,j}$ und 6 Werte für die Avrami-Konstante $k_{i,j}$) der DRX-Funktion $\sigma_{\text{DRX}}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \vartheta)$ berechnet. Dabei erfolgt eine diskrete Evaluierung von Gl. (3.35) und Gl. (3.36). Die berechneten Parameterwerte sind in Tab. 3.8 aufgelistet.

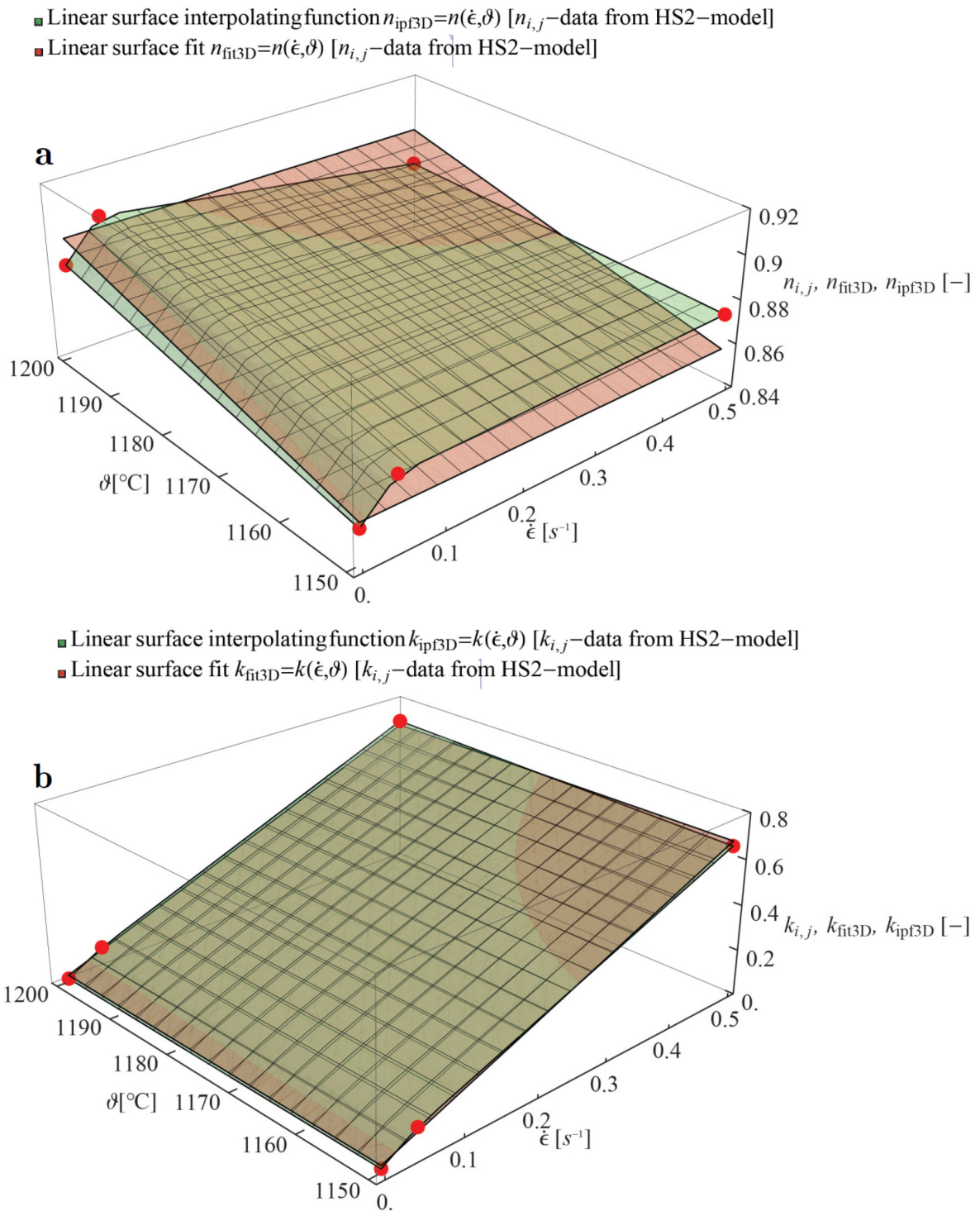


Abb. 3.28. a-b. Darstellung der diskret berechneten Parameter ($n_{i,j}$ und $k_{i,j}$) der DRX-Funktion, welche nach Gl. (3.35) und Gl. (3.36) berechnet werden und in (Tab. 3.8) aufgelistet sind. In (a) werden die 6 diskreten Datenpunkte des Avrami-Exponenten $n_{i,j}$ mittels einer linearen Flächenfitfunktion n_{fit3D} und durch eine lineare Flächeninterpolationsfunktion n_{ipf3D} angenähert (Tab. 3.9). In (b) werden die 6 diskreten Datenpunkte der Avrami-Konstante $k_{i,j}$ mittels einer linearen Flächenfitfunktion k_{fit3D} und durch eine lineare Flächeninterpolationsfunktion k_{ipf3D} angenähert (Tab. 3.9). Bei den Parametern der DRX-Funktion zeigt sich eindeutig, dass die Fließkurven besser beschrieben werden, wenn die linearen Flächeninterpolationsfunktionen verwendet werden.

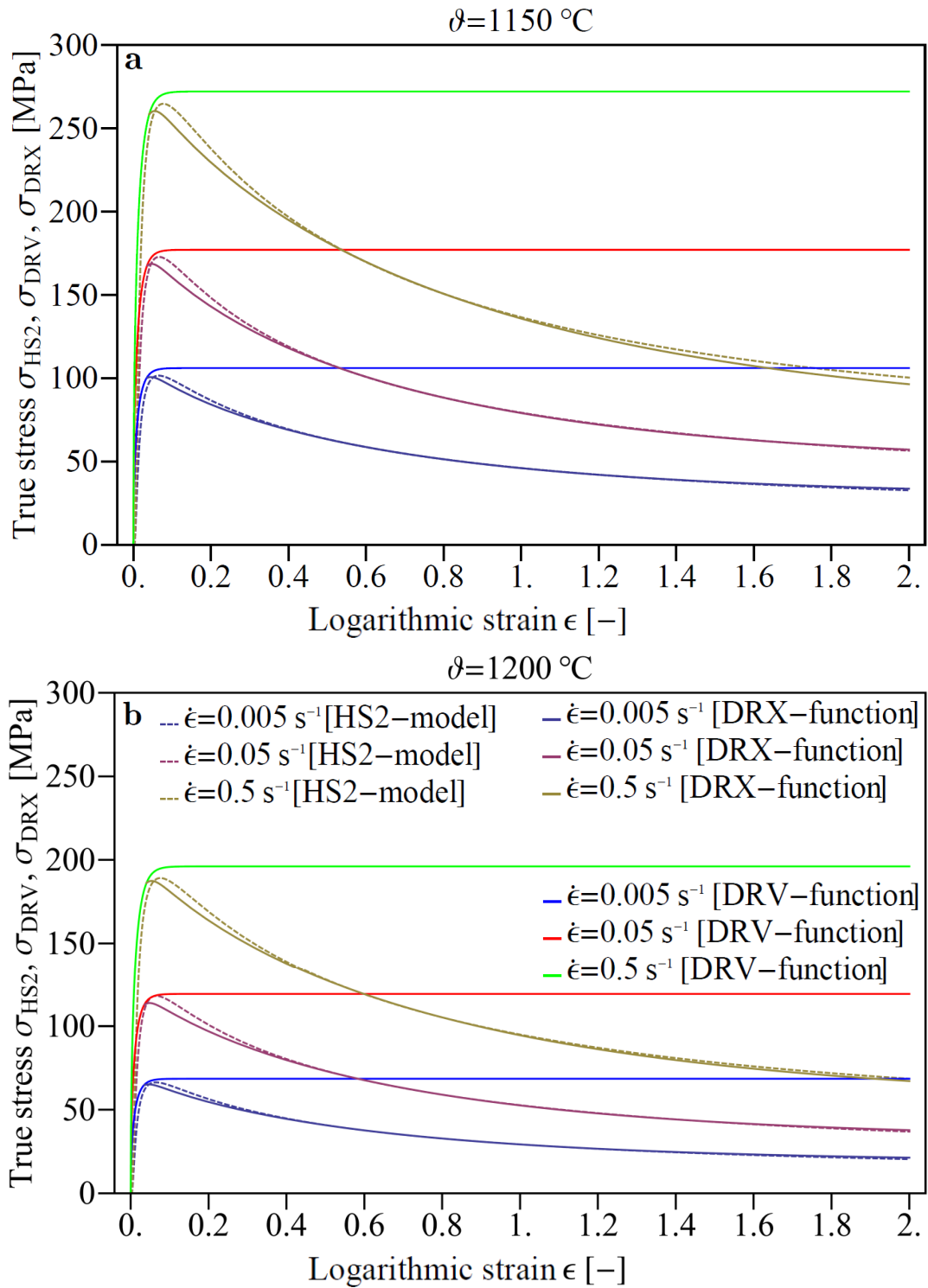


Abb. 3.29. a-b. Darstellung der analytischen Verläufe der wahren Spannungen $\sigma_{\text{HS2}}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \vartheta)$ aus dem **HS2-Modell** (nach Gl. (3.12)) und $\sigma_{\text{AJMK}}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \vartheta)$ aus dem **AJMK-Modell** (nach Gl. (3.37)). Die Spannungsfunktion $\sigma_{\text{AJMK}}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \vartheta)$ ist eine aus zwei (bereichsweise stetigen) Teilfunktionen $\sigma_{\text{DRV}}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \vartheta)$ (nach Gl. (3.28)) und $\sigma_{\text{DRX}}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \vartheta)$ (nach Gl. (3.34)) zusammengesetzte Funktion. Die DRV-Funktion beinhaltet die dynamische Erholungsrate $r(\dot{\epsilon}, \vartheta)$ und die charakteristische Sättigungsspannung $\sigma_{\text{sat}}(\dot{\epsilon}, \vartheta)$ als kontinuierliche Parameterfunktionen (Tab. 3.9). Die DRX-Funktion beinhaltet neben den Parameterfunktionen der DRV-Funktion die Avrami-Parameter $n(\dot{\epsilon}, \vartheta)$ und $k(\dot{\epsilon}, \vartheta)$, die Gleichgewichtsspannungsfunktion $\sigma_{\text{ss}}(\dot{\epsilon}, \vartheta)$ und die kritische Dehnungsfunktion $\epsilon_c(\dot{\epsilon}, \vartheta)$ (Tab. 3.9).

3.3.4 Berechnung von processing maps nach dem Dynamic Materials Model (DMM)

Prozessparameter Karten (processing maps) wurden entwickelt, um einen Zusammenhang zwischen den Prozessparametern (ε , $\dot{\varepsilon}$ und ϑ) und dem Vorhandensein metallurgischer Instabilitäten der realen Mikrostruktur (von warmverformten mehrphasigen Legierungen) herzustellen. Eine processing map ist eine Art „Höhenschichtkarte“ (Contourplot) und stellt eine Kombination aus einer dehnungsaufgelösten Leistungs-Dissipations-Karte (power dissipation η -map) und einer Instabilitätskarte (instability κ -map oder ξ_α -map) dar. Mittels einer processing map ist es möglich, ein Prozessfenster (= Dehnratenbereich x Temperaturbereich) in stabile und instabile Bereiche zu unterteilen. Der Ansatz der processing maps geht auf eine Arbeit von Prasad et al. [Pra1984] zurück und beruht auf der Basis des dynamischen Materialmodells (DMM = Dynamic Materials Model). Nach dem DMM ist die gesamte Leistung pro Volumeneinheit ($\dot{W} = P$), welche von einem plastisch verformten Material absorbiert wird, wie folgt definiert:

$$P = \sigma \cdot \dot{\varepsilon} = G + J = \int_0^{\dot{\varepsilon}} \sigma \, d\dot{\varepsilon} + \int_0^{\sigma} \dot{\varepsilon} \, d\sigma, \quad \text{mit } \sigma = \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta). \quad (3.39)$$

In Gl. (3.39) steht G für die durch plastische Verformungsarbeit dissipierte Leistung und J für den komplementären Leistungs-Ergänzungsterm (dissipator power content), welcher nach dem DMM-Modell in Bezug mit jenen metallurgischen Mechanismen (wie DRX, DRV, interne Schädigung und Rissbildung) gesetzt wird, welche zur Dissipation beitragen. Der Parameter der Dehnratensensitivität $m(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ ist nach dem DMM wie folgt definiert:

$$m = m(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \left(\frac{\partial J}{\partial G} \right)_{\varepsilon, \vartheta} = \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} = \frac{\dot{\varepsilon}}{\sigma} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta}. \quad (3.40)$$

Die Effizienz der Leistungsdissipation $\eta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ (efficiency of power dissipation, $0 \leq \eta \leq 1$) wird als Verhältnis von J und $J_{\max} = P/2$ definiert:

$$\eta = \eta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \frac{J}{J_{\max}} = \frac{2 \cdot J}{P} = \frac{2 \cdot (P - G)}{P} = 2 \cdot \left(1 - \frac{G}{P} \right) = 2 \cdot \left(1 - \frac{1}{\sigma \cdot \dot{\varepsilon}} \cdot \int_0^{\dot{\varepsilon}} \sigma \, d\dot{\varepsilon} \right). \quad (3.41)$$

In der Literatur existiert eine Vielzahl von Instabilitätskriterien und in dieser Dissertation werden zwei allgemein gültige Kriterien ausgewählt, um daraus instability maps zu erzeugen, welche dann mit den power dissipation η -maps zu processing maps kombiniert werden. Das erste hier dargestellte Instabilitätskriterium ist das Ziegler-Kriterium, welches auf der plastischen Fließtheorie nach Ziegler beruht [Zie1963, Mur1998]. Die Ableitung der mathematischen Bedingung für das Auftreten von Instabilitäten beruht auf einer algebraischen Umformung des dissipator power content J unter Verwendung der partiellen Integration und der Produktregel der Differentiation:

$$\left. \begin{aligned}
 J &= P - G = \sigma \cdot \dot{\varepsilon} - \int_0^{\dot{\varepsilon}} \sigma \, d\dot{\varepsilon} = m \cdot \sigma \cdot \dot{\varepsilon} - \int_0^{\dot{\varepsilon}} \left\{ \dot{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial(m \cdot \sigma)}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} \right\} d\dot{\varepsilon} = m \cdot P - F, \\
 F &= \int_0^{\dot{\varepsilon}} \left\{ \dot{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial(m \cdot \sigma)}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} \right\} d\dot{\varepsilon} = \int_0^{\dot{\varepsilon}} \left\{ \left(\frac{\partial(m \cdot \sigma \cdot \dot{\varepsilon})}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} - (m \cdot \sigma) \right\} d\dot{\varepsilon} = \\
 &= \int_0^{\dot{\varepsilon}} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial \dot{\varepsilon}} \left[\dot{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial J}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} \right] \right)_{\varepsilon, \vartheta} - \left(\frac{\partial J}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} \right\} d\dot{\varepsilon} = \int_0^{\dot{\varepsilon}} \left(\frac{\partial}{\partial \dot{\varepsilon}} \left[\dot{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial J}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} - J \right] \right)_{\varepsilon, \vartheta} d\dot{\varepsilon} = \\
 &= \left[\dot{\varepsilon} \cdot \left(\frac{\partial J}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} - J \right] = \dot{\varepsilon} \cdot \left[\left(\frac{\partial J}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} - \frac{J}{\dot{\varepsilon}} \right], \quad \text{mit} \quad \left(\frac{\partial J}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} = m \cdot \sigma.
 \end{aligned} \right\} \quad (3.42)$$

Für die Bestimmung der Regionen der Fließinstabilität in processing maps muss nach der Arbeit von Murty und Rao [Mur1998] die Bedingung $F < 0$ erfüllt sein, was auf die Definition der instability κ -map führt, wenn man Gl. (3.41) in Gl. (3.42) einsetzt:

$$\kappa = \kappa(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \frac{\dot{\varepsilon}}{J} \cdot \left(\frac{\partial J}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} - 1 = \frac{2 \cdot m}{\eta} - 1 < 0. \quad (3.43)$$

Das zweite (in dieser Dissertation) behandelte Instabilitätskriterium beruht auf den Konzepten der Fließ-Lokalisation (flow localization concepts) nach Semiatin und Jonas [Sem1984, Mur2005] und führt zu folgender mathematischer Bestimmungsgleichung für das Auftreten von Instabilitäten (= Definition des Instabilitätskriteriums der instability ξ_α -map) in Ti-Legierungen:

$$\left. \begin{aligned}
 \xi_\alpha &= \xi_\alpha(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = 1 - \frac{\alpha}{5} = 1 + \frac{1}{5} \cdot \frac{\gamma}{m} < 0, \\
 \text{mit } \alpha &= \alpha(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = -\frac{\gamma}{m}, \quad \text{und} \quad \gamma = \gamma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta}.
 \end{aligned} \right\} \quad (3.44)$$

Die processing maps können aus den experimentellen Fließkurven, wie dies in der Arbeit von Schwaighofer et al. [Schw2014c] für eine TNM+(C,Si)-Legierung erfolgt ist, erzeugt werden. Der elegantere Zugang besteht darin, processing maps aus dem phänomenologischen Konstitutivmodell nach Sellars und McG. Tegart (**ST-Modell**) zu erzeugen, wie dies in der Arbeit von Mehtedi et al. [Meh2014] für einen 1%C-1.5%Cr-Stahl erfolgt ist. In dieser Dissertation werden die Resultate der erzeugten processing maps (aus Experiment und Konstitutivmodell) für die TNM-NB-Legierung miteinander verglichen. Dazu ist es notwendig, die zuvor definierten Ausdrücke für $m(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$, $\eta(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$, $\kappa(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und $\xi_\alpha(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ mit der wahren Spannungsfunktion $\sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ des **ST-Modells** (nach Gl. (3.7)) auszuwerten. Die Ergebnisse der Auswertungen dieser vier analytischen Ausdrücke sind in den nachfolgenden Gleichungen angegeben:

$$\begin{aligned}
 m_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \left(\frac{\partial \ln(\sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))}{\partial \ln \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} = \frac{\dot{\varepsilon}}{\sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)} \left(\frac{\partial \sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon, \vartheta} = \\
 &= \frac{1}{n(\varepsilon)} \cdot \frac{g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{h(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \operatorname{arsinh}(g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))} = \frac{1}{n(\varepsilon)} \cdot \frac{g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{h(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \ln(g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) + h(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))}, \\
 g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \left(\frac{Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{A(\varepsilon)} \right)^{1/n(\varepsilon)} = \left(\frac{\dot{\varepsilon} \cdot e^{Q(\varepsilon)/(R \cdot (\vartheta + 273.15))}}{e^{\ln A(\varepsilon)}} \right)^{1/n(\varepsilon)}, \\
 h(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \sqrt{1 + g^2(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}, \\
 \text{mit } \operatorname{arsinh}(x) &= \ln \left(x + \sqrt{1 + x^2} \right).
 \end{aligned} \tag{3.45}$$

$$\begin{aligned}
 \eta_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= 2 \cdot \left[1 - \frac{1}{\sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \dot{\varepsilon}} \cdot \int_0^{\dot{\varepsilon}} \sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \, d\dot{\varepsilon} \right] = \\
 &= 2 \cdot \frac{g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot {}_2F_1[a, b, c, z]}{(1+n(\varepsilon)) \cdot \operatorname{arsinh}(g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))} = 2 \cdot \frac{g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot {}_2F_1\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}(1+n(\varepsilon)), \frac{1}{2}(3+n(\varepsilon)), -g^2(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)\right]}{(1+n(\varepsilon)) \cdot \operatorname{arsinh}(g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))}.
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

mit der Definition der Hypergeometrischen Funktion ${}_2F_1[a, b, c, z]$:

$${}_2F_1[a, b, c, z] := \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k \cdot (b)_k}{(c)_k} \cdot \frac{z^k}{k!},$$

und der Definition des Pochhammer Symbols $(n)_k$:

$$(n)_k := n \cdot (n+1) \cdot \dots \cdot (n+k-1) = \frac{\Gamma(n+k)}{\Gamma(n)} = \frac{\int_0^{\infty} t^{(n+k-1)} \cdot e^{-t} \, dt}{\int_0^{\infty} t^{(n-1)} \cdot e^{-t} \, dt}.$$

$$\left. \begin{aligned} \kappa_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \frac{2 \cdot m_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\eta_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)} - 1 = \\ &= \frac{(1+n(\varepsilon))}{n(\varepsilon) \cdot h(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot {}_2F_1\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}(1+n(\varepsilon)), \frac{1}{2}(3+n(\varepsilon)), -g^2(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)\right]} \end{aligned} \right\} \stackrel{!}{< 0}. \quad (3.47)$$

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= \left(\frac{\partial \ln(\sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))}{\partial \varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} = \frac{1}{\sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)} \left(\frac{\partial \sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{\partial \varepsilon} \right)_{\dot{\varepsilon}, \vartheta} = \\ &= \frac{g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \left[\frac{Q'(\varepsilon)}{R \cdot (\vartheta + 273.15)} - \frac{A'(\varepsilon)}{A(\varepsilon)} - n'(\varepsilon) \cdot \ln(g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)) \right]}{n(\varepsilon) \cdot h(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \operatorname{arsinh}(g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))} - \frac{\alpha'(\varepsilon)}{\alpha(\varepsilon)}, \\ \alpha_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= - \frac{\gamma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{m_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)} = \\ &= - \frac{Q'(\varepsilon)}{R \cdot (\vartheta + 273.15)} + \frac{A'(\varepsilon)}{A(\varepsilon)} + n'(\varepsilon) \cdot \ln(g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)) + \frac{\alpha'(\varepsilon)}{\alpha(\varepsilon)} \cdot \frac{n(\varepsilon) \cdot h(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \operatorname{arsinh}(g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))}{g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}, \\ \xi_{\alpha, \text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) &= 1 - \frac{\alpha_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{5} = 1 + \frac{1}{5} \cdot \frac{\gamma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)}{m_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)} = \\ &= 1 + \frac{1}{5} \left\{ \frac{Q'(\varepsilon)}{R \cdot (\vartheta + 273.15)} - \frac{A'(\varepsilon)}{A(\varepsilon)} - n'(\varepsilon) \cdot \ln(g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)) - \frac{\alpha'(\varepsilon)}{\alpha(\varepsilon)} \cdot \frac{n(\varepsilon) \cdot h(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) \cdot \operatorname{arsinh}(g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))}{g(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)} \right\} \stackrel{!}{< 0} \end{aligned} \right\} \quad (3.48)$$

In den nachfolgenden vier Abbildungsgruppen (Abb. 3.30a-f, Abb. 3.31a-f, Abb. 3.32 a-f, Abb. 3.33a-f) erfolgt ein systematischer Vergleich zwischen den berechneten Contourplots (m -maps, η -maps überlagert mit den Instabilitätsbedingungen nach Gl. (3.43) und Gl. (3.44), κ -maps und ξ_{α} -maps für drei Dehnungen $\varepsilon = 0.3, 0.6, 0.9$), welche aus den interpolierten experimentellen Spannungsdaten (jeweils linke Spalte) und aus der Spannungsfunktion $\sigma_{\text{ST}}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ des **ST-Modells** (jeweils rechte Spalte) erzeugt werden. Der prinzipielle Trend (Voraussage von Instabilität bei hohem $Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und keine Instabilität bei niedrigem $Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ in Analogie zur Mikrostruktur nach Abb. 3.12a-i) wird durch beide Methoden (Experiment und Konstitutivmodell) richtig abgebildet. Der genaue Vergleich der Resultate zeigt jedoch, wie dies auch in [Meh2014] berichtet wird, dass die „experimentellen“ Contourplots, welche aus interpolierten experimentellen Spannungsdaten erzeugt werden, zu einem wechselnden (streuenden) Ergebnis neigen, was die Position und die Lage der minimalen und maximalen Contour-Werte betrifft. Die „konstitutiven“ Contourplots, welche aus dem **ST-Modell** erzeugt werden, zeigen diesen Effekt der Streuung (der Position und der Lage der minimalen und maximalen Contour-Werte) nicht. Damit kann festgehalten werden, dass nur die „experimentellen“ Contourplots wechselnde Trendverläufe liefern, was auf die Streuung der experimentellen Spannungsdaten zurückzuführen ist.

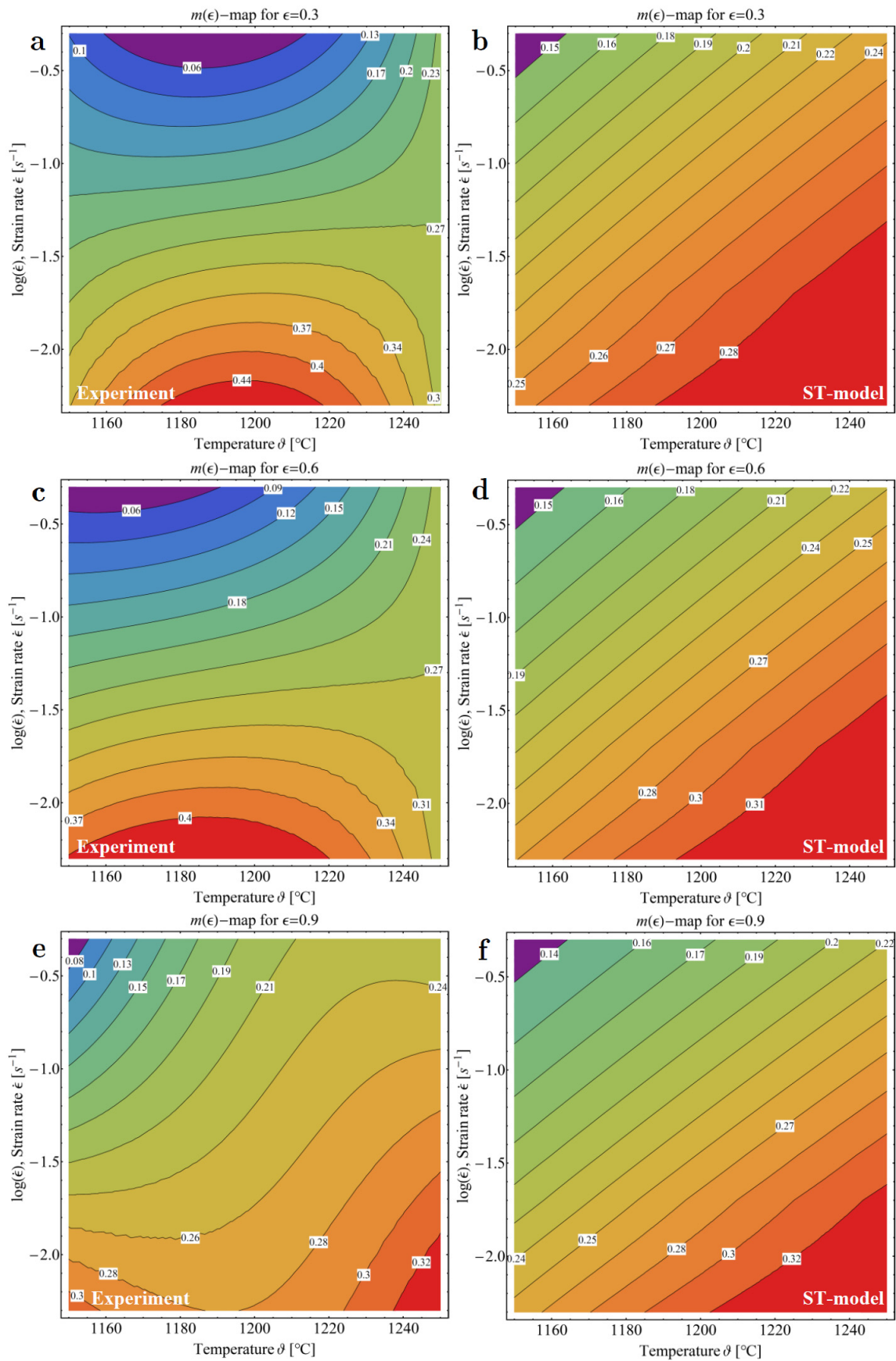


Abb. 3.30. a-f. Vergleich der berechneten Contourplots der Dehnratensensitivität (m -maps), welche für die drei Dehnungen $\epsilon = 0.3, 0.6$ und 0.9 aus den interpolierten experimentellen Spannungsdaten (links) und aus der Spannungsfunktion $\sigma_{\text{ST}}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \vartheta)$ des **ST-Modells** (rechts) erzeugt werden.

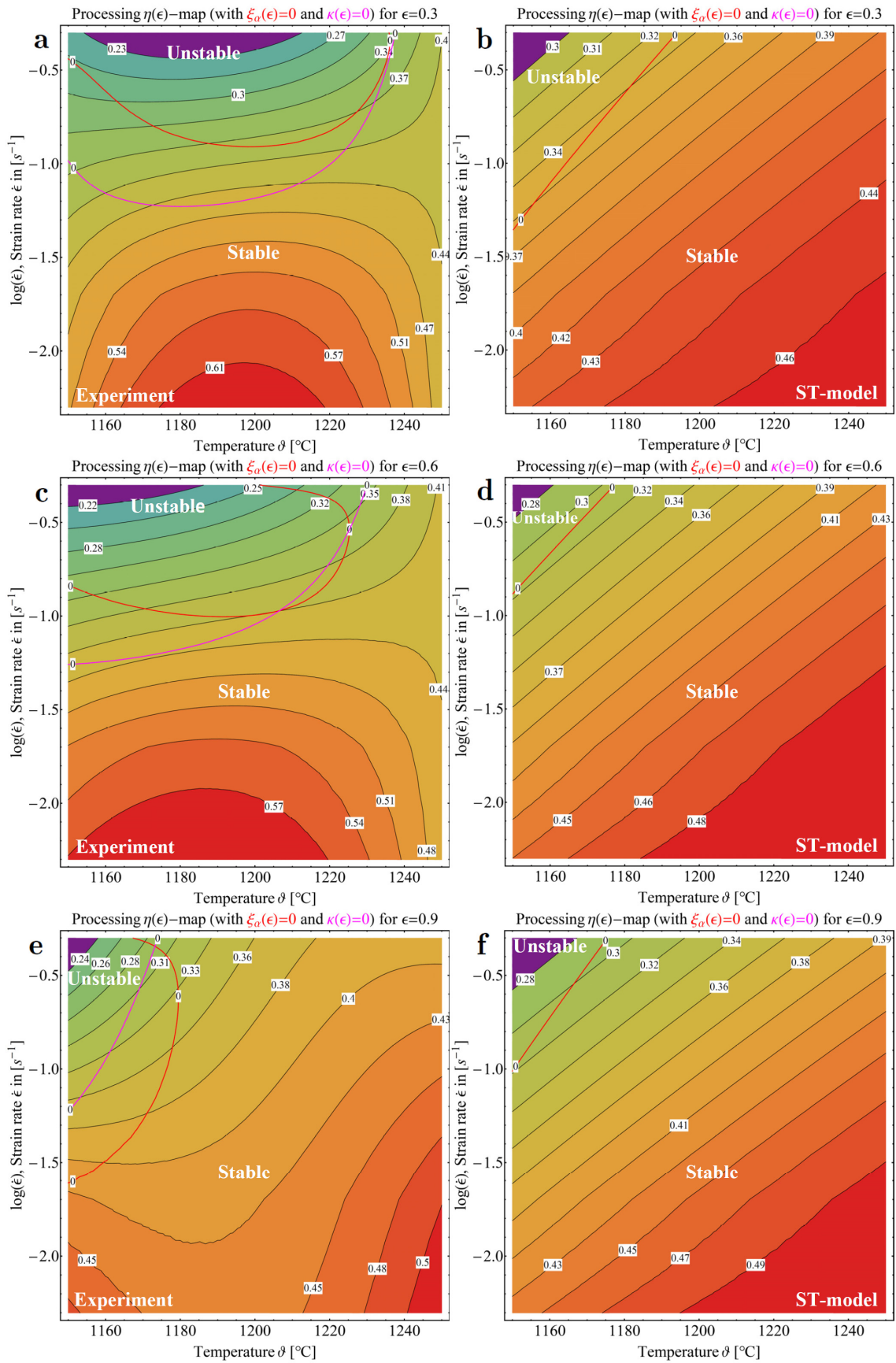


Abb. 3.31. a-f. Vergleich der berechneten Contourplots der processing maps (efficiency of power dissipation η -maps überlagert mit den Instabilitätsbedingungen nach Gl. (3.43) und Gl. (3.44)), welche für die drei Dehnungen $\epsilon = 0.3, 0.6$ und 0.9 aus den interpolierten experimentellen Spannungsdaten (links) und aus der Spannungsfunktion $\sigma_{\text{ST}}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \theta)$ des **ST-Modells** (rechts) erzeugt werden.

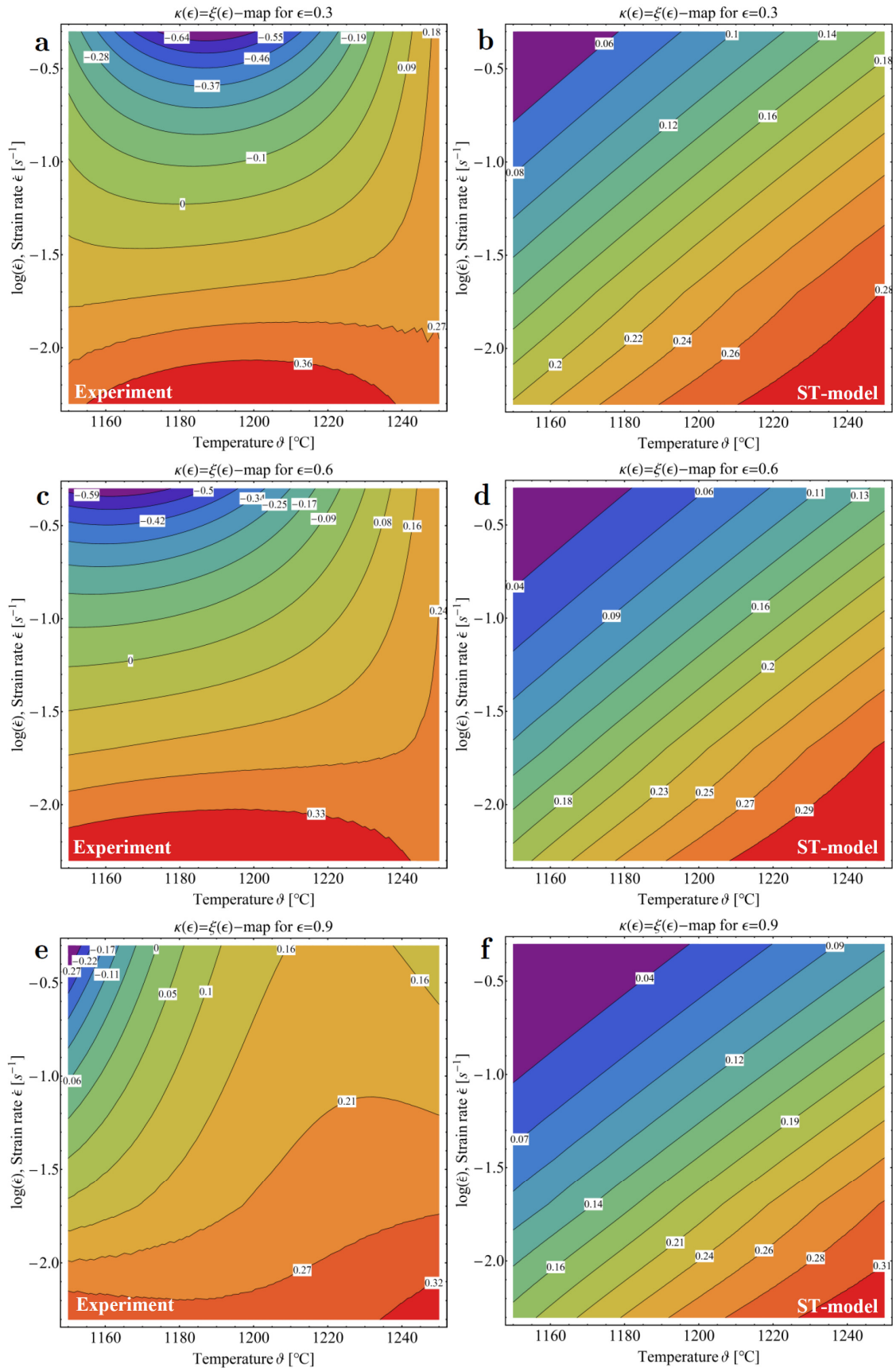


Abb. 3.32. a-f. Vergleich der berechneten Contourplots des Instabilitätskriteriums nach Ziegler (κ -maps), welche für die drei Dehnungen $\epsilon = 0.3, 0.6$ und 0.9 aus den interpolierten experimentellen Spannungsdaten (links) und aus der Spannungsfunktion $\sigma_{ST}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \vartheta)$ des **ST-Modells** (rechts) erzeugt werden.

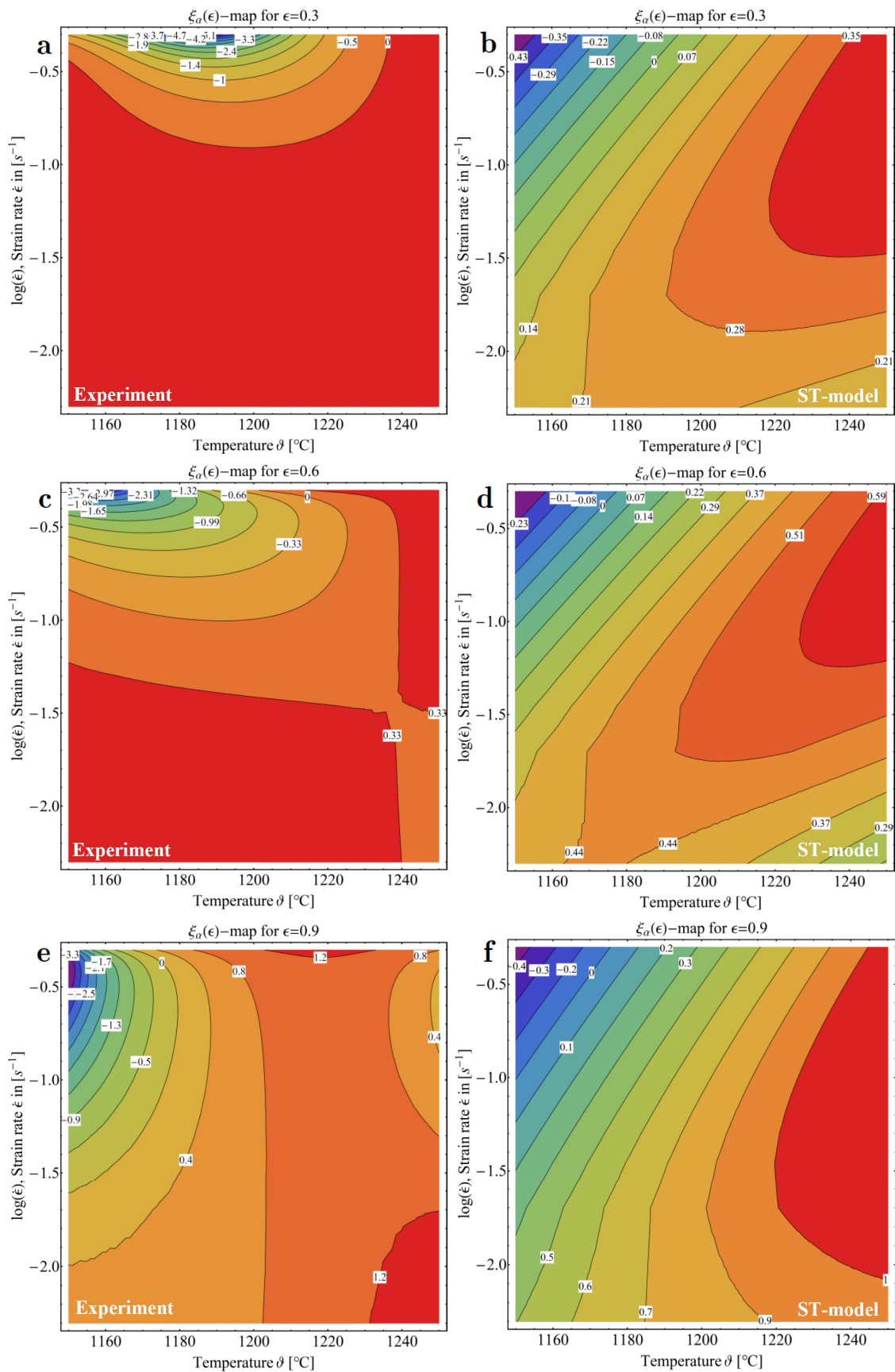


Abb. 3.33. a-f. Vergleich der berechneten Contourplots des Instabilitätskriteriums nach Semiatin und Jonas (ξ_α -maps), welche für die drei Dehnungen $\epsilon = 0.3, 0.6$ und 0.9 aus den interpolierten experimentellen Spannungsdaten (links) und aus der Spannungsfunktion $\sigma_{ST}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \vartheta)$ des **ST-Modells** (rechts) erzeugt werden.

3.4 Vergleich und Diskussion der Resultate aus Experiment und Simulation zur isothermen Warmumformung der TNM-Legierung

Abschließend werden in diesem Kapitel die Resultate zur isothermen Warmumformung der TNM-NB-Legierung, welche aus Experimenten und Simulationen gewonnen wurden, zusammenfassend dargestellt. In Abb. 3.34 werden die aus Gleeble-Versuchen erzeugten experimentellen Fließkurven (im Dreiphasengebiet der TNM-NB-Legierung) mit den simulierten Fließkurven (**ST-Modell** und **HS-Modell**) verglichen. Die beiden phänomenologischen Konstitutivmodelle nähern die experimentellen Umformspannungen durch nichtlineare Flächenfitfunktionen (wie in Kapitel 3.3.1 und Kapitel 3.3.2 beschrieben) an. Innerhalb der experimentellen Versuchsmatrix besteht bei beiden Modellen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Eine Extrapolation zu höheren Verformungsgraden (Dehnungen) ist nur mittels des **HS-Modells** möglich, welches im mathematischen Konstitutivansatz (nach Gl. (3.10)) alle drei Prozessparameter (ε , $\dot{\varepsilon}$ und ϑ) direkt berücksichtigt. Bei dem **ST-Modell** ist dies, wie in Abb. 3.13a-d erklärend dargestellt, nicht möglich, weil die vier ST-Parameter zuerst mittels des sinh-Ansatzes (nach Gl. (3.7)) für diskrete Dehnungswerte (aus dem Experiment) berechnet werden müssen, bevor diese mittels linearer Interpolationsfunktionen in analytische Funktionen von ε umgewandelt werden. Die Extrapolation der 3D-Fließspannungsfläche zu höheren Dehnungen führt dabei zu ansteigenden Fließspannungsverläufen, was nicht der Realität entspricht.

Der Ansatz des **ST-Modells** ist besonders gut geeignet, die experimentellen Fließspannungen anzunähern, wenn die Dehnung konstant gehalten wird und nur eine Variation der beiden anderen Prozessparameter ($\dot{\varepsilon}$ und ϑ) stattfindet. Aus diesem Grund erfolgt in der Abbildungsgruppe Abb. 3.35a-d eine Korrelation der dynamisch rekristallisierten Korngrößen (bestimmt aus den EBSD-Versuchen und aufgelistet in Tab. 3.3) mit den dazugehörigen berechneten Zener-Hollomon-Parametern (aus dem **ST-Modell**) über ein Potenzgesetz nach Gl. (3.9). Logarithmieren von Gl. (3.9) führt dabei auf die beiden linearen Zusammenhänge:

$$\left. \begin{aligned} \ln(\bar{d}_{\text{DRX}}^{\varphi}(Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta))) &= \ln(k^{\varphi}(\varepsilon)) + m^{\varphi}(\varepsilon) \cdot \ln(Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)), \\ \ln(\bar{d}_{\text{DRX}}^{\varphi}(Z_{\text{max}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta))) &= \ln(k_{\text{max}}^{\varphi}) + m_{\text{max}}^{\varphi} \cdot \ln(Z_{\text{max}}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)), \end{aligned} \right\} \quad (3.49)$$

mit $\varphi = (\alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma)$, oder $\varphi = \gamma$.

In Tab. 3.10 sind die mittels linearer Regression berechneten Parameter von vier Ausgleichsgeraden angegeben. Die berechneten Ausgleichsgeraden sind zusammen mit den dazugehörigen Datensätzen in den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 3.35c und Abb. 3.35d) dargestellt. Die lineare Regression erfolgt für alle drei Phasen ($\varphi = (\alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma)$) zusammen und getrennt für die γ -Phase alleine. Der Zener-Hollomon-Parameter wird entweder bei der Dehnung $\varepsilon = 0.9$ ($Z(\varepsilon = 0.9, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach Gl. (3.7)) oder für die Maximalspannungen ($Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach Gl. (3.8)) berechnet. Der quadrierte Korrelationskoeffizient liegt näher bei Eins, wenn bei der EBSD-Auswertung alle drei Phasen berücksichtigt werden. In der Arbeit von Godor et al. [God2015b] werden für zwei Ti-Al-Mo Legierungen (Ti-41Al-3Mo-0.5Si-0.1B und Ti-45Al-3Mo-0.5Si-0.1B) ähnliche Zusammenhänge zwischen der dynamisch rekristallisierten Korngröße der γ -Phase und dem Zener-Hollomon-Parameter (aus dem [ST-Modell](#)) berichtet. Zusätzlich werden auch in der Arbeit von Kim et al. [Kim1998] für verschiedene γ -TiAl-Basislegierungen ähnliche Werte berichtet. Aus den Ergebnissen der linearen Zusammenhänge kann klar abgeleitet werden, dass die dynamisch rekristallisierte Korngröße aller drei Phasen zunimmt (abnimmt), wenn der Zener-Hollomon-Parameter kleiner (größer) wird.

In Abb. 3.36a-f werden dehnungsabhängige Evolutionen des dynamisch rekristallisierten Volumenanteiles X (für 6 Prozessparameter-Paare) der isotherm verformten TNM-NB-Legierung dargestellt, wie diese mittels der Gl. (3.38) berechnet werden. Zusätzlich zu den berechneten X -Verläufen sind die EBSD-Resultate (X_{EBSD} nach Tab. 3.3) der dynamisch rekristallisierten Volumenanteile (für den Endumformgrad $\varepsilon = 0.9$) eingetragen, welche ebenfalls in Abhängigkeit der 6 Prozessparameter-Paare gemessen wurden. Wird der dynamisch rekristallisierte Volumenanteil aus den experimentellen Fließspannungen berechnet, so kommt es zufolge der experimentellen Streuung zu einer unrealistischen Überschneidung der Evolutionskurven für unterschiedliche Dehnraten bei konstanter Temperatur. Beim Beginn der dynamischen Rekristallisation kommt es auch zu abnehmenden (bzw. negativen) Volumenanteilen, was dadurch begründet wird, dass in diesen Dehnungsbereichen die experimentellen Fließspannungen dem Betrag nach größer sind als die Spannungen der DRV-Funktion, wodurch der Nenner in Gl. (3.38) negativ wird. Der Vergleich zwischen Experiment und Simulation zeigt sehr deutlich, dass nur das physikalisch basierte [AJMK-Modell](#) den Beginn der dynamischen Rekristallisation (berücksichtigt über eine kritische Dehnungsfunktion $\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach der Poliak-Methode [Pol1995] nach Gl. (3.18)) richtig beschreibt und eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen X -Werten beim Endumformgrad $\varepsilon = 0.9$ besteht.

Tab. 3.10. Auflistung aller Fitparameter der Ausgleichsgeraden, welche durch Auftragung der logarithmierten dynamisch rekristallisierten Korngrößen (Resultate der EBSD-Messungen nach Tab. 3.3) gegen die dazugehörigen logarithmierten Zener-Hollomon-Parameter (aus dem **ST-Modell** berechnet) und anschließende lineare Regression (der erzeugten Datensätze) erhalten werden. Die lineare Regression erfolgt für alle drei Phasen ($\varphi = (\alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma)$) zusammen und getrennt für die γ -Phase alleine. Der Zener-Hollomon-Parameter wird entweder bei der Dehnung $\varepsilon = 0.9$ ($Z(\varepsilon = 0.9, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$) nach Gl. (3.7)) oder für die Maximalspannungen ($Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$) nach Gl. (3.8)) berechnet. Die berechneten Diagramme sind in der Abbildungsgruppe Abb. 3.35a-d dargestellt.

Bezeichnung der Modellparameterfunktion	Anpassungsfunktion / Parameter-Konfidenztabelle / Quadrat des Korrelationskoeffizienten R^2	Abbildungsnummer in der Diss.												
$\ln(\bar{d}_{\text{DRX}}^{\varphi}(\ln(Z(\varepsilon = 0.9, \dot{\varepsilon}, \vartheta))))$, $\varphi = (\alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma)$	$\ln(k^{\varphi}(\varepsilon = 0.9)) + m^{\varphi}(\varepsilon = 0.9) \cdot \ln(Z(\varepsilon = 0.9, \dot{\varepsilon}, \vartheta))$, $Z(\varepsilon = 0.9, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \dot{\varepsilon} \cdot e^{Q(\varepsilon=0.9)/(R \cdot (\vartheta+273.15))}$, mit $Q(\varepsilon = 0.9) = 628076 \text{ J/mol}$. (aus Tab. 3.4) / <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\ln(k^{\varphi}(\varepsilon = 0.9))$</td> <td>6.35923</td> <td>1.13368</td> <td>{3.21163, 9.50683}</td> </tr> <tr> <td>$m^{\varphi}(\varepsilon = 0.9)$</td> <td>-0.123842</td> <td>0.0230297</td> <td>{-0.187783, -0.0599013} /</td> </tr> </tbody> </table> 0.878484		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	$\ln(k^{\varphi}(\varepsilon = 0.9))$	6.35923	1.13368	{3.21163, 9.50683}	$m^{\varphi}(\varepsilon = 0.9)$	-0.123842	0.0230297	{-0.187783, -0.0599013} /	Abb. 3.35c
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval											
$\ln(k^{\varphi}(\varepsilon = 0.9))$	6.35923	1.13368	{3.21163, 9.50683}											
$m^{\varphi}(\varepsilon = 0.9)$	-0.123842	0.0230297	{-0.187783, -0.0599013} /											
$\ln(\bar{d}_{\text{DRX}}^{\gamma}(\ln(Z(\varepsilon = 0.9, \dot{\varepsilon}, \vartheta))))$	$\ln(k^{\gamma}(\varepsilon = 0.9)) + m^{\gamma}(\varepsilon = 0.9) \cdot \ln(Z(\varepsilon = 0.9, \dot{\varepsilon}, \vartheta))$, $Z(\varepsilon = 0.9, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = \dot{\varepsilon} \cdot e^{Q(\varepsilon=0.9)/(R \cdot (\vartheta+273.15))}$, mit $Q(\varepsilon = 0.9) = 628076 \text{ J/mol}$. (aus Tab. 3.4) / <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\ln(k^{\gamma}(\varepsilon = 0.9))$</td> <td>6.6369</td> <td>1.54667</td> <td>{2.34267, 10.9311}</td> </tr> <tr> <td>$m^{\gamma}(\varepsilon = 0.9)$</td> <td>-0.128574</td> <td>0.0314191</td> <td>{-0.215807, -0.0413405} /</td> </tr> </tbody> </table> 0.807194		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	$\ln(k^{\gamma}(\varepsilon = 0.9))$	6.6369	1.54667	{2.34267, 10.9311}	$m^{\gamma}(\varepsilon = 0.9)$	-0.128574	0.0314191	{-0.215807, -0.0413405} /	Abb. 3.35c
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval											
$\ln(k^{\gamma}(\varepsilon = 0.9))$	6.6369	1.54667	{2.34267, 10.9311}											
$m^{\gamma}(\varepsilon = 0.9)$	-0.128574	0.0314191	{-0.215807, -0.0413405} /											
$\ln(\bar{d}_{\text{DRX}}^{\varphi}(\ln(Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta))))$, $\varphi = (\alpha / \alpha_2 + \beta / \beta_0 + \gamma)$	$\ln(k_{\max}^{\varphi}) + m_{\max}^{\varphi} \cdot \ln(Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta))$, $Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = \dot{\varepsilon} \cdot e^{Q_{\max}/(R \cdot (\vartheta+273.15))}$, mit $Q_{\max} = 639422 \text{ J/mol}$. (aus Tab. 3.5) / <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\ln(k_{\max}^{\varphi})$</td> <td>6.45239</td> <td>1.15489</td> <td>{3.2459, 9.65888}</td> </tr> <tr> <td>m_{\max}^{φ}</td> <td>-0.123372</td> <td>0.02302</td> <td>{-0.187286, -0.0594579} /</td> </tr> </tbody> </table> 0.877759		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	$\ln(k_{\max}^{\varphi})$	6.45239	1.15489	{3.2459, 9.65888}	m_{\max}^{φ}	-0.123372	0.02302	{-0.187286, -0.0594579} /	Abb. 3.35d
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval											
$\ln(k_{\max}^{\varphi})$	6.45239	1.15489	{3.2459, 9.65888}											
m_{\max}^{φ}	-0.123372	0.02302	{-0.187286, -0.0594579} /											
$\ln(\bar{d}_{\text{DRX}}^{\gamma}(\ln(Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta))))$	$\ln(k_{\max}^{\gamma}) + m_{\max}^{\gamma} \cdot \ln(Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta))$, $Z_{\max}(\dot{\varepsilon}, \vartheta) = \dot{\varepsilon} \cdot e^{Q_{\max}/(R \cdot (\vartheta+273.15))}$, mit $Q_{\max} = 639422 \text{ J/mol}$. (aus Tab. 3.5) / <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Estimate</th> <th>Standard Error</th> <th>Confidence Interval</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\ln(k_{\max}^{\gamma})$</td> <td>6.72784</td> <td>1.57953</td> <td>{2.34238, 11.1133}</td> </tr> <tr> <td>m_{\max}^{γ}</td> <td>-0.127971</td> <td>0.0314841</td> <td>{-0.215385, -0.0405566} /</td> </tr> </tbody> </table> 0.805078		Estimate	Standard Error	Confidence Interval	$\ln(k_{\max}^{\gamma})$	6.72784	1.57953	{2.34238, 11.1133}	m_{\max}^{γ}	-0.127971	0.0314841	{-0.215385, -0.0405566} /	Abb. 3.35d
	Estimate	Standard Error	Confidence Interval											
$\ln(k_{\max}^{\gamma})$	6.72784	1.57953	{2.34238, 11.1133}											
m_{\max}^{γ}	-0.127971	0.0314841	{-0.215385, -0.0405566} /											

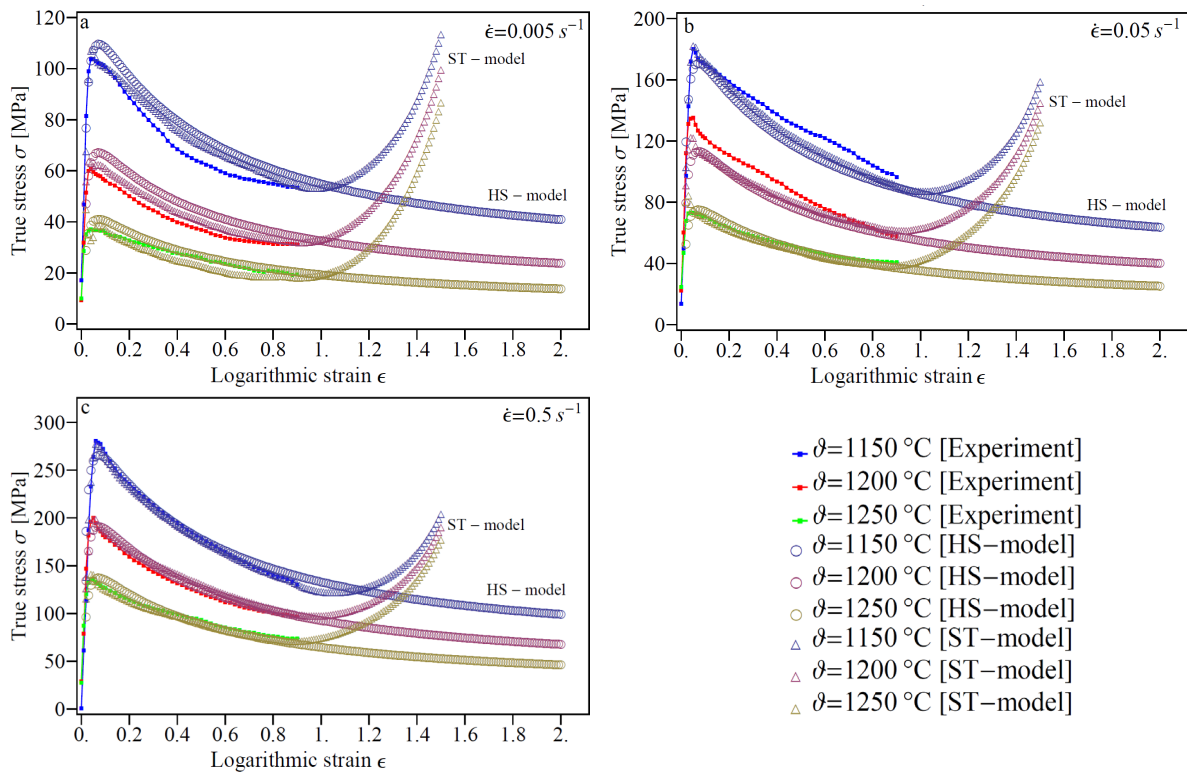


Abb. 3.34. a-c. Vergleich zwischen den experimentell (über Gleeble Experimente) erzeugten Fließkurven und den berechneten Fließkurven nach zwei phänomenologischen Konstitutivmodellen (ST-Modell und HS-Modell). Innerhalb des experimentellen Prozessfensters reproduzieren beide Modelle die experimentellen Fließkurven. Für die Extrapolation zu höheren logarithmischen Dehnungen ist nur das HS-Modell geeignet.

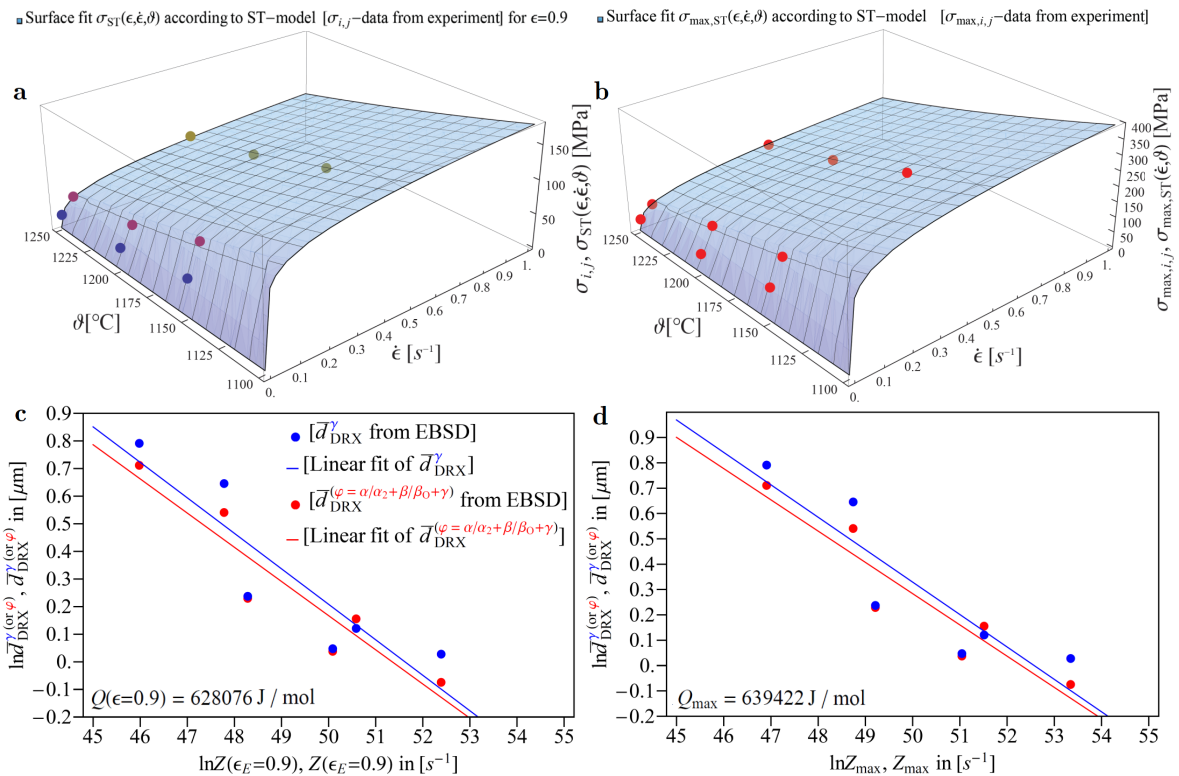


Abb. 3.35. a-d. Graphische Darstellung des logarithmierten Potenzgesetzes nach Gl. (3.49). Die dynamisch rekristallisierten Korngrößen (im Prozessfenster der TNM-NB-Legierung) werden aus EBSD-Messungen erhalten und die dazugehörigen Zener-Hollomon-Parameter aus dem ST-Modell berechnet.

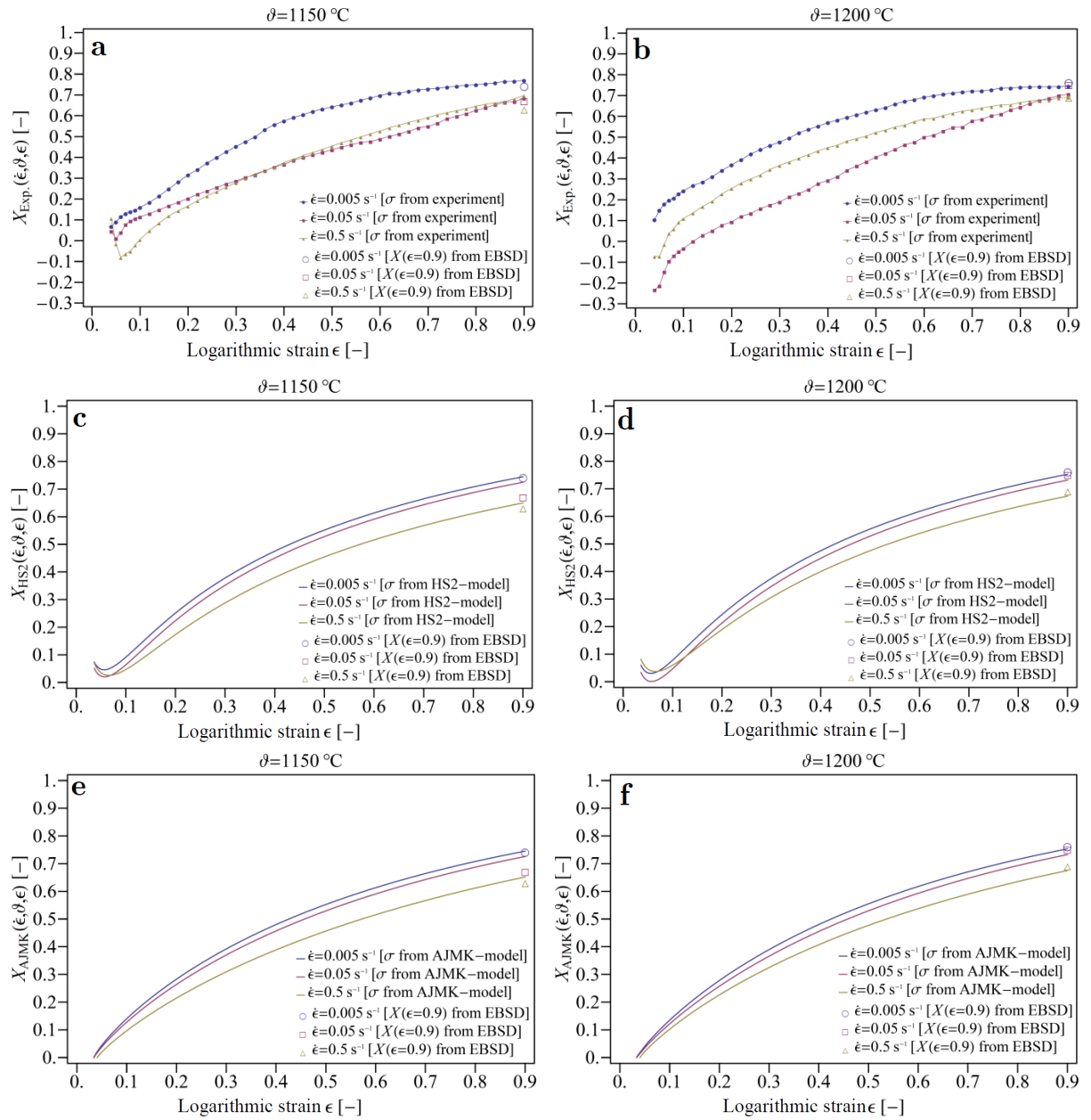


Abb. 3.36. a-f. Darstellung der berechneten Evolutionen des dynamisch rekristallisierten Volumenanteiles X der isotherm verformten TNM-NB-Legierung durch eine dehnungsaufgelöste Evaluierung der Gl. (3.38). Zusätzlich zu den berechneten X -Verläufen sind die EBSD-Resultate (X_{EBSD} nach Tab. 3.3) der dynamisch rekristallisierten Volumenanteile (für den Endumformgrad $\epsilon = 0.9$) eingetragen, welche in Abhängigkeit der 6 Prozessparameter-Paare gemessen wurden. In (a) und (b) erfolgt die Berechnung für den experimentell ermittelten Fließkurvensatz. In (c) und (d) wird Gl. (3.38) mittels der Spannungsfunktion des **HS2-Modells** (nach Gl. (3.12)) ausgewertet. In den Abbildungen (e) und (f) wird die Spannungsfunktion des **AJMK-Modells** (nach Gl. (3.37)) für die Auswertung der Gl. (3.38) verwendet. Der Vergleich zwischen Experiment und Simulation zeigt sehr deutlich, dass nur das physikalisch basierte **AJMK-Modell** den Beginn der dynamischen Rekristallisation (berücksichtigt über eine kritische Dehnungsfunktion $\epsilon_c(\dot{\epsilon}, \vartheta)$ nach der Poliak-Methode [Pol1995] nach Gl. (3.18)) richtig beschreibt und eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen X -Werten beim Endumformgrad $\epsilon = 0.9$ besteht.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden die beiden Themenblöcke „Thermodynamische Gleichgewichtsstudien im System TiAl“ und „Thermodynamische Ungleichgewichtsstudien im System TiAl“ behandelt. In beiden Themenbereichen erfolgt dabei ein systematischer Vergleich der gefundenen Resultate aus Experiment und dazugehöriger mathematischer Simulation. Die theoretische und experimentelle Betrachtungsweise wird dabei immer als Einheit angesehen und dies zieht sich durch die gesamte Arbeit.

Der erste Themenbereich beinhaltet eine umfassende mathematische Darstellung der CALPHAD-Methode, welche auf dem Prinzip der Minimierung der gesamten Gibbsenergiefunktion $G^{\text{sys}}(p, T, x_i^{\text{p}})$ eines thermodynamischen Systems beruht. Dazu ist es notwendig, die analytischen Gibbsenergiefunktionen aller Systemphasen durch parametrisierte Modelle zu beschreiben, damit die Gibbsenergiefunktion des Gesamtsystems konstruiert werden kann. Mittels der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren wird eine Langrangefunktion des Gesamtsystems aufgebaut, welche anschließend unter gewissen Nebenbedingungen (wie beispielsweise Massenerhaltung) minimiert wird. Dadurch ist es möglich, Phasengleichgewichte (Phasendiagramme und Phasenanteilsdiagramme) in technisch relevanten Multikomponentensystemen, durch geeignete Extrapolation der thermodynamischen Beschreibung der binären Subsysteme, zu berechnen.

Für die konkrete Anwendung dieser allgemein gültigen Methodik erfolgt im Anwendungsteil des ersten Themenblockes eine experimentelle Beschreibung für die Ermittlung von Phasenanteilsdiagrammen im Spezifikationsfenster der TNM-Legierung (Ti-(42.5-44.5)Al-(3.5-4.3)Nb-(0.8-1.3)Mo-0.1B) mittels ex-situ Versuchen (HT, WQ, ex-situ Labor-XRD, DSC-Messungen) und in-situ Versuchen (HEXRD).

Für die thermodynamische Beschreibung von Phasenanteilsdiagrammen der TNM-Legierung musste eine speziell für diese Legierung optimierte thermodynamische Datenbank erstellt werden. Die neu konstruierte thermodynamische Gleichgewichtsdatenbank für die TNM-Legierung beruht auf einer Modifizierung und Erweiterung des Assessments nach Witusiewicz et al. [Wit2008a, Wit2008b, Wit2008c, Wit2009a, Wit2009b], welches für die Beschreibung des quaternären Systems Al-B-Nb-Ti verwendet wird. Die thermodynamische Beschreibung der binären Subsysteme (Al-B, Al-Nb, Al-Ti, B-Nb, B-Ti, Nb-Ti) bleibt dabei unverändert erhalten. Neben der genannten Modifizierung musste das Assessment des quaternären Systems Al-B-Nb-Ti um

weitere thermodynamische Parameter (Temperaturfunktionen), welche das Legierungselement Mo enthalten, erweitert werden.

Die eigenständig (aus bestehenden Assessments) erzeugte thermodynamische Beschreibung für die TNM-Legierung wird im abschließenden und zusammenfassenden Kapitel des ersten Themenblockes (Kapitel 2.4) verwendet, um im experimentellen Spezifikationsfenster der TNM-Legierung Phasenanteilsdiagramme (nach der CALPHAD-Methode) zu berechnen. Die rechnerisch erzeugten Gleichgewichtsdiagramme werden dabei mit den experimentell ermittelten Phasenfraktionsdiagrammen verglichen. Der Vergleich zwischen Experiment und Simulation zeigt sehr deutlich, dass die experimentellen Phasenanteilsdiagramme (von vier im Detail betrachteten TNM-Legierungen mit unterschiedlichen α - und β -Äquivalenten) nur mit dem neu optimierten TNM-Assessment in sehr weiten Temperaturbereichen beschreibbar sind. Die berechneten (temperaturabhängigen) Phasenverläufe der TNM-PM-Legierungen stimmen qualitativ und quantitativ gut mit den entsprechenden Verläufen aus dem Experiment überein. Das neue TNM-Assessment liefert im gesamten Spezifikationsfenster der TNM-Legierung auch eine gute Übereinstimmung bei der eutektoiden Umwandlungstemperatur und bei der γ -solvus Temperatur.

Innerhalb des zweiten behandelten Themenblockes erfolgt in dieser Dissertation die Untersuchung des isothermen Warmumformverhaltens der TNM-Legierung. Bei technologischen Schmiedeprozessen (Isothermschmieden und Hot-Die-Schmieden) befinden sich die Phasenanteile (der TNM-Legierung) vor der Verformung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, weshalb die Untersuchungen zur Warmumformung dem zweiten Themenblock zugeordnet werden. Das primäre Ziel der Warmumformung ist es durch dynamische Rekristallisation das Gefüge der TNM-Legierung zu feinen. Beim Isothermschmiedeprozess liegen während der Umformung (im Dreiphasengebiet) Phasenanteile vor, die dem thermodynamischen Gleichgewicht näher kommen, als dies beim Hot-Die-Schmiedeprozess der Fall ist. Daher eignet sich die Isothermschmiederoute für eine genauere Untersuchung der Warmumformung der TNM-Legierung.

Das isotherme Umformverhalten der TNM-Legierung wurde systematisch im Dreiphasengebiet mittels Laborversuchen (Gleeble Experimente) untersucht und experimentelle Fließkurven aufgenommen. Die isothermen Druckversuche wurden bei 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C mit Dehnraten von 0.005 s⁻¹, 0.05 s⁻¹ und 0.5 s⁻¹ bis zu einer logarithmischen Dehnung von $\varepsilon_E = 0.9$ durchgeführt. Die metallographische Charakterisierung der umgeformten Mikrostruktur (REM und EBSD und anschließende

Auswertung mittels der Software OIM Analysis 7) diene zur Bestimmung der dynamisch rekristallisierten (und erholten) Korngröße und des dynamisch rekristallisierten (und erholten) Gefügeanteiles X .

Im Simulationsteil des zweiten Themenbereiches erfolgte eine mathematische Beschreibung der experimentellen Fließkurven über phänomenologische Konstitutivmodelle, wobei die Modelle nach Sellars und McG. Tegart (**ST-Modell**) und das Modell nach Hensel und Spittel (**HS-Modell**, **HS2-Modell**) im Detail behandelt wurden. Innerhalb der experimentellen Versuchsmatrix besteht bei beiden Modellen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Eine Extrapolation zu höheren Verformungsgraden (Dehnungen) ist nur mittels des **HS-Modells** (**HS2-Modells**) möglich, welches im mathematischen Konstitutivansatz alle drei Prozessparameter (ε , $\dot{\varepsilon}$ und ϑ) direkt über eine Flächenfitfunktion berücksichtigt.

Der Ansatz des **ST-Modells** ist besonders gut geeignet die experimentellen Fließspannungen anzunähern, wenn die Dehnung konstant gehalten wird und nur eine Variation der beiden anderen Prozessparameter ($\dot{\varepsilon}$ und ϑ) stattfindet. Aus diesem Grund erfolgte eine Korrelation der dynamisch rekristallisierten Korngrößen (bestimmt aus den EBSD-Versuchen) mit den dazugehörigen berechneten Zener-Hollomon-Parametern ($Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ aus dem **ST-Modell**) über ein Potenzgesetz. Aus den Ergebnissen der korrelierten Zusammenhänge kann klar abgeleitet werden, dass die dynamisch rekristallisierte Korngröße aller drei Phasen zunimmt (abnimmt), wenn der Zener-Hollomon-Parameter kleiner (größer) wird. Der Zener-Hollomon-Parameter kann dabei als eine temperaturkompensierte Dehnrage aufgefasst werden.

Processing maps (sogenannte Prasad maps), welche nach dem Dynamic Materials Model (DMM) erstellt werden, eignen sich für eine Trendbeschreibung der Schädigung bei der Warmumformung sehr gut. Aus diesem Grund wurden aus dem Experiment und aus dem **ST-Modell** Prasad maps erzeugt und mit der verformten Mikrostruktur in Verbindung gebracht. Der prinzipielle Trend (Voraussage von Instabilität bei hohem $Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ und keine Instabilität bei niedrigem $Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta)$ in Analogie zur Mikrostruktur) wird durch beide Methoden (Prasad maps aus Experiment und Konstitutivmodell) richtig abgebildet.

Das physikalisch basierte Konstitutivmodell nach Avrami, Johnson, Mehl und Kolmogorov (**AJMK-Modell**) wurde in dieser Arbeit aus einer Kombination der phänomenologischen Konstitutivmodelle nach Hensel und Spittel (**HS2-Modell**) und nach Sellars und McG. Tegart (**ST-Modell**) erzeugt. Die Methode der Konstruktion eines physikalisch basierten Konstitutivmodells aus phänomenologischen Konstitutivmodellen ist ein neuer Zugang für die physikalisch basierte Modellierung von Warmfließ-

kurven und wurde im Zuge dieser Dissertation eigenständig (und nicht werkstoffgebunden) entwickelt. Die wahre Spannungsfunktion des **AJMK-Modells** setzt sich aus zwei bereichsweise stetigen Funktionen (DRV-Funktion für die Beschreibung der dynamischen Erholung und DRX-Funktion für die Modellierung des Erweichungsverhaltens zufolge dynamischer Rekristallisation) zusammen.

Mittels des **AJMK-Modells** konnten dehnungsabhängige Evolutionen des dynamisch rekristallisierten Volumenanteiles X der isotherm verformten TNM-NB-Legierung berechnet werden. Der Vergleich zwischen Experiment und Simulation zeigt sehr deutlich, dass nur das physikalisch basierte **AJMK-Modell** den Beginn der dynamischen Rekristallisation (über die Berücksichtigung einer kritische Dehnungsfunktion $\varepsilon_c(\dot{\varepsilon}, \vartheta)$ nach der Poliak-Methode) richtig beschreibt und eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen X -Werten (aus den EBSD-Messungen) beim Endumformgrad $\varepsilon_E = 0.9$ besteht.

5 Literaturverzeichnis

- [And1986] J.O. Andersson, A. Fernandez Guillermet, M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers, *Acta Metallurgica* 34 (1986) 437-445.
- [Ans1979] I. Ansara, Comparison of methods of thermodynamic calculation of phase diagrams, *International Metals Reviews* 22 (1979) 20-53.
- [Ans1988] I. Ansara, B. Sundmann, P. Willemin, Thermodynamic modeling of ordered phases in the Ni-Al system, *Acta Metallurgica* 36 (1988) 977-982.
- [Ans1997] I. Ansara, N. Dupin, H.L. Lukas, B. Sundmann, Thermodynamic assessment of the Al-Ni system, *Journal of Alloys and Compounds* 247 (1997) 20-30.
- [App2003] F. Appel, M. Oehring, γ -titanium aluminide alloys: Alloy design and properties, in: *Titanium and titanium alloys*, WILEY-VCH, Weinheim, 2003: pp. 89-152.
- [App2011] F. Appel, J.D.H. Paul, M. Oehring, *Gamma titanium aluminide alloys: science and technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [Atk2001] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
- [Avr1939] M. Avrami, Kinetics of phase change. I General theory, *Journal of Chemical Physics* 7 (1939) 1103.
- [Avr1940] M. Avrami, Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei, *Journal of Chemical Physics* 8 (1940) 212.
- [Avr1941] M. Avrami, Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III, *Journal of Chemical Physics* 9 (1941) 177.
- [Bar1994] H.-J. Bartsch, *Taschenbuch mathematischer Formeln*, Fachbuchverlag Leipzig GmbH, Leipzig, 1994.
- [Böc2008] B. Böck, *Untersuchung und Verifizierung des quasibinären Zustandsdiagramms für β -erstarrende TNM-Legierungen auf Basis von Ti-(41-45)Al-4Nb-1Mo-0.1B*, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2008.
- [Che2014] L. Cheng, X. Xue, B. Tang, H. Kou, J. Li, Flow characteristics and constitutive modeling for elevated temperature deformation of a high Nb containing TiAl alloy, *Intermetallics* 49 (2014) 23-28.
- [Chl2007] H.F. Chladil, *Entwicklung und Charakterisierung von hoch Niob-haltigen γ -Titanaluminid-Legierungen*, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2007.
- [Chu1999] H.-J. Chung, J.-H. Shim, D.N. Lee, Thermodynamic evaluation and calculation of phase equilibria of the Ti-Mo-C-N quaternary system, *Journal of Alloys and Compounds* 282 (1999) 142-148.

- [Cle2011a] H. Clemens, S. Mayer, Intermetallische γ -Titanaluminid-Basislegierungen aus metallographischer Sicht – eine Fortsetzung, *Praktische Metallographie*. 48 (2011) 64–100.
- [Cle2011b] H. Clemens, W. Wallgram, M. Schloffer, Method for producing a component and components of a titanium-aluminum base alloy, Patent application number US 20110277891 A1, 2011.
- [Cle2013] H. Clemens, S. Mayer, Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys, *Advanced Engineering Materials* 15 (2013) 191–215.
- [Cle2016] H. Clemens, S. Mayer, Intermetallic titanium aluminides in aerospace applications – Processing, microstructure and properties, *Materials at High Temperatures* 33 (2016) 560–570.
- [Cup2009] D.M. Cupid, Thermodynamic assessment of the Ti-Al-Nb, Ti-Al-Cr, and Ti-Al-Mo systems, Dissertation, university of Florida, Florida, 2009.
- [Cup2010] D.M. Cupid, O. Fabrichnaya, F. Ebrahimi, H.J. Seifert, Thermodynamic assessment of the Al-Mo system and of the Ti-Al-Mo system from 0 to 20 at.% Ti, *Intermetallics* 18 (2010) 1185–1196.
- [Din1991] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, *CALPHAD* 15 (1991) 317–425.
- [Drö2008] L.M. Drössler, Characterization of β -solidifying γ -TiAl alloy variants using advanced in- and ex-situ investigation methods, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2008.
- [Du2009] Z. Du, C. Guo, C. Li, W. Zhang, Thermodynamic description of the Al-Mo and Al-Fe-Mo Systems, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 30 (2009) 487–501.
- [Erd2015] P. Erdely, R. Werner, E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, In-situ study of the time-temperature-transformation behaviour of a multi-phase intermetallic β -stabilised TiAl alloy, *Intermetallics* 57 (2015) 17–24.
- [Erd2016] P. Erdely, T. Schmoelzer, E. Schwaighofer, H. Clemens, P. Staron, A. Stark, K.-D. Liss, S. Mayer, In situ characterization techniques based on synchrotron radiation and neutrons applied for the development of an engineering intermetallic titanium aluminide alloy, *Metals* 6 (2016) 10.
- [Est1984] Y. Estrin, H. Mecking, A unified phenomenological description of work hardening and creep based on one-parameter models, *Acta Metallurgica* 32 (1984) 57–70.
- [Eum2006] M. Eumann, G. Sauthoff, M. Palm, Re-evaluation of phase equilibria in the Al-Mo system, *International Journal of Materials Research* 97 (2006) 1502–1511.
- [Fra2006a] P. Franke, D. Neuschütz, Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) Mo-Ti. In: P. Franke, D. Neuschütz (eds.): Binary systems. Part 4: Binary systems from Mn-Mo to Y-Zr. Landolt-Börnstein - group IV physical chemistry (numerical data and functional relationships in science and technology), vol. 19B4. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.

- [Fra2006b] P. Franke, D. Neuschütz, Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) Mo-Nb, In: P. Franke, D. Neuschütz (eds.): Binary systems. Part 4: Binary systems from Mn-Mo to Y-Zr. Landolt-Börnstein - group IV physical chemistry (numerical data and functional relationships in science and technology), vol. 19B4. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [Gia2006] D.C. Giancoli, Physik, Pearson Education Deutschland GmbH, 2006.
- [God2014] F. Godor, Charakterisierung des Warmumformverhaltens zweier Legierungen im System TiAl-Mo, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2014.
- [God2014b] F. Godor, R. Werner, J. Lindemann, H. Clemens, S. Mayer, Gefügecharakterisierung intermetallischer γ -TiAl-Legierungen nach Hochtemperaturverformung, Praktische Metallographie - Sonderband 46 (2014) 113-118.
- [God2015a] F. Godor, R. Werner, J. Lindemann, H. Clemens, S. Mayer, Microstructure characterization of intermetallic γ -TiAl based alloys after high-temperature deformation, Practical Metallography 52 (2015) 239-248.
- [God2015b] F. Godor, R. Werner, J. Lindemann, H. Clemens, S. Mayer, Characterization of the high temperature deformation behaviour of two intermetallic TiAl-Mo alloys, Materials Science & Engineering A 648 (2015) 208-216.
- [Got2007] G. Gottstein, Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [Guo2012] C. Guo, C. Li, P.J. Masset, Z. Du, A thermodynamic description of the Al-Mo-Si system, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 36 (2012) 100-109.
- [Hab2016] U. Habel, F. Heutling, D. Helm, C. Kunze, W. Smarsly, G. Das, H. Clemens, Forged intermetallic γ -TiAl based alloy low pressure turbine blade in the geared turbofan, In: Vasisht Venkatesh, Adam L. Pilchak, John E. Allison, Sreeramamurthy Ankem, Rodney Boyer, Julie Christodoulou, Hamish L. Fraser, M. Ashraf Imam, Yoji Kosaka, Henry J. Rack, Amit Chatterjee, Andy Woodfield (eds.): Proceedings of the 13th world conference on titanium, Wiley, USA, 2016, pp. 1223-1227.
- [Hen1978] A. Hensel, T. Spittel, Kraft- und Arbeitsbedarf bildsamer Formgebungsverfahren, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1978.
- [Hil1968] M. Hillert, Calculations of phase equilibria, in: American society for metals seminar on phase transformations, Metals Park, Ohio, 1968: pp. 181-218.
- [Hil1970] M. Hillert, L.I. Staffansson, The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts, Acta Chemica Scandinavica 24 (1970) 3618-3626.
- [Hil1978] M. Hillert, M. Jarl, A model for alloying effects in ferromagnetic metals, CALPHAD 2 (1978) 227-238.
- [Hil2008] M. Hillert, Phase equilibria, phase diagrams and phase transformation -their thermodynamic basis, Cambridge university press, New York, 2008.

- [Hor2017] E. Hornbogen, G. Eggeler, E. Werner, Werkstoffe, Springer-Verlag GmbH Deutschland, 2017.
- [Hub2015] D. Huber, R. Werner, H. Clemens, M. Stockinger, Influence of process parameter variation during thermo-mechanical processing of an intermetallic β -stabilized γ -TiAl based alloy, *Materials Characterization* 109 (2015) 116–121.
- [Ind1981] G. Inden, The role of magnetism in the calculation of phase diagrams, *Physica* 103B (1981) 82-100.
- [Joh1939] A.M. Johnson, R.F. Mehl, Reaction kinetics in processes of nucleation and growth, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 135 (1939) 416-442.
- [Jon2009] J.J Jonas, X. Queleñec, L. Jiang, E. Martin, The Avrami kinetics of dynamic recrystallization, *Acta Materialia* 57 (2009) 2748-2756.
- [Kat1992] U. R. Kattner, W. J. Boettinger, Thermodynamic calculation of the ternary Ti-Al-Nb system, *Materials Science and Engineering: A* 152 (1992) 9-17.
- [Kau1970] L. Kaufman, H. Bernstein, Computer calculation of phase diagrams, Academic Press, New York, 1970.
- [Kes2003] H. Kestler, H. Clemens, Production, processing and applications of γ -TiAl based alloys, in: *Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications*, WILEY-VCH, Weinheim, 2003: pp. 351–92.
- [Kim1998] H.Y. Kim, W.H. Sohn, S.H. Hong, High temperature deformation of Ti-(46–48)Al–2W intermetallic compounds, *Materials Science and Engineering A* 251 (1998) 216-225.
- [Kim1999] M. Kimura, K. Hashimoto, High-temperature phase equilibria in Ti-Al-Mo system, *Journal of Phase Equilibria* 20 (1999) 224-230.
- [Kol1937] A.N. Kolmogorov, *Bull. Acad. Sci. USSR Phys.* 3 (1937) 555.
- [Lin2011] Y.C. Lin, X.-M. Chen, A critical review of experimental results and constitutive descriptions for metals and alloys in hot working, *Materials and Design* 32 (2011) 1733–1759.
- [Luk2007] H.L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, *The CALPHAD method*, Cambridge university press, Cambridge, 2007.
- [May2017] S. Mayer, P. Erdely, F. D. Fischer, D. Holec, M. Kastenhuber, T. Klein, H. Clemens, Intermetallic titanium aluminides - from fundamental research to application, *Advanced Engineering Materials* 19 (2017) 1600735.
- [Meh2014] M. El Mehtedi, F. Gabrielli, S. Spigarelli, Hot workability in process modeling of a bearing steel by using combined constitutive equations and dynamic material model, *Materials and Design* 53 (2014) 398–404.
- [Mug1975] Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, *Journal de Chimie Physique* 72 (1975) 83-88.
- [Mur1998] S.V.S. Narayana Murty, B. Nageswara Rao, Ziegler's criterion on the instability regions in processing maps, *Journal of Materials Science Letters* 17 (1998) 1203-1205.

- [Mur2005] S.V.S. Narayana Murty, B. Nageswara Rao, B.P. Kashyap, Identification of flow instabilities in the processing maps of AISI 304 stainless steel, *Journal of Materials Processing Technology* 166 (2005) 268–278.
- [Oka1991] H. Okamoto, Mo-Nb (molybdenum-niobium), *Journal of Phase Equilibria* 12 (1991) 616–617.
- [Pol1996] E.I. Poliak, J.J. Jonas, A one-parameter approach to determining the critical conditions for the initiation of dynamic recrystallization, *Acta Materialia* 44 (1996) 127–136.
- [Pra1984] Y.V.R.K. Prasad, H.L. Gegel, S.M. Doraiavelu, J.C. Malas, J.T. Morgan, K.A. Lark, D. R. Barker, Modelling of dynamic material behaviour in hot deformation: forging of Ti-6242, *Metallurgical Transactions A* 15A (1984) 1883–1892.
- [Que2002a] H.J. McQueen, N.D. Ryan, Constitutive analysis in hot working, *Materials Science and Engineering A* 322 (2002) 43–63.
- [Que2002b] H.J. McQueen, Elevated-temperature deformation at forming rates of 10^{-2} to 10^2 s⁻¹, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33A (2002) 345–362.
- [Red1948] O. Redlich, A.T. Kister: Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Industrial & Engineering Chemistry* 40 (1948) 345–348.
- [Rob1978] W. Roberts, B. Ahlblom, A nucleation criterion for dynamic recrystallization during hot working, *Acta Metallurgica* 26 (1978) 801–813.
- [Sau1996] N. Saunders, Modelling of phase equilibria in Ti-alloys, In: P. Bleckinsop, W.J. Evans, H.M. Flower (eds.): *Titanium 95: Science and technology*, Institute of materials, London, UK, 1996, pp. 2167–2176.
- [Sau1997] N. Saunders, The Al-Mo system (aluminum-molybdenum), *Journal of Phase Equilibria* 18 (1997) 370–378.
- [Sau1998] N. Saunders, A.P. Miodownik, *CALPHAD-A comprehensive guide*, Pergamon materials series, Pergamon press, New York, 1998.
- [Sau1998b] N. Saunders, Al-Ti system, in: I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand (eds.): *COST 507, “Thermochemical database for light metal alloys”*, vol. 2, EUR 18499, European commission, Luxembourg, 1998, pp. 89–94.
- [Sau1998c] N. Saunders, Al-Mo system, in: I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand (eds.): *COST 507, “Thermochemical database for light metal alloys”*, vol. 2, EUR 18499, European commission, Luxembourg, 1998, pp. 59–64.
- [Sau1998d] N. Saunders: Mo-Ti system, in: I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand (eds.): *COST 507, “Thermochemical database for light metal alloys”*, vol. 2, EUR 18499, European commission, Luxembourg, 1998, pp. 249–252.
- [Sau1999] N. Saunders, Phase equilibria in multi-component γ -TiAl based alloys, in: Y.-W. Kim, D.M. Dimiduk, M.H. Loretto (eds.): *Gamma titanium aluminides 1999*, The minerals, metals & materials society (TMS), Warrendale, PA, USA, 1999, pp. 183–188.

- [Sch2006] H.R. Schwarz, N. Köckler, Numerische Mathematik, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2006.
- [Schl2011] M. Schloffer, T. Schmoelzer, S. Mayer, E. Schwaighofer, G. Hawranek, F.-P. Schimansky, F. Pyczak, H. Clemens, The characterisation of a powder metallurgically manufactured TNM titanium aluminide alloy using complimentary quantitative methods, *Practical Metallography* 48 (2011) 594-604.
- [Schl2012] M. Schloffer, F. Iqbal, H. Gabrisch, E. Schwaighofer, F.-P. Schimansky, S. Mayer, A. Stark, T. Lippmann, M. Göken, F. Pyczak, H. Clemens, Microstructure development and hardness of a powder metallurgical multi phase γ -TiAl based alloy, *Intermetallics* 22 (2012) 231-240.
- [Schl2013] M. Schloffer, Gefüge und Eigenschaften der intermetallischen TNM-Legierung, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2013.
- [Schm2010] T. Schmoelzer, K.-D. Liss, G.A. Zickler, I.J. Watson, L.M. Droessler, W. Wallgram, T. Buslaps, A. Studer, H. Clemens, Phase fractions, transition and ordering temperatures in TiAl-Nb-Mo alloys: An in- and ex-situ study, *Intermetallics* 18 (2010) 1544–1552.
- [Schm2011] T. Schmoelzer, K.-D. Liss, P. Staron, S. Mayer, H. Clemens, The contribution of high-energy X-rays and neutrons to characterization and development of intermetallic titanium aluminides, *Advanced Engineering Materials* 13 (2011) 685–699.
- [Schm2013] T. Schmoelzer, K.-D. Liss, C. Kirchlechner, S. Mayer, A. Stark, M. Peel, H. Clemens, An in-situ high-energy X-ray diffraction study on the hot-deformation behavior of a β -phase containing TiAl alloy, *Intermetallics* 39 (2013) 25–33.
- [Schu2003] J. C. Schuster, Al-Mo (aluminium-molybdenum) in Landolt-Boernstein new series binary alloy systems: Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data critically evaluated by MSIT, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2003.
- [Schu2006] J.C. Schuster, M. Palm, Reassessment of the binary aluminium-titanium phase diagram, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 27 (2006) 255-277.
- [Schw2014] E. Schwaighofer, Entwicklung einer hochfesten und kriechresistenten γ -TiAl Basislegierung für Strahltriebwerkskomponenten, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2014.
- [Schw2014b] E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, J. Lindemann, J. Klose, W. Smarsly, V. Güther, Microstructural design and mechanical properties of a cast and heat-treated intermetallic multi-phase γ -TiAl based alloy, *Intermetallics* 44 (2014) 128–140.
- [Schw2014c] E. Schwaighofer, H. Clemens, J. Lindemann, A. Stark, S. Mayer, Hot-working behavior of an advanced intermetallic multi-phase γ -TiAl based alloy, *Materials Science & Engineering A* 614 (2014) 297-310.
- [Sel1966] C.M. Sellars, W.J. McG. Tegart, On the mechanism of hot deformation, *Acta Metallurgica* 14 (1966) 1136–1138.
- [Sem1984] S.L. Semiatin, J.J. Jonas, Formability and workability of metals: Plastic instability and flow localization, American society for metals, Metals Park, Ohio, USA, 1984.

- [Ser1998] C. Servant, I. Ansara, Thermodynamic assessment of the Al-Nb-Ti system, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 102 (1998) 1189-1205.
- [SGTE2002] Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) Al-Mo. In: Lehrstuhl für Theoretische Hüttenkunde, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (eds.): Binary systems. Part 1: Elements and binary systems from Ag-Al to Au-Tl. Landolt-Börnstein - group IV physical chemistry (numerical data and functional relationships in science and technology), vol. 19B1. Springer, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [Smi1953] W.I. Smirnov, *Lehrgang der höheren Mathematik (Band 1)*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1953.
- [Spie2009] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [Spit1991] T. Spittel, M. Spittel, Calculation of the influence of chemical composition on the flow stress of steel in hot forming, *Neue Hütte* 36 (1991) 329-335.
- [Spit2009] M. Spittel, T. Spittel, Landolt-Börnstein, group VIII, materials: Metal forming data, part 1: Ferrous alloys, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2009.
- [Sta2013] A. Stark, E. Schwaighofer, S. Mayer, H. Clemens, T. Lippmann, L. Lottermoser, A. Schreyer, F. Pyczak, In situ high-energy XRD study of the hot-deformation behavior of a novel γ -TiAl alloy, *MRS Proceedings* 1516 (2013) 71-76.
- [Sun1981] B. Sundman and J. Ågren, A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 42 (1981) 297-301.
- [Wer2011] R. Werner, *Kinetik der γ/α -Umwandlung niedriglegierter Stähle*, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2011.
- [Wer2012] R. Werner, M. Schloffer, E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, Thermodynamic calculations of phase equilibria and phase fractions of a β -solidifying TiAl alloy using the CALPHAD approach, *MRS Proceedings* 1516 (2013) 59-64.
- [Wer2014a] R. Werner, E. Schwaighofer, M. Schloffer, H. Clemens, J. Lindemann, S. Mayer, Constitutive analysis and microstructure evolution of the high-temperature deformation behavior of an advanced intermetallic multi-phase γ -TiAl-based alloy, *Advanced Materials Research* 922 (2014) 807-812.
- [Wer2014b] R. Werner, J. Lindemann, H. Clemens, S. Mayer, Constitutive analysis of the flow curve behavior of an intermetallic β -solidifying γ -TiAl-based alloy and microstructural characterization of the deformed state, *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 159 (2014) 286-288.
- [Wit2008a] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T.Ya. Velikanova, The Al-B-Nb-Ti system: I. Re-assessment of the constituent binary systems B-Nb and B-Ti on the basis of new experimental data, *Journal of Alloys and Compounds* 448 (2008) 185-194.

- [Wit2008b] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T.Ya. Velikanova, The Al–B–Nb–Ti system: II. Thermodynamic description of the constituent ternary system B–Nb–Ti, *Journal of Alloys and Compounds* 456 (2008) 143–150.
- [Wit2008c] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T.Ya. Velikanova, The Al–B–Nb–Ti system: III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al–Ti, *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008) 64–77.
- [Wit2009a] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, T.Ya. Velikanova, The Al–B–Nb–Ti system: IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al–Nb and ternary Al–Nb–Ti systems, *Journal of Alloys and Compounds* 472 (2009) 133–161.
- [Wit2009b] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, J. Zollinger, L.V. Artyukh, T.Ya. Velikanova, The Al–B–Nb–Ti system: V. Thermodynamic description of the ternary system Al–B–Ti, *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009) 86–104.
- [Xio2004] W. Xiong, Y. Du, Y. Liu, B.Y. Huang, H.H. Xu, H.L. Chen, Z. Pan, Thermodynamic assessment of the Mo–Nb–Ta system, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 28 (2004) 133–140.
- [Zen1944] C. Zener, H. Hollomon, Effect of strain rate upon plastic flow of steel, *Journal of Applied Physics* 15 (1944) 22.
- [Zha2010] X. Zhang, Y.F. Cui, G.L. Xu, W.J. Zhu, H.S. Liu, B.Y. Yin, Z.P. Jin, Thermodynamic assessment of the U–Mo–Al system, *Journal of Nuclear Materials* 402 (2010) 15–24.
- [Zie1963] H. Ziegler, Some extremum principles in irreversible thermodynamics, with application to continuum mechanics, *Progress in Solid Mechanics*, 4, Wiley, New York, 1963, 93–193.

6 Anhang

6.1 Publikationsliste

Beiträge in einer Fachzeitschrift / Konferenz

1. H. Clemens, M. Schloffer, E. Schwaighofer, R. Werner, A. Gaitzenauer, B. Rashkova, T. Schmölzer, P. Pippan, S. Mayer, Advanced β -solidifying titanium aluminides – Development status and perspectives, MRS Proceedings 1516 (2013) 3-16.
2. R. Werner, M. Schloffer, E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, Thermodynamic calculations of phase equilibria and phase fractions of a β -solidifying TiAl alloy using the CALPHAD approach, MRS Proceedings 1516 (2013) 59–64.
3. R. Werner, E. Schwaighofer, M. Schloffer, H. Clemens, J. Lindemann, S. Mayer, Constitutive analysis and microstructure evolution of the high-temperature deformation behavior of an advanced intermetallic multi-phase γ -TiAl-based alloy, Advanced Materials Research 922 (2014) 807–812.
4. R. Werner, J. Lindemann, H. Clemens, S. Mayer, Constitutive analysis of the flow curve behavior of an intermetallic β -solidifying γ -TiAl-based alloy and microstructural characterization of the deformed state, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 159 (2014) 286–288.
5. E. Gamsjäger, R. Werner, W. Schiller, B. Buchmayr, Kinetics of the austenite-to-ferrite phase transformation - simulations and experiments, steel research international 2 (2014) 131-142.
6. F. Godor, R. Werner, J. Lindemann, H. Clemens, S. Mayer, Gefügecharakterisierung intermetallischer γ -TiAl-Legierungen nach Hochtemperaturverformung, Praktische Metallographie - Sonderband 46 (2014) 113-118.
7. P. Erdely, R. Werner, E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, In-situ study of the time-temperature-transformation behaviour of a multi-phase intermetallic β -stabilised TiAl alloy, Intermetallics 57 (2015) 17-24.

8. F. Godor, R. Werner, J. Lindemann, H. Clemens, S. Mayer, Microstructure characterization of intermetallic γ -TiAl based alloys after high-temperature deformation, *Practical Metallography* 52 (2015) 239-248.
9. F. Godor, R. Werner, J. Lindemann, H. Clemens, S. Mayer, Characterization of the high temperature deformation behaviour of two intermetallic TiAl-Mo alloys, *Materials Science & Engineering A* 648 (2015) 208–216.
10. D. Huber, R. Werner, H. Clemens, M. Stockinger, Influence of process parameter variation during thermo-mechanical processing of an intermetallic β -stabilized γ -TiAl based alloy, *Materials Characterization* 109 (2015) 116–121.

6.2 Anhang ausgewählter Publikationen

Die rot markierten Publikationen der oben angeführten Publikationsliste sind auf den folgenden Seiten (in der Reihenfolge 2, 3, 4, 7, 9 und 10) angehängt.

Thermodynamic Calculations of Phase Equilibria and Phase Fractions of a β -Solidifying TiAl Alloy using the CALPHAD Approach

Robert Werner¹, Martin Schloffer¹, Emanuel Schwaighofer¹, Helmut Clemens¹, Svea Mayer¹

¹Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Montanuniversität Leoben, A-8700 Leoben, Austria

ABSTRACT

The CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) method is widely recognized as a powerful tool in both scientific and industrial development of new materials and processes. For the implementation of consistent databases, where each phase is described separately, models are used which are based on physical principles and parameters assessed from experimental data. Such a database makes it possible to perform realistic calculations of thermodynamic properties of multi-component systems. However, a commercial available TiAl database can be applied for thermodynamic calculations to both conventional Ti-base alloys and complex intermetallic TiAl alloys to describe experimentally evaluated phase fractions as a function of temperature. In the present study calculations were done for a β -solidifying TiAl alloy with a nominal composition of Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (in at. %), termed TNMTM alloy. At room temperature this alloy consists of ordered γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al and β_0 -TiAl phases. At a certain temperature α_2 and β_0 disorder to α and β , respectively. Using the commercial database the thermodynamic calculations reflect only qualitative trends of phase fractions as a function of temperature. For more exact quantitative calculations the commercial available thermodynamic database had to be improved for TiAl alloys with high Nb (and Mo) contents, as recently reported for Nb-rich γ -TiAl alloys. Therefore, the database was modified by experimentally evaluated phase fractions obtained from quantitative microstructure analysis of light-optical and scanning electron micrographs as well as conventional X-ray diffraction after long-term heat treatments and by means of in-situ high-energy X-ray diffraction experiments. Based on the CALPHAD-conform thermodynamic assessment, the optimized database can now be used to correctly predict the phase equilibria of this multi-component alloying system, which is of interest for applications in automotive and aircraft engine industry.

INTRODUCTION

With the use of the CALPHAD formalism it is possible to calculate phase diagrams and phase fraction diagrams. For this reason the required effort to determine equilibrium conditions in a multi-component system is reduced. Following the CALPHAD methodology it is possible to use the assessed excess Gibbs energies of the constituent subsystems for extrapolation to a higher component system. Details of modeling procedures can be found in the fundamental work of Kaufman and Hillert [1,2] and in the reviews of Ansara [3] and Saunders and Miodownik [4]. All types of models require an input of coefficients that uniquely describe the thermo-physical properties of the various phases of the multi-component system and these coefficients are held in databases. The main models used in the present work are the substitutional type model and the multiple sublattice model, details of each can be found in [4,5]. Both models are necessary to describe the total Gibbs energy of the existing phases in the TNMTM specification range [6] and will be explained shortly in the next chapter dealing with the theory behind CALPHAD

modeling. The thermodynamic calculations were conducted using the thermodynamic software ThermoCalc. As far as the calculation of phase fractions as a function of temperature for the investigated TNMTM alloy is concerned, three databases (A, B and C) were compared in this work. Database A is the commercial TiAl database from Saunders [7], database B is an extended, but unmodified database (using [8] for the reassessed Ti-Al-Nb system and [7] for the Mo contributions), and database C is a modified version of database B and has been optimized for calculations in the TNMTM specification region.

THEORY

For the calculation of phase equilibria in a multi-component system, it is necessary to minimize the total Gibbs energy, G_{total} (as a function of pressure, temperature and composition) of all phases that take part in this equilibrium.

$$G_{\text{total}} = \sum_{p=1}^N n_p G_m^{\varphi_p} \rightarrow \text{minimum}, \quad (1)$$

where n_p is the number of moles, and $G_m^{\varphi_p}$ is the molar Gibbs energy of phase p .

A thermodynamic description of a system requires the assignment of thermodynamic functions for each phase. As it has been pointed out in the introduction the main models used in the present work are the substitutional type model and the multiple sublattice model. Both of these models can broadly be represented by the general equation of a phase φ_p [1]:

$$G_m^{\varphi_p}(T, x_k) = G_{m,\text{ref}}^{\varphi_p}(T, x_k) + G_{m,\text{id}}^{\varphi_p}(T, x_k) + G_{m,\text{E}}^{\varphi_p}(T, x_k), \quad \text{with } k = \text{Ti, Al, Nb, Mo}, \quad (2)$$

where $G_{m,\text{ref}}^{\varphi_p}$ is the molar Gibbs energy of the phase in its pure form, $G_{m,\text{id}}^{\varphi_p}$ is the molar Gibbs energy for ideal mixing and $G_{m,\text{E}}^{\varphi_p}$ is the molar excess Gibbs energy of the phases.

Unary phases

The molar Gibbs energy function for the element k ($k = \text{Ti, Al, Nb, Mo}$) in the phase φ_p ($\varphi_p = \beta\text{-bcc_A2} \leftrightarrow \beta_0\text{-bcc_B2, } \alpha\text{-hcp_A3, } L\text{-liquid, } \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al_D0}_{19} \text{ and } \gamma\text{-TiAl_L1}_0$) is described by Eq. (3). In the present work the molar Gibbs energy functions for each component k are taken from the Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) compilation of Dinsdale [9].

$${}^0G_{m,k}^{\varphi_p}(T) = a + bT + cT \ln T + \sum_{j \in \mathbb{Z}} d_j T^j \dots, \quad (3)$$

where a , b , c , and d_j are adjustable coefficients and j are integers. To represent the pure elements, j -values are typically 2, 3, -1 and 7 or -9 [9].

Substitutional type model

The L -liquid phase is modeled as substitutional by applying the Muggianu extension of the Redlich-Kister formalism [10,11]. In general the Gibbs energy of mixing of a multi-component system for a substitutional phase can be represented by Eq. (4):

$$G_m^{\varphi_p}(T, x_k) = + \begin{cases} G_{m,\text{ref}}^{\varphi_p}(T, x_k) = \sum_{i=1}^K x_i^0 G_{m,i}^{\varphi_p}(T), \\ G_{m,\text{id}}^{\varphi_p}(T, x_k) = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i, \\ G_{m,\text{E}}^{\varphi_p}(T, x_k) = \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^K x_i x_j \sum_{z=0}^{Z \in \mathbb{N}} {}^z L_{ij}^{\varphi_p} (x_i - x_j)^z + \sum_{\substack{i,j,l=1 \\ (i \neq j \neq l)}}^K x_i x_j x_l \sum_{r=i,j,l} {}^r L_{ijl}^{\varphi_p} x_r + \dots, \end{cases} \quad (4)$$

where x_i , x_j and x_l are the mole fractions of component i , j and l . ${}^0 G_{m,i}^{\varphi_p}$ defines the molar Gibbs energy of the phase in the pure component i , T is the temperature in Kelvin and R is the universal gas constant. The binary interaction parameters $L_{ij}^{\varphi_p} = \sum_{z=0}^{Z \in \mathbb{N}} {}^z L_{ij}^{\varphi_p} (x_i - x_j)^z$ were modeled using Redlich-Kister [11] polynomials and consist of binary interaction coefficients ${}^z L_{ij}^{\varphi_p}$ dependent on the value of z and temperature T . In practice the value for z does not usually rise above two. The ternary interaction parameters $L_{ijl}^{\varphi_p} = \sum_{r=i,j,l} {}^r L_{ijl}^{\varphi_p} x_r$ were modeled as described in [12] and those parameters are a function of the temperature dependent ternary interaction coefficients ${}^r L_{ijl}^{\varphi_p}$. In the present work only two terms were applied for the temperature dependence of the binary and ternary interaction coefficients (${}^z L_{ij}^{\varphi_p} = {}^z a_{ij}^{\varphi_p} + {}^z b_{ij}^{\varphi_p} T$ and ${}^r L_{ijl}^{\varphi_p} = {}^r a_{ijl}^{\varphi_p} + {}^r b_{ijl}^{\varphi_p} T$), where a and b are parameters that were modified during the optimization process in this work too (database C).

Multiple sublattice model

The metal solid solution phases and the more complex intermetallic compounds are usually modeled using the compound energy formalism [13]. The metal solid solutions based on β -bcc_A2 and α -hcp_A3 phases are modeled as disordered solution phases using the two-sublattice model where the second sublattice is occupied by vacancies (Va). The remaining intermetallic compounds (α_2 -Ti₃Al_D0₁₉ and γ -TiAl_L1₀) are treated as ordered phases by using the two-sublattice model proposed by Hillert and Staffanson [14]. The ordered α_2 -Ti₃Al phase and the corresponding disordered α -hcp_A3 phase are described by separate models. The ordered β_0 -bcc_B2 phase is modeled by a unified three-sublattice model, which includes the contribution from disordered β -bcc_A2 phase. Following the compound energy formalism the molar Gibbs energy of a phase φ_p has the general form:

$$G_m^{\varphi_p}(T, y_k) = + \begin{cases} G_{m,\text{ref}}^{\varphi_p}(T, y_k) = \sum_{j \geq 2} \left(\prod_{i=1}^j y_{k_i}^{s_i} \right) {}^0 G_{m,(k_1 \dots k_j)}^{\varphi_p}, \\ G_{m,\text{id}}^{\varphi_p}(T, y_k) = RT \sum_{s=1}^S \eta^{\varphi_p, s} \sum_{i=1}^{K_s} y_i^s \ln(y_i^s), \\ G_{m,\text{E}}^{\varphi_p}(T, y_k) = \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^{K_1} \sum_{l=1}^{K_2} y_i^{s_1} y_j^{s_2} y_l^{s_3} \sum_{z=0}^{Z \in \mathbb{N}} {}^z L_{(i,j:l)}^{\varphi_p} (y_i^{s_1} - y_j^{s_1})^z + \dots \end{cases} \quad (5)$$

with $y_k^s = n_k^s / \sum_{i=1}^{K_s} n_i^s$ and $\sum_{i=1}^{K_s} y_i^s = 1$.

y_k^s is the site fraction of component k on sublattice s and n_k^s is the number of moles of constituent k on sublattice s . ${}^0 G_{m,(k_1 \dots k_j)}^{\varphi_p}$ is the molar Gibbs energy of formation of ‘virtual compounds’ or unaries where each sublattice is occupied by just one component. $\eta^{\varphi_p, s}$ is the stoichiometric coefficient for each sublattice of the phase φ_p and $G_{m,\text{E}}^{\varphi_p}$ is the contribution of the molar excess Gibbs energy in the compound energy formalism, which is only depicted for a case of two

sublattices in Eq. (5). The parameter $L_{(i,j:l)}^{\varphi p} = \sum_{z=0}^{Z \in \mathbb{N}} z L_{(i,j:l)}^{\varphi p} (y_i^{s_i} - y_j^{s_j})^z$ describes the mutual interaction of the constituents i and j in the first sublattice, when the second sublattice is fully occupied by constituent l . This description can be extended in the same way to any number of sublattices. Building up the molar Gibbs energy terms with the use of the Eqs. (3)-(5) for all relevant phases of the TNMTM system it is possible to calculate the total Gibbs energy by using Eq. (1). The basic mathematical method used for the calculation of phase fractions as a function of temperature is a constrained minimization of the total Gibbs energy (calculated from Eq. (1)) for a given temperature, pressure and overall composition of the multi-component TNMTM system. For reasons of simplification of the model the low B content (0.1 at. % in the β -solidifying TiAl alloy) was not considered in the calculation of the total Gibbs energy.

EXPERIMENT

TNMTM powder, produced by argon gas atomization using the Electrode Induction Melting Gas Atomization technique [15], with a particle size smaller than 180 μm in diameter, was filled into cylindrical titanium cans. Subsequently, the capsules were evacuated, sealed and hot-isostatically pressed (HIPed) at 1250 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h at 200 MPa, followed by furnace cooling. Samples as reported in [16] were cut from the HIPed material for the subsequent isothermal heat-treatments (HT) in the temperature range of 850-1350 $^{\circ}\text{C}$. All heat-treatments were performed in a Carbolite furnace RHF 1600 where the temperature was controlled with thermocouples, integrated in the furnace. Subsequent water quenching (WQ) was performed. The small samples were used to evaluate the predominant microstructural constituents after annealing between 1075 $^{\circ}\text{C}$ and 1285 $^{\circ}\text{C}$ with a holding time of 1 h. For the investigation of the microstructure and phase fractions, after annealing between 1290 $^{\circ}\text{C}$ and 1350 $^{\circ}\text{C}$ for 9 min up to 30 min, the larger samples were used. The holding time for the annealed samples at 850 $^{\circ}\text{C}$ and 900 $^{\circ}\text{C}$ was 6 h and details of the stepwise heat-treatments for the two lowest temperatures can be found in [16]. According to [16] the evolution of the microstructure after each individual heat-treatment step was examined by light-optical (LOM), scanning electron microscopy (SEM) as well as by conventional X-ray diffraction (XRD) and subsequent Rietveld analysis. Furthermore, the setups of the HZG beamline HARWI II at DESY in Hamburg, Germany, were used in order to perform in-situ high-energy X-ray diffraction (HEXRD) experiments with high-energy synchrotron radiation.

DISCUSSION

The experimentally evaluated phase fractions as a function of temperature are compared with the results of thermodynamic calculations using three different databases A, B and C (Figures 1a and 1b). For all three databases the calculated γ -solvus temperatures ($T_{\gamma,\text{solv}}$) agree well with experimental data derived from quantitative analysis of heat-treated specimens and in-situ HEXRD experiments. The eutectoid temperature (T_{eu}), which is connected to the $\alpha \rightarrow \alpha_2$ ordering reaction, is significantly underestimated by the thermodynamic calculations if the database A or B is used. Database C is a modified version of database B and, therefore, optimized for calculations in the TNMTM specification range. In Table I the changed interaction coefficients are listed so that it is comprehensible which modifications were necessary to shift T_{eu} to a higher temperature of about 1160 $^{\circ}\text{C}$ and to obtain a better correlation with the experimental data in the $(\alpha+\beta)$ -two-phase region above $T_{\gamma,\text{solv}}$. The comparison of the changed

parameters shows that consequently all a -values (corresponding to molar enthalpy terms) are modified in the ten listed parameters, whereas the b -values (corresponding to molar entropy terms) are not changed.

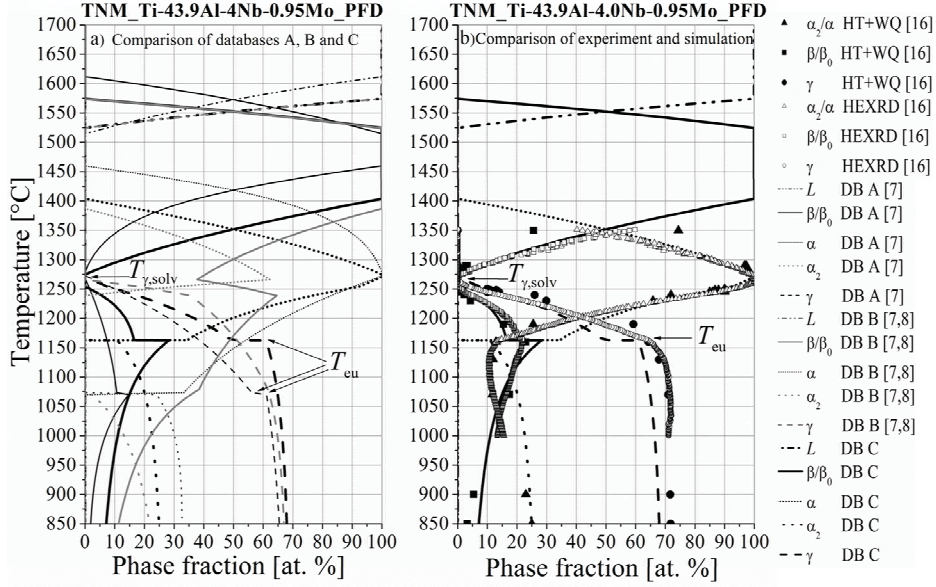


Figure 1. a) Comparison of calculated phase fractions as a function of temperature according to three different databases (A, B and C) used for the β -stabilized TiAl alloy Ti-43.9Al-4.0Nb-0.95Mo(-0.1B) without considering of boron contributions. b) Experimentally evaluated phase fractions obtained from heat treatments followed by quantitative metallography as well as in-situ HEXRD measurements are compared to the simulated results of the new established database C.

Table I. Comparison of changed interaction coefficients (databases B and C).

Phase	Changed parameter	Database B	Ref. B	Database C	Ref. C
α	${}^0L_{(\text{Al,Mo} : \text{Va})}^\alpha$	$-85570 + 25T$	[7]	$-85700 + 25T$	[this work]
	${}^0L_{(\text{Mo,Ti} : \text{Va})}^\alpha$	$+22760 - 6T$	[7]	$+18050 - 6T$	[this work]
β_0	${}^0L_{(\text{Al,Ti} : \text{Al} : \text{Va})}^{\beta_0} = {}^0L_{(\text{Al} : \text{Al,Ti} : \text{Va})}^{\beta_0}$	$+6155$	[8]	$+900$	[this work]
	${}^0L_{(\text{Al,Ti} : \text{Ti} : \text{Va})}^{\beta_0} = {}^0L_{(\text{Ti} : \text{Al,Ti} : \text{Va})}^{\beta_0}$	-21406	[8]	-23500	[this work]
α_2	${}^0L_{(\text{Al,Ti} : \text{Al})}^{\alpha_2}$	$-269912 + 86.338T$	[8]	$-273380 + 86.338T$	[this work]
	${}^0L_{(\text{Ti} : \text{Al,Ti})}^{\alpha_2}$	$-13704 + 5.318T$	[8]	$-44000 + 5.318T$	[this work]
γ	${}^0L_{(\text{Al,Ti} : \text{Al})}^\gamma = {}^0L_{(\text{Al} : \text{Al,Ti})}^\gamma$	$-88993 + 41.695T$	[8]	$-90700 + 41.695T$	[this work]
	${}^1L_{(\text{Al,Ti} : \text{Al})}^\gamma = {}^1L_{(\text{Al} : \text{Al,Ti})}^\gamma$	$+27363$	[8]	$+27950$	[this work]
	${}^2L_{(\text{Al,Ti} : \text{Al})}^\gamma = {}^2L_{(\text{Al} : \text{Al,Ti})}^\gamma$	$+42189$	[8]	$+39000$	[this work]
	${}^0L_{(\text{Al,Ti} : \text{Ti})}^\gamma = {}^0L_{(\text{Ti} : \text{Al,Ti})}^\gamma$	$-31963 + 6.952T$	[8]	$-33258 + 6.952T$	[this work]

CONCLUSIONS

For the evaluation of phase fractions as a function of temperature for the investigated β -solidifying TNMTM alloy different heat-treated samples were examined by means of quantitative metallography and conventional XRD. The results match well with the data derived from in-situ HEXRD measurements. Additionally, the experimentally observed dependency of the phase

fractions on temperature is compared with those derived from thermodynamic calculations using three different databases (A, B and C). The simulated phase fractions obtained using the databases A and B could only show a satisfying agreement with the experimental results in the vicinity of $T_{\gamma,\text{solv}}$ (Figure 1a). For a higher accuracy of quantitative calculations the commercial available thermodynamic databases from open literature [7,8] had to be improved for TiAl alloys with high Nb and Mo contents. The simulated results obtained from the new established database C are in satisfying accordance with the experimental ones. Because of the optimized thermodynamic calculations of phase fractions as a function of temperature it is now possible to obtain appropriate results when calculating quasibinary phase diagrams as a function of temperature for alloys within the TNMTM specification range.

ACKNOWLEDGEMENTS

A part of this work was conducted within the framework of the FFG project 830381 “fAusT” Österreichisches Luftfahrtprogramm TAKE OFF, Austria; Research activities performed at DESY have received funding from the European Community’s Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement n°226716.

REFERENCES

1. L. Kaufman and H. Bernstein, Computer calculation of phase diagrams, Academic Press, New York (1970).
2. M. Hillert, Calculations of phase equilibria. American Society for Metals Seminar on Phase Transformations. Metals Park, Ohio: *American Society for Metal*, 181-218 (1968).
3. I. Ansara, *Int. Met. Reviews* **22**, 20-53 (1979).
4. N. Saunders and A.P. Miodownik, CALPHAD (A Comprehensive Guide), Elsevier, London (1998).
5. B. Sundman and J. Ågren, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 227-238 (1981).
6. V. Güther, TNMTM data sheet Nr. **1**, GfE Metalle und Materialien GmbH, Nuremberg, Germany (2010).
7. N. Saunders, in *Gamma Titanium Aluminides*, edited by Y.-W. Kim, D. M. Dimiduk and M. H. Loretto (TMS, Warrendale, PA, 1999) p. 183-188.
8. V. T. Witusiewicz, A. A. Bondar, U. Hecht, and T. Ya. Velikanova, *Journal of Alloys and Compounds* **472**, 133-161 (2009).
9. A. T. Dinsdale, *CALPHAD* **15**, 317-425 (1991).
10. Y.-M. Muggianu, M. Gambino, and J.-P. Bros, *J. Chim. Phys.* **72**, 83-88 (1975).
11. O. Redlich and A. Kister, *Indust. Eng. Chem.* **40**, 345-348 (1948).
12. M. Hillert, *CALPHAD* **4**, 1-12 (1980).
13. J.-O. Andersson, A. F. Guillermet, M. Hillert, B. Jansson, and B. Sundman, *Acta Metall.* **34**, 437-445 (1986).
14. M. Hillert and L.-I. Staffansson, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3618-3626 (1970).
15. R. Gerling, H. Clemens, and F.-P. Schimansky, *Advanced Engineering Materials* **6**, 23-38 (1996).
16. M. Schloffer, F. Iqbal, H. Gabrisch, E. Schwaighofer, F.-P. Schimansky, S. Mayer, A. Stark, T. Lippmann, M. Göken, F. Pyczak, and H. Clemens, *Intermetallics* **22**, 231-240 (2012).

Constitutive analysis and microstructure evolution of the high-temperature deformation behavior of an advanced intermetallic multi-phase γ -TiAl-based alloy

Robert Werner^{1, a}, Emanuel Schwaighofer^{1, b}, Martin Schloffer^{1, c},
Helmut Clemens^{1, d}, Janny Lindemann^{2, e}, Svea Mayer^{1, f}

¹Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Montanuniversität Leoben, Leoben, Austria

²GfE Fremat GmbH, Freiberg, Germany

^arobert.werner@unileoben.ac.at, ^bemanuel.schwaighofer@unileoben.ac.at,

^cmartin.schloffer@unileoben.ac.at, ^dhelmut.clemens@unileoben.ac.at, ^ejanny.lindemann@gfe.com, ^fsvea.mayer@unileoben.ac.at

Keywords: High Mo and Nb containing TiAl alloy, Hot deformation, Constitutive analysis, Microstructure evolution.

Abstract

In the present study the high-temperature deformation behavior of a cast and subsequently HIPed β -solidifying γ -TiAl-based alloy with a nominal composition of Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (in at. %), termed TNM alloy, is investigated. At room temperature this alloy consists of ordered γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al and β_0 -TiAl phases. By increasing the temperature, α_2 and β_0 disorder to α and β , respectively. In order to get a better understanding of dynamic recovery and recrystallization processes during thermomechanical processing, isothermal compression tests on TNM specimens are carried out on a Gleeble®3500 simulator. These tests are conducted at temperatures ranging from 1100 °C to 1250 °C (in the $\alpha/\alpha_2+\beta/\beta_0+\gamma$ phase field region) applying strain rates in the range of 0.005 s⁻¹ to 0.5 s⁻¹ up to a true strain of 0.9. The evolution of microstructure along with the dynamically recrystallized grain size during hot deformation is examined by scanning electron microscopy (SEM). The flow softening behavior after reaching the peak stress in the true stress-true strain curve is attributed to dynamic recrystallization. By using the Zener-Hollomon parameter as a temperature-compensated strain rate the dependence of flow stress on temperature and strain rate is shown to follow a hyperbolic-sine Arrhenius-type relationship.

Introduction

Intermetallic γ -TiAl-based alloys have been investigated for aerospace engine components and turbocharger wheels due to their attractive properties such as low density, excellent high-temperature strength and creep resistance which make them ideal candidates for replacing Ni-base super-alloys in applications such as low pressure turbine blades [1-3]. To promote hot-workability, β -solidifying TiAl alloys, such as the TNM alloy, were developed. Due to the high amount of β stabilizing elements (Nb and Mo) in the TNM alloy the flow stress is reduced at hot working temperature and allows the material to be forged using a near-conventional process. A more detailed description of this alloy class is given in [1-3]. The understanding of metals and alloys behavior at hot deformation condition has a great importance for designers of metal forming processes. The phenomenological Arrhenius-type constitutive relation is often used to describe the plastic flow properties of metals and alloys in a form that can be used in computer code to model the hot-working behavior of mechanically stressed components under the prevailing loading conditions. Therefore, many research groups have attempted to develop constitutive equations of materials from the experimentally measured data to describe the hot-deformation behavior [4-8]. These equations are normally used to characterize steady state flow stress data and only take the effective strain rate and temperature on flow stress into account. In this study, the strain level, which is an important parameter in the

hot-deformation of intermetallic alloys is taken into consideration and, therefore, two phenomenological Arrhenius-type constitutive models are presented and compared to experimental flow stress data.

Experimental

The intermetallic TNM alloy was produced by a production technique (employed by GfE-Metalle und Materialien GmbH, Germany), which combines vacuum arc remelting (VAR) with centrifugal casting in permanent molds. In order to close casting porosity and to improve chemical homogeneity by diffusion processes, the material is subjected to hot-isostatic pressing (HIPing) which is conducted at 1200 °C for 4 h at 200 MPa followed by furnace cooling. Fig. 1 shows a representative as-HIPed microstructure of the investigated TNM alloy.

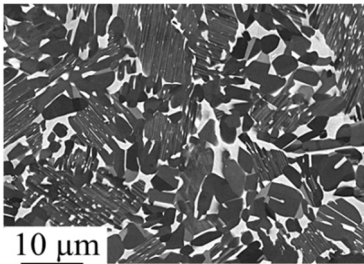


Figure 1. Microstructure of TNM (Ti–43.5Al–4Nb–1Mo–0.1B) alloy. Cast material after HIPing for 4 h at 1200 °C and 200 MPa, followed by slow cooling. SEM image taken in BSE mode, i.e., γ -TiAl appears gray to dark, α_2 -Ti₃Al light gray, and β_0 -TiAl exhibits the brightest contrast. DSC measurements of TNM samples result in the following values of transition temperatures:

$T_{\alpha/\alpha_2} = T_{\text{eut}} \approx 1170$ °C, $T_{\beta/\beta_0} \approx 1220$ °C and $T_{\gamma,\text{solv}} \approx 1260$ °C. Quantitative metallography shows a β_0 -phase fraction of about 14 vol. % at ambient temperature for the TNM alloy.

Cylindrical specimens with a diameter of 10 mm and a height of 15 mm were machined from the HIPed ingots. The high temperature compression tests were conducted in vacuum of 10^{-4} mbar at four temperatures $\vartheta_j = \{1150, 1200, 1250\}$ °C with three constant strain rates $\dot{\varepsilon}_i = \{0.005, 0.05, 0.5\}$ s⁻¹ on a Gleeble®3500 simulator. The specimens were resistance heated with heating rate of 5 °C s⁻¹ and soaked for 300 s at test temperatures before performing the compression tests up to a true strain of 0.9. In order to investigate the microstructural evolution during the deformation, the specimens were rapidly cooled from the test temperatures after deforming to true strain of 0.9. SEM images taken in back scattered electron (BSE) mode (Figs. 2a-f) were obtained from the cross-sectional surface of the deformed specimens, cut parallel to the compression axis. The metallographic specimens were prepared according to [9]. The measured true stress-true strain curves were obtained from the load-displacement data and are compared with the predicted flow stress curves (model 1 and model 2) for the three temperatures below the γ -solvus temperature ($T_{\gamma,\text{solv}} \approx 1260$ °C) in the three-phase field region of the TNM alloy (Figs. 5a-d).

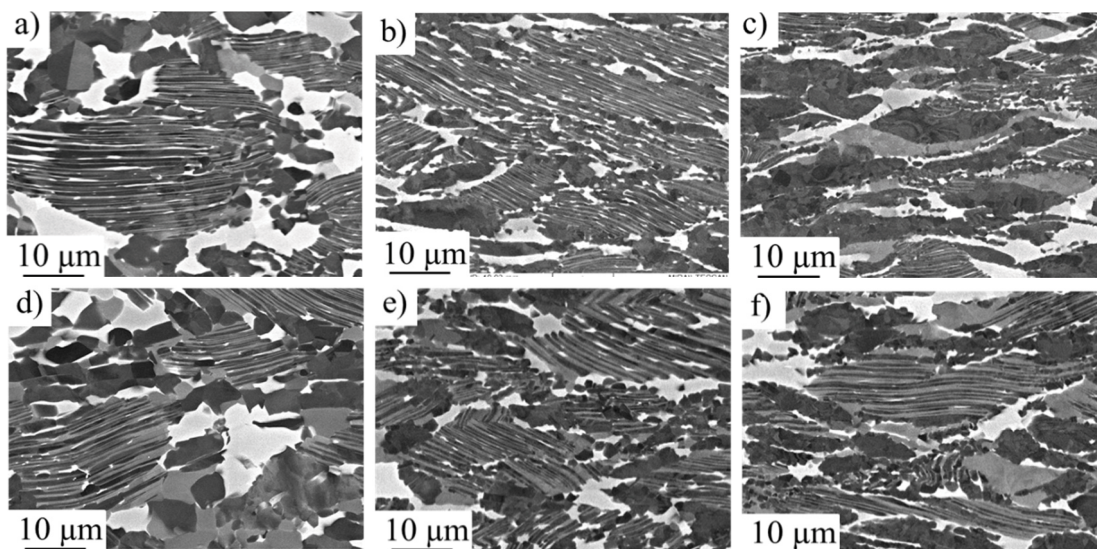


Figure 2a-f. Microstructure of the TNM alloy after compressive deformation up to a true strain of 0.9 at 1150 °C (a, b, and c; three-phase field region $\alpha_2+\beta_0+\gamma$) and at 1200 °C (d, e, and f; three-phase field region $\alpha+\beta_0+\gamma$) with strain rate of 0.005 s⁻¹ (a and d), 0.05 s⁻¹ (b and e), and 0.5 s⁻¹ (c and f). All SEM micrographs are in BSE mode.

Phenomenological Arrhenius-type Constitutive Equation

Taking the strain level into consideration the correlation between true stress, temperature and strain rate can be expressed by an Arrhenius-type equation [5,7]. The Zener-Hollomon parameter (Z) is also known as the temperature compensated strain rate. Z can be determined as follows:

$$Z = Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T) = \dot{\varepsilon} \cdot e^{\frac{\bar{Q}(\varepsilon)}{RT}} = f(\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)) = \begin{cases} C(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)^{\bar{n}(\varepsilon)} \\ B(\varepsilon) \cdot e^{\bar{\beta}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)} \\ A(\varepsilon) \cdot \sinh(\bar{\alpha}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T))^{\bar{n}_{\bar{\alpha}}(\varepsilon)} \end{cases} \text{ with } \begin{cases} \bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 n_j(\varepsilon) \\ \bar{\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \beta_j(\varepsilon) \\ \bar{\alpha}(\varepsilon) = \frac{\bar{\beta}(\varepsilon)}{\bar{n}(\varepsilon)}, \bar{n}_{\bar{\alpha}}(\varepsilon) = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 n_{j,\bar{\alpha}}(\varepsilon) \end{cases} \quad (1)$$

Where $\dot{\varepsilon}$ is the strain rate, $\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)$ is the true stress, $\bar{Q}(\varepsilon)$ is the arithmetic mean of the deformation activation energy, R is the universal gas constant and T is the absolute temperature. The coefficients $A(\varepsilon)$, $B(\varepsilon)$, $C(\varepsilon)$, and the arithmetic means ($\bar{n}(\varepsilon)$, $\bar{\beta}(\varepsilon)$, $\bar{\alpha}(\varepsilon)$, and $\bar{n}_{\bar{\alpha}}(\varepsilon)$) of the discrete strain rate sensitivity parameters ($n_j(\varepsilon)$, $\beta_j(\varepsilon)$, and $n_{j,\bar{\alpha}}(\varepsilon)$) are material constants for a discrete true strain ε . By logarithmizing Eq. (1) the following strain dependent equation (evaluated at discrete $\{\dot{\varepsilon}_i, T_j\}$ pairs) can be derived:

$$\ln \dot{\varepsilon}_i + \frac{\bar{Q}(\varepsilon)}{R} \left(\frac{1}{T_j} \right) = \begin{cases} \ln C(\varepsilon) + n_j(\varepsilon) \cdot \ln[\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j)] \\ \ln B(\varepsilon) + \beta_j(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j) \\ \ln A(\varepsilon) + n_{j,\bar{\alpha}}(\varepsilon) \cdot \ln[\sinh(\bar{\alpha}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j))] \end{cases} \text{ for } \begin{cases} i, j = \{1, 2, 3\} \\ \dot{\varepsilon}_i = \{0.005, 0.05, 0.5\} \text{ s}^{-1} \\ T_j = \{1423, 1473, 1523\} \text{ K} \end{cases} \quad (2)$$

Under the condition of constant temperature T_j the slopes of the linear fitted list plots of $\ln \dot{\varepsilon}_i$ against $\ln[\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j)]$, $\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j)$, and $\ln[\sinh(\bar{\alpha}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j))]$ are used for determining the discrete strain rate sensitivity parameters $n_j(\varepsilon)$, $\beta_j(\varepsilon)$, and $n_{j,\bar{\alpha}}(\varepsilon)$, respectively. By logarithmizing the hyperbolic-sine relationship of Eq. (1) the following strain dependent equation (evaluated at discrete $\{\dot{\varepsilon}_i, T_j\}$ pairs) can be derived, in which the determined parameter $\bar{n}_{\bar{\alpha}}(\varepsilon)$ is used:

$$\ln Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j) = \ln \dot{\varepsilon}_i + \frac{\bar{Q}(\varepsilon)}{R} \left(\frac{1}{T_j} \right) = \ln A(\varepsilon) + \bar{n}_{\bar{\alpha}}(\varepsilon) \cdot \ln[\sinh(\bar{\alpha}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j))] \quad (3)$$

Under the condition of constant strain rate $\dot{\varepsilon}_i$ the slopes of the linear fitted list plots of $\ln[\sinh(\bar{\alpha}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j))]$ against $1/T_j$ are used for determining the discrete temperature sensitivity parameters $k_{i,\bar{\alpha}}(\varepsilon)$ and the arithmetic mean $\bar{k}_{\bar{\alpha}}(\varepsilon) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 k_{i,\bar{\alpha}}(\varepsilon)$. The arithmetic mean of the deformation activation energy $\bar{Q}(\varepsilon)$ can be calculated using Eq. (4).

$$\bar{Q}(\varepsilon) = R \cdot \bar{k}_{\bar{\alpha}}(\varepsilon) \cdot \bar{n}_{\bar{\alpha}}(\varepsilon) = R \cdot \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial \{\ln[\sinh(\bar{\alpha}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j))]\}_{\text{linear fit}}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{\dot{\varepsilon}_i} \cdot \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial \{\ln \dot{\varepsilon}_i\}_{\text{linear fit}}}{\partial \ln[\sinh(\bar{\alpha}(\varepsilon) \cdot \sigma)]} \right)_{T_j} \quad (4)$$

Model 1 is based on the assumption that the coefficient $A(\varepsilon)$ is constant for a discrete true strain ε and $\ln A(\varepsilon)$ is determined as the ordinate of the linear fitted list plot of $\ln Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j)$ against $\ln[\sinh(\bar{\alpha}(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j))]$. The arithmetic means of parameters and coefficients used for model 1 are depicted in Figs. 3a-h. Model 2 uses all evaluated parameters of model 1 with exception of $A(\varepsilon)$. In the second model $A(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j)$ is assumed to be a function of ε , $\dot{\varepsilon}$, and T . For each of 50 discrete true strain levels the nine corresponding $\ln A(\dot{\varepsilon}_i, T_j)$ values are calculated using Eq. (3) and surface interpolation functions are generated and shown for three ε levels in Figs. 4a-c.

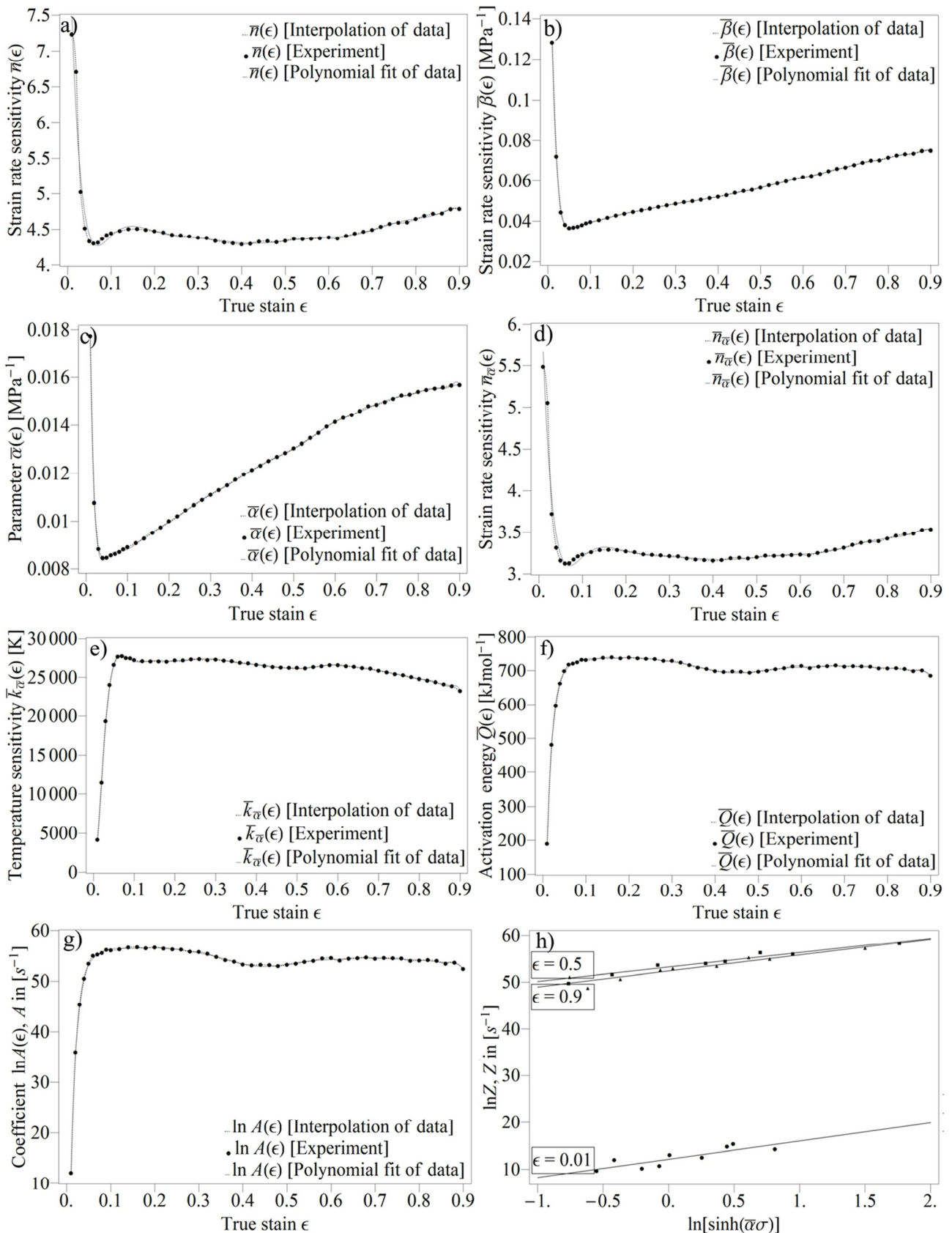


Figure 3a-h. Relationship between constitutive parameters and true strain ϵ by interpolation (dashed line) and polynomial fit (solid line) of measured flow stress data of the investigated TNM alloy. Each of the 50 discrete data points of the strain dependent constitutive parameters is the result of an arithmetic mean of the slopes (in the case of a-f) or the ordinate (in the case of g) of a linear data fit by the least squares method. All determined parameters (a-g) are used in model 1. Model 2 uses all evaluated parameters of model 1 with exception of $A(\epsilon)$.

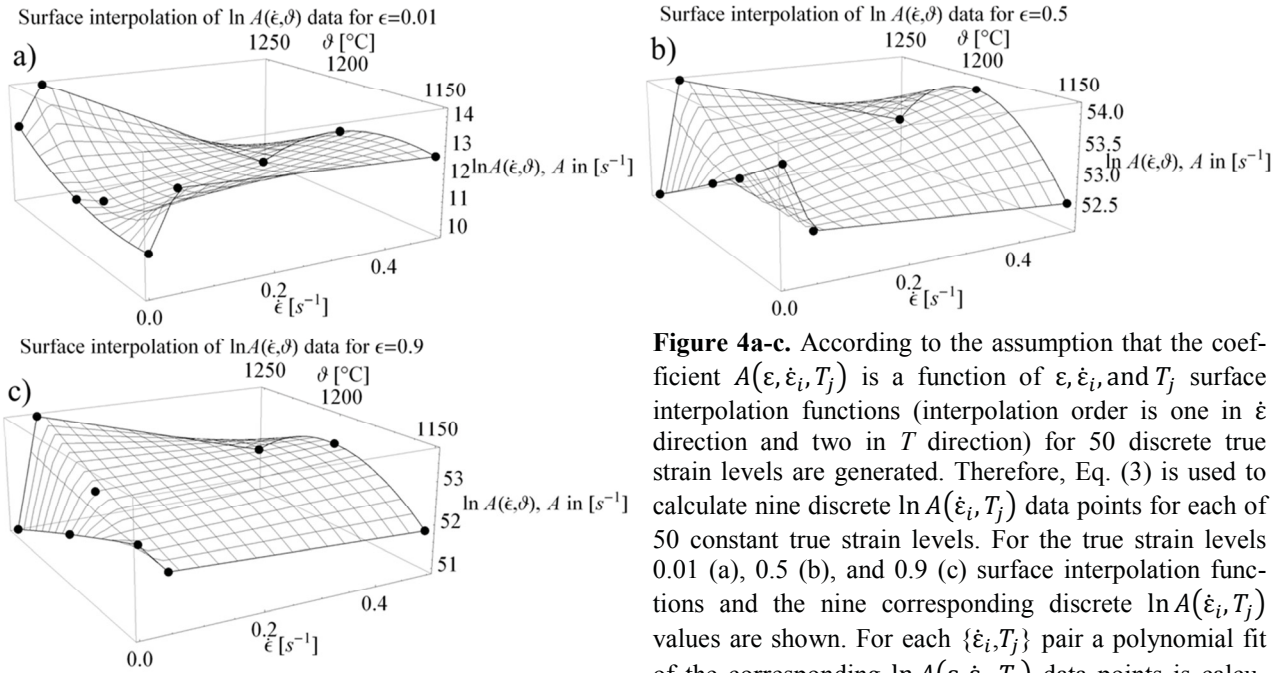


Figure 4a-c. According to the assumption that the coefficient $A(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j)$ is a function of $\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i$, and T_j surface interpolation functions (interpolation order is one in $\dot{\varepsilon}$ direction and two in T direction) for 50 discrete true strain levels are generated. Therefore, Eq. (3) is used to calculate nine discrete $\ln A(\dot{\varepsilon}_i, T_j)$ data points for each of 50 constant true strain levels. For the true strain levels 0.01 (a), 0.5 (b), and 0.9 (c) surface interpolation functions and the nine corresponding discrete $\ln A(\dot{\varepsilon}_i, T_j)$ values are shown. For each $\{\dot{\varepsilon}_i, T_j\}$ pair a polynomial fit of the corresponding $\ln A(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j)$ data points is calculated in model 2.

Results and Discussion

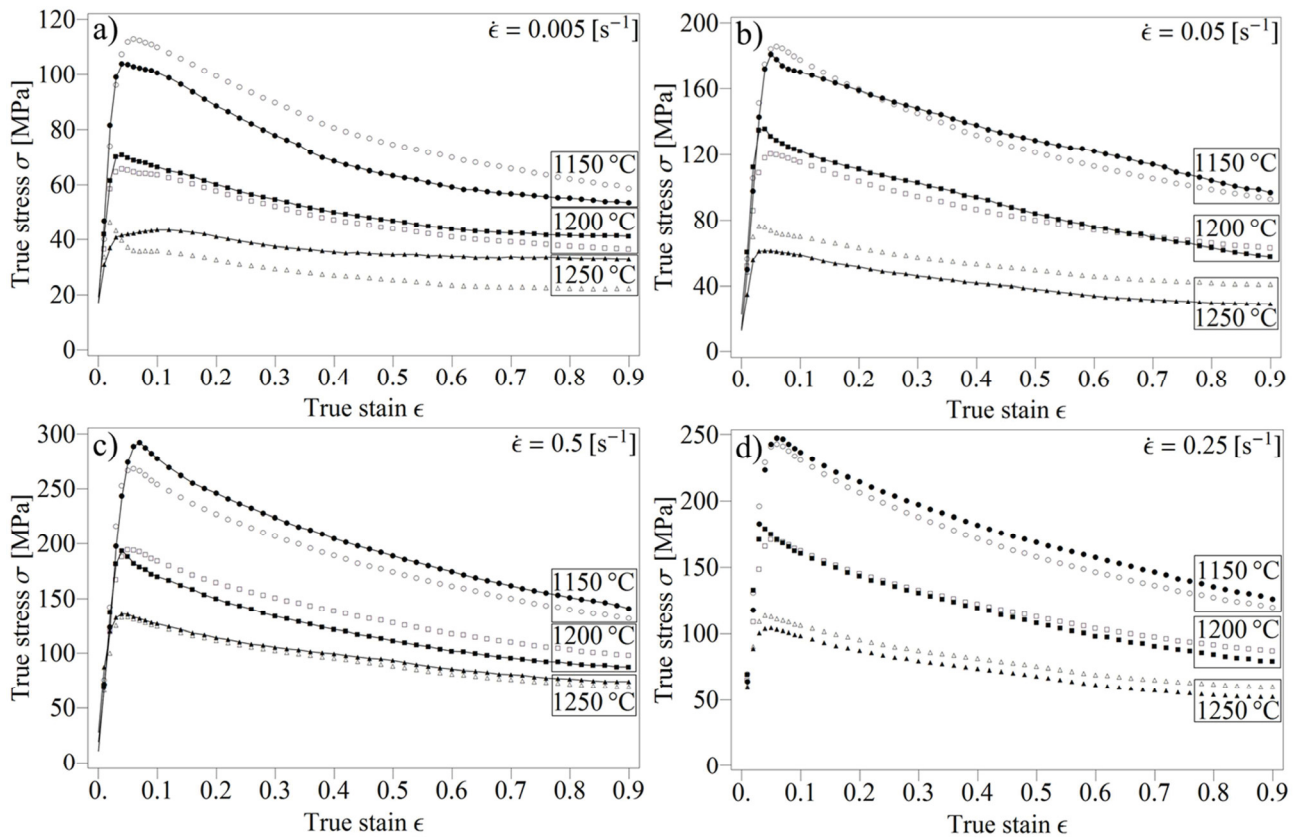


Figure 5a-d. Comparison between discrete predicted (model 1 with hollow markers and model 2 with solid markers) and measured flow stress curves (solid lines) of the TNM alloy for three different temperatures (in the $\alpha/\alpha_2+\beta/\beta_0+\gamma$ three-phase field region) under strain rates of: a) 0.005 s^{-1} , b) 0.05 s^{-1} , c) 0.5 s^{-1} . In d) the two models are used for discrete prediction of flow stress data under strain rate of 0.25 s^{-1} , where no measured flow stress curves exist.

The calculated flow curves (for both models from Eq. (3)) are compared with the measured flow stress curves obtained from the load-displacement data and the results are shown in Figs. 5a-c. It is clearly evident that the calculations by model 1 provide only a good approximation to the experimental flow curves. The calculations by the more complex model 2, that uses the assumption that the coefficient $A(\varepsilon, \dot{\varepsilon}_i, T_j)$ is a function of ε , $\dot{\varepsilon}_i$, and T_j , provide an exact reproduction of the experimental flow curves. Both the strain hardening portion before the peak stress and the flow stress drop portion can be accurately described by model 2. The very high value for the deformation activation energy is also reported by Nobuki et al. [6] and by Kim et al. [8] for lamellar or near lamellar initial microstructure of TiAl-based intermetallic alloys. According to [8] the deformation activation energy increases with decreasing Al content, increasing the amount of α/α_2 -phase, and with increasing lamellar volume fraction. The dynamically recrystallized size of the γ grains decreased with decreasing the temperature and increasing the strain rate (Fig. 2a-f). In addition to quantitative metallography, EBSD measurements will be conducted in a forthcoming study in order to get a better understanding of the recrystallized grain size distribution in the different phases and phase field regions of the TNM alloy.

Conclusions

The deformation characteristics of an advanced intermetallic multi-phase γ -TiAl-based alloy, termed TNM, have been investigated by means of compression tests over a practical range of temperatures and strain rates. The flow stress exhibited a peak stress before decreasing to a steady state level with increasing the strain. The observed flow softening behavior was attributed to the dynamic recrystallization of the γ -phase during high temperature deformation. The results from this study confirm that the phenomenological Arrhenius-type constitutive relationship developed in this work can accurately correlate the flow stress to the temperature, strain rate, and strain level. A power law equation has to be found that links the calculated Zener-Hollomon parameter $Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)$ with the experimentally determined recrystallized grain sizes of the deformed microstructure. The dynamically recrystallized size of the γ grains decreased with decreasing the temperature and increasing the strain rate.

References

- [1] H. Clemens, W. Wallgram, S. Kremmer, V. Güther, A. Otto, A. Bartels, *Advanced Engineering Materials* 10 (2008) 707-713.
- [2] F. Appel, J. D. H. Paul, M. Oehring, in *Gamma Titanium Aluminide Alloys – Science and Technology*, WILEY-VCH, Weinheim 2011.
- [3] H. Clemens, S. Mayer, *Advanced Engineering Materials* 15 (2013) 191-215.
- [4] C. Zener, H. Hollomon, *J. Appl. Phys.* 15 (1944) 22.
- [5] C.M. Sellars, *Acta Met.* 14 (1966) 1136-1138.
- [6] M. Nobuki, T. Tsujimoto, *ISIJ Int.* 31 (1991) 931-937.
- [7] Z.J. Pu, K.H. Wu, J. Shi, D. Zou, *Materials Science and Engineering A192/193* (1995) 780-787.
- [8] H.Y. Kim, W.H. Sohn, S.H. Hong, *Materials Science and Engineering A251* (1998) 216-225.
- [9] M. Schloffer, T. Schmoelzer, S. Mayer, E. Schwaighofer, G. Hawranek, F.-P. Schimansky, F. Pyczak, H. Clemens, *Prakt. Metallogr.* 48 (2011) 594-604.

Constitutive Analysis of the Flow Curve Behavior of an Intermetallic β -solidifying γ -TiAl-based Alloy and Microstructural Characterization of the Deformed State

**Robert Werner, Janny Lindemann,
Helmut Clemens & Svea Mayer**

BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte

Zeitschrift für Rohstoffe, Geotechnik, Metallurgie, Werkstoffe, Maschinen- und Anlagentechnik

ISSN 0005-8912

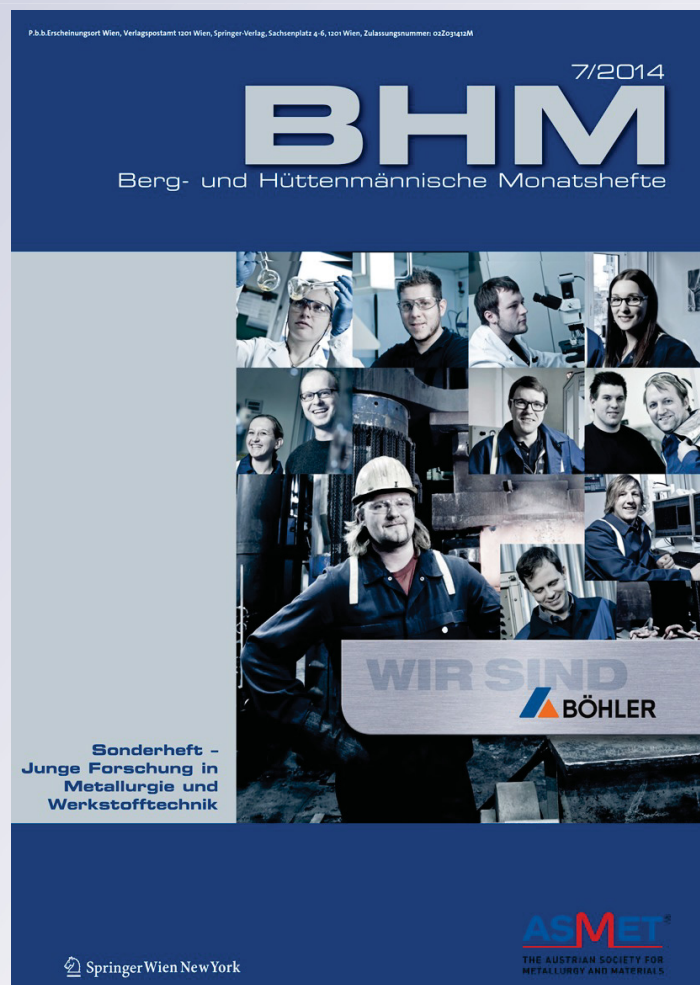
Volume 159

Number 7

Berg Huettenmaenn Monatsh (2014)

159:286-288

DOI 10.1007/s00501-014-0270-0



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer-Verlag Wien. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

Constitutive Analysis of the Flow Curve Behavior of an Intermetallic β -solidifying γ -TiAl-based Alloy and Microstructural Characterization of the Deformed State

Robert Werner¹, Janny Lindemann², Helmut Clemens¹ and Svea Mayer¹

¹Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Montanuniversität Leoben, Leoben, Austria

²GfE Fremat GmbH, Freiberg, Germany

Received April 18, 2014; accepted April 26, 2014; published online May 27, 2014

Abstract: In the present study, the high-temperature deformation behavior of a cast and subsequently hot-isostatic pressed (HIPed) β -solidifying γ -TiAl-based alloy with a nominal composition of Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (in at.%), termed TNM alloy, is investigated. Isothermal compression tests on cylindrical specimens are carried out on a Gleeble 3500 simulator in order to investigate the dynamic recrystallization processes in the three-phase field region ($\alpha/\alpha_2+\beta/\beta_0+\gamma$ -phase field) of the TNM alloy. The deformed microstructure along with the dynamically recrystallized grain size during hot deformation is examined by scanning electron microscopy (SEM). Two phenomenological-type constitutive models are presented and compared to experimental flow stress data.

Keywords: β -solidifying γ -TiAl-based alloy, Hot deformation, Constitutive analysis, Microstructure

Konstitutivanalyse des Fließkurvenverhaltens einer intermetallischen β -erstarrenden γ -TiAl Legierung und mikrostrukturelle Charakterisierung des Verformungszustandes

Zusammenfassung: In der vorliegenden Arbeit wird das Hochtemperatur-Verformungsverhalten einer gegossenen und anschließend heiß-isostatisch gepressten (geHIPten) β -erstarrenden γ -TiAl Legierung, mit einer nominellen Zusammensetzung von Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (in at.%), der sogenannten TNM-Legierung, untersucht. Isotherme Druckversuche an Zylinderproben erfolgen an einem Gleeble 3500 Simulator, um die dynamischen Rekris-

tallisationsprozesse im drei-Phasengebiet ($\alpha/\alpha_2+\beta/\beta_0+\gamma$ -Phasengebiet) der TNM-Legierung zu untersuchen. Die verformte Mikrostruktur wird zusammen mit der sich während der Warmumformung einstellenden dynamisch rekristallisierten Korngröße mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Zwei phänomenologische Konstitutivmodelle werden vorgestellt und mit den experimentell ermittelten Fließkurvendaten verglichen.

Schlüsselwörter: β -erstarrende γ -TiAl Legierung, Warmumformung, Konstitutivanalyse, Mikrostruktur

1. Introduction

In order to promote hot-workability, β -solidifying TiAl alloys, such as the TNM alloy, were developed. Due to the high amount of β stabilizing elements (Nb and Mo), the flow stress is reduced at hot working temperature and allows the material to be forged using a near-conventional process. A more detailed description of this alloy class is given in [1, 2]. The understanding of metals and alloys behavior at hot deformation condition has a great importance for designers of metal forming processes. Therefore, many research groups have attempted to develop constitutive equations of materials from the experimentally measured data to describe the hot-deformation behavior [3, 4]. In this study, the strain level, strain rate, and temperature, which are important parameters in the hot-deformation of (inter)metallic alloys, are taken into consideration, and two phenomenological-type constitutive models are presented and compared to experimental flow stress data.

2. Experimental

Cylindrical specimens with a diameter of 10 mm and a height of 15 mm were machined from the cast and HIPed

Dipl.-Ing. R. Werner (✉)
 Department of Physical Metallurgy and Materials Testing,
 Montanuniversität Leoben,
 Roseggerstraße 12,
 8700 Leoben, Austria
 e-mail: robert.werner@unileoben.ac.at

ingots. The high temperature compression tests were conducted in vacuum of 10^{-4} mbar at three temperatures $\vartheta_j = \{1150, 1200, 1250\}^\circ\text{C}$ with three constant strain rates $\dot{\varepsilon}_i = \{0.005, 0.05, 0.5\} \text{s}^{-1}$ on a Gleeble 3500 simulator. The specimens were resistance heated with a heating rate of $5^\circ\text{C}\text{s}^{-1}$ and soaked for 300 s at test temperatures before performing the compression tests up to a true strain of 0.9. SEM images taken in back scattered electron (BSE) mode (Figs. 1a–f) were obtained from the cross-sectional surface of the deformed specimens, cut parallel to the compression axis.

3. Phenomenological-type Constitutive Equations

3.1 Arrhenius-type Constitutive Model according to Sellars and Tegart (ST-model)

The Zener-Hollomon parameter (Z) approach has been widely used to characterize strain-independent, high-temperature flow stress. Z is expressed in terms of strain rate and temperature or stress by using the Sellars-Tegart [5] Arrhenius-type equation:

$$Z = Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T) = \dot{\varepsilon} \cdot e^{\frac{Q(\varepsilon)}{RT}} = f(\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)) \quad (1)$$

$$= A(\varepsilon) \cdot \sinh(\alpha(\varepsilon) \cdot \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T))^{n(\varepsilon)},$$

where $\dot{\varepsilon}$ is the strain rate, $\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)$ is the true stress, T is the absolute temperature and R is the universal gas constant. The fitted deformation activation energy $Q(\varepsilon)$ is an activation enthalpy from physical basis and the fitting parameters $A(\varepsilon)$, $\alpha(\varepsilon)$, and $n(\varepsilon)$ are material constants for a discrete true strain ε . Multi-nonlinear regression analysis is carried out for different strain levels within the experimental strain range using Eq. (1) for each strain level.

3.2 Constitutive Model according to Hensel and Spittel (HS-model)

An alternative mathematical model of the hot stress-strain curves is based on multiplying a material-specific initial value by factors that express the influence of the conditions of deformation developed by Hensel and Spittel [6]:

$$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, \vartheta) = A \cdot K_\vartheta \cdot K_\varepsilon \cdot K_{\dot{\varepsilon}} \quad (2)$$

$$= A \cdot [\vartheta^{m_1} \cdot e^{m_2 \cdot \vartheta}] \cdot [\varepsilon^{m_3} \cdot e^{m_4/\varepsilon} \cdot (1 + \varepsilon)^{m_5} \cdot e^{m_6 \cdot \varepsilon}] \cdot [\dot{\varepsilon}^{(m_7 + m_8 \cdot \vartheta)}],$$

where A is a constant, m_1 to m_9 are exponents expressing the influence of the deformation conditions on the flow stress, and ϑ is the deformation temperature (in $^\circ\text{C}$). In the present work, the multi-nonlinear regression analysis is carried out for neglecting the parameters m_3 and m_9 in Eq. (2).

4. Discussion of Results and Conclusions

The calculated flow stress curves are compared with the measured flow stress curves obtained from the load-displacement data and the results are shown in Figs. 2a–d. While being quite effective in predicting flow stresses, the main drawback of using the ST-model is that this approach is only valid within the experimental strain range from which the constitutive expression has been derived. However, the HS-model provides an appropriate reproduction of the experimental flow curves and can be used for extrapolating flow stress data to strain levels outside the experimental strain range. The dynamically recrystallized size of the γ grains decreased with decreasing the temperature and increasing the strain rate (Figs. 1a–f). A power law equation can be found that links the calculated Zener-Hollomon parameter $Z(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)$ with the experimentally determined recrystallized grain sizes of the deformed microstructure.

Fig. 1: a–f Microstructure of the TNM alloy after compressive deformation up to a true strain of 0.9 at 1150°C (a, b, and c; three-phase field region $\alpha_2 + \beta_0 + \gamma$) and at 1200°C (d, e, and f; three-phase field region $\alpha + \beta_0 + \gamma$) with strain rate of 0.005s^{-1} (a and d), 0.05s^{-1} (b and e), and 0.5s^{-1} (c and f). All SEM micrographs are taken in BSE mode. γ -TiAl appears gray to dark, α_2 -Ti₃Al light gray, and β_0 -TiAl exhibits the brightest contrast

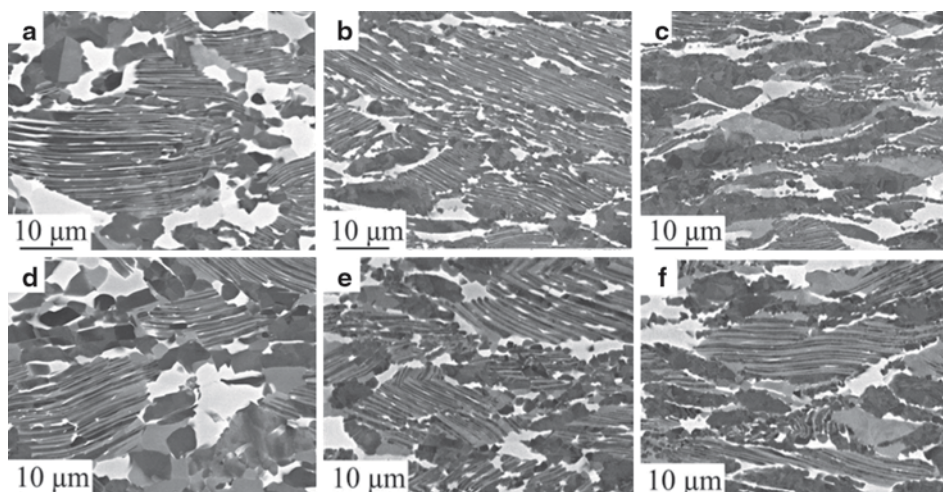
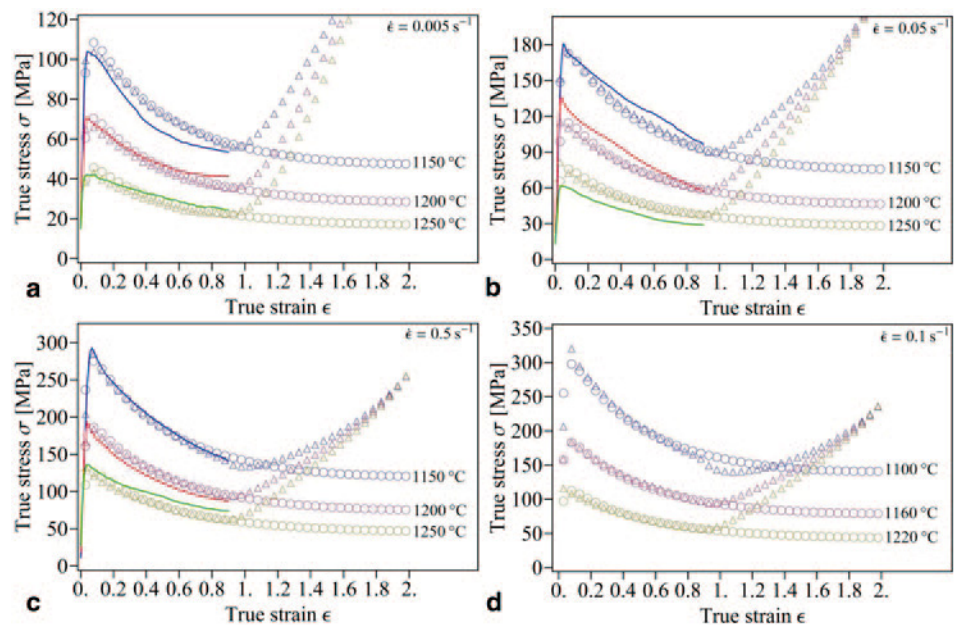


Fig. 2: **a–d** Comparison between discrete predicted (ST-model “triangle markers”, HS-model “circle markers”) and measured flow stress curves (solid lines) of the TNM alloy for three different temperatures (in the $\alpha\alpha_2 + \beta\beta_0 + \gamma$ three-phase field region) under strain rates of: **a** 0.005 s^{-1} , **b** 0.05 s^{-1} , and **c** 0.5 s^{-1} . In **d** the two models are used for discrete prediction of flow stress data under strain rate of 0.1 s^{-1} , where no measured flow stress curves exist



References

1. Clemens, H.; Mayer, S.: Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys, *Advanced Engineering Materials*, 15 (2013), pp 191–215
2. Appel, F.; Paul, J. D. H.; Oehring, M.: in *Gamma Titanium Aluminide Alloys – Science and Technology*, Weinheim: WILEY-VCH, 2011
3. Pu, Z. J.; Wu, K. H.; Shi, J.; Zou, D.: Development of constitutive relationships for the hot deformation of boron microalloying TiAl-Cr-V alloys, *Materials Science and Engineering A*, 192/193 (1995), pp 780–787
4. McQueen, H. J.; Ryan, N. D.: Constitutive analysis in hot working, *Materials Science and Engineering A*, 322 (2002), pp 43–63
5. Sellars, C. M.: On the mechanism of hot deformation, *Acta Metallurgica*, 14 (1966), pp 1136–1138
6. Hensel, A.; Spittel, T.: *Kraft- und Arbeitsbedarf bildsamer Formgebungsverfahren*, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1978



In-situ study of the time–temperature-transformation behaviour of a multi-phase intermetallic β -stabilised TiAl alloy



Petra Erdely, Robert Werner, Emanuel Schwaighofer, Helmut Clemens, Svea Mayer*

Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Montanuniversitaet Leoben, Roseggerstr. 12, A-8700 Leoben, Austria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 July 2014

Received in revised form

28 August 2014

Accepted 26 September 2014

Available online 17 October 2014

Keywords:

A. Titanium aluminides, based on TiAl

B. Order/disorder transformation

B. Phase transformation

C. Heat treatment

D. Microstructure

F. Diffraction

ABSTRACT

Intermetallic β -stabilised TNM alloys with a nominal composition of Ti–43.5Al–4Nb–1Mo–0.1B (in at.%) exhibit excellent processing characteristics due to a high amount of disordered β -phase present at hot-working temperatures. Balanced mechanical properties can be tailored by adjusting the material's microstructure in a post-forging multi-step heat treatment. In the present work, a TNM alloy with an increased content of β -stabilising alloying elements (Nb, Mo) was studied by means of in-situ high-energy X-ray diffraction. Employing a dilatometer setup, forged and homogenised specimens were annealed in the $(\alpha + \beta + \gamma)$ -phase field region and subsequently subjected to cooling rates ranging from 35 to 1200 K min⁻¹. The evolution of phase fractions as a function of time and temperature was correlated with the resulting microstructure. Thereby, the focus was laid on the evolution of the γ -TiAl phase, for which a continuous cooling transformation diagram was derived. In addition, in-situ heating experiments close to thermodynamic equilibrium along with quantitative metallography on heat-treated and water-quenched specimens gave ancillary information needed for temperature calibration. The performed in-situ diffraction experiments applying synchrotron radiation offered a deeper insight into the phase transformation behaviour of the investigated type of multi-phase alloy, which is not accessible with conventional characterisation techniques.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Intermetallic titanium aluminides based on the ordered γ -TiAl phase are innovative structural high-temperature materials. They are designed to meet today's prevalent demands of being strong, stiff and light, while withstanding extreme and challenging conditions. Due to their attractive properties, such as a low density of about 4 g cm⁻³, a high melting point, good strength and creep properties up to 750 °C, good oxidation as well as burn resistance, titanium aluminides have found applications in the automotive and aircraft engine industry, e.g. as valves, turbocharger turbine wheels and low-pressure turbine blades [1–3]. Especially their high specific yield strength and specific Young's modulus offer the opportunity to replace heavier Ni-base superalloys in high-temperature applications and, thus, enhance engine efficiency while reducing fuel consumption and CO₂ emissions [3,4].

In order to enlarge the application range of intermetallic γ -TiAl based alloys, new 3rd generation alloys have been developed [5].

One particular group among them are the so-called β -solidifying TNM alloys, which exhibit excellent hot workability and balanced mechanical properties when subjected to optimised heat treatments [5]. TNM alloys with a chemical composition of Ti–(42–44)Al–(3–5)Nb–(0.1–2)Mo–(0.1–0.2)B (in at.%) predominantly consist of the hexagonal close-packed α (A3 crystal structure)/ α_2 (D0₁₉)-phase, the tetragonally distorted face-centred cubic γ (L1₀)-phase and the body-centred cubic β (A2)/ β_0 (B2)-phase. At elevated temperatures, a high volume fraction of the disordered β -phase improves hot workability and allows near-conventional hot-die forging due to a broadened processing window [5–10]. At service temperatures, however, the ordered β_0 -TiAl phase reduces the material's creep strength significantly [5,6,11]. Heat treatments must be applied after forging to reduce the β_0 -phase fraction to a minimum. Attractive mechanical properties can be tailored by simultaneously adjusting the material's microstructure.

While recent approaches attempt to omit hot working and gain balanced properties in cast and heat-treated material [12], optimised post-forging heat treatments have been reported in references [5,7,11,13–16]. The homogenised material is subjected to a high-temperature annealing, which is conducted either in the $(\alpha + \beta + \gamma)$ - or in the $(\alpha + \beta)$ -phase field region. The aim is to

* Corresponding author. Tel.: +43 3842 402 4210; fax: +43 3842 402 4202.
E-mail address: svea.mayer@unileoben.ac.at (S. Mayer).

minimise the β -phase fraction, to define the volume fraction of globular γ -grains and to adjust the size of α -grains, which act as a precursor of lamellar α_2/γ -colonies. The subsequent annealing step represents a stabilisation treatment near 900 °C and is followed by furnace cooling. According to the Blackburn orientation relationship, γ -lamellae precipitate in supersaturated α_2 -grains or α_2/γ -colonies [17], causing an increase in hardness [13,15]. Processing parameters such as annealing temperatures or heating/cooling rates determine the appearance of the material's final microstructure and, thus, control its mechanical properties [13,18,19].

In order to obtain desired mechanical properties in the course of a heat treatment, the knowledge of occurring phase transformations and their kinetics is essential. The microstructural evolution upon cooling of several γ -TiAl based alloys has been subject of thorough investigation [18,20–25]. Therein, the influence of varying cooling rates on the grain size and the appearance of lamellar structures was studied and linked to the resulting mechanical properties. The applied methods included short and long-term heat treatments combined with metallography, dilatometry, differential scanning calorimetry, micro-hardness measurements, and transmission electron microscopy. The evolution of phase fractions as a function of temperature and time was investigated as well. In this regard, diffraction methods, particularly in-situ high-energy X-ray diffraction (HEXRD), have evolved into a powerful tool in the development of γ -TiAl based alloys [8,26–29]. A high penetration depth, high brilliance and fast area detectors, such as provided at synchrotron sources, yield high resolutions in both space and time. These circumstances render it possible to perform experiments in an in-situ manner, e.g. avoiding problems linked to metallography on heat-treated specimens. In the case of TNM alloys, other advantages comprise the more distinct indication of phase transformations in the HEXRD data than in the signal of dilatometric experiments and the possibility to evaluate overall phase fractions [30], i.e. ultrafine lamellar structures can be analysed as reported recently in Refs. [22,31].

In the present work, a TNM alloy with an increased content of β -stabilising alloying elements (Nb, Mo) was studied by means of HEXRD. In a dilatometer setup, forged and homogenised specimens were annealed in the ($\alpha + \beta + \gamma$)-phase field region below the γ -solvus temperature $T_{\gamma,\text{solv}}$ and subsequently subjected to a wide range of linear cooling rates. The correlation between these cooling rates on the one hand, and the resulting microstructures and phase fraction evolutions on the other hand was investigated. Thereby, the focus was laid on the evolution of the γ -TiAl phase. As the adjusted time–temperature profiles corresponded to those of the high-temperature annealing in post-forging heat treatments, critical cooling rates could be investigated, which would promote the formation of fine lamellar structures in a final stabilisation treatment.

2. Material and experimental

In this work, a TNM alloy with a composition of Ti–43.3Al–4.3Nb–1.2Mo–0.1B (in at.%) was investigated. Ingots were produced by GfE Metalle und Materialien GmbH, Germany, by means of double vacuum arc remelting and subsequent centrifugal casting to achieve good chemical homogeneity [5]. The material was then hot-isostatically pressed (HIPed) at 200 MPa and 1210 °C for 4 h to close porosity resulting from the casting process. After lathe turning, the billets of a dimension of 55 mm in diameter and 180 mm in length were hot-die forged perpendicularly to the casting direction at Böhler Schmiedetechnik GmbH & Co KG,

Austria. The height of the billets was thereby reduced from 55 to 25 mm, causing maximum local true strains of 1.4 in the central area of the billets. For reasons of confidentiality, the exact forging parameters cannot be disclosed. However, a description of the developed hot-die process can be found in Ref. [11]. The generated pancakes were homogenised according to [16] in an RHF 1600 high-temperature chamber furnace supplied by Carbolite Limited, UK.

From the forged and homogenised state, cylindrical specimens of 4 mm in diameter and 10 mm in length were machined for the HEXRD experiments. All diffraction experiments were performed either at PETRA III or HARWI II at the Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg, Germany. A quenching dilatometer DIL805 supplied by Bähr-Thermoanalyse GmbH, Germany, was placed in the synchrotron beam.

Concerning the adjusted time–temperature profiles, the experiments themselves fell into two categories. For the first type, specimens were continuously heated from 1100 °C to 1350 °C at low heating rates of 1 K min^{−1} and 2 K min^{−1}. The aim was to obtain reference data on the material close to its thermodynamic equilibrium. To examine kinetic effects regarding the applied heating rates, additional specimens were heat-treated at temperatures near $T_{\gamma,\text{solv}}$ for 1 h in the RHF 1600 high-temperature chamber furnace and subsequently water-quenched. Quantitative metallography as described in Ref. [31] was used to determine the β -phase fraction. For the second type of experiments, specimens were heated to 1235 °C, i.e. below $T_{\gamma,\text{solv}}$, retained at this temperature for 10 min, and then continuously cooled at linear cooling rates of 35, 300, 500, 900, and 1200 K min^{−1}. After reaching 600 °C, the specimens were quenched at the highest rate possible. The temperature of the specimens within the dilatometer was measured by a type S thermocouple spot-welded on the sample surface.

All HEXRD experiments were performed in transmission geometry. Monochromatic synchrotron radiation with a mean energy of 100 keV and a corresponding wavelength of 0.124 Å was used [26]. The experimental setup was calibrated with LaB₆ powder. Diffraction patterns were acquired continuously during the in-situ heat treatments by means of two-dimensional detectors. Depending on the experimental location, a mar555 or mar611 image plate detector (Marresearch GmbH, Germany) or a fast Perkin Elmer XRD 1622 flat panel detector (PerkinElmer, Inc., United States) was used. Exposure times were adjusted to obtain diffraction patterns with optimum counting statistics. Whenever possible, fast detector modes were used during the cooling of the specimens. For cooling rates higher than 500 K min^{−1}, a frame rate in the range of 2–10 Hz was used.

The recorded Debye–Scherrer diffraction rings were azimuthally integrated using the data reduction software programme Fit2D [32]. Phase fractions and their dependence on time and temperature were evaluated by means of the intensity ratio method. Weighting factors were derived from the results of Rietveld analyses, which were performed for selected temperatures. The Rietveld fitting itself was performed with the commercial software programme TOPAS by Bruker AXS, United States. From the obtained results, a continuous cooling transformation (CCT) diagram was derived.

Specimens were prepared metallographically according to reference [31]. Scanning electron microscopy (SEM) was used to conduct a microstructural characterisation. All SEM images were obtained with a Zeiss EVO 50 scanning electron microscope supplied by Carl Zeiss AG, Germany. In the back-scattered electron (BSE) mode, the β_0 -phase exhibits the brightest, the α_2 -phase an intermediate and the γ -phase the darkest contrast.

3. Results and discussion

3.1. Microstructural evolution during processing

Fig. 1 depicts the microstructure of the investigated TNM alloy following different steps in the processing route. In the as-cast and HIPed condition (Fig. 1(a)), globular γ -grains can be found at the boundaries of lamellar α_2/γ -colonies, along with a significant amount of β_0 -phase. In some of the α_2 -lamellae very fine β_0 -particles are present. Due to the solidification pathway via the β -phase, no significant casting texture is prevailing, and segregations are kept to a minimum [9,33]. Both facts prove beneficial as far as subsequent hot-deformation processes such as extrusion, forging and rolling are concerned [5].

In Fig. 1(b) the alloy's microstructure is shown after hot-die forging and subsequent cooling to room temperature. During forging, the disordered β -phase as well as the α -grains aligned perpendicularly to the forging direction. Below $T_{\gamma,\text{solv}}$, fine γ -laths precipitated in the α -grains forming lamellar (α) α_2/γ -colonies with elongated features. Fine globular γ -grains at their boundaries, which form a so-called necklace structure, indicate the effect of dynamic recrystallisation [2]. The microstructure appears altogether refined.

After the homogenisation treatment the microstructure consists of globular γ - and β_0 -grains along with few equiaxed lamellar α_2/γ -colonies (Fig. 1(c)). Compared to the as-cast and HIPed state in Fig. 1(a), the remaining colonies are much smaller in diameter. This type of microstructure was used as starting condition for the ensuing diffraction experiments, as it provided sufficient grain statistics and acceptable chemical homogeneity.

3.2. Phase evolution close to thermodynamic equilibrium

Commercially available TiAl databases were found to be unreliable in describing phase diagrams containing high amounts of β -stabilising alloying elements such as Nb and Mo [9]. Pronounced deviations became apparent in standard TNM alloys of a chemical composition of Ti–43.5Al–4Nb–1Mo–0.1B (at.%), necessitating in-situ investigations of the phase fraction evolution versus temperature by means of synchrotron radiation [8,9,27,29,30,34]. High amounts of Nb and Mo tend to impede diffusion processes. While this behaviour can be exploited with regard to creep and thermal stability of the microstructure, kinetics of phase transformations and recrystallisation processes might be slowed down. Additionally, transformation temperatures in TiAl alloying systems show a strong dependency on the chemical composition. In the present work, in-situ diffraction experiments were therefore performed to obtain reference data on the particular TNM alloy Ti–43.3Al–4.3Nb–1.2Mo–0.1B (at.%).

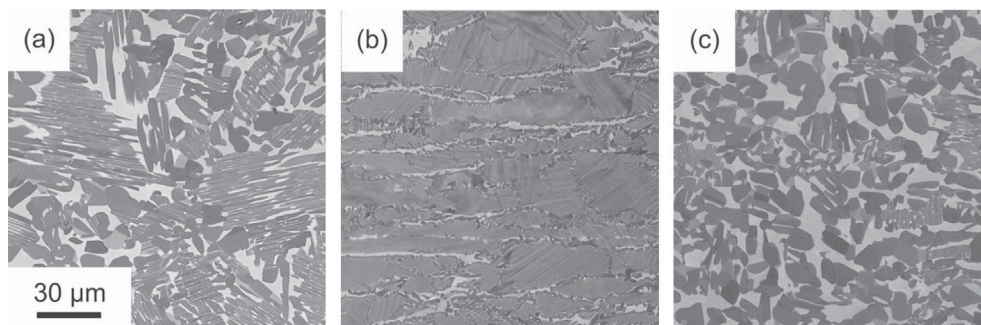


Fig. 1. SEM images of the Ti–43.3Al–4.3Nb–1.2Mo–0.1B alloy following different processing steps: (a) as-cast and HIPed state, (b) after hot-die forging, (c) after homogenisation heat treatment. The β_0 -phase is presented light grey, the α_2 -phase grey, and the γ -phase dark grey.

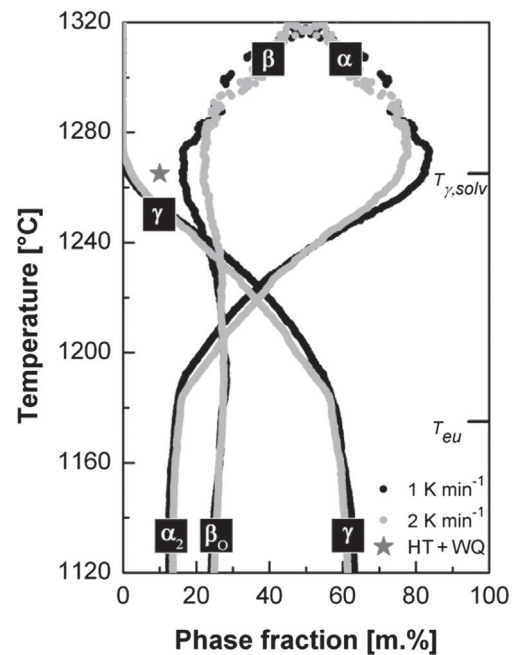


Fig. 2. Evolution of the α/α_2 -, β/β_0 - and γ -phase fractions shown as a function of temperature. Low heating rates of 1 and 2 K min^{-1} provide conditions close to thermodynamic equilibrium. A star-shaped symbol indicates the results of quantitative metallography on heat-treated and water-quenched specimens (HT + WQ) regarding the β -phase fraction near $T_{\gamma,\text{solv}}$. The heat treatment was conducted at 1265 °C for 1 h. T_{eu} : eutectoid temperature where the $\alpha \leftrightarrow \alpha_2$ order/disorder reaction occurs.

In Fig. 2 the evolution of the α/α_2 -, β/β_0 - and γ -phase fractions within the temperature range of 1120 and 1320 °C is shown. The data were obtained at heating rates close to thermodynamic equilibrium conditions. As characteristic for TNM alloys, the β -phase follows a “C-shaped” course in the high-temperature range with a local minimum around 1265 °C ($T_{\gamma,\text{solv}}$) [5,9]. Above this temperature, the β -phase fraction increases with increasing temperature. Below, the phase fraction increases with decreasing temperature until the eutectoid temperature T_{eu} is reached around 1175 °C. Below T_{eu} , a further decrease of the β/β_0 -phase fraction is observed.

The heating experiments were terminated before reaching the single β -phase field region because of grain growth effects which would lead to insufficient counting statistics. Problems of that kind become even more pronounced the slower the specimens are heated within the ($\alpha + \beta$)-phase field region. Thus, the heating rate has to be a compromise between the risk of excessive grain growth on the one hand and on the other hand the necessity to use low

heating rates to establish conditions close to thermodynamic equilibrium. In the present work, heating rates of 1 and 2 K min⁻¹ were applied. In Fig. 2 the results obtained at the lower heating rate are presented in black colour, whereas the results gained at the higher heating rate are depicted in grey. Deviations between the two become apparent in the region around $T_{\gamma,\text{solv}}$, which marks the minimum of the β -phase. The slower the heating, the lower the local minimum of the β -phase. An additional value represented by a star-shaped symbol, which was obtained by means of quantitative metallography on heat-treated (1265 °C for 1 h) and water-quenched specimens at $T_{\gamma,\text{solv}}$, was inserted into Fig. 2 for reasons of comparison. It indicates that even at low heating rates of 1 and 2 K min⁻¹ the specimens do not reach their thermodynamic equilibrium due to kinetic effects. Since the β -phase is stabilised by the elements Nb and Mo, which impede diffusion processes, it exhibits a decelerated dissolution behaviour and is, thus, very sensitive to heating rates. This tendency is intensified in the region around the dissolution of the γ -phase, whereas in all other temperature regions the measured data coincide. The difference between the phase fractions of the β -phase minima obtained by applying heating rates of 1 and 2 K min⁻¹ as well as 0 (HT + WQ) and 1 K min⁻¹ amount to approximately the same value. Consequently, a linear extrapolation of the data measured at 1 and 2 K min⁻¹ to 0 K min⁻¹ leads to the phase fraction which is present at thermodynamic equilibrium conditions.

The γ -phase dissolves at 1265 °C for both heating rates. Dissolution processes of that kind are comparably slow in terms of transformation kinetics, especially in alloys containing slowly diffusing elements. Therefore, a dependency of $T_{\gamma,\text{solv}}$ on the heating rate is expected. In the case of the applied heating rates of 1 and 2 K min⁻¹, however, the deviation in $T_{\gamma,\text{solv}}$ is found to be smaller than estimated error limits because of the little difference in the heating rates. T_{eu} is expected to exhibit a weak dependency on the heating rate, as the occurring disordering reactions of the α -phase require short-range diffusion only [34]. Both $T_{\gamma,\text{solv}}$ and T_{eu} were found to be slightly increased when compared to the respective transformation temperatures of the nominal TNM alloy, which contains lower concentrations of β -stabilising elements [29,34].

Ordering transformations cannot be suppressed by quenching due to short diffusion pathways [34]. In the investigated TNM alloy, the γ -TiAl phase exists in its ordered structure up to its dissolution temperature $T_{\gamma,\text{solv}}$. The ordered β_0 -TiAl phase was found to disorder upon heating in the temperature range of 1195 and 1215 °C. The α -phase is present as ordered α_2 -Ti₃Al phase at temperatures below T_{eu} . Hence, another way of determining the eutectoid temperature is to mark the temperature at which α_2 -superstructure peaks in HEXRD patterns vanish. In the case of TNM alloys, small intensities of superstructure reflections, which sometimes mingle with the background, complicate the interpretation of HEXRD results [29]

and sometimes necessitate complementary experiments such as neutron diffraction [35]. Advancements in the development of both area detectors and synchrotron sources with high brilliance, however, have already started to open up new possibilities in the evaluation of synchrotron data, e.g. see Ref. [36].

3.3. In-situ HEXRD time–temperature-transformation experiments

The amount of γ -phase precipitation and the microstructure resulting from a high-temperature heat treatment are highly dependent on cooling rates. For the present study, specimens were annealed at 1235 °C for 10 min and then cooled at a wide range of linear cooling rates. In Fig. 3 SEM images of specimens, which were subjected to cooling rates of a) 35, b) 500 and c) 1200 K min⁻¹, are shown. In all cases the microstructure consists of lamellar α_2/γ -colonies, along with γ - and β_0 -grains. Globular γ -grains are present because all specimens were cooled from the ($\alpha + \beta + \gamma$)-phase field region below $T_{\gamma,\text{solv}}$.

There are distinct differences between the three microstructures in Fig. 3. The cooling rate proves to be a decisive parameter concerning the size of the globular γ - and β_0 -grains [25] as well as the lamellar spacing within the α_2/γ -colonies [23,24]. According to [24] and the references cited therein, the interlamellar spacing decreases with increasing cooling rate according to an exponential expression. Since the formation of γ -lamellae is a diffusion-controlled process, a rise in cooling rate necessitates a larger number of interfaces and, therefore, a smaller interlamellar spacing. Additionally, the thickness of the lamellae decreases with increasing cooling rate, as growth is prevented due to less time for diffusion. Qualitatively, this behaviour can be explored in Fig. 3 as well. Note that these correlations apply only if lamellar α_2/γ -colonies are formed upon cooling following the pathway $\alpha \rightarrow (\alpha + \gamma)_{\text{colony}} \rightarrow (\alpha_2 + \gamma)_{\text{colony}}$. However, if ultrafine γ -lamellae are formed in supersaturated α_2 -grains during an annealing treatment, chemical composition and annealing temperatures become the main influencing parameters [15].

Sections of selected two-dimensional diffraction patterns (raw data) illustrate the development and transformation of phases during one in-situ HEXRD experiment (Fig. 4). In Fig. 4(a) the fine-grained starting condition, i.e. the homogenised state at room temperature, is shown. The innermost Debye–Scherrer rings, including the superstructure peaks $\alpha_2(10-10)$, $\alpha_2(10-11)$ and $\beta_0(100)$ of the ordered α_2 - and β_0 -phase, are indexed for reasons of comparison. A black cross in the bottom right corner indicates the centre of the recorded rings. At the end of the isothermal annealing segment at 1235 °C (Fig. 4(b)), the results of grain growth can be observed, but grain statistics still yield reliable results. At this temperature, all three phases (α , β , and γ) are present. The α - and the β -phase are both disordered. During cooling, in this particular

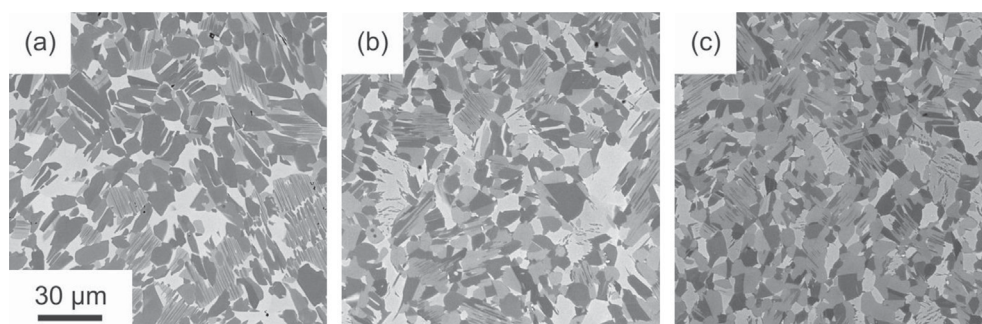


Fig. 3. SEM images of the Ti–43.3Al–4.3Nb–1.2Mo–0.1B alloy taken in BSE-mode. Starting at 1235 °C, the three selected specimens were subjected to different cooling rates during the synchrotron experiment: (a) slow (35 K min⁻¹), (b) moderate (500 K min⁻¹) and (c) fast (1200 K min⁻¹) cooling.

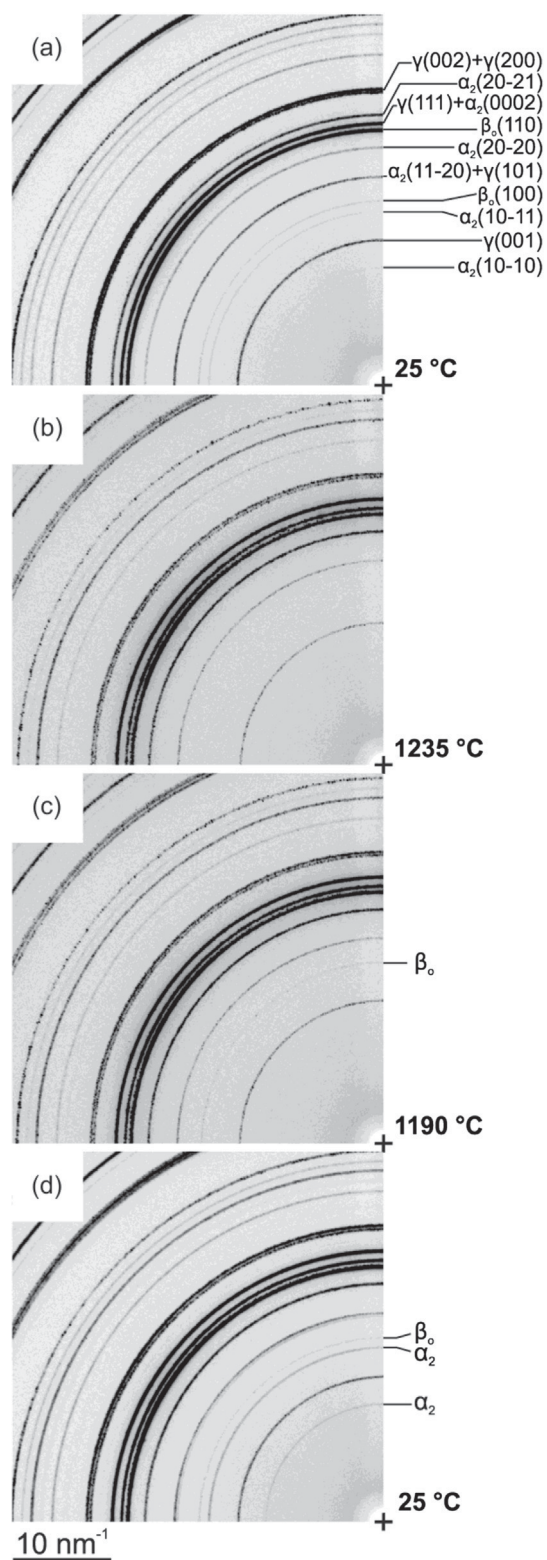


Fig. 4. Sections of two-dimensional diffraction patterns (raw data) at selected temperatures: (a) starting condition at room temperature (with indexed Debye–Scherrer rings), (b) after 10 min isothermal annealing at 1235 °C, (c) during cooling at 500 K min⁻¹, between the $\beta \rightarrow \beta_0$ ordering and T_{eu} , and (d) at the end of the experiment at room temperature.

case at 500 K min⁻¹, the $\beta \rightarrow \beta_0$ ordering transformation occurred at temperatures around 1200 °C (see Section 3.2). At 1190 °C (Fig. 4(c)), the $\beta_0(100)$ -peak can be identified in the diffraction pattern. Upon further cooling, the α -phase transformed into its ordered counterpart α_2 at T_{eu} around 1175 °C. At the end of the experiment, all coexisting phases are again ordered (Fig. 4(d)).

In Fig. 5 the selected experimental procedure for the HEXRD experiments is again demonstrated by taking as an example the specimen that was cooled at an intermediate rate of 500 K min⁻¹. The adjusted time–temperature profile (black line) is shown superimposed by the elongation of the specimen measured within the dilatometer (grey line) as well as by the development of the α/α_2 -, β/β_0 - and γ -phase fractions as a function of time. The zero point of the time scale refers to the beginning of isothermal annealing at 1235 °C. During the isothermal annealing segment, which lasted 10 min, all phases approached thermodynamic equilibrium, i.e. the α -phase fraction increased at the expense of the β - and γ -phase. In Fig. 5 the slopes of the respective curves continually decrease until a value of almost zero is reached. Upon this, the specimen was cooled at a linear cooling rate. In order to increase the time resolution, the detector changed into its fast mode two minutes before the start of the cooling segment. Between 600 °C and room temperature, the detector changed back into slow mode recording. The evaluation of data gathered in this segment was omitted since the phase fractions entered a plateau before a temperature of 600 °C was reached. A few points of measurement at room temperature confirm that the phase fractions remained constant. In terms of elongation, the dilatometric signal mainly reflects the temperature profile and does not supply clear-cut information on the time–temperature–transformation behaviour of the investigated material. This illustrates the relevance of techniques such as in-situ HEXRD in this field of study.

Deviations in the phase fractions at the end of the isothermal annealing segment impact the resulting phase fractions at room temperature significantly. In the case of the β/β_0 -phase these deviations range from 25 to 28 m.%. Concerning the α/α_2 -phase they range from 41 to 52 m.% and for the γ -phase from 23 to 31 m.%. The deviations can be attributed to slight differences in the chemical composition of the specimens and to differences in the actual annealing temperature. During isothermal annealing, all specimens were observed to approach conditions close to thermodynamic equilibrium. Therefore, the differences in the annealing temperatures, which stem e.g. from uncertainties in the temperature measurement via the thermocouple and which are also influenced by the dilatometer setup, can be compensated. The shift in temperature is estimated by comparing the phase fractions at the end of the isothermal annealing with the phase fractions obtained in the course of the heating experiments close to thermodynamic equilibrium conditions (see Section 3.2). Thus, the experiments in the synchrotron beam yield reliable information on a material's transformation behaviour, but the comparability of results is limited by experimental circumstances and must be treated with caution. In the course of the evaluation of gathered data, the actually experienced time–temperature profiles of the specimens have to be ascertained. In the present study, the actual annealing temperatures range from 1235 to 1240 °C resulting in maximum deviations in phase fractions of ± 5 m.%. Since these deviations are known and compensated by shifting the annealing temperatures, resulting phase fractions can be compared and general tendencies derived.

Regarding the evolution of β/β_0 -phase fractions of all specimens it has to be noted that a local maximum, such as it is observed around 1175 °C in Fig. 2 for near equilibrium conditions, only appears in the specimen cooled at the lowest rate, i.e. at 35 K min⁻¹. In all other specimens, the β/β_0 -phase constantly decreases as

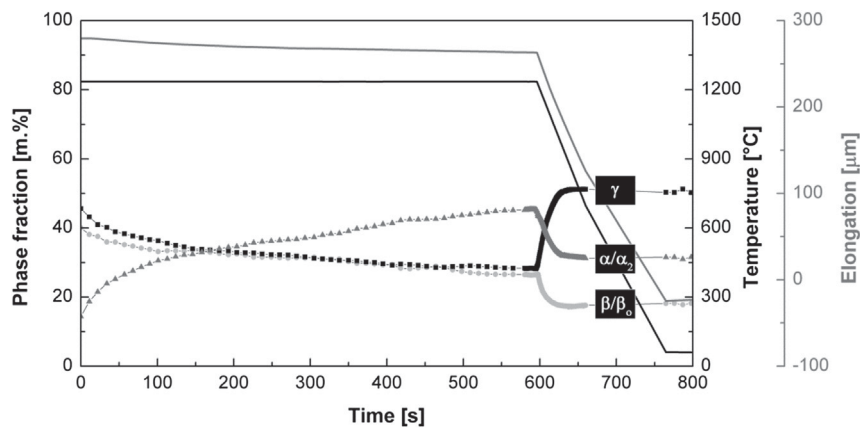


Fig. 5. Experimental temperature profile (black line), dilatometer signal (grey line) and corresponding α/α_2 -, β/β_0 - and γ -phase fractions as a function of time. After 10 min isothermal annealing at 1235 °C, wherein an equilibrium state was approached, the specimen was subjected to a cooling rate of 500 K min⁻¹ until 600 °C with subsequent quenching to room temperature.

depicted in Fig. 5. At room temperature β/β_0 -phase fractions of about 20 m.% are observed in all specimens, i.e. 21 m.% for the specimen cooled at 35 K min⁻¹ and 17–19 m.% in all other cases. These deviations are not significant as the error in the Rietveld analysis amounts already to about 3 m.%. This error stems, amongst other factors of influence, from neglecting variations in the unit cell chemistry as a function of temperature.

In accord with [18,24,25] the resulting α/α_2 -phase fraction upon cooling increases significantly with increasing cooling rate. For a cooling rate of 35 K min⁻¹ the specimen exhibits an α -phase fraction of about 20 m.%, whereas for a rate of 1200 K min⁻¹ the phase fraction at room temperature is about 42 m.%. At high cooling rates the time available for diffusion-controlled processes is shorter. A large fraction of not transformed α_2 -phase remains, leading to supersaturated α_2/γ -colonies with a residual amount of coarse γ -lamellae. A contrary tendency can be observed concerning the evolution of the γ -phase fraction. At room temperature the specimen cooled at 35 K min⁻¹ exhibits a γ -phase fraction of 58 m.%, whereas the phase fraction of the specimen cooled at 1200 K min⁻¹ reaches only 40 m.%. While HEXRD is used to evaluate overall phase fractions, it does not differentiate between different sources of the

γ -phase. During cooling, the γ -phase can basically precipitate as fine γ -lamellae in the α/α_2 -phase or as platelets in the β/β_0 -phase. It can also grow on globular γ -grains or coarse γ -lamellae, which already existed during the isothermal annealing. Within the scope of the present work, the focus is laid on the evaluation of the overall γ -phase fraction.

In Fig. 6 a plot analogous to a CCT diagram is derived showing all five investigated cooling rates. In this plot, broad black lines confine regions, in which the given γ -phase fraction is exceeded. The experimental points indicated on the right axis were obtained from the experiments conducted close to thermodynamic equilibrium conditions (see Section 3.2). In accordance with reference [20], the transition temperatures decrease continuously with increasing cooling rates. Thereby, the phenomenon is enhanced for higher cooling rates. Open triangles and circles in Fig. 6 indicate the onset of the $\alpha \rightarrow \alpha_2$ and $\beta \rightarrow \beta_0$ ordering transformations, respectively, which show, too, a tendency to decrease slightly in temperature with increasing cooling rate.

At the bottom of Fig. 6, the measured γ -phase fractions at the end of the isothermal annealing segment at 1235 °C and after cooling to room temperature are given and the respective cooling

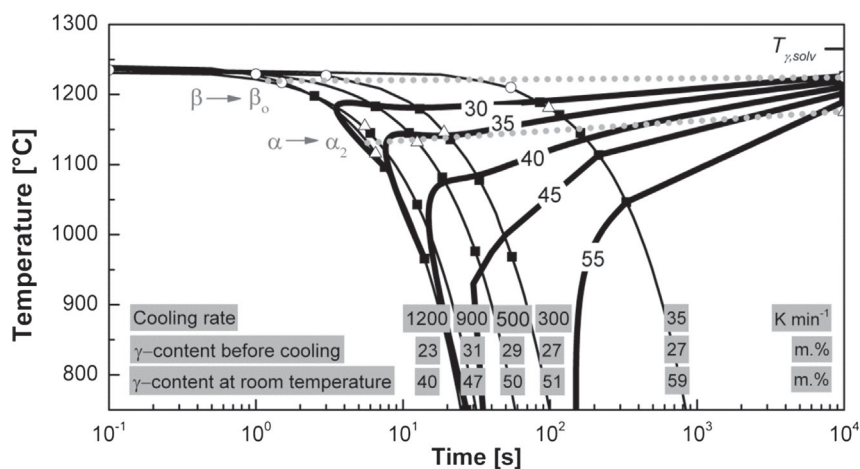


Fig. 6. Derived CCT diagram for the Ti-43.3Al-4.3Nb-1.2Mo-0.1B (at.%) alloy. Broad black lines confine regions, in which the given γ -phase fraction (in m.%) is exceeded. Thus, the influence of the cooling rate on the quantitative gain in the γ -phase can be retraced. The plotted cooling paths result from linear cooling rates of 35, 300, 500, 900, and 1200 K min⁻¹, respectively. The actual γ -phase fractions (in m.%) before and after cooling are indicated in the grey boxes at the bottom. Additionally, the onset of the ordering transformations is shown (Δ : $\alpha \rightarrow \alpha_2$; \circ : $\beta \rightarrow \beta_0$).

rates are indicated. Comparing the four specimens cooled at rates ranging from 35 to 900 K min⁻¹, the quantitative gain in γ -phase upon cooling decreases as a general trend as the rate increases. Whereas the overall γ -phase fraction increases during cooling by 32 m.% in the case of the specimen cooled at 35 K min⁻¹, it increases only about 16 m.% for the specimen cooled at 900 K min⁻¹. The specimen cooled at 1200 K min⁻¹ exhibits at room temperature the lowest γ -phase fraction. In this case, the quantitative gain in γ -phase upon cooling is slightly elevated (17 m.%), since the specimen exhibited with 23 m.% the lowest γ -phase fraction at the end of the isothermal annealing segment corresponding to a higher actual annealing temperature. Because of the differences in the actual starting temperatures, the comparison of the gain in γ -phase during cooling has to be treated with caution. Comparison of the γ -phase fractions prevailing at room temperature leads to a clearer picture.

From Fig. 6 it is obvious, that even at cooling rates of 1200 K min⁻¹ further gain in γ -phase upon cooling cannot be avoided. As all specimens were cooled from the phase field region ($\alpha + \beta + \gamma$) below $T_{\gamma, \text{solv}}$, a certain amount of γ -phase must always be present at the starting temperature. During cooling the overall amount increases. At high cooling rates, however, supersaturated α_2/α_2 -grains and fine-grained α_2/γ -colonies can be obtained (Fig. 3(c)), rendering possible the formation of fine lamellar structures in an ensuing ageing step.

4. Conclusions

In the present study, a TiAl alloy with an increased content of β -stabilising elements (Nb, Mo) was studied by means of in-situ high-energy X-ray diffraction (HEXRD). To ascertain good starting conditions regarding grain statistics and chemical homogeneity, fine-grained microstructures were investigated following different steps in the processing route (hot-forging and subsequent annealing). In a quenching dilatometer, which was placed in a synchrotron beam, HEXRD heating experiments were performed at low heating rates of 1 and 2 K min⁻¹. Information close to thermodynamic equilibrium conditions were gathered concerning phase fraction evolutions, transition temperatures, such as the γ -solvus temperature $T_{\gamma, \text{solv}}$ and the eutectoid temperature T_{eu} , as well as concerning ordering phenomena. Kinetic effects were still observed at these low heating rates, especially in the region around $T_{\gamma, \text{solv}}$. A comparison to the results derived from ex-situ quantitative metallography on heat-treated specimens suggested the validity of a linear extrapolation of the phase fractions to obtain values present at thermodynamic equilibrium conditions.

To gain a deeper insight into the material's transformation behaviour, specimens were annealed in the ($\alpha + \beta + \gamma$)-phase field region below $T_{\gamma, \text{solv}}$ and subsequently subjected to linear cooling rates ranging from 35 to 1200 K min⁻¹. After cooling, the resulting microstructures consisted of lamellar α_2/γ -colonies, β_0 - and γ -grains, but differed in grain size, lamellar spacing and phase fractions. As a general trend, the quantitative gain in γ -phase upon cooling decreased with increasing cooling rates resulting in lower overall γ -phase fractions at room temperature. Because of differences in the actually experienced annealing temperatures, the comparison of the increase in γ -phase during cooling had to be treated with caution. Comparison of the resulting γ -phase fractions at room temperature turned out to be more reliable. At high cooling rates, supersaturated α_2 -grains and fine-grained α_2/γ -colonies could be obtained, rendering possible the formation of fine lamellar structures in an ensuing ageing treatment.

In-situ HEXRD using synchrotron radiation proves to be an essential tool in the investigation of a material's time-temperature-transformation behaviour. The method offers

quantitative information on phase fraction evolutions, phase transformations and ordering phenomena. Therefore, it provides clear advantages over many conventional characterisation techniques, such as dilatometry, especially in the case of multi-phase intermetallic TiAl alloys. Practical advantages of the method also comprise the possibility of deriving continuous cooling transformation (CCT) diagrams, which can be used for optimising heat treatment steps and, thus, the mechanical properties of this innovative class of high-temperature low-weight structural materials.

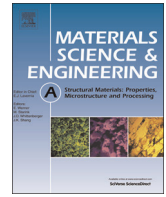
Acknowledgements

The presented study was conducted within the framework of the FFG project 830381 "fAusT", Österreichisches Luftfahrtprogramm TAKE OFF, Austria. In addition, the support of the DESY management and user office is gratefully acknowledged. We appreciate the commitment of the HZG beam-line staff, which contributed greatly to the success of the experiments performed. In particular, the authors thank Dr. Norbert Schell and Dr. Andreas Stark for their assistance at the beamlines. Research activities performed at DESY have received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement no. 226716.

References

- [1] Appel F, Paul JDH, Oehring M. Gamma titanium aluminide alloys. Weinheim: Wiley-VCH; 2011.
- [2] Clemens H, Mayer S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. *Adv Eng Mater* 2013;15:191–215.
- [3] Clemens H. Intermetallische Werkstoffe für Anwendungen in Automobil- und Flugzeugtriebwerken. *BHM Berg-Und Hüttenmänn Monatsh* 2008;153:337–41.
- [4] Dimiduk DM. Gamma titanium aluminide alloys—an assessment within the competition of aerospace structural materials. *Mater Sci Eng* 1999;A263:281–8.
- [5] Clemens H, Wallgram W, Kremmer S, Güther V, Otto A, Bartels A. Design of novel β -solidifying TiAl alloys with adjustable β/β_2 -phase fraction and excellent hot-workability. *Adv Eng Mater* 2008;10:707–13.
- [6] Tetsui T, Shindo K, Kobayashi S, Takeyama M. A newly developed hot worked TiAl alloy for blades and structural components. *Scr Mater* 2002;47:399–403.
- [7] Wallgram W, Schmoelzer T, Cha L, Das G, Güther V, Clemens H. Technology and mechanical properties of advanced γ -TiAl based alloys. *Int J Mater Sci* 2009;100:1021–30.
- [8] Liss K-D, Schmoelzer T, Yan K, Reid M, Peel M, Dippenaar R, et al. In-situ study of dynamic recrystallization and hot deformation behavior of a multi-phase titanium aluminide alloy. *J Appl Phys* 2009;106:113526 (1–6).
- [9] Clemens H, Chladil HF, Wallgram W, Zickler G, Gerling R, Liss K-D, et al. In and ex situ investigations of the β -phase in a Nb and Mo containing γ -TiAl based alloy. *Intermetallics* 2008;16:827–33.
- [10] Schwaighofer E, Clemens H, Lindemann J, Stark A, Mayer S. Hot-working behavior of an advanced intermetallic multi-phase γ -TiAl based alloy. *Mater Sci Eng A* 2014;614:297–310.
- [11] Huber D, Clemens H, Stockinger M. Near conventional forging of an advanced TiAl alloy. *Mater Res Soc Symp Proc* 2012;1516.
- [12] Schwaighofer E, Clemens H, Mayer S, Lindemann J, Klose J, Smarsly W, et al. Microstructural design and mechanical properties of a cast and heat-treated intermetallic multi-phase γ -TiAl based alloy. *Intermetallics* 2014;44:128–40.
- [13] Cha L, Clemens H, Dehm G. Microstructure evolution and mechanical properties of an intermetallic Ti–43.5Al–4Nb–1Mo–0.1B alloy after ageing below the eutectoid temperature. *Int J Mater Sci* 2011;102:1–6.
- [14] Schwaighofer E, Schloffer M, Schmoelzer T, Mayer S, Lindemann J, Güther V, et al. Influence of heat treatments on the microstructure of a multi-phase titanium aluminide alloy. *Prakt Metallogr* 2012;49:124–37.
- [15] Cha L, Scheu C, Clemens H, Chladil HF, Dehm G, Gerling R, et al. Nanometer-scaled lamellar microstructures in Ti–45Al–7.5Nb–(0; 0.5)C alloys and their influence on hardness. *Intermetallics* 2008;16:868–75.
- [16] Clemens H, Wallgram W, Schloffer M. U.S. Patent No. US 2011/0277891 A1 2011.
- [17] Blackburn MJ. Some aspects of phase transformations in titanium alloys. In: Jaffee RI, Promisel NE, editors. *Sci. Technol. Appl. Titan*. New York: Plenum Press; 1970. p. 639–42.
- [18] Perdrix F, Trichet MF, Bonnetien JL, Cornet M, Bigot J. Influence of cooling rate on microstructure and mechanical properties of a Ti–48Al alloy. *Intermetallics* 1999;7:1323–8.

- [19] Cao G, Fu L, Lin J, Zhang Y, Chen C. The relationships of microstructure and properties of a fully lamellar TiAl alloy. *Intermetallics* 2000;8:647–53.
- [20] Djanarthany S, Servant C, Penelle R. Phase transformations in Ti₃Al and Ti₃Al+Mo aluminides. *J Mater Res* 1991;6:969–86.
- [21] Djanarthany S, Servant C, Penelle R. Influence of an increasing content of molybdenum on phase transformations of Ti–Al–Mo aluminides – relation with mechanical properties. *Mater Sci Eng* 1992;48–53.
- [22] Liss K-D, Stark A, Bartels A, Clemens H, Buslaps T, Phelan D, et al. Directional atomic rearrangements during transformations between the α - and γ -phases in titanium aluminides. *Adv Eng Mater* 2008;10:389–92.
- [23] Schnitzer R, Chladil HF, Scheu C, Clemens H, Bystrzanowski S, Bartels A, et al. The production of lamellar microstructures in intermetallic TiAl alloys and their characterisation. *Prakt Metallogr* 2007;44:430–42.
- [24] Beschliesser M, Chatterjee A, Lorich A, Knabl W, Kestler H, Dehm G, et al. Designed fully lamellar microstructures in a γ -TiAl based alloy: adjustment and microstructural changes upon long-term isothermal exposure at 700 and 800 °C. *Mater Sci Eng* 2002;A329–A331:124–9.
- [25] Novoselova T, Malinov S, Sha W. Experimental study of the effects of heat treatment on microstructure and grain size of a gamma TiAl alloy. *Intermetallics* 2003;11:491–9.
- [26] Liss K-D, Bartels A, Schreyer A, Clemens H. High-energy X-rays: a tool for advanced bulk investigations in materials science and physics. *Textures Microstruct* 2003;35:219–52.
- [27] Liss K-D, Bartels A, Clemens H, Bystrzanowski S, Stark A, Buslaps T, et al. Recrystallization and phase transitions in a γ -TiAl-based alloy as observed by ex situ and in situ high-energy X-ray diffraction. *Acta Mater* 2006;54:3721–35.
- [28] Liss K-D, Yan K. Thermo-mechanical processing in a synchrotron beam. *Mater Sci Eng A* 2010;528:11–27.
- [29] Schmoelzer T, Liss K-D, Staron P, Mayer S, Clemens H. The contribution of high-energy X-rays and neutrons to characterization and development of intermetallic titanium aluminides. *Adv Eng Mater* 2011;13:685–99.
- [30] Yeoh LA, Liss K-D, Bartels A, Chladil HF, Avdeev M, Clemens H, et al. In situ high-energy X-ray diffraction study and quantitative phase analysis in the α + γ phase field of titanium aluminides. *Scr Mater* 2007;57:1145–8.
- [31] Schloffer M, Schmoelzer T, Mayer S, Schwaighofer E, Hawranek G, Schimansky F, et al. The characterisation of a powder metallurgically manufactured TNM titanium aluminide alloy using complementary quantitative methods. *Pract Metallogr* 2011;48:594–604.
- [32] Hammersley AP, Svensson SO, Hanfland M, Fitch AN, Häusermann D. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *High Press Res* 1996;14:235–48.
- [33] Schwaighofer E, Rashkova B, Clemens H, Stark A, Mayer S. Effect of carbon addition on solidification behavior, phase evolution and creep properties of an intermetallic β -stabilized γ -TiAl based alloy. *Intermetallics* 2014;46:173–84.
- [34] Schmoelzer T, Liss K-D, Zickler G, Watson IJ, Droessler LM, Wallgram W, et al. Phase fractions, transition and ordering temperatures in TiAl–Nb–Mo alloys: an in- and ex-situ study. *Intermetallics* 2010;18:1544–52.
- [35] Watson IJ, Liss K-D, Clemens H, Wallgram W, Schmoelzer T, Hansen TC, et al. In situ characterization of a Nb and Mo containing γ -TiAl based alloy using neutron diffraction and high-temperature microscopy. *Adv Eng Mater* 2009;11:932–7.
- [36] Schreyer A, Staron P, Clemens H, Mayer S, editors. Neutrons and synchrotron radiation in engineering materials science – from fundamentals to application. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2015.



Characterization of the high temperature deformation behavior of two intermetallic TiAl–Mo alloys



Flora Godor^{a,*}, Robert Werner^a, Janny Lindemann^b, Helmut Clemens^a, Svea Mayer^a

^a Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Montanuniversität Leoben, Roseggerstr. 12, A-8700 Leoben, Austria

^b GfE Fremat GmbH, Lessingstr. 41, D-09599 Freiberg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 June 2015

Received in revised form

14 September 2015

Accepted 15 September 2015

Available online 18 September 2015

Keywords:

Intermetallics

Constitutive equation

Dynamic recrystallization

Deformation behavior

Heat treatment

Microstructure

ABSTRACT

Intermetallic titanium aluminides are promising candidates for high-temperature components in aero and automotive applications. To enable good processing characteristics with an optimized final microstructure, the hot-working parameters and the fraction of the β/β_0 -TiAl phase at deformation temperature are of particular interest. Therefore, the high-temperature deformation behavior of two γ -TiAl based alloys with the nominal compositions Ti–41Al–3Mo–0.5Si–0.1B and Ti–45Al–3Mo–0.5Si–0.1B, in at%, was studied. At room temperature both alloys contain the ordered phases γ -TiAl, β_0 -TiAl and small amounts of α_2 -Ti₃Al. In order to investigate dynamic restoration during thermomechanical processing, isothermal compression tests were conducted on a Gleeble[®] 3500 simulator and corresponding flow curves were measured. The tests were carried out at temperatures from 1150 °C to 1300 °C, applying strain rates ranging from 0.005 s⁻¹ to 0.5 s⁻¹, up to a true strain of 0.9. The deformed microstructural states of the multiphase alloys, particularly the dynamically recrystallized grain sizes, were characterized by means of scanning electron microscopy and electron back-scatter diffraction. To compare the microstructure right before and after deformation heat treatments were additionally performed at the same temperatures as the compression tests were carried out. The experimentally determined flow stress data were described with two different constitutive models (Sellars–McTegart model, Hensel–Spittel model). The experimentally determined dynamically recrystallized grain sizes of the hot-deformed microstructures were linked with the Zener–Hollomon parameter calculated from the simulation through a power law.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Structural materials should have low densities and withstand high stresses and temperatures to fulfill the requirements of the automotive and aircraft engine industry. In future, fuel consumption, harmful emissions, like the greenhouse gases (CO₂, NO_x), as well as noise levels must be reduced [1]. Therefore, in the last two decades great effort was undertaken to develop innovative intermetallic γ -TiAl based alloys. These alloys possess the potential to replace other materials, for example the heavier nickel base alloys or steels, in application for turbocharger turbine wheels in automotive engines or for turbine blades in the low pressure turbine of aircraft engines. Intermetallic γ -TiAl based alloys have low densities (about 4 g cm⁻³), good corrosion and oxidation resistance, a high melting point and outstanding mechanical properties, such as a high specific strength and Young's modulus [2]. Their special

thermo-physical properties are due to their mixed metallic and covalent bonding characteristics and the ordered phases occurring at low temperatures. However, this is also the reason for the brittleness and the difficult workability of this alloy class [3].

For a long time, manufacturing of TiAl alloys with conventional forming processes has posed a challenge for technical applications. It is therefore necessary to study the material's behavior at high temperature deformation to design an economic manufacturing process with optimized forming parameters. Many research groups have investigated the deformation behavior of γ -TiAl based alloys consisting of three phases α/α_2 (α : A3 structure, α_2 : D0₁₉ structure), β/β_0 (β : A2 structure, β_0 : B2 structure) and γ (L1₀ structure) or consisting of two phases α/α_2 and γ as reported in [4–14] amongst others. Up to now, in the literature only limited information can be found about the hot-deformation behavior of alloys containing high amounts of β/β_0 -phase. In the present work the microstructural evolution of two different TiAl–Mo alloys with high contents of β/β_0 -phase was investigated after hot-deformation. At low temperatures the alloys consist of the ordered phases

* Corresponding author. Fax: +43 3842 402 4202.

E-mail address: Flora.Godor@unileoben.ac.at (F. Godor).

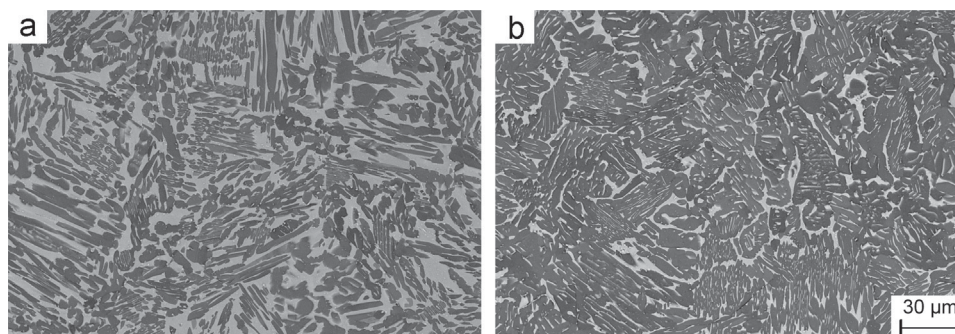


Fig. 1. SEM images (BSE mode) showing the cast/HIP microstructure: (a) Ti-41Al-3Mo-0.5Si-0.1B alloy (termed: Ti-41Al-3Mo) and (b) Ti-45Al-3Mo-0.5Si-0.1B alloy (termed: Ti-45Al-3Mo).

β_0 -TiAl, γ -TiAl and negligible amounts of α_2 -Ti₃Al. At higher temperatures, however, β_0 -TiAl and α_2 -Ti₃Al disorder to β -Ti(Al) and α -Ti(Al), respectively.

In order to study dynamic recovery and recrystallization during thermomechanical processing, isothermal compression tests were carried out on a Gleeble[®]3500 simulator. During deformation flow curves (true stress–true strain curves) were measured. The tests were conducted at temperatures from 1150 °C to 1300 °C, applying strain rates ranging from 0.005 s⁻¹ to 0.5 s⁻¹, up to a true strain of 0.9. The deformed microstructure of the alloys, particularly the dynamically recrystallized grain sizes, were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and electron back-scatter diffraction (EBSD). The experimentally obtained flow stress data were mathematically described with two different constitutive models (Sellars–McTegart, Hensel–Spittel). The experimentally determined grain sizes of the deformed microstructures were linked with the Zener–Hollomon parameter calculated from the simulation through a power law.

To analyse the initial microstructure before the onset of hot-deformation both alloys were subjected to heat treatments. The temperatures were chosen according to the applied hot-deformation temperatures (1150–1300 °C). A short-term annealing for 5 min was conducted to adjust the microstructure, which is present prior to deformation. To compare these microstructural states with a state closer to equilibrium, annealing treatments for 60 min were performed additionally.

2. Materials and methods

2.1. Experimental

Two γ -TiAl based alloys with the nominal compositions Ti-41Al-3Mo-0.5Si-0.1B (termed: Ti-41Al-3Mo) and Ti-45Al-3Mo-0.5Si-0.1B (termed: Ti-45Al-3Mo) in at% were investigated. In general, Mo is added to TiAl alloys to improve their high temperature performance. It is a strong β -stabilising element [11] and impedes diffusion processes by increasing the activation energy of diffusion and thus decreasing the climb rate of dislocations. This enhances the creep and thermal stability and enables applications at higher temperatures. On the other side the kinetics of phase transformations as well as recrystallization processes are slowed down. However, Mo tends to have a negative impact on the oxidation resistance [15–17]. As Si has a low solubility in the alloys, silicides are formed, which improve the creep strength and stabilize the microstructure at elevated temperatures [3]. Furthermore, Si shifts the α/α_2 -phase field to higher temperatures and increases the γ -solvus temperature [18]. As B forms borides during solidification, it is used for grain refinement [19].

Ingots were produced by means of vacuum arc remelting and

centrifugal casting in permanent molds at GfE Metalle und Materialien GmbH, Germany. In order to close residual porosity, the ingots were additionally hot-isostatically pressed (HIPed) at a temperature of 1210 °C and a pressure of 200 MPa for 4 h followed by furnace cooling with a cooling rate of < 8 K min⁻¹. For the heat treatments rectangular block specimens (20 × 20 × 10 mm³) and for the compression tests cylindrical specimens with 10 mm in diameter and 15 mm in length were machined from the HIPed ingots.

The compression tests were conducted on a Gleeble[®]3500 simulator at 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C, and 1300 °C with constant strain rates of 0.005 s⁻¹, 0.05 s⁻¹, and 0.5 s⁻¹, up to a true strain of 0.9. The specimens were resistance heated with a heating rate of 5 K s⁻¹ and soaked for 5 min, before deformation was started in vacuum with a pressure of 10⁻⁴ mbar. During hot-compression flow curves were measured by converting load-displacement data into true stress–true strain data. After reaching the final degree of deformation, the heating was switched off and the specimens were cooled to room temperature. Both alloys were subjected to annealing treatments (5 min and 60 min) to characterize the microstructure at test temperature prior to deformation. The specimens were therefore heated in the high-temperature chamber furnace RHF 1600, annealed for 5 min or 60 min respectively and subsequently water quenched. The annealing temperatures correspond with those of the compression tests (1150 °C, 1200 °C, 1250 °C and 1300 °C).

The deformed specimens were cut parallel to the compression axis. Metallographic preparation was performed according to [20] in order to show the initial, deformed and annealed microstructures. The microstructures were analysed by means of SEM employing a Zeiss EVO 50. In Fig. 1 the microstructures in the as-received condition (cast/HIP) are presented. In the back-scattered electron (BSE) mode the Mo-rich β -phase exhibits the brightest contrast, whereas the γ -phase appears as the darkest.

To determine the phase transition temperatures between 1000 °C and 1450 °C, differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed [21]. The phase fractions of the initial and annealed specimens were examined by X-ray diffraction (XRD) on a Bruker AXS D8 Advance Diffractometer in Bragg–Brentano arrangement using Cu-K α -radiation. For the Rietveld analysis the software package Topas of Bruker AXS was used. In order to identify the microstructural mechanisms during the forming process and to measure grain sizes, especially the dynamically recrystallized grain size, EBSD measurements were conducted. The EBSD of the FIB VERSA 3D microscope equipped with an EDAX Hikari XP EBSD camera and the software TSL OIM Analysis 7 was used for the characterization of the deformed microstructures. For these measurements an area of 90 × 90 μ m² was scanned with a step size of 0.3 μ m.

2.2. Simulation

In the second part of this work the experimentally obtained flow curves were described with two different constitutive equations. To this end, the Sellars–McTegart model (ST-model) [22] was compared with the Hensel–Spittel model (HS-model) [23]. The ST-model is based on the following hyperbolic-sine Arrhenius-type relationship:

$$Z = Z(\epsilon, \dot{\epsilon}, T) = \dot{\epsilon} \cdot e^{\frac{Q(\epsilon)}{RT}} = f(\sigma(\epsilon, \dot{\epsilon}, T)) \\ = A(\epsilon) \cdot \sinh(\alpha(\epsilon) \cdot \sigma(\epsilon, \dot{\epsilon}, T))^{n(\epsilon)}, \quad (1)$$

where Z is the Zener–Hollomon parameter acting as a temperature-compensated strain rate, $\dot{\epsilon}$ is the strain rate, $Q(\epsilon)$ is the activation energy of deformation, R is the universal gas constant, T is the deformation temperature in [K] and $\sigma(\epsilon, \dot{\epsilon}, T)$ is the true stress. The parameters $A(\epsilon)$, $\alpha(\epsilon)$, $n(\epsilon)$ and $Q(\epsilon)$ are dependent on the material and are assumed to be constant for each individual strain rate [5,22].

In the HS-model a material-specific initial value A_0 is multiplied by the factors K_θ , K_ϵ and $K_{\dot{\epsilon}}$, expressing the influence of the forming parameters (temperature, strain and strain rate).

$$\sigma = \sigma_{HS} = \sigma_{HS}(\epsilon, \dot{\epsilon}, \theta) = A_0 \cdot K_\theta \cdot K_\epsilon \cdot K_{\dot{\epsilon}} \\ = A_0 \cdot [\exp(m_1 \cdot \theta)] \cdot [e^{m_2} \cdot \exp(m_4/\epsilon) \cdot (1 + \epsilon)^{(m_5 \cdot \theta)} \cdot \exp(m_7 \cdot \epsilon)] \\ \cdot [(\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0)^{(m_3 + m_8 \cdot \theta)}] \quad (2)$$

In Eq. (2) ϵ is the true strain, θ is the deformation temperature in [°C], A_0 and the exponents m_1 – m_8 are fitting parameters describing the effect of deformation conditions on the flow stress σ and $\dot{\epsilon}_0$ is a normalization parameter for the strain rate with the value 1 s^{-1} [23–25]. All parameters were calculated with Wolfram Mathematica 9.0 by using a multi-nonlinear regression analysis.

The Zener–Hollomon parameter Z , calculated from Eq. (1), can

be linked with the experimentally determined recrystallized grain sizes d_{Rxx} using the following equation:

$$d_{\text{Rxx}} = k \cdot Z^{-m}, \quad (3)$$

wherein k and m are constants and m is characteristic for the respective material.

3. Results and discussion

3.1. Heat treatments

The heat treatments prove, that the investigated materials reach a state close to thermodynamic equilibrium after annealing for 60 min. After annealing for 5 min, which represents the microstructure prior to deformation, the microstructure is in a state of non-equilibrium. As can be seen in Fig. 2, the differences between the phase fractions after annealing for 5 min and 60 min are larger at higher temperatures because of enhanced diffusion processes. Furthermore, with increasing temperature the γ -phase fraction decreases until the γ -solvus temperature is reached, whereas the α/α_2 -phase fraction increases. The Ti–41Al–3Mo alloy consists of the β_0 - and γ -phase until 1200 °C, but for the Ti–45Al–3Mo alloy the two-phase state remains preserved until 1250 °C. The SEM images of the annealed microstructures, as shown in Fig. 3, confirm these findings. The DSC measurements indicate that the γ -solvus temperature of the Ti–41Al–3Mo alloy is 1245 °C, whereas in the Ti–45Al–3Mo alloy it is 1305 °C. In the first alloy the ordering reaction $\beta_0 \leftrightarrow \beta$ occurs at 1200 °C, in the second one at 1265 °C [21].

3.2. Deformation behavior

In Fig. 4 the results of the compression tests and of the

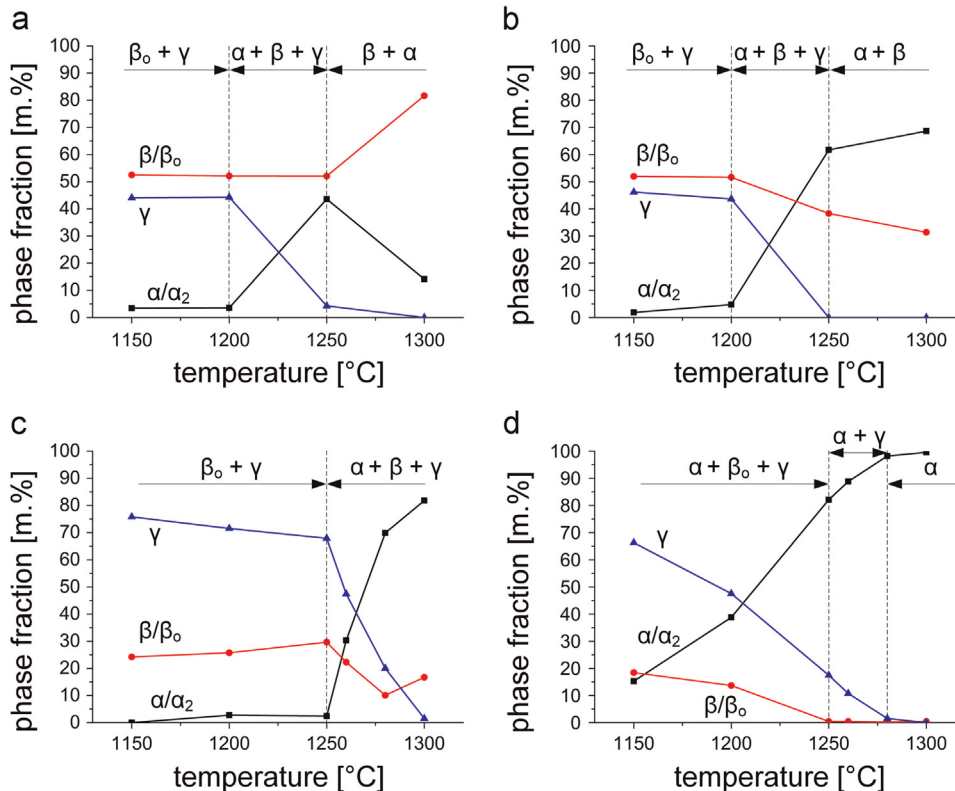


Fig. 2. Phase fractions of the Ti–41Al–3Mo alloy (a,b) and of the Ti–45Al–3Mo alloy (c,d) after annealing for 5 min (a,c) and for 60 min (b,d). After the respective heat treatment the specimens were water quenched. The data were measured by means of XRD and evaluated by Rietveld analysis [18].

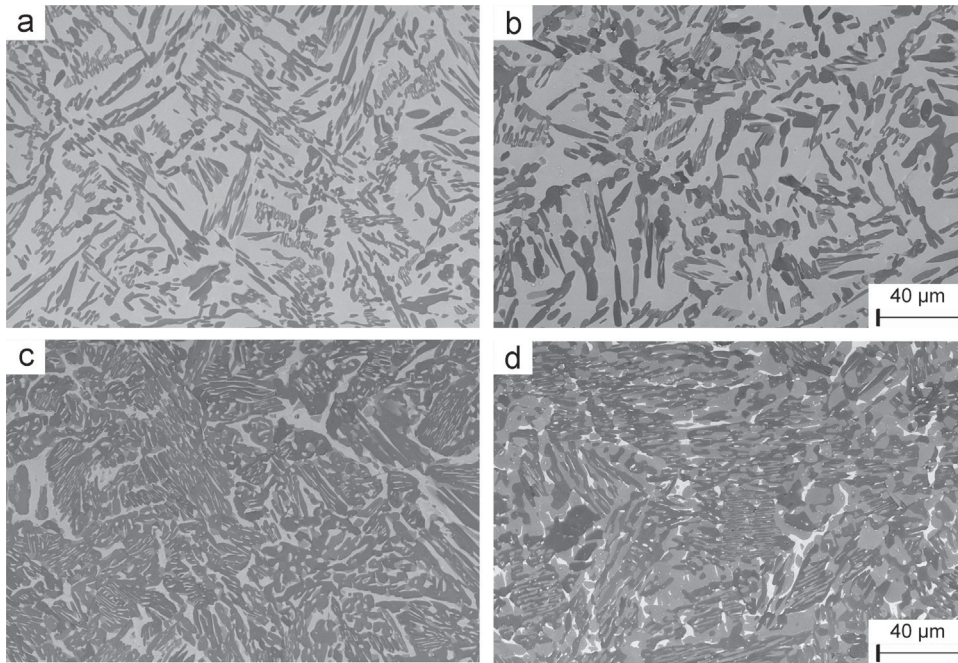


Fig. 3. SEM images taken in BSE mode of the Ti-41Al-3Mo alloy (a,b) and of the Ti-45Al-3Mo alloy (c,d) after annealing at 1200 °C for 5 min (a,c) and for 60 min (b,d). After the heat treatments the specimens were water quenched. While the images (a–c) show a two-phase (β_0 , γ) microstructure, it is evident that in (d) three phases (β_0 , γ , α_2) coexist, which is in agreement with Fig. 2.

simulation are exemplarily presented for hot-deformation at 1200 °C and different strain rates. The measured flow curves (solid lines) can be divided into three parts. At the beginning the true stress increases because of work-hardening. This implies that the dislocation density increases until the peak value is reached. When a critical degree of deformation is exceeded, dynamic restoration processes set in causing a decrease of the true stress. Dynamic recrystallization does not necessarily start at the peak stress, but already at lower strain values as reported in references [26–28]. In

the third stage the true stress drops to a steady state value, which indicates the balance between work hardening and dynamic recrystallization. The decrease of the true stress is characteristic, if dynamic recrystallization and not dynamic recovery dominates during deformation [22,29].

In Fig. 4 it is also demonstrated that the peak values of the Ti-45Al-3Mo alloy are significantly higher, because at deformation temperature the alloy contains less β_0 -phase. The flow curves of both alloys show that the true stress is higher at lower

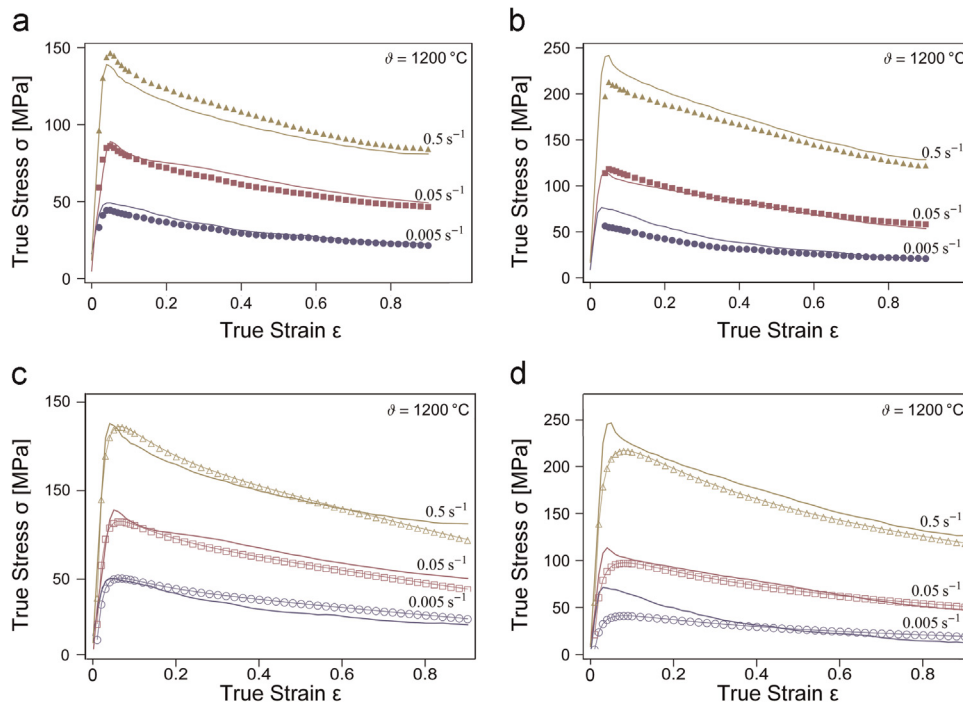


Fig. 4. Experimentally determined flow curves (solid lines) of the Ti-41Al-3Mo (a,c) and of the Ti-45Al-3Mo (b,d) at 1200 °C applying three different strain rates. The solid symbols show the flow curves calculated from the ST-model (a,b), whereas the open symbols show the flow curves obtained from the HS-model (c,d).

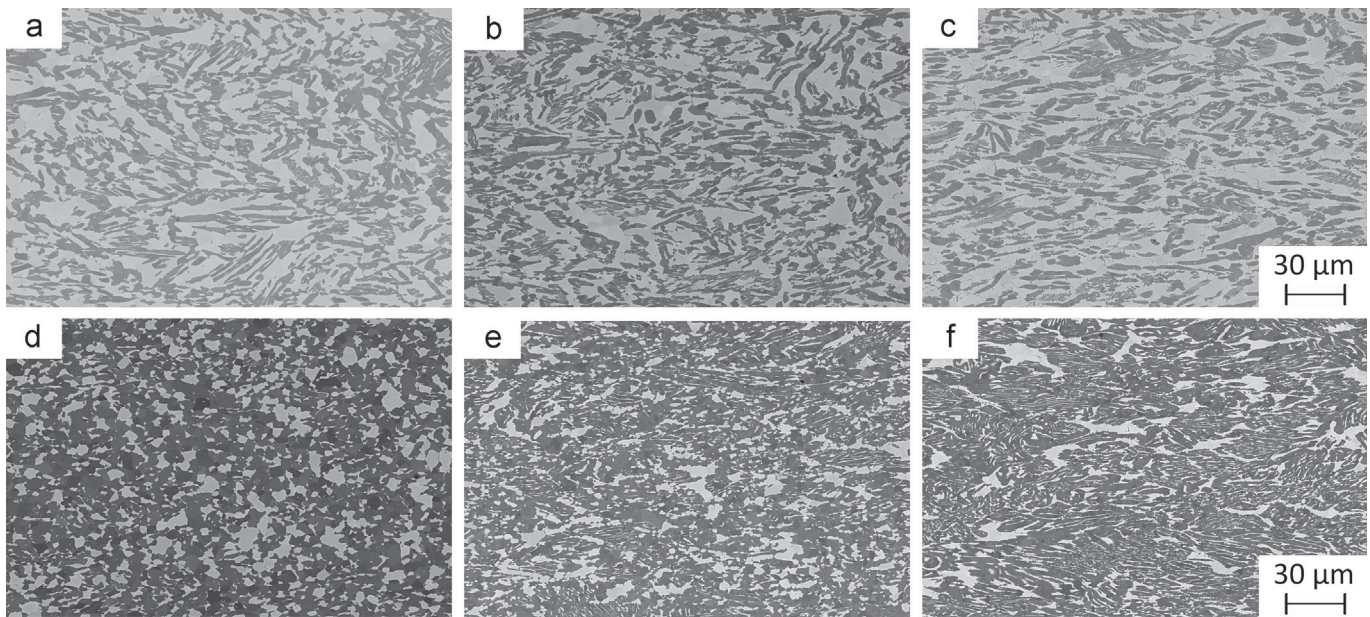


Fig. 5. SEM images taken in BSE mode of the Ti–41Al–3Mo alloy (a,b,c) and of the Ti–45Al–3Mo alloy (d,e,f) after deformation at 1200 °C with 0.005 s^{-1} (a,d), 0.05 s^{-1} (b,e) and 0.5 s^{-1} (c,f). In all micrographs the compression direction is vertical.

deformation temperatures and higher strain rates. Moreover, at higher strain rates there is less time for dislocation movement, on the other hand higher temperatures facilitate the dislocation movements by thermal activation [30]. According to [1,3,5,10] the flow softening after the peak stress can be ascribed to dynamic recrystallization. Thus, the measured decrease of the flow stress is higher for the Ti–45Al–3Mo alloy, which contains more γ -phase. This suggests that mainly the γ -phase recrystallizes during hot-compression.

After compression SEM images in BSE mode were taken, focusing on the central part of the specimens. In Fig. 5 the microstructures after deformation at 1200 °C with different strain rates are exemplarily shown. In accordance with the heat treatment study (Fig. 2(a and c)) at 1200 °C the microstructures of both alloys contain two phases (β_o , γ) and only an insignificant volume fraction of α_2 -Ti₃Al. It is apparent that at lower strain rates the grains are more spherical, whereas after deformation at higher strain rates the grains are elongated perpendicular to the compression axis. In order to guarantee comparability only the results of the Gleeble tests conducted in the ($\beta_o + \gamma$)-phase field region were taken into consideration in the simulation part as well as for the EBSD measurements and for the identification of the deformation behavior. Furthermore, the fringe zone of the specimens were examined with SEM. At the investigated deformation temperatures and strain rates no cracks or round-type cavities were found, thus no flow instabilities occur.

The dynamically recrystallized grain size d_{Rxx} was determined separately for each phase using grain color maps obtained from the EBSD scans. The software TSL OIM Analysis 7, which was used for the evaluation of the EBSD measurements, calculates grain diameters from the area assuming the grain is a circle. Thereby, the measured grain sizes are smaller for higher strain rates and lower deformation temperatures as reported in [1,3–5,10] as well. A closer analysis of the grain morphology and grain sizes proves that both phases ($\beta_o + \gamma$) participate in deformation, although for both alloys at 1150 °C, 1200 °C and for the Ti–45Al–3Mo alloy up to 1250 °C the β_o -phase is ordered. Morris et al. [6] also found that in a Ti–44Al–2Mo alloy both, the β_o - and the γ -phase, show deformability at elevated temperatures. By means of SEM and transmission electron microscopy (TEM) the authors could show

that the γ -TiAl phase was deformed by ordinary $1/2 \langle 110 \rangle$ dislocations and mechanical twinning along $1/6 \langle 112 \rangle$. At the beginning of the deformation process only the γ -phase is deformed. When higher loads are applied or when a sufficient stress concentration is reached at the β_o/γ -grain boundaries, the β_o -phase starts to deform as well. Then ordinary $\langle 100 \rangle$ dislocations and $\langle 111 \rangle$ superdislocations on $\{110\}$ planes are activated in the β_o -phase by compression [6].

In both alloys before deformation the microstructure consists of large, irregularly shaped grains. The Ti–41Al–3Mo alloy contains approximately 45 m% γ and 55 m% β_o at deformation temperatures (1150 °C, 1200 °C; see Fig. 2(a and c)). The β_o -phase forms a continuous matrix, where elongated γ -grains are embedded. As the grain size maps indicate, the largest grains in both phases are about 25 μm . After the compression tests the average grain sizes are smaller, the largest β_o -grain sizes are 12 μm , whereas the largest γ -grain sizes are 16 μm . The β_o - and γ -grains rotate into a direction perpendicular to the forming direction and are divided into subgrains with different orientations. An overview of the orientation maps of the β_o -phase in the Ti–41Al–3Mo after annealing for 5 min at 1200 °C and after compression at 1150 °C and 1200 °C with strain rates of 0.05 s^{-1} and 0.5 s^{-1} is given in Fig. 6.

In the enlarged grain boundary maps (Fig. 6) high-angle grain boundaries (disorientation $> 15^\circ$) are marked with blue lines, low-angle grain boundaries (disorientation $< 5^\circ$) with red lines and grain boundaries with a disorientation of 5 – 15° with green lines. In the β_o -phase the grains are elongated and surrounded by high-angle grain boundaries. Within these grains high-angle grain boundaries and also low-angle grain boundaries are detected, the latter forming subgrains. Therefore, it is likely that in the β_o -phase continuous dynamic recrystallization is the main mechanism during hot-compression. This observation is supported by the fact, that within the β_o -phase dynamic recovery processes are preferred due to its high stacking fault energy [31,32]. Continuous recrystallization is connected to extended recovery processes, which proceed after strong work-hardening or when the sliding of grain boundaries is impeded [28,33]. Then the whole microstructure is renewed by formation of high-angle and low-angle grain boundaries, which are homogeneously distributed over the deformed area. In contrast, during ordinary dynamic recrystallization the

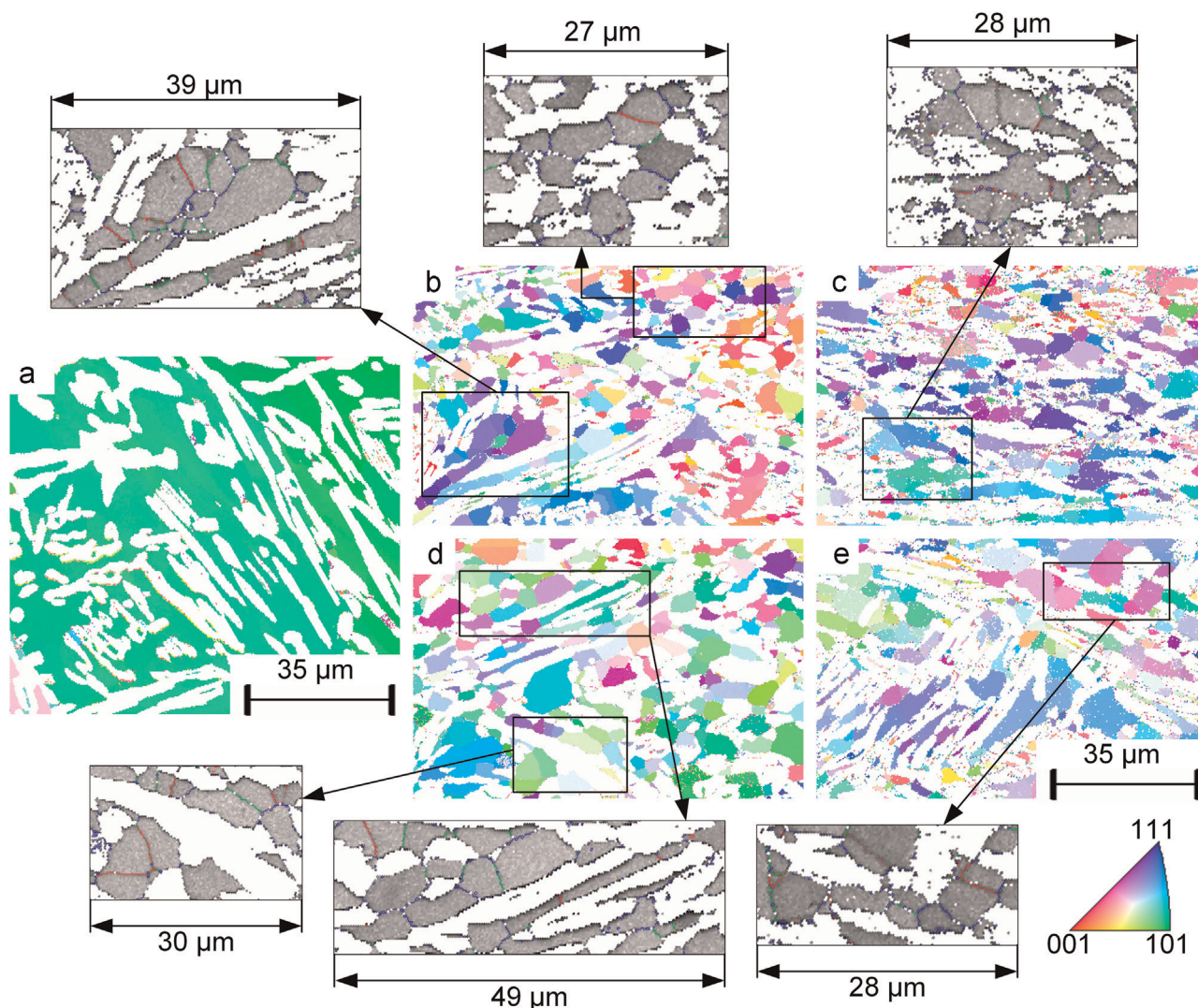


Fig. 6. Orientation maps generated from the EBSD measurements of the β_0 -phase in the Ti-41Al-3Mo alloy after annealing for 5 min at 1200 °C (a) and after deformation at 1150 °C (b,c) and 1200 °C (d,e) with strain rates of 0.005 s⁻¹ (b,d) and 0.05 s⁻¹ (c,e).

microstructure is rebuilt by nucleation and growth including movement of high-angle grain boundaries [28,33]. In the γ -phase, beside a small fraction of elongated grains, also globular ones can be found. The grain boundary maps show that the globular grains are sharply surrounded by high-angle grain boundaries and that there are no subgrains inside. The elongated grains show a subgrain structure, which indicates the occurrence of dynamic recovery. Thus, it can be concluded that in the γ -phase of the Ti-41Al-3Mo alloy both, dynamic recrystallization and dynamic recovery, contribute to the restoration of the microstructure, whereas dynamic recrystallization is the dominating mechanism.

In the Ti-45Al-3Mo alloy the specimens, which were deformed at 1150 °C, 1200 °C and 1250 °C, were analysed by means of EBSD. In this temperature range the alloy contains approximately 75 m% γ and 25 m% β_0 . After annealing for 5 min the γ -phase forms a continuous matrix with embedded β_0 -grains. The largest β_0 -grains are measured as 12 μm , whereas the largest γ -grain size is about 32 μm . Before deformation only grains surrounded by high-angle grain boundaries were detected. After the Gleeble tests the alloy develops grain sizes up to 8 μm in both phases. As the alloy starts to deform the γ -matrix has to endure a large part of the stress during deformation. The influence of the forming parameters on the deformation behavior can also be expressed by the Zener-Hollomon parameter Z . With decreasing temperature and/or

increasing strain rate the parameter Z increases. An increase of Z includes a stronger driving force for recrystallization because of the higher dislocation density resulting in a lower grain size of the recrystallized grains. On the other hand the fraction of recrystallized grains is smaller when forming at low temperatures with high strain rates [4,34]. Within the γ -TiAl phase only globularly developed grains were found, meaning that dynamic recrystallization is the predominant restoration mechanism. However, the fraction of recrystallized γ -grains depends on the forming parameters and on the β/γ -ratio. From Fig. 4 it is evident that flow softening due to dynamic recrystallization is stronger in the Ti-45Al-3Mo alloy than in the Ti-41Al-3Mo alloy, because it contains more γ -TiAl phase. It is reported by several research groups that in the γ -TiAl phase dynamic recrystallization is the preferred mechanism of restoration during hot-forming [3,4,10,35]. In the β_0 -phase of the Ti-45Al-3Mo alloy, however, mostly elongated grains with a subgrain structure were detected (comparable to the grain boundary maps shown in Fig. 6 for the Ti-41Al-3Mo alloy). Therefore, the dominating mechanism during compression is continuous recrystallization.

The investigations proved that in both alloys within the β_0 -phase continuous recrystallization is the main mechanism during deformation, whereas the γ -phase tends to recrystallize dynamically. For further information and a clearer separation of the

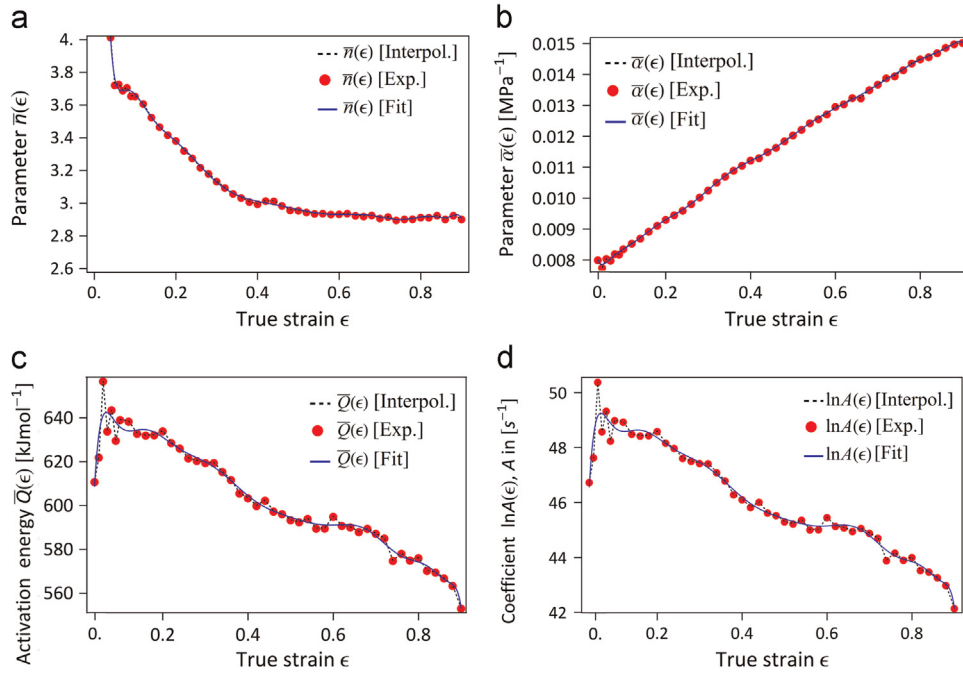


Fig. 7. Relationship between the constitutive parameters of the ST-model and the true strain ϵ as derived for the Ti–45Al–3Mo alloy. The discrete data points were calculated for every true strain value recorded during the compression tests by using Eq. (1). With these data points an interpolation (dashed line) and a polynomial fit (solid line) was conducted.

deformation mechanisms additional phase-specific investigations, for example in-situ high-energy XRD experiments, e.g. see Ref. [8], would be required.

3.3. Constitutive modeling

As described in Section 3.2 only the flow stress data obtained from the compression tests in the $(\beta_0 + \gamma)$ -phase field region were used for the constitutive modeling of the flow curves. Therefore, the calculations of the Ti–41Al–3Mo alloy were performed using a 3×2 -matrix (3 strain rates, 2 deformation temperatures), however, for the Ti–45Al–3Mo alloy a 3×3 -matrix was used (3 strain rates, 3 deformation temperatures). The modeling was conducted with a Wolfram Mathematica 9.0 program code developed by Werner et al. [5,21].

In Fig. 7 the constitutive parameters of the ST-model are shown for the Ti–45Al–3Mo alloy, which were obtained by solving Eq. (1) for each parameter separately. The discrete data points result from the arithmetic mean of the slopes (Fig. 7(a)–(c)) or the ordinate (Fig. 7(d)) of a linear data fit conducted for every true strain value ($\epsilon=0$ –0.9). Furthermore, the dependence of the respective constitutive parameter from the true strain values ϵ was calculated by interpolation and polynomial fit of the experimental data.

By using the ST-model the measured true stress–true strain data can be well approached as shown in Fig. 4(a and b). The work-hardening and also the flow softening are described accurately. However, the drawback is that this model can only be used to predict flow stresses within the experimentally determined strain range as depicted in Fig. 8. For example finite element analysis requires analytical flow curves that can be extrapolated to higher strain levels. If an extrapolation of the flow stress data is demanded it is recommended to use the HS-model instead. From Fig. 8 it is obvious that the HS-model provides a proper reproduction of the flow stress data within the experimental strain range. Additionally, it is suitable for extrapolation to higher strain levels. A further advantage is the shorter program code, because all required fitting parameters (A_0 and m_1 – m_8) can be calculated

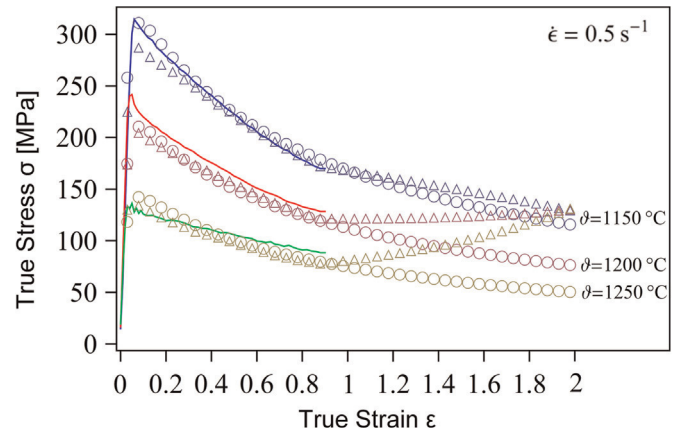


Fig. 8. Flow curves of the Ti–45Al–3Mo alloy at a constant strain rate of 0.5 s^{-1} at different deformation temperatures. Comparison between the experimentally determined flow curves (solid lines), the calculated flow curves from the ST-model (triangular shaped symbols) and from the HS-model (circular shaped symbols).

Table 1

Parameter of the HS-model calculated from Eq. (2) for the Ti–41Al–3Mo alloy and the Ti–45Al–3Mo alloy.

Parameter	Unit	Ti–41Al–3Mo	Ti–45Al–3Mo
A_0	[MPa]	2,303,990	377,820
m_1	[$^{\circ}\text{C}^{-1}$]	–0.00872333	–0.00622528
m_2	[Dimensionless]	–0.437465	–0.196918
m_3	[Dimensionless]	0.916574	–1.24363
m_4	[Dimensionless]	–0.0241143	–0.0192131
m_5	[$^{\circ}\text{C}^{-1}$]	0.00267539	–0.000253714
m_7	[Dimensionless]	–2.0393	–0.172619
m_8	[$^{\circ}\text{C}^{-1}$]	–0.000578847	0.00130777

according to Eq. (2) in a single step through a multi-nonlinear regression analysis. The corresponding parameters for the HS-model are given in Table 1.

From the ST-model (see Eq. (1)) the activation energy of

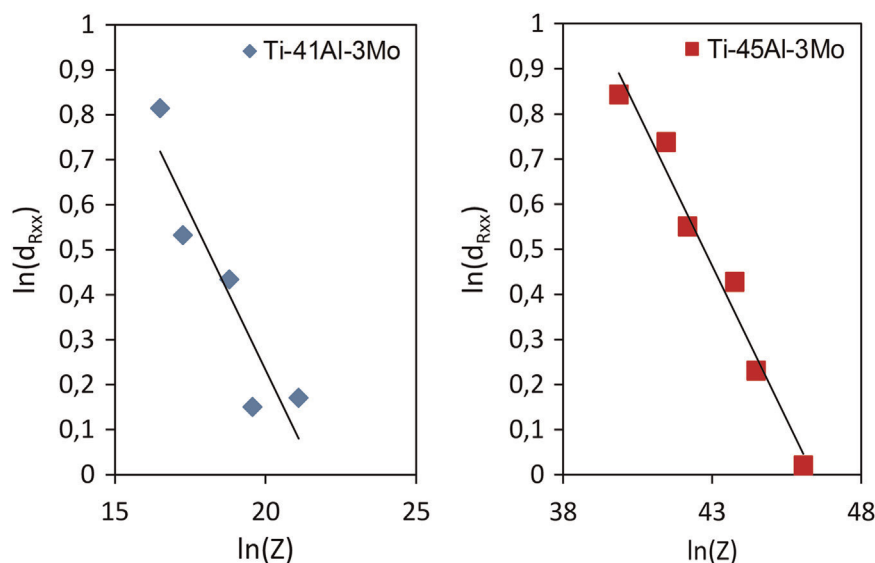


Fig. 9. Relationship between the dynamically recrystallized γ -grain size d_{Rxx} and the Zener–Hollomon parameter Z for the Ti–41Al–3Mo and the Ti–45Al–3Mo alloy. The values for $Z(\dot{\epsilon}, T)$ were calculated with the activation energies from the ST-model (see text). The plotted data points were obtained from measurements at 1150 °C and 1200 °C with 0.005 s⁻¹, 0.05 s⁻¹, 0.5 s⁻¹. In case of alloy Ti–41Al–3Mo the experiment at 1150 °C and 0.5 s⁻¹ was not successful, therefore this data point is not included in the diagram. Due to a lack of material the tests could not be repeated.

deformation $Q(\epsilon)$ can be calculated for every true strain value. At the final degree of deformation ($\epsilon=0.9$) the activation energies in the Ti–41Al–3Mo alloy and Ti–45Al–3Mo alloy are 267 kJ mol⁻¹ and 553 kJ mol⁻¹, respectively. Other research groups also report activation energies for various TiAl alloys within 300 kJ mol⁻¹ and 700 kJ mol⁻¹ [4,36,37]. As demonstrated in Fig. 4, the flow stresses are higher in the Ti–45Al–3Mo alloy, which contains more γ -TiAl. The calculated activation energies are also higher within this alloy, proving that with increasing β_0 -content the flow stress and therefore the activation energy decreases. In order to guarantee good workability and optimized microstructures, the forming parameters and also the fraction of β_0 -TiAl must be chosen carefully. Using the activation energies the Zener–Hollomon parameter $Z(\dot{\epsilon}, T)$ can be determined for every value of strain rate and temperature T (Eq. (1)).

By employing Eq. (3) the experimentally determined recrystallized grain size d_{Rxx} can be linked with the Zener–Hollomon parameter Z , which is obtained from the ST-model. As the EBSD experiments proved that only the γ -phase recrystallizes during compression, the recrystallized grain sizes were evaluated phase-specifically for the γ -phase. In contrast, within the β_0 -phase the dominating mechanism during deformation is continuous dynamic recrystallization, which is a strong recovery process. The relationship between the dynamically recrystallized γ -grain size d_{Rxx} and the Zener–Hollomon parameter Z is shown in Fig. 9. Linear regression results in m -values of about -0.14 for both alloys. Kim [4] reported similar values for lamellar γ -TiAl alloys consisting of three phases ($\alpha/\alpha_2 + \beta/\beta_0 + \gamma$).

4. Conclusions

In the present study the high temperature deformation behavior of two Mo bearing γ -TiAl based alloys, Ti–41Al–3Mo–0.5Si–0.1B and Ti–45Al–3Mo–0.5Si–0.1B, which contain high amounts of the ordered B2 β_0 -phase, was investigated. Isothermal compression tests were performed between 1150 °C and 1300 °C applying strain rates of 0.005 s⁻¹, 0.05 s⁻¹ and 0.5 s⁻¹. During deformation true stress–true strain curves were generated. For the detailed analysis of the deformation mechanisms only the specimens, which were deformed within the ($\beta_0 + \gamma$)-phase field region, have

been considered. The Ti–41Al–3Mo–0.5Si–0.1B alloy consists of two phases (β_0 -TiAl and γ -TiAl) until a temperature of 1200 °C is reached, whereas the Ti–45Al–3Mo–0.5Si–0.1B alloy shows a two-phase microstructure up to 1250 °C.

With increasing Al-content the γ -phase fraction in the alloy increases, whereas the β_0 -phase fraction decreases. The present fraction of β_0 -TiAl, however, has a great impact on the workability. An increase of the β_0 -phase reduces the maximum flow stress as well as the activation energy for deformation. In order to enable conventional forming processes, for example conventional forging, both forming parameters and fraction of β_0 -phase must be set properly. The measured flow curves and the EBSD measurements demonstrate the influence of the forming parameters. The grain sizes decrease with increasing strain rate and decreasing deformation temperature. Simultaneously, the flow stress increases. In the γ -phase mainly dynamic recrystallization occurs. The β_0 -phase tends to recover dynamically during deformation, due to its high stacking fault energy. As a consequence of the strong recovery effect, this phase undergoes a so-called continuous recrystallization.

In the simulation part the Sellars–McTegart model and the Hensel–Spittel model were compared. For the experimentally measured strain range both models are suitable for predicting flow curves. However, only the HS-model can be used for extrapolating flow curves to higher strain levels and can thus provide input data for finite element simulations. Using the ST-model the Zener–Hollomon parameter $Z(\dot{\epsilon}, T)$ can be calculated for each deformation temperature and strain rate. The experimental part and the simulation part could be combined with a power law, which links the dynamically recrystallized grain size with the calculated Zener–Hollomon parameter.

Acknowledgments

The authors thank Gerhard Hawranek for expert technical assistance. This work was conducted within the framework of the German BMBF project O3X3530A.

References

- [1] H. Clemens, S. Mayer, *Adv. Eng. Mater.* 15 (2013) 191.
- [2] W. Wallgram, T. Schmölzer, L. Cha, G. Das, V. Güther, H. Clemens, *Int. J. Mater. Res.* 100 (2009) 1021.
- [3] F. Appel, J.D.H. Paul, M. Oehring, *Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology*, Wiley-VHC, Weinheim, Deutschland, 2011.
- [4] H.Y. Kim, W.H. Sohn, S.H. Hong, *Mater. Sci. Eng. A* 251 (1998) 216.
- [5] R. Werner, E. Schwaighofer, M. Schloffer, H. Clemens, J. Lindemann, S. Mayer, *Adv. Mater. Res.* 922 (2014) 807.
- [6] M.A. Morris, Y.G. Li, *Mater. Sci. Eng. A* 197 (1995) 133.
- [7] F. Appel, R. Wagner, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 22 (1998) 187.
- [8] T. Schmölzer, K.D. Liss, C. Kirchlechner, S. Mayer, A. Stark, M. Peel, H. Clemens, *Intermetallics* 39 (2013) 25.
- [9] A. Bartels, C. Hartig, S. Willems, H. Uhlenhut, *Mater. Sci. Eng. A* 239–240 (1997) 14.
- [10] V. Seetharaman, S.L. Semiatin, *Metall. Mater. Trans. A* 27 (1996) 1987.
- [11] M. Takeyama, S. Kobayashi, *Intermetallics* 13 (2005) 993.
- [12] R. Kainuma, Y. Fujita, H. Mitsui, I. Ohnuma, K. Ishida, *Intermetallics* 8 (2000) 855.
- [13] T. Tetsui, K. Shindo, S. Kobayashi, M. Takeyama, *Scr. Mater.* 47 (2002) 399.
- [14] T. Tetsui, K. Shindo, S. Kaji, S. Kobayashi, M. Takeyama, *Intermetallics* 13 (2005) 971–978.
- [15] Y. Shida, H. Anada, *Mater. Trans.* 35 (1994) 623.
- [16] D. Pilone, F. Felli, A. Brotzu, *Intermetallics* 43 (2013) 131.
- [17] R. Pflumm, A. Donchev, S. Mayer, H. Clemens, M. Schütze, *Intermetallics* 53 (2014) 45.
- [18] T. Schmölzer, S. Mayer, E. Schwaighofer, T. Lippmann, P. Staron, A. Stark, H. Clemens, *The Effect of Si on Phase Fractions and Transition Temperatures of a TiAl–Mo Alloy*, Annual Report, Desy, Hamburg, Deutschland, 2010.
- [19] U. Hecht, V. Witusiewicz, A. Drevermann, J. Zollinger, *Intermetallics* 16 (2008) 969.
- [20] M. Schloffer, T. Schmölzer, S. Mayer, E. Schwaighofer, G. Hawranek, F. Schimansky, F. Pyczak, H. Clemens, M. Schloffer, T. Schmoelzer, S. Mayer, E. Schwaighofer, *Prakt. Metallogr.* 48 (2011) 594.
- [21] F. Godor, *Charakterisierung Des Warmumformverhaltens Zweier Legierungen Im System TiAlMo* (Diploma thesis), Montanuniversität Leoben, Austria, 2014.
- [22] C.M. Sellars, W.J. McTegart, *Acta Metall.* 14 (1966) 1136.
- [23] A. Hensel, T. Spittel, *Kraft- Und Arbeitsbedarf Bildsamer Formgebungsverfahren*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Deutschland, 1978.
- [24] M. El Mehtedi, F. Musharavati, S. Spigarelli, *Mater. Des.* 54 (2014) 869.
- [25] N.S. Viii, S.B. Heidelberg, *Part 2: Non-Ferrous Alloys – Light Metals*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [26] M. Luton, C. Sellars, *Acta Metall.* 17 (1969) 1033.
- [27] T. Sakai, J.J. Jonas, *Acta Metall.* 32 (1984) 189.
- [28] T. Al-Samman, G. Gottstein, *Mater. Sci. Eng. A* 490 (2008) 411.
- [29] L. Cheng, X. Xue, B. Tang, H. Kou, J. Li, *Intermetallics* 49 (2014) 23.
- [30] E. Macherauch, H.W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, Deutschland, 2011.
- [31] B. Liu, Y. Liu, Y.P. Li, W. Zhang, A. Chiba, *Intermetallics* 19 (2011) 1184.
- [32] C. Leyens, M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley-VHC, Weinheim, Deutschland, 2003.
- [33] R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D. Juul Jensen, M. E. Kassner, W.E. King, T.R. McNelley, H.J. McQueen, A.D. Rollett, *Mater. Sci. Eng. A* 238 (1997) 219.
- [34] H.Z. Niu, Y.Y. Chen, S.L. Xiao, F.T. Kong, C.J. Zhang, *Intermetallics* 19 (2011) 1767.
- [35] M. Nobuki, K. Hashimoto, J. Takahashi, T. Tsujimoto, *Mater. Trans.* 31 (1990) 814.
- [36] Z.J. Pu, K.H. Wu, J. Shi, D. Zou, *Mater. Sci. Eng. A* 192–193 (1995) 780.
- [37] M. Nobuki, T. Tsujimoto, *ISIJ Int.* 31 (1991) 931.



Influence of process parameter variation during thermo-mechanical processing of an intermetallic β -stabilized γ -TiAl based alloy



Daniel Huber^{a,*}, Robert Werner^b, Helmut Clemens^b, Martin Stockinger^a

^a Business Development, Research & Innovation, Böhler Schmiedetechnik GmbH & Co KG, A-8605 Kapfenberg, Austria

^b Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Montanuniversität Leoben, A-8700 Leoben, Austria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 July 2015

Received in revised form 23 September 2015

Accepted 25 September 2015

Available online 28 September 2015

Keywords:

Microstructure

Tensile test

Intermetallics

Thermomechanical processing

Phase transformation

ABSTRACT

The effort of weight reduction in modern aircraft engines, while improving performance and efficiency, demands novel light-weight high temperature materials to replace heavy nickel-based superalloys for low pressure turbine blades. Low density, high specific stiffness, elevated-temperature strength retention as well as good environmental resistance make γ -TiAl based alloys a promising substitute. The requirement for high and balanced mechanical properties of low pressure turbine blades in next generation aircraft engines favors a hot working strategy. Thermo-mechanical processing, however, of γ -TiAl based alloys is a challenging task due to a narrow “processing window”. Isothermal forging, state-of-the-art process for this material class, leads to high tooling and forging costs. With this in mind, Böhler Schmiedetechnik GmbH & Co KG has developed a “near conventional” thermo-mechanical processing technology. A die temperature about 400 °C to 800 °C below billet temperature and processing under standard atmosphere as well as usage of a conventional hydraulic press with high ram speed result in a more economical process. Subsequent heat treatment strategies can be used to tailor microstructure and, therefore, mechanical properties according to customer requirements.

This paper summarizes industrial forging trials as well as mechanical testing and shows the effect of process variations on the final components' properties.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Turbine blades are engine parts that are subjected to high mechanical and thermal loading. Thus alloys are required which provide high strength and good fatigue properties at elevated temperatures as well as sufficient fracture strain at room temperature. Presently, nickel-based superalloys are commonly used for such an application. World-wide fundamental research conducted over the last decades has clearly shown that for γ -TiAl based alloys balanced material properties can be obtained by hot working and a subsequent heat treatment. Due to a small “processing window” hot working of γ -TiAl alloys is a complex and challenging task, as discussed in [1], and, therefore, isothermal forming processes, stated in [2,3], are favored. In order to expand the process window, a novel intermetallic γ -TiAl based alloy was developed. This Nb and Mo containing alloy, termed TNM alloy, solidifies through the body-centered cubic (bcc) β -phase, as described in [4,5]. This alloy consists of the hexagonal closed-packed α (A3 crystal structure)/ α_2 (DO₁₉)-phase, the tetragonally distorted face-centered cubic γ (L1₀)-phase and the bcc β (A2)/ β_0 (B2)-phase. By increasing the temperature, α_2 and β_0 disorder to α and β , respectively. As a result of a

high volume fraction of disordered bcc β -phase at elevated temperatures, shown by in-situ experiments in [6], and, very recently, in [7], this alloy can be hot-die forged under near conventional conditions, which entails that conventional forging equipment with minor and inexpensive modifications can be used. The β -phase acts as “lubricant” for better malleability, because it provides good deformation behavior, which is attributed to a sufficient number of slip systems, as described in [8]. Subsequent heat treatment leads to a significant reduction of β / β_0 -phase and mechanical properties can be tailored to customer requirements. The paper summarizes our effort to establish a near conventional forging route for the fabrication of γ -TiAl components for aerospace industry. In addition, the impact of industrial scale forging parameters on microstructure of the final components is shown.

2. Experimental

The investigated γ -TiAl alloy, with a nominal composition of Ti–43.5Al–4Nb–1Mo–0.1B (in at.%), is commonly known as TNM alloy. For further information regarding the development of the TNM alloy the reader is referred to a recent review article [5]. Primary ingots were produced via a double vacuum arc remelting (VAR) process to achieve good chemical homogeneity. These primary ingots were then remelted via VAR skull melting and cast into 60 mm diameter billets via spin casting in permanent molds, as noted in [9]. In order to close

* Corresponding author.

E-mail address: daniel.huber@bohler-forging.com (D. Huber).

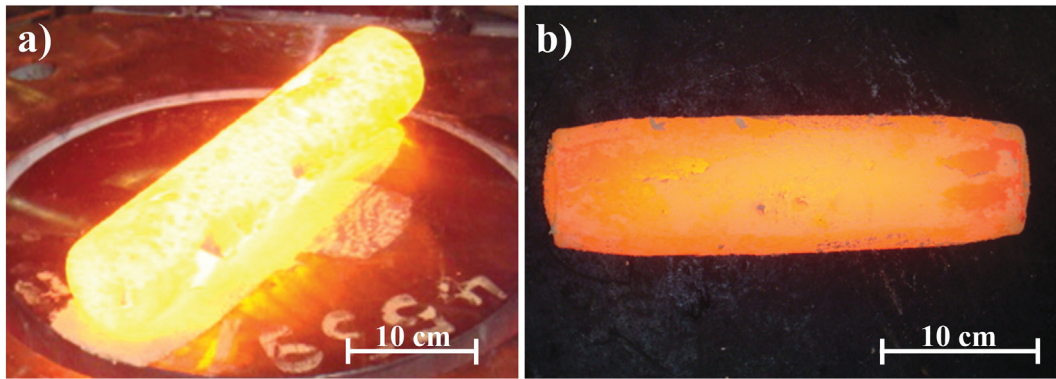


Fig. 1. Near conventional hot-die forging of TNM alloys: a) billet prior to forging, b) forged ciabatta.

residual porosity the billets were hot-isostatically pressed (HIP) at 200 MPa and 1210 °C for 4 h. After HIP the billets were machined to obtain a smooth surface. The final billet dimensions were 55 mm in diameter and about 280 mm in length.

2.1. Forging and heat treatment

Industrial hot-die forging trials were conducted on a 1000 metric ton hydraulic press with an inductive die heating system and adapted control system to guarantee a constant deformation speed. Prior to forging, the billets were coated with a special heat shielding, described in [10], to prevent heat loss. Furthermore, the coated billets were heated in an electric furnace to forging temperature in the ($\alpha + \beta$) phase field, and held for more than 45 min to guarantee a uniform temperature distribution within the entire volume. Forging was performed perpendicular to casting direction with two different ram speeds in the range of 0.5 to 50 mm/s. During deformation a so-called ciabatta-shaped forging is

formed, as depicted in Fig. 1. In the following the forging is designated as “ciabatta”. The dies were pre-heated to a temperature between 400 °C and 800 °C below billet temperature, summarized in a patent application [11].

Due to the fact, that die temperature is lower than forging temperature a non-uniform temperature distribution evolves within the forged billet. Finite element (FE) modeling with the software package Deform™ was used to predict temperature and strain distribution within the ciabatta forging. For adequate simulation, thermo-physical and flow stress data for the TNM alloy were recorded within the near conventional hot-die forging “processing window” in lab scale trials, published in [12]. Results from finite element simulations of low and high ram speed forging are given in Fig. 2. Initial forging temperature was the same for both ram speeds. Increased die chill at lower ram speed is related to longer contact times between billet and dies, as shown in Fig. 2a and Fig. 2c. Extensive surface cooling leads to surface crack initiation and/or part rupture, identified in [13]. Effective strain within the billet

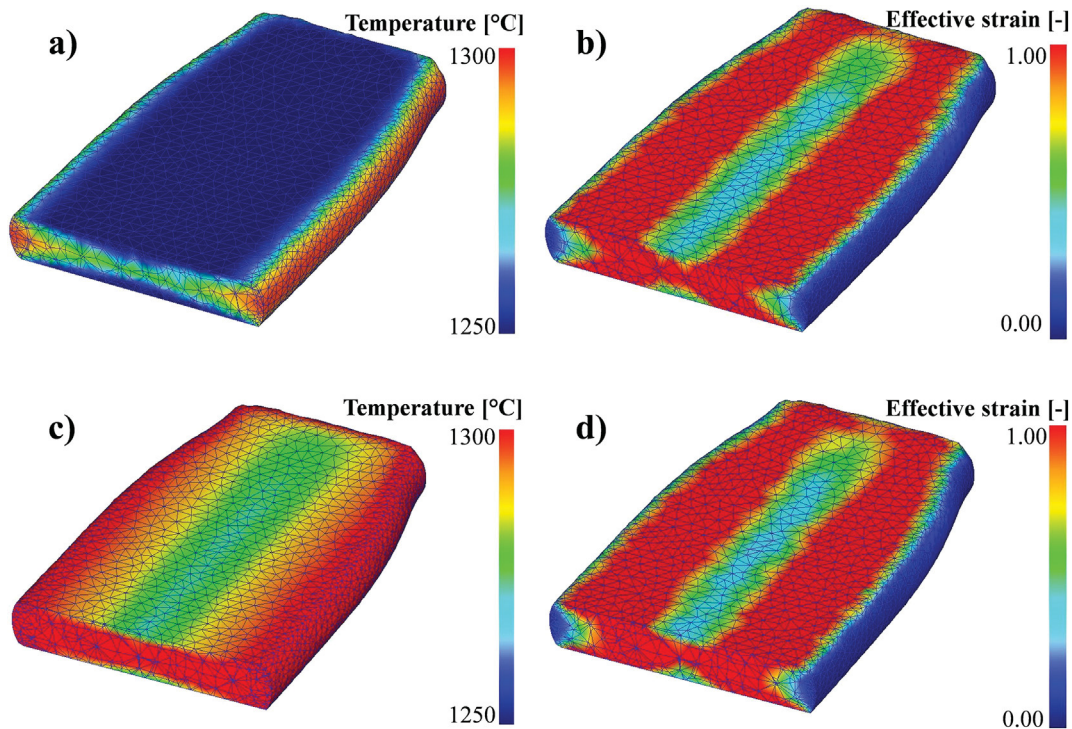


Fig. 2. Results from finite element modeling of ciabatta forging: a) and b) show temperature and effective strain distribution within the ciabatta after forging at low ram speed, whereas c) and d) show the behavior after forging at high ram speed.

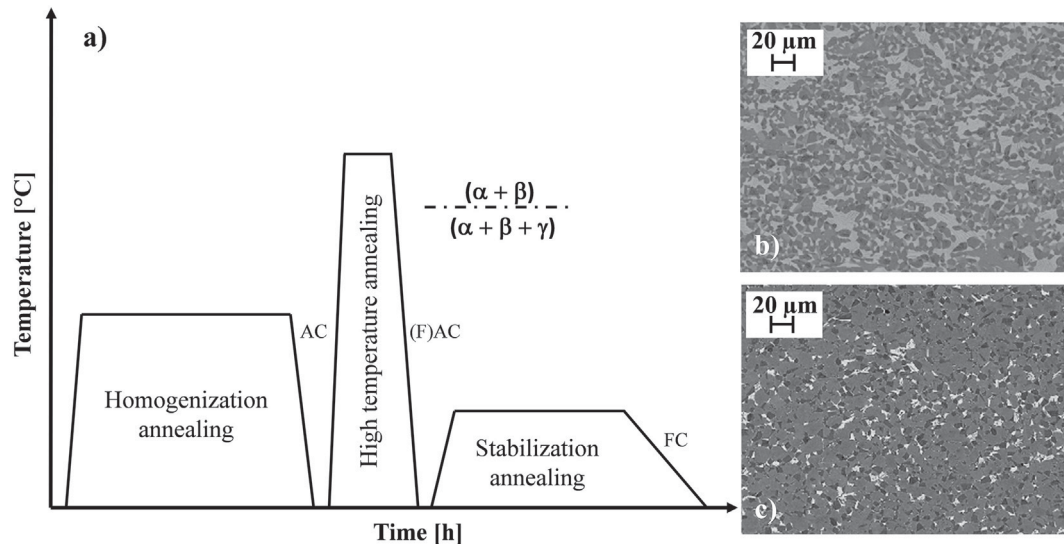


Fig. 3. a) Three-step heat treatment to achieve a homogeneous microstructure. Microstructures after b) homogenization annealing and c) high temperature annealing in the $(\alpha + \beta + \gamma)$ phase field + stabilization annealing are illustrated.

was comparable for both low and high ram speed (see Fig. 2b and Fig. 2d).

Subsequent to the forging process a three-step heat treatment was conducted in an industrial furnace. A schematic diagram of the applied heat treatment cycle is given in Fig. 3a.

It is well known, that microstructure and mechanical properties are highly linked. The evolution of microstructure from cast + HIP condition to the forged + heat treated product, including influence of ram speed on forged microstructure, is well described in [12]. Starting with cast + HIP microstructure parts were forged at two different ram speeds (high and low) to a global strain of about 1.0. High ram speed was one order of magnitude higher than low ram speed. Detailed process parameters, however, cannot be given due to confidentiality reasons. Homogenization annealing with a special time–temperature profile, described in a patent application [14], leads to recrystallization and therefore a fine globular homogeneous microstructure, as depicted in Fig. 3b. After homogenization annealing the ciabattas were cut in halves. The second annealing step is used to define phase fractions of globular β and γ according to the phase fraction diagram derived in [15]. Depending on the desired microstructure, this high temperature annealing step can be conducted in the $(\alpha + \beta + \gamma)$ or in the $(\alpha + \beta)$ phase field region. Phase fraction and arrangement defined by this heat treatment step highly influences the mechanical properties of the final component, as reported in [5]. In order to study this effect, each half of the ciabatta was high temperature annealed at a different temperature in the $(\alpha + \beta + \gamma)$ phase field region to obtain different microstructures.

The cooling method after high temperature annealing was varied between air cooling and forced air cooling. The mean cooling rate between 1200 °C and 500 °C within the ciabatta increased from about

130 °C/min for air cooling to about 200 °C/min for forced air cooling. The third annealing step is the so-called stabilization treatment which is conducted below the eutectoid temperature within the $(\alpha + \beta + \gamma)$ phase field region and is used to relief residual stresses and to adjust lamellar spacing of the α_2/γ -colonies, as shown in [16]. Depending on the annealing temperature, a cellular (discontinuous) reaction can lead to partial breakdown of lamellar α_2/γ colonies, described in [16,18]. The microstructure depicted in Fig. 3c was annealed below the solution temperature of the γ phase for 60 min, air cooled and subsequently stabilization annealed. Details on the evolution of microstructure are reported in [16]. Stabilization annealing was performed on all investigated ciabatta halves at 900 °C/6 h followed by furnace cooling. Process parameters for forging and heat treatment of each ciabatta half are summarized in Table 1.

2.2. Mechanical testing and microstructure analysis

Tensile specimens were machined from each half of a forged and heat treated ciabatta. Samples were located parallel to the main ciabatta axis. Cylindrical samples were cut out of the halves via wire-cut electrical discharge machining and machined to samples geometry. Low stress grinding was performed to reduce residual stresses at the surface and to minimize surface defects from machining. Tensile tests at 300 °C, as suggested for the present alloy and their application in [17], were conducted according to ASTM E139 at a certified test lab.

For microstructural characterization a 10 mm thick slice was cut off the ciabattas. Three metallographic samples per cut were wet grinded with a grinding/polishing machine using 120, 180, 320, 500, 800, 1200, 2400 and 4000 grit/in. SiC grinding paper. Subsequently, samples were electrolytically polished with an A3-electrolyte (Struers) on a

Table 1
Summary of thermo-mechanical process parameters for each half of a ciabatta. Ciabatta halves were homogenized prior to high temperature annealing (HTA) and stabilization annealed at 900 °C/6 h followed by furnace cooling after HTA.

Ciabatta ID	Ram speed	HTA temperature [°C]	HTA time [min]	Cooling method	Ciabatta ID	HTA temperature [°C]	HTA time [min]	Cooling method
1.1	Low	1238	30	Forced air	1.2	1247	30	Forced air
2.1	High	1238	30	Forced air	2.2	1247	30	Forced air
3.1	Low	1238	60	Forced air	3.2	1247	60	Forced air
4.1	High	1238	60	Forced air	4.2	1247	60	Forced air
5.1	Low	1238	30	Air	5.2	1247	30	Air
6.1	High	1238	30	Air	6.2	1247	30	Air
7.1	Low	1238	60	Air	7.2	1247	60	Air
8.1	High	1238	60	Air	8.2	1247	60	Air

Table 2

Results from phase fraction analysis derived from XRD and LOM (see text).

Ciabatta ID	α_2 [%] (XRD)	β_0 [%] (XRD)	γ [%] (XRD)	α_2/γ [%] (LOM)	β_0 [%] (LOM)	γ_{globular} [%] (LOM)
1.1	22.17	9.82	68.01	51.11	11.66	37.23
1.2	23.33	8.46	68.22	58.82	8.09	33.10
2.1	23.42	9.64	66.94	53.43	12.13	34.44
2.2	22.74	8.87	68.40	59.85	8.93	31.22
3.1	25.93	8.04	66.03	59.13	9.30	31.57
3.2	25.11	6.32	68.57	69.47	6.16	24.37
4.1	23.17	8.99	67.83	57.89	9.31	32.80
4.2	24.59	6.74	68.67	69.18	6.21	24.61
5.1	21.93	10.70	67.37	49.41	11.04	39.55
5.2	23.53	8.66	67.81	57.53	9.02	33.45
6.1	19.57	10.08	70.35	47.66	11.95	40.33
6.2	23.01	9.13	67.87	53.70	10.09	36.21
7.1	20.03	9.87	70.10	54.02	9.34	36.65
7.2	25.28	6.88	67.84	60.90	7.05	32.06
8.1	22.49	8.91	68.60	53.81	9.73	36.45
8.2	25.80	6.82	67.39	62.47	6.26	31.26

Struers LectroPol-5 machine with a voltage of 36 V and a flow rate of 11 for 25 s at constant temperature of 21 °C. Water cooling of the sample prior to polishing guaranteed a flat, residual stress and crack-free surface.

Scanning electron microscopy (SEM) was conducted using a Zeiss EVO 50 SEM with a LaB₆ cathode in backscattered electrons (BSE) mode.

In order to analyze phase fractions, X-ray diffraction (XRD) experiments were performed on SEM samples by means of a Bruker-AXS D8 Advance diffractometer in Bragg-Brentano configuration with a Cu-K α radiation and a Sol-X-detector with an upstream Göbel mirror.

Metallographic samples for light optical microscopy (LOM) were etched after electrolytic polishing using a color etching according to Ence and Margolin, as proposed in [19]. All LOM images were taken

on a Zeiss Axio Imager.M1m microscope with an AxioCamMRC5 camera in bright field mode. For quantitative phase fraction analysis the Olympus AnalySIS software was employed. To this end the LOM images were converted to grayscale to get a comparable contrast.

3. Results and discussion

In general, all obtained microstructures exhibit the same microstructural features: lamellar α_2/γ -colonies, along with β_0 and globular γ grains situated at colony boundaries, as the high temperature annealing of the investigated halves of the ciabattas was conducted in the ($\alpha + \beta + \gamma$) phase field region. γ -TiAl appears gray to dark, α_2 -Ti₃Al light dark, and β_0 -TiAl exhibits the brightest contrast. SEM images taken in longitudinal and transverse direction showed no microstructural texture and a homogeneous phase distribution. Table 2 summarizes results derived from XRD and LOM. Values for γ phase volume fraction derived from Rietveld analysis of XRD spectra include both globular and lamellar γ phase and can therefore not be compared to those derived from LOM images. It has to be stated, that for SEM and LOM images it was not possible to resolve γ -lamellae in the α_2/γ -colonies. Thus, the values given in Table 2 correspond to phase fraction of α_2/γ -colonies. However, results from SEM imaging and LOM showed good correlation, as described in [20].

Although an increase in ram speed leads to a change in microstructure after forging, as documented in [12], it is possible to achieve comparable microstructures within a component after the three-step heat treatment cycle, as illustrated in Fig. 4. The upper three images in Fig. 4 show microstructures from marked areas within ciabatta 7.1, forged at low ram speed. The lower three images in Fig. 4 show microstructures of the same areas within ciabatta 8.1, forged at high ram speed. Heat treatment and post heat treatment cooling rates were the same for both ciabattas. This is an important fact for serial production, as an increase in ram speed leads to lower cycle times and therefore higher productivity. As already shown in Fig. 2a, a higher ram speed also induces

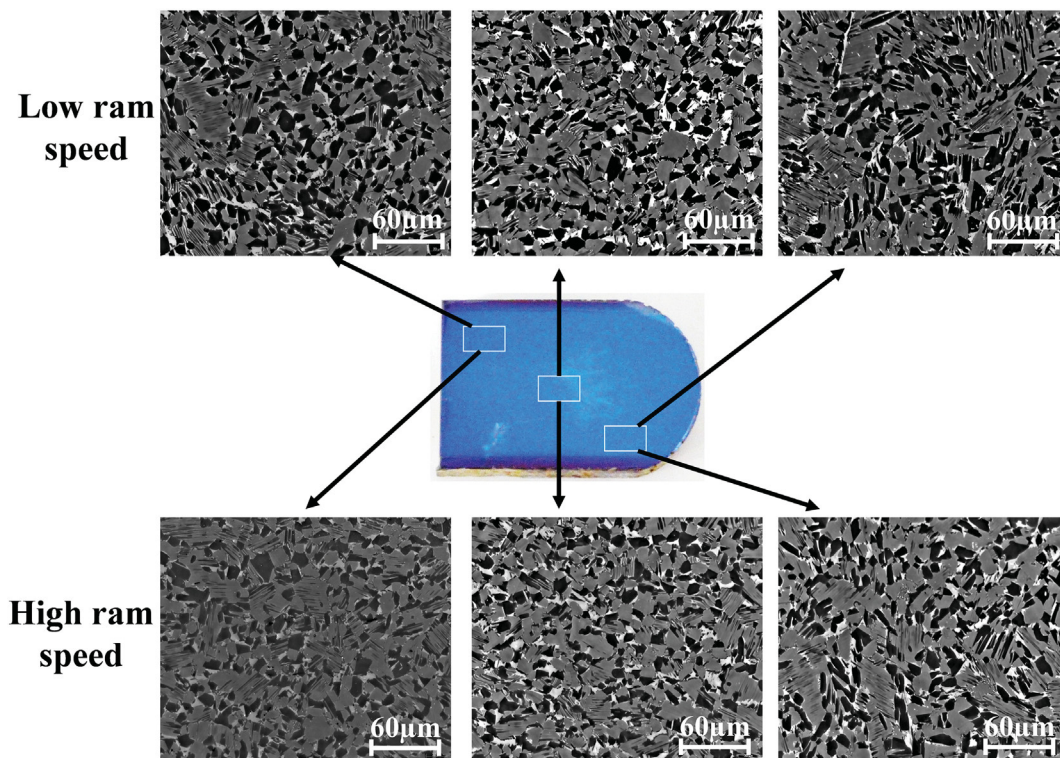


Fig. 4. Comparison of microstructures at three different locations within a fully heat-treated TNM ciabatta after forging at low [ID 7.1, see Table 2] (top) or high [ID 8.1, see Table 2] (bottom) ram speed. Heat treatment parameters were similar for both ciabattas.

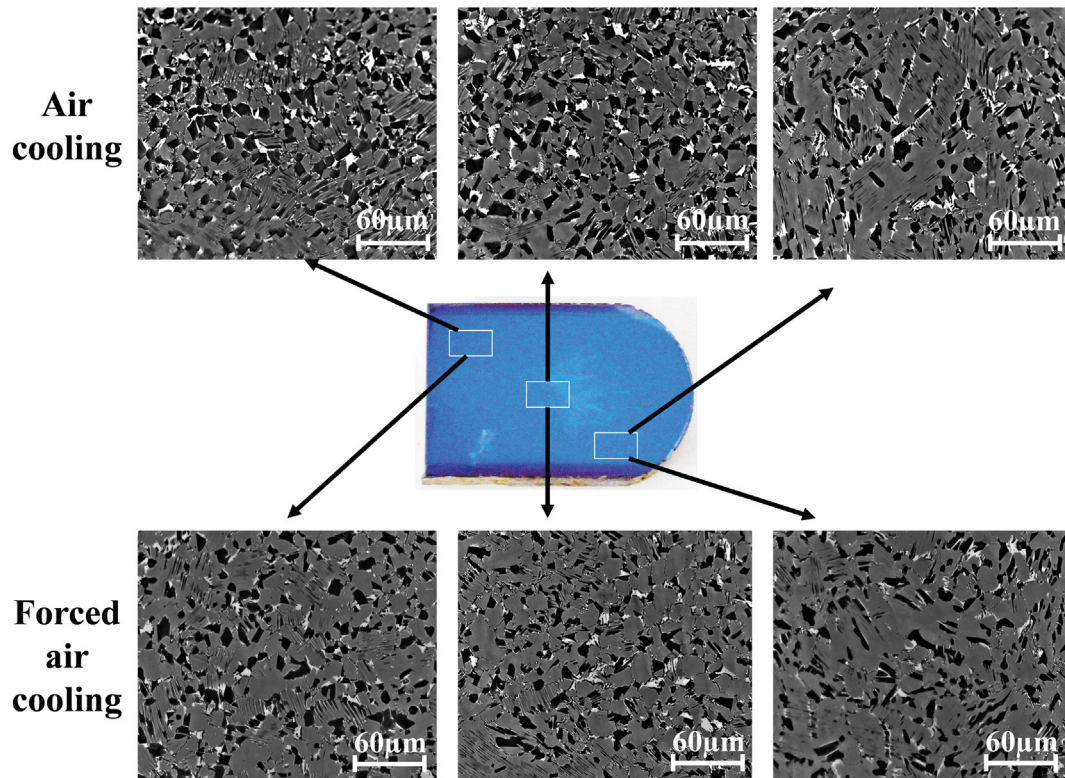


Fig. 5. Comparison of microstructures at three different locations within a fully heat treated ciabatta. The ciabatta on the top was cooled with air after high temperature annealing [ID 7.2, see Table 2]; the ciabatta on the bottom was cooled with forced air after high temperature annealing [ID 3.2, see Table 2].

less surface cooling, which further improves process stability. By reducing the risk of surface cracks, it is possible to narrow the forging envelope and reduce input weight.

Furthermore, results from LOM in Fig. 5 show a lower phase fraction of globular γ -grains for forced air cooled samples than for air cooled samples. The depicted microstructures represent three different locations within ciabatta 3.2 and 7.2. Ciabatta 3.2 was forced air cooled after the high temperature annealing, whereas ciabatta 7.2 was air cooled. The trend is the same for all investigated parts, as shown in Table 2. Forging parameters were the same for both ciabattas. The change in microstructure is due to the fact that the amount of γ precipitation is strongly depending on the applied cooling rate, as investigated in [21]. The effect of cooling rate on the lamellar spacing within the α_2/γ -colonies was not investigated in this study. However, a detailed investigation of the change in γ -phase depending on the cooling rate can be found in [22].

In accordance with [23], the volume phase fraction of lamellar γ -phase can be calculated as:

$$\gamma_{\text{Lamellar}}[\%] \approx \gamma^{\text{XRD}}[\%] - \gamma_{\text{globular}}^{\text{LOM}}[\%] \approx (\alpha_2/\gamma)^{\text{LOM}}[\%] - \alpha_2^{\text{XRD}}[\%]. \quad (1)$$

Table 3
Calculation of lamellar γ -phase according to Eq. (1).

Ciabatta ID	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.2	4.1	4.2
$\gamma_{\text{Lamellar}}[\%] \approx \gamma^{\text{XRD}}[\%] - \gamma_{\text{globular}}^{\text{LOM}}[\%]$	30.78	35.12	32.50	37.18	34.46	44.20	35.03	44.06
$\gamma_{\text{Lamellar}}[\%] \approx (\alpha_2/\gamma)^{\text{LOM}}[\%] - \alpha_2^{\text{XRD}}[\%]$	28.94	35.49	30.01	37.11	33.20	44.36	34.72	44.59
Ciabatta ID	5.1	5.2	6.1	6.2	7.1	7.2	8.1	8.2
$\gamma_{\text{Lamellar}}[\%] \approx \gamma^{\text{XRD}}[\%] - \gamma_{\text{globular}}^{\text{LOM}}[\%]$	27.82	34.36	30.02	31.66	33.45	35.78	32.15	36.13
$\gamma_{\text{Lamellar}}[\%] \approx (\alpha_2/\gamma)^{\text{LOM}}[\%] - \alpha_2^{\text{XRD}}[\%]$	27.48	34.00	28.09	30.69	33.99	35.62	31.32	36.67

Table 3 summarizes results from volume phase fraction calculations of lamellar γ -phase according to Eq. (1) with data from Table 2 as input values.

From Table 2 it is obvious that $\gamma_{\text{globular}}[\%](\text{forced air cooling}) < \gamma_{\text{globular}}[\%](\text{air cooling})$. With $\gamma[\%] = \gamma_{\text{Lamellar}}[\%] + \gamma_{\text{globular}}[\%]$ (law of conservation of mass) this leads to $\gamma_{\text{Lamellar}}[\%](\text{forced air cooling}) > \gamma_{\text{Lamellar}}[\%](\text{air cooling})$. Thus an increase in cooling rate leads to a higher amount of γ_{Lamellar} , as shown in Table 3. The difference between $\gamma_{\text{Lamellar}}[\%](\text{forced air cooling})$ and $\gamma_{\text{Lamellar}}[\%](\text{air cooling})$ rises the lower the initial volume phase fraction of γ -phase was (annealing closer to the solution temperature of the γ -phase) as the thermodynamic constraint for γ -phase precipitation ascends.

The dependency of γ -phase precipitation on cooling rate plays an important role in the industrial application when determining the temperature for high temperature annealing. This can be done by a heat treatment study on the forging flash. However, as flash parts are small compared to real components' cross-sections, local cooling rates are lower, which leads to not comparable γ -phase precipitation. Results obtained from flash metallography show a significantly lower phase fraction of globular γ . Thus, the heat treatment parameters for full size components must be adopted correspondingly.

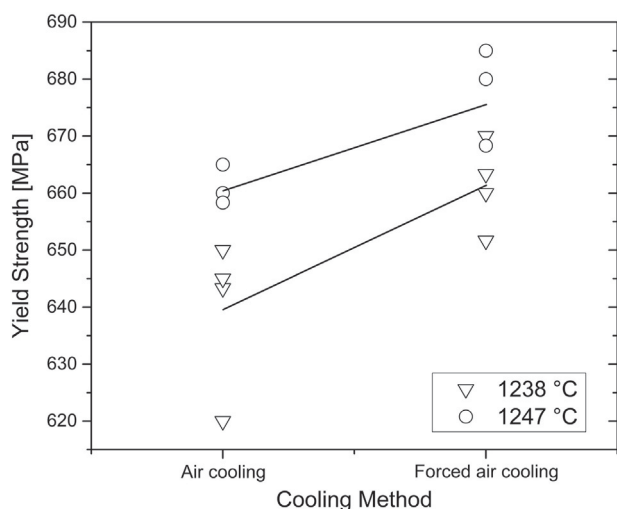


Fig. 6. Dependence of yield strength at 300 °C on cooling process. The thermal history of the samples and details on microstructures are given in Tables 1 and 2, respectively.

The results from mechanical testing agreed with microstructural investigations. Tensile tests showed comparable results for all halves of ciabattas. Yield strength was by trend higher for forced air cooled samples, which is attributed to a lower amount of globular γ phase and a finer lamellar spacing within the lamellar γ/α_2 -colonies. Fig. 6 summarizes results from 300 °C tensile tests. Each symbol represents the mean value of three tensile test results of specimens taken from one half of a ciabatta. The scatter between the individual data points can be attributed to the variation of the volume fraction of globular γ -grains (see Table 2). According to [17], yield strength at 300 °C should be more than 670 MPa. As seen in Fig. 6, yield strength of more than 670 MPa can be obtained by a lower amount of initial γ phase (HTA temperature closer to the solution temperature of the γ phase) and forced air cooling.

4. Summary

A “near conventional” forging route was developed for intermetallic γ -TiAl based alloys. In order to obtain turbine blades with balanced mechanical properties a subsequent three-step heat treatment was applied. The influence of process parameter variation on the final component’s microstructure and mechanical properties was studied within this work. It was shown that with a tailored heat treatment strategy and by increasing the ram speed it is possible to further improve the economy of the near conventional hot-die forging process. Higher ram speed reduces process time as well as die chill and decreases the possibility of surface cracks. With the three-step heat treatment it was possible to obtain identical microstructures for both low and high ram speed

deformed ciabatta forgings. The effect of post heat treatment cooling rate on microstructure and mechanical properties was discussed and its importance on serial production explained.

Acknowledgments

Part of the work presented in this paper was conducted within the framework of the FFG projects 826989 “ProStTiAl” Basisprogramm, and 830381 “fAusT” TakeOff, Austria. We thank all our project partners for fruitful cooperation.

References

- [1] D. Roth-Fagaraseanu, S. Jain, W. Voice, A. Se, P. Janschek, F. Appel, Structural intermetallics, in: K.J. Hemker, D.M. Dimiduk, H. Clemens, R. Darolia, H. Inui, J.M. Larsen, V.K. Sikka (Eds.), *The Minerals, Metals & Materials Society*, 2001 2001, pp. 241–245.
- [2] F. Appel, J.D.H. Paul, M. Oehring, *Gamma Titanium Aluminide Alloys – Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [3] J. Müllauer, F. Appel, S. Eggert, L. Eggers, P. Janschek, U. Lorenz, M. Oehring, in: D.G. Morris, S. Naka, P. Charon (Eds.), *Intermetallics and Superalloys*, 10 2000, pp. 265–270.
- [4] H.F. Chladil, H. Clemens, A. Otto, V. Güther, S. Kremmer, A. Bartels, R. Gerling, *BHM* 151 (2006) 356–361.
- [5] H. Clemens, S. Mayer, *Adv. Eng. Mater.* 15 (2013) 191–215.
- [6] H. Clemens, H.F. Chladil, W. Wallgram, G.A. Zickler, R. Gerling, K.-D. Liss, S. Kremmer, V. Güther, W. Smarsly, *Intermetallics* 16 (2008) 827–833.
- [7] E. Schwaighofer, H. Clemens, J. Lindemann, A. Stark, S. Mayer, *Mater. Sci. Eng. A* 614 (2014) 297–310.
- [8] H. Clemens, W. Wallgram, S. Kremmer, V. Güther, A. Otto, A. Bartels, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) 707–713.
- [9] M. Achtermann, W. Fürwitt, V. Güther, H.-P. Nicolai, *European Patent No. EP 2 342 365 B1* (06 March 2013).
- [10] K. Rockenschaub, W. Marketz, *European Patent No. EP 2 258 497 B1* (16 May 2012).
- [11] S. Kremmer, H. Romen-Kierner, W. Wallgram, *European Patent No. EP 2 272 993 B1* (18 September 2013).
- [12] D. Huber, H. Clemens, M. Stockinger, *Intermetallic-based alloys – science, technology and applications*, in: I. Baker, M. Heilmaier, S. Kumar, K. Yoshimi (Eds.), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1516 2013, pp. 23–28.
- [13] D. Halici, D. Prodingler, M.C. Poletti, C. Sommitsch, D. Huber, M. Stockinger, *Mater. Sci. Forum* 783–786 (2014) 556–561.
- [14] H. Clemens, W. Wallgram and M. Schloffer, *European Patent No. EP 2 386 663 A1* (16 November 2011).
- [15] R. Werner, M. Schloffer, E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, *Intermetallic-based alloys – science, technology and applications*, in: I. Baker, M. Heilmaier, S. Kumar, K. Yoshimi (Eds.), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1516 2013, pp. 59–64.
- [16] W. Wallgram, T. Schmölzer, L. Cha, G. Das, V. Güther, H. Clemens, *Int. J. Mater. Res.* 100 (2009) 1021–1030.
- [17] D. Helm, F. Heutling, U. Habel and W. Smarsly, *European Patent No. EP 2742162 A1* (18 June 2014).
- [18] L. Drössler, T. Schmölzer, W. Wallgram, L. Cha, G. Das, H. Clemens, *Advanced intermetallic-based alloys for extreme environment and energy applications*, in: M. Palm, B.P. Bewlay, Y.-H. He, M. Takeyama, J.M.K. Wiezorek (Eds.), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1128 2009, pp. 121–126.
- [19] J. Seeger, J. Klein, H. Mecking, *Prakt. Metallogr.* 27 (1990) 236–241.
- [20] M. Schloffer, T. Schmölzer, S. Mayer, E. Schwaighofer, G. Hawranek, F.-P. Schimansky, F. Pyczak, H. Clemens, *Pract. Metallogr.* 48 (2011) 594–604.
- [21] T. Novoselova, S. Malinov, W. Sha, *Intermetallics* 11 (2003) 491–499.
- [22] P. Erdely, R. Werner, E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, *Intermetallics* 57 (2015) 17–24.
- [23] E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, J. Lindemann, J. Klose, W. Smarsly, V. Güther, *Intermetallics* 44 (2014) 128–140.