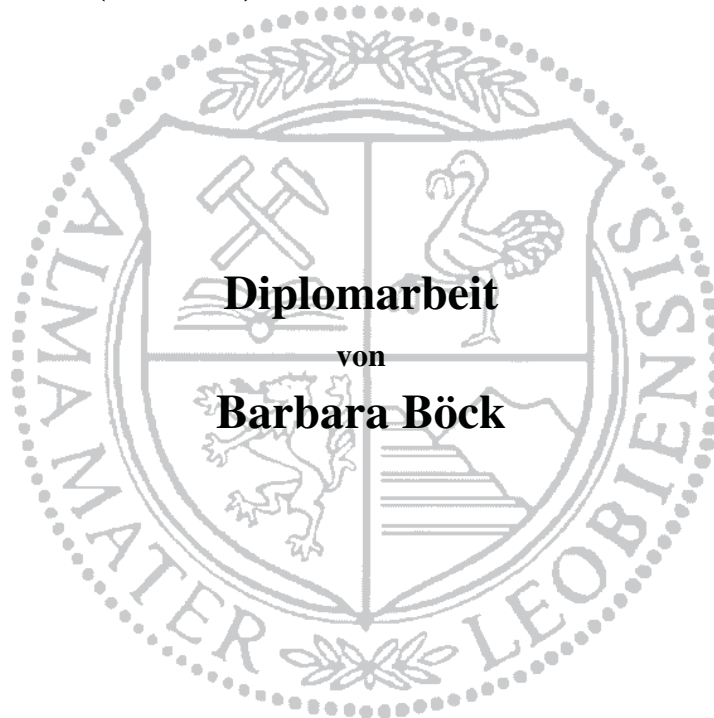


Montanuniversität Leoben

**Untersuchung und Verifizierung des
quasibinären Zustandsdiagramms für β -
erstarrende TNM-Legierungen auf Basis von
Ti-(41-45)Al-4Nb-1Mo-0.1B**



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung und am Lehrstuhl für Gießereikunde der Montanuniversität Leoben in Kooperation Böhler Schmiedetechnik GmbH&CoKG, Kapfenberg und GfE Metalle und Materialien GmbH, Nürnberg Deutschland durchgeführt.

Leoben, August 2008

Eidesstattliche Erklärung

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

Datum

Barbara Böck

Danksagung

Für die Diskussionen und Anregungen, die Korrektur der Diplomarbeit, sowie die offene Tür für alle Fragen danke ich Herrn Professor Helmut Clemens.

Weiters bedanke ich mich bei Herrn Wilfried Wallgram für die wesentliche Betreuung und die Unterstützung zur Durchführung dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern des Departments für Metallkunde und Werkstoffprüfung danke ich für die Anregungen und die geleistete Hilfe. Besonders möchte ich nennen: Herrn DI Rainer Hochfellner, für die Hilfe bei der DSC, Herrn DI Christian Tritremmel, für die Unterstützung am XRD und Herrn Gerhard Hawranek für die Untersuchungen am REM.

Meiner Familie danke ich für den Rückhalt und die Unterstützung während des gesamten Studiums und besonders für den Beistand in der Zeit der Diplomarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Allgemeines zu Titanaluminiden.....	3
2.1.1	Auftretende Phasen.....	3
2.1.2	Einfluss der Legierungselemente	6
2.1.3	Herstellung	7
3	Experimentelles.....	9
3.1	Probenherstellung	9
3.2	Probenvorbereitung und Wärmebehandlung.....	10
3.3	Mikrostrukturuntersuchungen	12
3.4	Röntgendiffraktometrie	13
3.5	Differential Scanning Calorimetry	13
4	Ergebnisse und Diskussion	21
4.1	Gefügeuntersuchungen	21
4.1.1	Grundgefüge	21
4.1.2	Ausgleichswärmebehandlungen	26
4.2	Erstellung des Phasendiagramms	29
4.2.1	Thermodynamische Berechnungen	29
4.2.2	Ergebnis Differential Scanning Calorimetry	30
4.2.3	Interpretation der DSC-Daten mit Hilfe der Wärmebehandlungen.....	35
4.2.4	Ergebnis Wärmebehandlungen.....	45
4.2.5	Phasendiagramm.....	51
4.2.6	Legierung mit abgesenktem Molybdängehalt (Alloy 4-)	54
5	Abschließende Diskussion der Ergebnisse	58
6	Zusammenfassung (und Ausblick).....	60
7	Literaturverzeichnis	61
8	Anhang A: Paper Structural Aluminides.....	63
9	Anhang B: Messungen Differential Scanning Calorimetry	75
9.1	Heizrate 40 Kmin ⁻¹	75
9.2	Heizrate 20 K/min	78
9.3	Heizrate 10 K/min	78
10	Anhang C: Bilder Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie	79
10.1	Wärmebehandlungen an allen Legierungen: REM und XRD.....	79
10.2	Vergleich Rand und Mitte bei allen Legierungen im Gusszustand.....	87
10.3	Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung nach der Wärmebehandlung 1150°C/6h/FC.....	92
11	Anhang D: Chemische Analyse der Knopfliegierungen	95

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Binäres Phasendiagramm Ti-Al, mit den Einheitszellen der auftretenden Phasen [6,12]. Die horizontale (blaue Linie) stellt die eutektoide Temperatur dar. Die rote Linie ist die α -Transuslinie. Sie trennt das ($\alpha+\gamma$)-Feld vom α -Einphasenfeld.	3
Abbildung 2: Ausschnitt aus dem binären System mit Temperaturen der Wärmebehandlungen. Links und rechts sind die erhaltenen Gefügetypen dargestellt [6,13,14].	4
Abbildung 3: Herstellung von Titanaluminide über die schmelzmetallurgische Routen [15].....	7
Abbildung 4: Knopfschmelzen nach Probenentnahme für Gefügeuntersuchungen. Die angeführten Probennummern entsprechen jenen aus Tabelle 1	10
Abbildung 5: Knopfschmelzen nach Probenentnahme für Wärmebehandlungen. Die angeführten Probennummern entsprechen jenen aus Tabelle 1	11
Abbildung 6: Abhängigkeit des Peaks von der Probenmasse. Messung an Koffein in Al-Tiegeln, Heizrate: 10 Kmin ⁻¹ , DSC 200 Phox [20].	14
Abbildung 7: Entstehung des DSC-Peaks [20].....	14
Abbildung 8: Abhängigkeit des Peaks von der Heizrate gemessen an Indium-Proben [20].	16
Abbildung 9: Screenshot des DSC-Programms bei einer Heizrate von 40 Kmin ⁻¹	17
Abbildung 10: Peaks in Abhängigkeit vom Tiegelmateriale, gemessen an Indium. Die Masse der Indiumproben lagen zwischen 13,6 und 14,4 mg [20].	18
Abbildung 11: Schematische Darstellung eines eutektischen binären Systems und der aus Legierungen mit den Zusammensetzungen A, B und C resultierenden DSC-Kurven. T _L Liquidustemperatur, T _S Solidustemperatur, T _E eutektische Temperatur [20].	19
Abbildung 12: Binäres System Acetanilid - Benzil mit DSC-Messungen bei den Molenbrüchen x _{BEN} = 0,1; 0,4; 0,578; 0,75; 0,9 sowie der reinen Stoffen (siehe Text) [21].	20
Abbildung 13: Schematischer Verlauf der Umwandlungen in einer über β erstarrenden TiAl-Legierung: in das einphasige β (a) wachsen von den Korngrenzen aus α -Platten ein (b). Aus dem α scheiden sich dann γ -Lamellen aus, die dann bei Raumtemperatur die α_2/γ -Kolonien bilden (c).	22
Abbildung 14: REM-Aufnahme der Legierung mit 43 at% Al (Alloy 3), Vergrößerung 200fach, β_0 (hell), α_2 / γ - Lamellenkolonien (dunkel); Korngrenzen der ehemaligen β Körner erkennbar	22
Abbildung 15: REM-Bilder des Gussgefüges der Legierungen Alloy 1 bis 6 sowie der Legierung mit vermindertem Mo-Gehalt (4-), geordnet nach steigendem Aluminiumgehalt.	24
Abbildung 16: Repräsentativer Ausschnitt der XRD-Spektren der untersuchten Legierungen im Gusszustand. Die Peaks verlaufen ineinander (vergleiche dazu wärmebehandeltes Gefüge).	25
Abbildung 17: REM-Bilder nach der Ausgleichswärmebehandlung (1150 °C/6h/FC), geordnet nach steigendem Aluminiumgehalt. Alloy 4- repräsentiert die Legierung mit dem verminderten Mo-Gehalt	27
Abbildung 18: XRD-Spektren der unterschiedlichen Legierungen nach der Ausgleichswärmebehandlung (1150 °C / 6h / FC)	28
Abbildung 19: Das berechnete Phasendiagramm für das Legierungssystem Ti-xAl-4Nb-1Mo-O. Bei der Berechnung wurde ein Sauerstoffgehalt von 450 ppm berücksichtigt [6]. Die Lage der Projektlegerung (43,5 at%) ist mit einer schwarzen Linie eingezeichnet.	29
Abbildung 20: DSC-Messprotokoll der Legierung 6, die mit einer Heizrate von 40 K/min gemessen wurde. Die Kurven 1-3 stellen Leermessung (1), Messung (2) und die Differenz der beiden (3) dar. Das Insert gibt den Temperaturbereich von 1100 - 1400 °C vergrößert wieder. Die in Kurve 3 eingetragenen Zahlenwerte entsprechen der in dem System auftretenden Umwandlungstemperaturen. Im oberen Kasten ist die Ableitung der Kurve 3 wiedergegeben.	31
Abbildung 21: Aus DSC-Messungen bestimmte Umwandlungstemperaturen als Funktion der Heizrate (Alloy 6). Eingetragen sind die Geradengleichungen, die zum Fit der Messdaten verwendet wurden, sowie die Bezeichnung der auftretenden Phasenfelder.	32
Abbildung 22: Vergleich der DSC-Signale der verschiedenen Legierungen bei einer Heizrate von 40 K/min. Kurven nach Abzug einer Basislinie und stark geglättet.	34
Abbildung 23: DSC-Kurven der Legierungen 41 und 42 at% Al im Temperaturbereich von 1100°C bis 1350°C. Die Heizrate betrug 40 K/min. Die Pfeile beschreiben die ablaufenden Umwandlungen. Die dünnen blauen Linien zeigen die Temperaturen der Wärmebehandlungen (1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ).....	36
Abbildung 24: REM-Aufnahmen (links) und XRD-Spektren (rechts) der Legierung mit 41 at% Al für die Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ. Die Bilder zeigen zwei Phasen α / α_2 (dunkel) und β_0 (hell). Der Anteil an β steigt mit der Temperatur.	37
Abbildung 25: REM-Aufnahmen (links) und XRD-Spektren (rechts) der Legierung mit 42 at% Al für die Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ. Die Bilder zeigen 2 Phasen α / α_2 und β_0 . Der Anteil an β steigt mit der Temperatur.	38
Abbildung 26: DSC-Kurven Legierung 43; 43,5; 44 und 45 at% Al im Temperaturbereich von 1100 bis 1350°C. Die Heizrate betrug 40 K/min. Die dünnen blauen Linien kennzeichnen die Temperaturen der	

Wärmebehandlungen (1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ). Die fetten, farbigen Linien zeigen die Bereiche der stattfindenden Reaktionen.	39
Abbildung 27: Gegenüberstellung REM-Bilder und XRD-Spektren der Legierung mit 43 at% Al; Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ;	41
Abbildung 28: Gegenüberstellung REM-Bilder und XRD-Spektren der Legierung mit 43,5 at% Al; Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ;	42
Abbildung 29: Gegenüberstellung REM-Bilder und XRD-Spektren der Legierung mit 44 at% Al; Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ;	43
Abbildung 30: Gegenüberstellung REM-Bilder und XRD-Spektren der Legierung mit 45 at% Al; Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ;	44
Abbildung 31: Gegenüberstellung der XRD-Spektren von Alloy 1 (41 at%) und Alloy 2 (42 at%). Man erkennt deutlich die höhere Intensität des β_0 -Peaks der Legierung mit dem geringeren Al-Gehalt.	46
Abbildung 32: REM-Aufnahmen von (a) Alloy 1 und (b) Alloy 2 nach einer Glühung von 1240°C/1h/WQ. Die auftretenden Phasen sind im Bild gekennzeichnet (Beachte: bei Glühtemperatur liegt α_2 als α vor).....	46
Abbildung 33: REM-Aufnahme (links) und XRD-Spektrum (rechts) von Alloy 3 (43 at% Al) die bei 1240 °C / 1h / WQ wärmebehandelt wurde. Die β -Phase hat sich noch nicht völlig aufgelöst, das heißt sie liegt metastabil vor.	47
Abbildung 34: Alloy 3 bei 1240°C für 1h (oben) und 10h (unten) gegläht, danach wasserabgeschreckt. REM-Aufnahmen links, XRD-Spektren rechts. Die vorliegenden Phasen sind gekennzeichnet.	48
Abbildung 35: Alloy 4 bei 1240°C für 1h (oben) und 10h (unten) gegläht, danach wasserabgeschreckt. REM-Aufnahmen links, XRD-Spektren rechts. Die vorliegenden Phasen sind gekennzeichnet.	49
Abbildung 36: Alloy 5 bei 1240°C für 1h (oben) und 10h (unten) gegläht, dann wasserabgeschreckt. REM-Aufnahmen links, XRD-Spektren rechts. Die vorliegenden Phasen sind gekennzeichnet.	49
Abbildung 37: Alloy 5 bei 1275°C für 1h (oben) und 10h (unten) gegläht, dann wasserabgeschreckt. REM-Aufnahmen links, XRD-Spektren rechts. Die vorliegenden Phasen sind gekennzeichnet. Die XRD-Messung bei 10 Stunden (unten) zeigt Unregelmäßigkeiten zwischen 38 und 40 Grad. Die Ursache ist nicht bekannt, es werden aber starke Eigenspannungen durch das Abschrecken vermutet.	50
Abbildung 38: Berechnetes Phasendiagramm [6] mit aus den DSC-Messungen ermittelten Umwandlungspunkten (Tabelle 5). Die Lage der Projektlegierung mit 43,5 at% ist eingezeichnet (schwarz).....	51
Abbildung 39: Vorgeschlagenes Phasendiagramm nach Fitten der DSC-Punkte (blaue Kreise). Die strichlierten Linien geben einen möglichen weiteren Verlauf an. Das berechnete Phasendiagramm [6] ist mit dünnen blauen Linien eingezeichnet.	52
Abbildung 40: Verifizierung des in Abbildung 39 vorgeschlagenen Diagramms mit Wärmebehandlungen. Die Farben entsprechen den durch REM- und XRD-Analysen ermittelten Gefügebestandteilen.	53
Abbildung 41: REM-Aufnahme (links) und XRD-Spektrum (rechts) von Alloy 6 (45 % Aluminium) und einer Wärmebehandlung bei 1240°C / 1h / WQ. Die Auswertung weist auf drei Phasen hin ($\alpha_2 + \beta + \gamma$). Es wird angenommen, dass sich die β -Phase bei längeren Glühzeiten auflösen wird.	54
Abbildung 42: Verlauf der Phasen als Funktion der Temperatur für unterschiedliche TNM-Legierungen, berechnet nach der CALPHAD-Methode [6,7].....	54
Abbildung 43: DSC-Messung HR40; Alloy 4- (43,5 at% Al 0,7 at Mo) schwarze Kurve, Alloy 4 (43,5 at% Al 1 at% Mo) rote Kurve; Es ist erkennbar, dass die Proben mit abgesenktem Mo eine Umwandlung weniger aufweist. Blaue Linien zeigen die Temperaturen der Wärmebehandlungen. Die eingezeichneten Umwandlungen beziehen sich auf Alloy 4-.....	55
Abbildung 44: REM-Aufnahmen (links) und XRD-Spektren (rechts) der Alloy 4- (43,5 at% Al 0,7 at% Mo); Die Ausschnitte zeigen das Gefüge nach den Wärmebehandlungen bei 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ.	56
Abbildung 45: REM-Aufnahmen (links) und XRD-Spektren (rechts) der Alloy 4 (43,5 at% Al); Die Ausschnitte zeigen das Gefüge nach den Wärmebehandlungen bei 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ.	57
Abbildung 46: Alloy 1 (41 at%) HR 40 K/min	75
Abbildung 47: Alloy 2 (42 at%) HR 40 K/min	75
Abbildung 48: Alloy 3 (43 at%) HR 40 K/min	76
Abbildung 49: Alloy 4 (43,5 at%) HR 40 K/min	76
Abbildung 50: Alloy 5 (44 at%) HR 40 K/min	77
Abbildung 51: Alloy 6 (45 at%) HR 40 K/min	77
Abbildung 52: Alloy 1 (41 at%) HR 20 K/min	78
Abbildung 53: Alloy 1 (41 at%) HR 10 K/min	78
Abbildung 54: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 1 (41 at% Al) der Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ.....	79
Abbildung 55: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 2 (42 at% Al) der Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ.....	80

Abbildung 56: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 3 (43 at% Al) der Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ	81
Abbildung 57: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 4 (43,5 at% Al) der Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ	82
Abbildung 58: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 5 (44 at% Al) der Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ	83
Abbildung 59: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 6 (45 at% Al) der Wärmebehandlungen 1275, 1310, 1330, 1350°C/1h/WQ	84
Abbildung 60: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 6 (45 at% Al) der Wärmebehandlungen 1205, 1240°C/1h/WQ	85
Abbildung 61. REM (links) und XRD (rechts) Alloy 4- (43,5 at% Al - 0,7 at% Mo) der Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ	86
Abbildung 62: REM-Aufnahmen aller Legierungen; Vergleich zwischen Zentrum und Rand des Gusszustandes bei unterschiedlichen Vergrößerungen	91
Abbildung 63: REM Aufnahmen der Ausgleichswärmebehandlung bei 1150°C/6h/FC aller Legierungen und Vergleich zwischen Rand und Mitte bei Alloy 4-.....	94

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Sollgehalte der untersuchten Knopfschmelzen.....	9
Tabelle 2: Aufstellung aller durchgeführten Wärmebehandlungen.....	12
Tabelle 3: Schleifvorschrift	12
Tabelle 4: Polieren der Proben	13
Tabelle 5: Zusammenfassung der mittels DSC-Messungen ermittelten Phasenumwandlungstemperaturen. Die Ergebnisse gelten für eine Heizrate von 0K/min, das heißt sie stellen den Gleichgewichtszustand dar. Die angegebenen Reaktionen stehen für die bei dieser Temperatur fertig abgelaufenen Umwandlungen, das heißt sie begrenzen das Phasengebiet nach oben.....	33
Tabelle 6: Zusammenstellung der Phasen, die nach den angeführten Wärmebehandlungen mittels REM und XRD identifiziert wurden. Das Startmaterial wurde im Gusszustand eingesetzt. Dieses war bei allen Legierungen dreiphasig aufgebaut, mit β -Streifenstruktur und α_2/γ Lamellenkolonien (siehe Kapitel 4.1.1)	45
Tabelle 7: Chemische Analyse der Knopflegerungen, Angaben jeweils in Massenprozent und Atomprozent. Untersucht an Frässpänen, die mit Säure aufgeschlossen wurden. Die Gehalte der Hauptlegierungselemente wurden mit RFA gemessen, die Verunreinigungen mit Heißgassträgeranalyse.....	95

Abkürzungsverzeichnis

at%	Atomprozent
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EBM	Electron Beam Melting
FC	Furnace Cooling (Ofenabkühlung)
HR	Heizrate
K	Kelvin
PAM	Plasma Arc Melting
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgen Fluoreszenz Analyse
TiAl	Titanaluminid
TNM	Titanaluminide mit hoher Konzentration an Niob und Molybdän
VAR	Vacuum Arc Remelting
m%	Massenprozent
WBH	Wärmebehandlung
WQ	Water Quenching (Wasserabschrecken)
XRD	Röntgendiffraktometer

1 Einleitung

Titanaluminid findet immer breitere Anwendung in der Automobilindustrie und in der Luftfahrt [1]. Der Vorteil liegt in einer geringeren Dichte als bei anderen Hochtemperaturwerkstoffen, wie etwa Nickelbasislegierungen. Auch ist mittlerweile eine Einsatztemperatur über 700 °C möglich [2]. Die Titanaluminide entwickeln sich ständig weiter: neuere Generationen arbeiten mit einem erhöhten Gehalt an Niob [3]. Daraus ergibt sich eine Reihe von verbesserten Eigenschaften. Doch weisen die so genannten TNB-Legierungen starke Texturen und Seigerungen auf, was einen negativen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit und den Einsatz hat. Die Ursache dafür ist, dass TNB-Legierungen auf Grund ihrer Zusammensetzung peritektisch erstarren [4].

Das Departement Metallkunde und Werkstoffprüfung beschreitet einen neuen Weg [4]. Der Zusatz von 4 % Nb und 1 % Molybdän ermöglicht eine Erstarrung über die kubisch-raumzentrierte β -Phase. Dadurch wird das Peritektikum ausgespart. Auf dieser Zusammensetzung basierend bot sich der Name TNM (T: Titan, N: Niob, M: Molybdän) für diese Art von Legierungen an. Als Zusatz zur Feinung und Kornstabilisierung bei Wärmebehandlungen wird 0,1 % Bor zugegeben. Erstellt wurden diese β -erstarrenden Legierungen mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen. Dieser Diplomarbeit vorangegangene Untersuchungen bestätigen eine gute Einsatzmöglichkeit der sozusagen "computer-designed" TNM-Legierung.

Die mechanischen Eigenschaften der Titanaluminide stehen in direktem Zusammenhang mit den ausgebildeten Phasen, α/α_2 , β_o/β_u und γ , und deren Volumsanteile. Deshalb ist ein Phasendiagramm für die Verfahrensentwicklung von entscheidender Bedeutung. Mit Hilfe der CALPHAD-Methode konnte ein Diagramm für TNM-Legierungen berechnet werden. Allerdings sind die verwendeten, kommerziell erhältlichen, Datenbanken für diese neuen Zusammensetzungen zu ungenau, beziehungsweise nicht vorhanden [6].

Aufbauend aus diesen Vorarbeiten [6,7] soll in dieser Diplomarbeit ein mit Experimenten bestätigter quasibinäarer Schnitt für TNM-Legierungen erstellt werden. Von technischem Interesse ist die Änderung der Phasen mit einer gewissen Streuung in der Zusammensetzung, wie sie prozessbedingt vorkommen kann. Vor allem bei Umformprozessen und Wärmebehandlungen ist von entscheidender Bedeutung, wie sich die Phasenumwandlungstemperaturen mit variierenden Legierungsgehalten verschieben. Besonders wenn ein einphasiges α -Gebiet vorliegen würde, das keine zweite hemmende Phase besitzt und deshalb zu schnellem und starkem Kornwachstum führt.

Die schon in Vorarbeiten untersuchte Projektlegierung weist einen Aluminiumgehalt von 43,5 at% auf. Rund um diese Zusammensetzung, mit dem vorher erwähnten 4 % Niob, 1 % Molybdän und 0,1 % Bor, wurden Legierungsknöpfe hergestellt. Der Aluminiumgehalt der Knöpfe wurde mit 41, 42, 43, 43,5, 44 und 45 at% festgelegt. Zusätzlich, um den Einfluss von

Molybdän zu studieren, wurde eine Knopfschmelze mit abgesenktem (0,7 at%) Molybdängehalt hergestellt.

Zur Untersuchung wurden DSC-Messungen durchgeführt, welche eine Wärmedifferenz aufzeigen, sobald eine Phasenumwandlung während einer definierten Heizrate auftritt. Die DSC-Kurven wurden für mehrere Heizraten aufgenommen. Die ermittelten Umwandlungstemperaturen wurden anschließend auf 0 Kmin^{-1} extrapoliert, um den Gleichgewichtszustand zu simulieren. Zusätzlich wurden Wärmebehandlungen bei 1205, 1240, 1275 und 1310 °C und anschließendem Wasserabschrecken durchgeführt. Das Gefüge wurde eingefroren und die anschließende Gefügeanalyse diente als Verifikation des quasibinären Phasendiagramms des Systems Ti-(41-45)Al-4Nb-1Mo-0,1B. Bestimmt wurden die Phasen in den Proben mit REM und XRD.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Allgemeines zu Titanaluminiden

2.1.1 Auftretende Phasen

Die Einheitszellen der Phasen sowie das binäre Phasendiagramm Ti-Al sind in Abbildung 1 dargestellt. Von technischer Relevanz sind dabei die intermetallischen Phasen γ (TiAl), α/α_2 (Ti_3Al), und β . Die γ -Phase selbst liegt bei Raumtemperatur tetragonal, in geordneter $L1_0$ -Struktur vor. Das reine γ verhält sich zu spröde für praktische Anwendungen, die plastische Bruchdehnung erreicht keine 1 %. Die zweite intermetallische Phase, α_2 , liegt bei Raumtemperatur als geordnete hexagonale Struktur vor und kann der DO_{19} Symmetriegruppe zugeordnet werden. Von einiger Bedeutung ist die β -Phase. Um eine peritektische Erstarrung zu vermeiden, kristallisieren die in den letzten Jahren entwickelten Legierungen über β [8,9,10,11]. Dadurch lassen sich viele Probleme der Titanaluminide, wie Seigerungen und T Erstarrungstexturen, einschränken. β liegt bei hohen Temperaturen als kubisch-raumzentriert vor, wandelt im β -Gebiet in β_0 , eine geordnete B2-Struktur, um. Durch bestimmte Legierungselemente, wie Molybdän und Niob, bleibt β_0 bis zur Raumtemperatur stabil. Die gute Umformbarkeit der TNM-Legierungen ist auf β , beziehungsweise β_0 zurückzuführen [6,7,8].

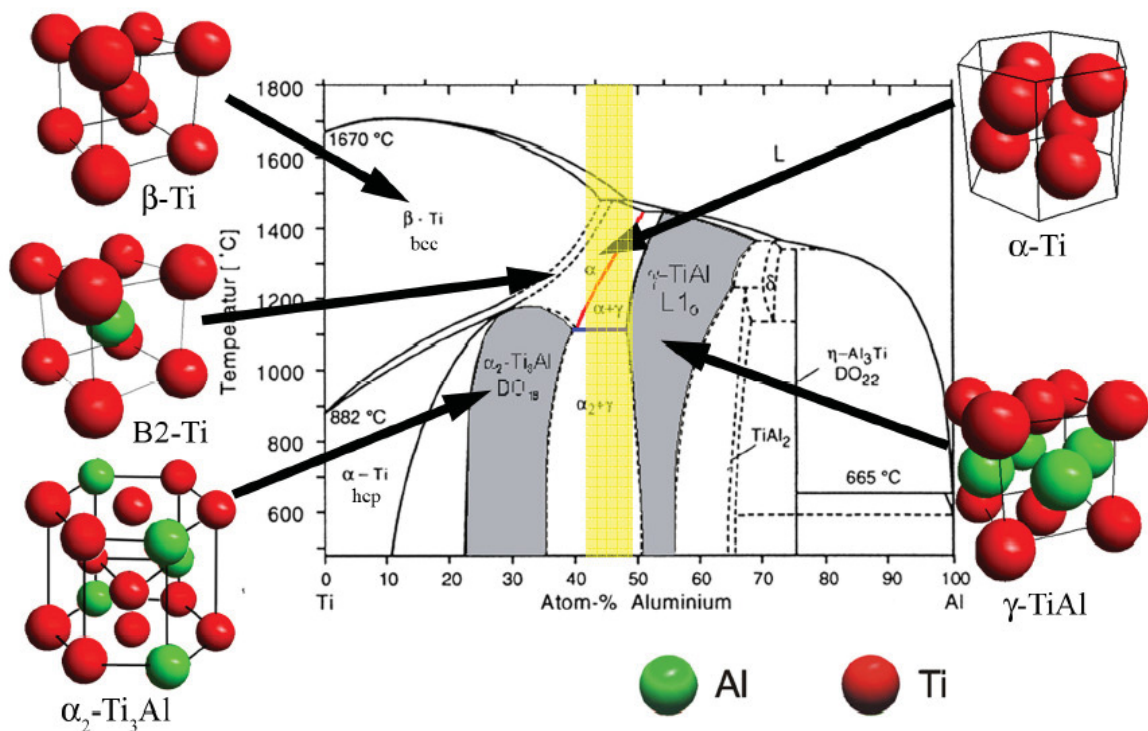


Abbildung 1: Binäres Phasendiagramm Ti-Al, mit den Einheitszellen der auftretenden Phasen [6,12]. Die horizontale (blaue Linie) stellt die eutektische Temperatur dar. Die rote Linie ist die α -Transuslinie. Sie trennt das (α + γ)-Feld vom α -Einphasenfeld.

Der Anteil der Phasen γ , α_2 und β/β_0 haben einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. In Abbildung 2 sind repräsentativ die Gefüge von TiAl-Legierungen und die dafür nötigen Wärmebehandlungstemperaturen dargestellt.

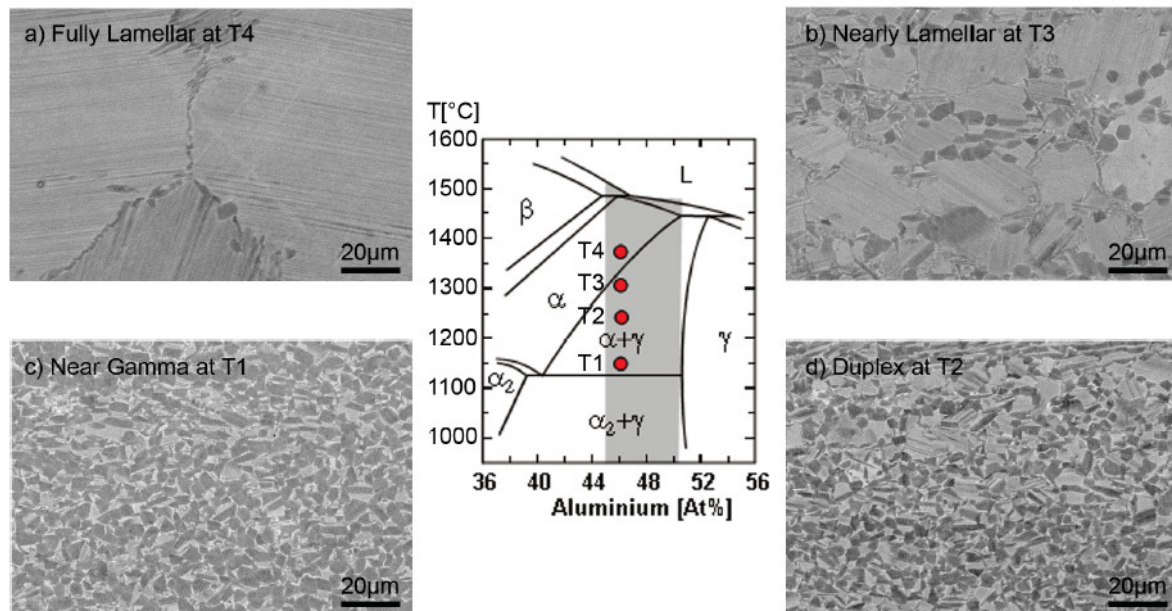


Abbildung 2: Ausschnitt aus dem binären System mit Temperaturen der Wärmebehandlungen. Links und rechts sind die erhaltenen Gefügetypen dargestellt [6,13,14].

Prinzipiell gibt es vier verschiedene Gefügevarianten:

- Volllamellar
- Nahezu Lamellar
- Duplex
- Near Gamma

Die Bandbreite von Volllamellar bis zu Near Gamma verursachen die verschiedenen, mechanischen Eigenschaften der Titanaluminide. Den Hauptbeitrag zur Fließspannung bedingen Korngrenzen sowie die inneren Grenzflächen der Lamellen. Die Übertragung der Gleitung durch die Korn- und Phasengrenzen verläuft athermisch. Die entscheidende Beschreibung ist durch die Hall-Petch-Beziehung gegeben. Daher ist der wichtigste Einfluss auf die Festigkeit die Feinheit des Gefüges, beziehungsweise der Lamellenabstand in lamellaren α_2/γ - Kolonien [8,13,14].

Das volllamellare Gefüge zeichnet sich durch sehr gute Festigkeiten und gute Kriechbeständigkeit aus. Allerdings ist es bei Raumtemperatur sehr spröde und verfügt kaum

über Duktilität. Durch Glühen über der α -Transus-Temperatur (5-20 °C) besteht die zusätzliche Gefahr des Vergröberns, da eine zweite hemmende Phase fehlt. Das kann so weit gehen, dass der Werkstoff nicht mehr für technische Anwendungen einsetzbar ist. Aus diesem Grund wird technischen TiAl-Legierungen Bor zugegeben. Die entstehenden Titanboride weisen dann eine kornwachstumshemmende Wirkung auf.

Das nahezu lamellare Gefüge entsteht bei Wärmebehandlungen knapp unter der α -Transus-Temperatur. Dabei bremsen die noch vorhandenen γ -Körner das Kornwachstum. Mit längeren Glühzeiten wandelt immer mehr γ um, das heißt das Verhältnis der $\alpha(\alpha_2)/\gamma$ -Phasen ist einstellbar. Die mechanischen Eigenschaften ähneln denen des völlig lamellaren Gefüges.

Das Duplex-Gefüge bildet sich während Glühungen zwischen der eutektoiden Temperatur und der α -Transus-Temperatur. Es besteht bei Raumtemperatur aus globularen γ -Körnern und α_2/γ -Lamellenkolonien. Der Anteil der Phasen verhält sich entsprechend dem Hebelgesetz. Die Lamellenbreite, beziehungsweise der Lamellenabstand, hängt von der Abkühlrate und nicht von der Wärmebehandlungstemperatur oder Dauer ab. Bei Ofenabkühlung fallen die Lamellen grob aus, bei Luftabkühlung ist ein feiner Lamellenabstand einstellbar. Das Duplex-Gefüge ist bei tiefen Temperaturen duktiler als die lamellaren Varianten, allerdings auf Kosten der Hochtemperaturfestigkeit und der Bruchzähigkeit [8].

Das Near Gamma entsteht durch Wärmebehandlungen knapp über der eutektoiden Temperatur. Es bilden sich globulare γ -Körner, mit α_2 an den Korngrenzen. Die Volumsanteile der Phasen wird durch das Hebelgesetz bestimmt. Dieses Gefüge besitzt eine akzeptable Duktilität und Festigkeit, verfügt aber über niedrige Werte bezüglich Bruchzähigkeit und Kriechfestigkeit.

Der Einsatz der Titanaluminide ist auf Grund der Kriechbeständigkeit auf circa 700 °C beschränkt. Mikrostrukturell homogene, volllamellare Gefüge, wie sie zum Beispiel durch Strangpressen entstehen, sind am besten kriechfest [14]. Es gibt die Möglichkeit zur Steigerung der Kriechfestigkeit Kohlenstoff oder Bor zu legieren [13]. Diese Elemente verhindern durch Keimbildungseffekte auch grobe Körner. Ein volllamellares Gefüge erfordert eine rasche Abkühlung, was bei großen Bauteilen prozessbedingt ein Problem ist. Hinzu kommt, dass bei derartigen Abkühlraten kein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wird. Wird so ein Bauteil dann unter hohen Temperaturen eingesetzt, können unter Umständen während der Lebensdauer schädliche Mikrostrukturänderungen auftreten.

2.1.2 Einfluss der Legierungselemente

Die meisten Legierungen der momentan verwendeten Titanalumine lassen sich mit folgender Formel zusammenfassen [1,2,4]:

Ti - (45 - 48 at%) Al - (1 - 3 at%) X1 - (1 - 5 at%) X2 - (< 1 at%) X3

Aluminium ist das Hauptlegierungselement und steigert die Duktilität der Legierung, senkt dabei aber die Fließspannung. Generell ist der Aluminiumgehalt entscheidend für die Umwandlungssequenz bei der Abkühlung auf Raumtemperatur und damit für das Gefüge und die damit verbundenen mechanischen Eigenschaften. Mit einer Änderung um 1 at% Al steigt im binären TiAl-System die α -Transus-Temperatur um 40 °C (siehe Abbildung 1).

X1 umfasst Elemente wie Chrom, Mangan oder Vanadium. Diese steigern die Raumtemperaturduktilität. Außerdem substituieren diese Elemente die Aluminiumatome in der γ -Phase, was deren Tetragonalität senkt. Darüber hinaus verringern sie die Stapelfehlerenergie. Der Nachteil liegt in einem Rückgang der Oxidationsbeständigkeit bei den technisch eingesetzten Legierungszusätzen [14].

X2 steht für Niob, Tantal, Molybdän oder Wolfram. Diese Elemente steigern die Oxidationsbeständigkeit durch eine verbesserte, dichtere Deckschichtbildung. Des Weiteren erhöhen sie die Kriechbeständigkeit und wirken stärker mischkristallhärtend als Elemente der Gruppe X1. Viele aktuelle Forschungen fokussieren auf hoch niobhaltige Legierungen. Niob feint das Gefüge, besonders die Lamellenabstände. Dadurch steigt, nach Hall-Petch, die Fließspannung. Niob in TiAl führt zu einem Anstieg der Aktivierungsenergie bei Hochtemperaturverformung, was sich zum Beispiel auf das Kriechverhalten positiv auswirkt. Der Nachteil der sogenannten TNB-Legierungen liegt darin, dass sie peritektisch erstarren [5]. Dieser Weg über die Phasenumwandlungen $S \rightarrow S+\beta \rightarrow \alpha$ führt zu starken Seigerungen, weshalb eine Erstarrung über β vorzuziehen ist. Erreicht wird dies durch die Zugabe von Mo, W oder durch niedrigere Aluminiumgehalte. So hat etwa Molybdän einen doppelt so stark stabilisierenden Effekt auf β wie Niob. β ist wesentlich für die Warmumformbarkeit, wie zum Beispiel Schmiedeprozesse. Was bei der Verarbeitung von Vorteil ist, im Einsatz jedoch zu einer Festigkeitsverringern führt. Aus diesem Grund muss die β -Phase durch eine abschließende Wärmebehandlung wieder entfernt, beziehungsweise minimiert werden. [1,7]

X3 entspricht Elementen wie Silizium, Bor oder Kohlenstoff. Diese werden dem Werkstoff für eine bessere Verarbeitbarkeit, beziehungsweise höhere Festigkeitseigenschaften zulegiert. Durch die Bildung von stabilen Verbindungen (Boride, Silizide), wird das Gussgefüge gefeint, beziehungsweise das Kornwachstum über der α -Transus-Temperatur behindert. Das

verhilft zu erhöhter Hochtemperatur- und Kriechbeständigkeit. Die plättchenförmigen Titanboride wirken als Keime bei der Erstarrung beziehungsweise bei Phasenumwandlungen [1,6,14]. Kohlenstoff bildet in Titanaluminiden, je nach Wärmebehandlung, unterschiedliche Phasen. Liegt das Element nach rascher Abkühlung gelöst vor, so ist die Fließspannung über einen Mischkristalleffekt vom C-Gehalt abhängig. Bei den so genannten Perowskit Ausscheidungen (Ti_3AlC) tritt eine Härtung auf, die auf elastische Wechselwirkungen der Phase mit Versetzungen schließen lässt. Die H-Phase (Ti_2AlC) wiederum ist zu grob um einen nennenswerten Beitrag zur Festigkeitssteigerung zu liefern. [8,14]

Die α_2 -Phase besitzt eine höhere Löslichkeit für Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff. Bildet sich beim Abkühlen γ , können diese Verunreinigungen als Oxid, Nitrid oder Karbide ausgeschieden werden. Dieser Effekt ist nicht erwünscht, da Rissbildung begünstigt und die Bruchzähigkeit herabgesetzt wird [13,14].

2.1.3 Herstellung

Die Herstellung der Titanaluminide ähnelt der Herstellung von herkömmlichen Titanwerkstoffen. Prinzipiell gibt es zwei Verfahrensrouten: Schmelzmetallurgisch über EBM (Electron Beam Melting), PAM (Plasma Arc Melting) und VAR (Vacuum Arc Remelting), oder über eine pulvermetallurgische Route. Die Anlagen zur Schmelzmetallurgie sind schematisch in Abbildung 3 dargestellt. Im Folgenden wird die wohl am häufigsten verwendete Herstellroute, der VAR-Prozess, beschrieben.

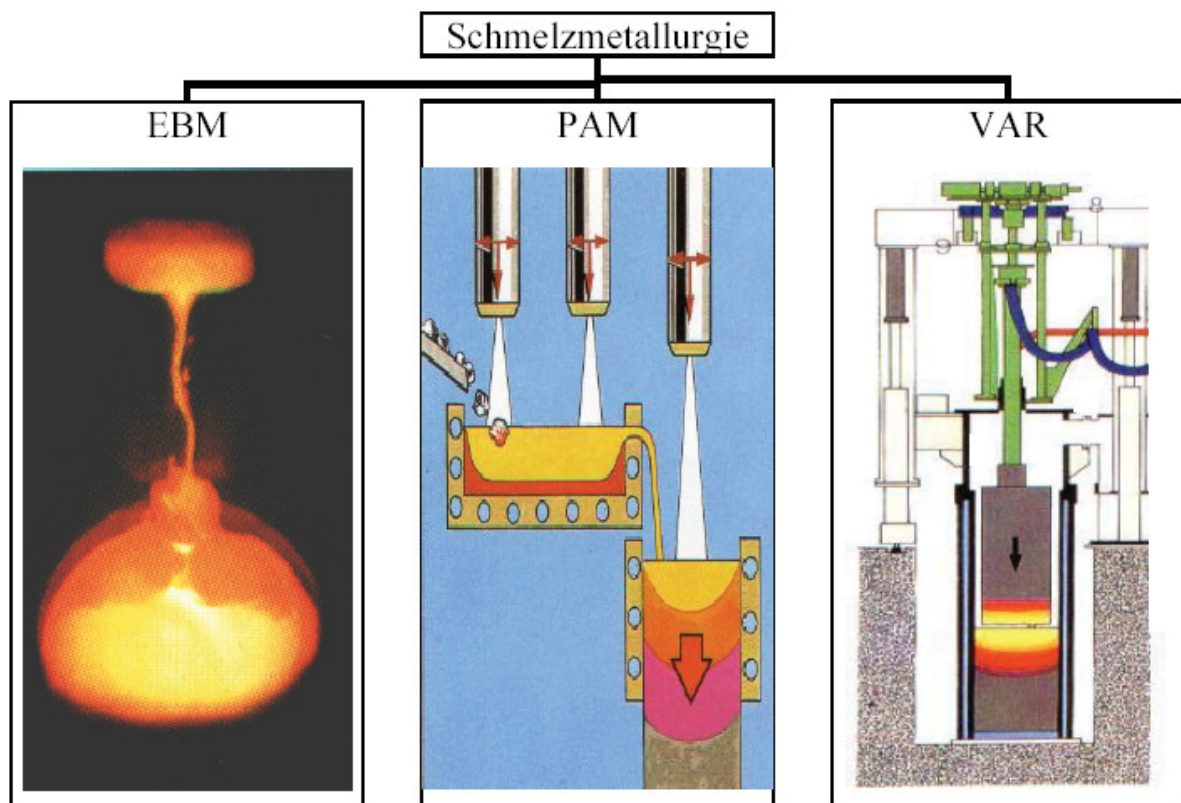


Abbildung 3: Herstellung von Titanaluminide über die schmelzmetallurgische Routen [15]

VAR-Prozess:

Die für die Herstellung von Titanaluminiden notwendigen Vorlegierungen, auch Master Alloys genannt, werden aluminothermisch nach folgender Gleichung erzeugt [15,16].



Aluminium wird im Überschuss zugegeben, was einerseits den Sauerstoff bindet, andererseits das Abdampfen des Elements im VAR kompensiert. Die erste Elektrode entsteht durch kalisostatisches Pressen der Einsatzmaterialien und anschließendem Verschweißen von Einzelelektroden. Mittels eines Lichtbogens unter Vakuum erfolgt das Umschmelzen zu einem Ingot. Der Vorgang wird mehrere Male wiederholt, wobei die Durchmesser des Ingot prozessbedingt steigt. Das führt notwendigerweise zu immer höheren Stromstärken.

Durch den Einsatz von Vorlegierungen sowie mehrmaligem Umschmelzens kann, trotz stark unterschiedlichen Dichten und Schmelztemperaturen der Legierungselemente, eine gute makroskopische Homogenität erreicht werden. Ein Problem sind hochschmelzende Einschlüsse, die nicht mehr entfernt werden können [15]. Ein VAR-Ingot weist ein für die weitere Verarbeitung zu grobes Gefüge und im Falle von peritektischen TiAl-Legierungssystemen ausgeprägte Erstarrungstexturen auf. Als nächster Prozessschritt ist deshalb massives Umformen, der so genannte Ingot-Breakdown, nötig.

3 Experimentelles

3.1 Probenherstellung

Die Probenherstellung erfolgte bei der GfE Metalle und Materialien in Nürnberg, Deutschland. Als Vorlegierungen wurden Mo-Al, Al-B (4 % Bor), Nb-Ti-Al sowie Titanschwamm verwendet. Die gesamte, eingewogene Masse betrug etwa 150 g. Die Vorlegierungen und der Titanschwamm wurden in einen Lichtbogenofen eingesetzt, der mit permanenter Wolframelektrode arbeitet. Nach mehrmaligem Evakuieren wurde eine Argon-Atmosphäre mit einem Druck von 300 bis 400 mbar eingestellt. Dem ersten Schmelzen folgte ein Wenden des Knopfes, um eine bessere Homogenität zu erzielen. Die Herstellbedingungen sind mit der großtechnischen Herstellung mittels VAR nicht vergleichbar, da die wassergekühlte Kupferkokille des Lichtbogenofens wesentlich höhere Abkühlgeschwindigkeiten bedingt. Theoretisch ist der Vorgang beliebig oft wiederholbar. Nach dem zweiten Mal liegt erfahrungsgemäß eine gute Durchmischung und vollständiges Aufschmelzen vor. Die Tabelle 1 gibt Auskunft über die Soll- und Ist-Gehalte der in dieser Diplomarbeit untersuchten Legierungen.

Tabelle 1: Sollgehalte der untersuchten Knopfschmelzen

Element* [at %]	Alloy 1 Soll/Ist	Alloy 2 Soll/Ist	Alloy 3 Soll/Ist	Alloy 4 Soll/Ist	Alloy 5 Soll/Ist	Alloy 6 Soll/Ist	Alloy 4- Soll/Ist
Al	41/40,89	42	43/42,8	43,5/43,57	44/44,07	45/44,37	43,5/43,71
Nb	4/3,97	4	4/3,87	4/3,96	4/3,97	4/3,85	4/3,97
Mo	1/0,97	1	1/0,83	1/0,95	1/0,96	1/0,89	0,7/0,66
B	0,1/0,12	0,1	0,1/0,12	0,1/0,12	0,1/0,12	0,1/0,11	0,1/0,11

* Rest: Ti

Die chemischen Analysen wurden von GfE Metalle und Materialien in Nürnberg, Deutschland, erstellt. Dafür wurden die Reste der Knopflegerungen im Gusszustand zerspannt, um eine große Oberfläche für den nasschemischen Aufschluss zu erreichen. Generell gestaltete sich die Untersuchung sehr schwierig. Es wurden verschiedene Versuche in Leoben unternommen, die jedoch meist verfälschte, nicht zusammenpassende Ergebnisse lieferten. Der Grund lag hauptsächlich in fehlenden Standards für diese hohen Gehalte an Niob und Molybdän. Alloy 2 konnte nicht analysiert werden, da am Ende der DSC-Messungen und Wärmebehandlungen nicht mehr ausreichend Material zur Verfügung stand. Alle Angaben in den Diagrammen und Bildern für diese Legierung beziehen sich im Weiteren auf den Sollwert (42 at%). Die komplette chemische Analyse ist im Anhang D aufgelistet.

3.2 Probenvorbereitung und Wärmebehandlung

Zuerst wurden die Knopfschmelzen wie in Abbildung 4 dargestellt geschnitten und die Homogenität des Gefüges untersucht. Zwischen den Randbereichen und dem Zentrum waren im REM keine Unterschiede feststellbar. Was jedoch im Zuge dieser Untersuchungen ersichtlich wurde, ist, dass die Knopfschmelzen nach der Erstarrung und der folgenden Abkühlung zu Raumtemperatur nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen.

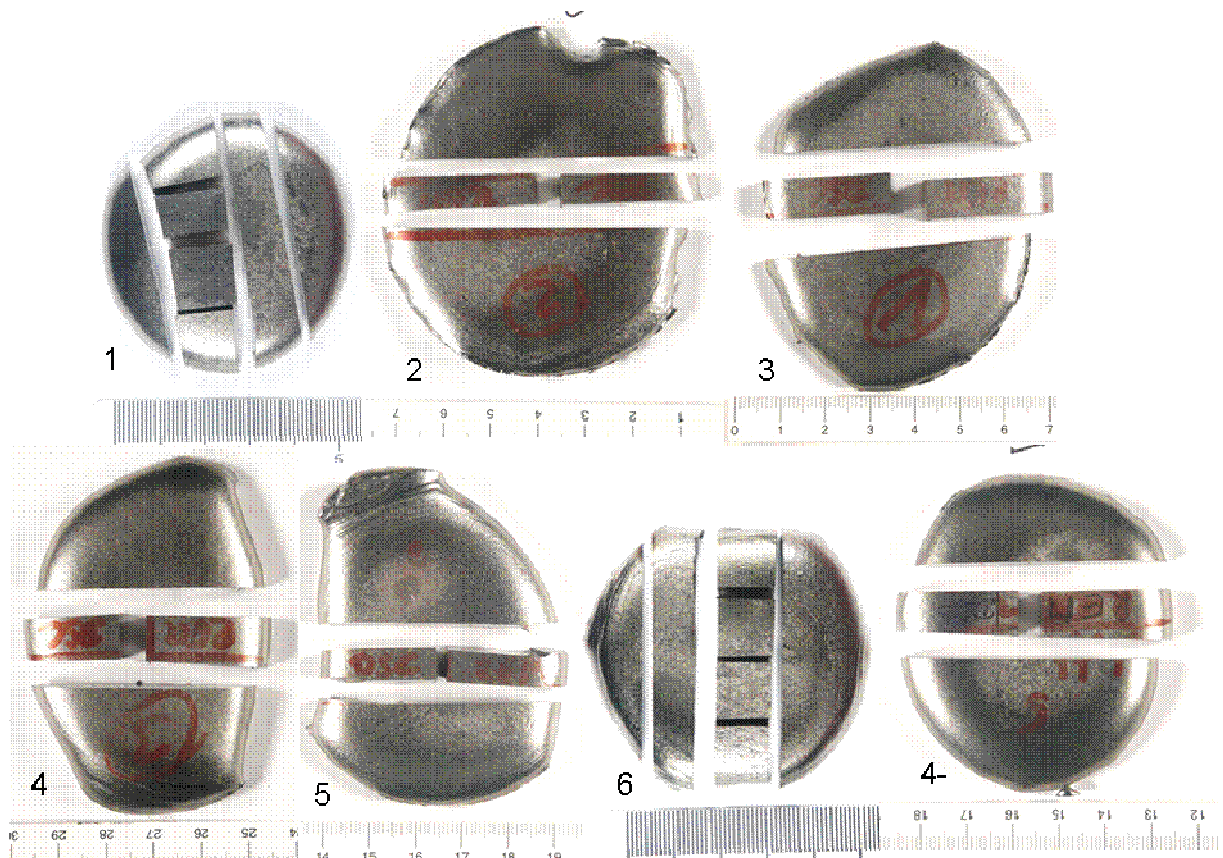


Abbildung 4: Knopfschmelzen nach Probenentnahme für Gefügeuntersuchungen. Die angeführten Probennummern entsprechen jenen aus Tabelle 1

Das vorliegende thermodynamische Ungleichgewicht führt bei den DSC Messungen zu Wärmetönungen, die schwer zu interpretieren sind und somit die Messung verfälschen. Um das zu vermeiden, wurden Gleichgewichtswärmebehandlungen am Ausgangsmaterial durchgeführt. Die dafür ausgewählte Temperatur sollte unterhalb, aber nahe der eutektoiden Temperatur liegen. Aus den thermodynamisch berechneten Daten sowie aus vorangegangenen Versuchen konnte eine Temperatur von 1150 °C bestimmt werden. Die Wärmebehandlung zur Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht dauerte 6 Stunden, wobei die Proben in den schon aufgeheizten Ofen gelegt wurden. Anschließend erfolgte eine langsame Ofenabkühlung. Bei dem Ofen handelt es sich um ein Fabrikat der Marke Carbolite, der mit Luft gefahren wurde. Nach der Wärmebehandlung zeigen die Proben ein erheblich anderes

Gefügebild sowie andere XRD-Ergebnisse. Alle für die DSC-Messungen verwendeten Proben wurden daher aus dem so vorbehandelten Material entnommen.

Zur Verifizierung des ermittelten Phasendiagramms wurden weitere Probenstücke untersucht, die bei unterschiedlichen Temperaturen gegläht und, um das Gefüge einzufrieren, dann in Wasser angeschreckt wurden. Abbildung 4 stellt die Stücke aus den Köpfen dar, die für Wärmebehandlungen verwendet wurden.

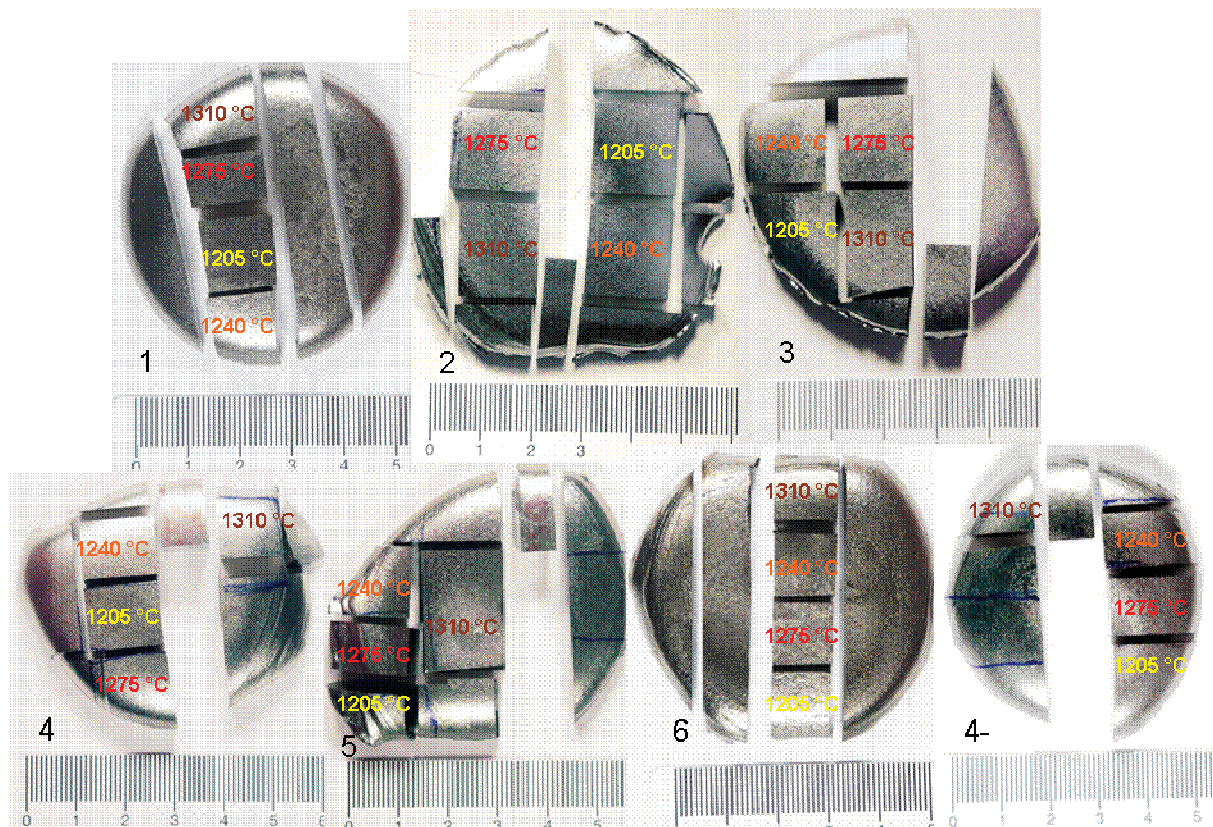


Abbildung 5: Knopfschmelzen nach Probenentnahme für Wärmebehandlungen. Die angeführten Probennummern entsprechen jenen aus Tabelle 1

Die Probenstücke wurden alle gleich behandelt. Der Ofen wurde mit der maximal möglichen Heizrate auf Temperatur gebracht, dann erst wurden die vorgeschrittenen Stücke eingesetzt. Das heißt, alle Proben wurden direkt vom Erstarrungsgefüge aufgeheizt, da alle ausgewählten Temperaturen höher sind als die Ausgleichswärmebehandlung. Sobald die Ofentemperatur wieder den Sollwert erreichte, wurde die Probe eingesetzt und die Temperatur eine Stunde gehalten. Anschließend wurde die Probe entnommen und in Wasser abgeschreckt. Daraufhin wurden die Probenstücke mit einer Kaltsäge getrennt, um mögliche Veränderungen durch beim Schneiden entstehende Hitze zu vermeiden. Eine Fläche wurde eingebettet und im REM untersucht, die andere im XRD. Einige Proben zeigten jedoch kein eindeutiges Gefügebild. Deshalb wurden ausgewählte Legierungen noch einmal bei 1240 °C und 1275 °C 10 Stunden

lang geglüht. Die genaue Aufstellung der durchgeführten Wärmebehandlungen enthält Tabelle 2.

3.3 Mikrostrukturuntersuchungen

Um die Gefüge der unterschiedlichen Legierungen beurteilen zu können, wurden REM-Untersuchungen durchgeführt. Betrachtet wurde der Gusszustand, der Zustand nach der Ausgleichswärmebehandlung (1150°C/6h/FC) sowie das Gefüge nach den einzelnen Glühversuchen zur Verifizierung des Phasendiagramms (Tabelle 2).

Tabelle 2: Aufstellung aller durchgeführten Wärmebehandlungen

	Alloy 1	Alloy 2	Alloy 3	Alloy 4	Alloy 4-	Alloy 5	Alloy 6
1205 °C / 1h / WQ	X	X	X	X	X	X	X
1240 °C / 1h / WQ	X	X	X	X	X	X	X
1275 °C 1h / WQ	X	X	X	X	X	X	X
1310 °C / 1h / WQ	X	X	X	X	X	X	X
1240 °C / 10h / WQ			X	X		X	
1275 °C / 10h / WQ						X	
1330 °C / 1h / WQ							X
1350 °C / 1h / WQ							X

Vor dem Einbetten wurden die Probenstücke mittig getrennt. Der Ofen konnte nur mit Luft gefahren werden. Auf Grund dessen und wegen der hohen Temperatur, wurde ein Abdampfen des Aluminiums nahe der Probenoberfläche erwartet, beziehungsweise kam es zur Ausbildung einer Oxidschicht. Durch das Trennen der Probe wird der Einfluss des Effekts auf das Gefüge vermieden, das heißt Interpretationsfehler unterdrückt.

Die Stücke wurden leitend in Polyfast der Firma Struers eingebettet. Die Schleifvorschrift ist in Tabelle 3 dargestellt. Benutzt wurden Siliziumkarbidscheiben. Das anschließende Polieren wird in Tabelle 4 beschrieben.

Tabelle 3: Schleifvorschrift

Körnung	Kraft [N]	Zeit [min]
220	20	5
320	20	5
500	20	10
800	20	10
1000	10	10
1200	10	5

Tabelle 4: Polieren der Proben

Polieren	Suspension	Kraft [N]	Zeit [min]
MD-Chem	OP-S	Minimum	40
MD-Chem	Wasser	Minimum	5

Die Untersuchung fand an einem REM Evo 50 der Firma Zeiss statt. Alle Aufnahmen wurden mit Rückstreuelektronenkontrast bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV gemacht, weshalb die einzelnen Phasen durch Dichteunterschiede erkennbar sind. Es wurden, um die Homogenität des Werkstoffs sowie die Erscheinungsform der Phasen beurteilen zu können, jeweils Bilder mit 50-, 200- und 500-facher Vergrößerung aufgenommen.

3.4 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie wurden die in den Probenstücken enthaltenen Phasen und deren Kristallstrukturen ermittelt. Das Gerät Kristalloflex D500 von Siemens wurde mit einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 25 mA betrieben. Im θ - 2θ -Modus wurde ein Bereich von 20 bis 85° abgefahren. Dabei bewegt sich der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit der Probe [17,18,19].

3.5 Differential Scanning Calorimetry

Charakterisierung der Probe

Die Proben für die DSC wurden aus dem bei 1150 °C / 6 h geglühtem und anschließend ofenabgekühlten Material drahterodiert. Um einen möglichst guten Wärmeübergang zwischen Tiegelboden und Probe zu ermöglichen wurden ein Durchmesser von 3,8 mm und eine Dicke der Scheiben von ungefähr 1 mm gewählt. Die Probengeometrie wurde von zwei Faktoren bestimmt: erstens von der Tiegelgröße (Innendurchmesser von 4 mm und einer Höhe von 8 mm). Zweitens von der Masse, die aus der Verwendung eines Saphirs (d = 3,5 mm; h = 1 mm) im Referenztiegel resultiert. Das Produkt aus Wärmekapazität und Masse sollte dem des Referenz-Saphirs gleich sein. Aus diesen Bedingungen ergibt sich eine Masse von etwa 90 mg. Zu große Probevolumen bei DSC-Messungen haben aber den Nachteil von lokalen Temperaturdifferenzen, was ein Verschmieren der Peaks hervorruft und verbreiterte Peaks bewirkt (Abbildung 6) [20,21]. Deshalb wurde die Masse auf etwa 40 mg beschränkt, was bei der Annahme einer Dichte von 4 gcm⁻³ der oben erwähnten Geometrie entspricht. Unter die Probe wurde ein Saphir (Abmessungen: 3,5 mm Durchmesser; 0,53 mm Höhe) gelegt. Dadurch sollte einerseits die Temperatur besser verteilt, andererseits ein Anhaften der Proben am Tiegelboden vermieden werden.

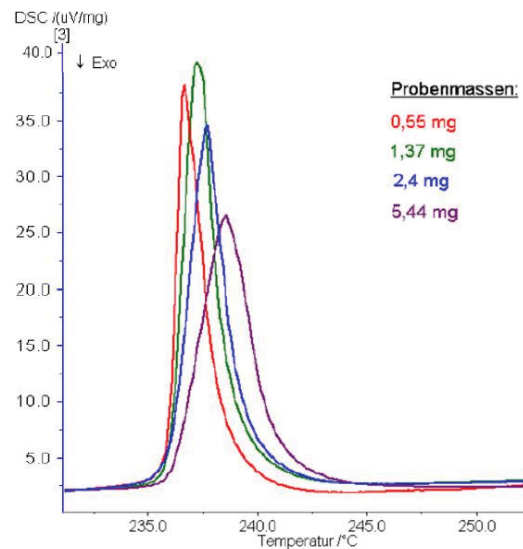


Abbildung 6: Abhängigkeit des Peaks von der Probenmasse. Messung an Koffein in Al-Tiegeln, Heizrate: 10 Kmin^{-1} , DSC 200 Phox [20].

Verwendete DSC

Bei der verwendeten DSC handelt es sich um eine Setaram des Typs Setsys Evolution 24, einem so genannten Wärmestrom-Differenz-Scanning-Kalorimeter [22]. Während der Ofen einem Heizprogramm folgt, wird die Temperatur zwischen der Probe und einer Referenz gemessen (Abbildung 7). Die Differenz lässt Rückschlüsse auf den Wärmestrom zu. Findet in der Probe eine Reaktion statt, entweder exotherm oder endotherm, verzeichnet das Messsignal an dieser Stelle einen Peak.

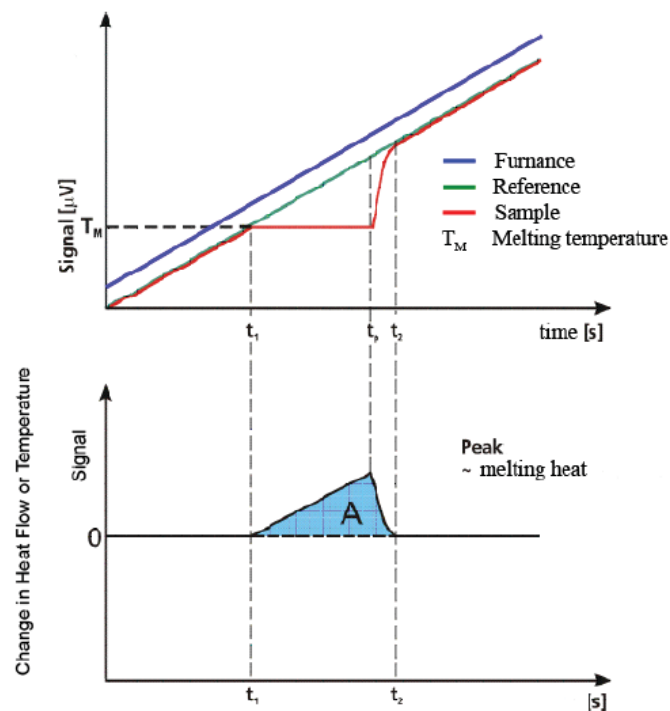


Abbildung 7: Entstehung des DSC-Peaks [20]

Kalibrierung

Zu beachten ist, dass das Messsignal durch den apparativen Aufbau in elektrischer Spannung je Masse vorliegt, die über die Zeit aufgetragen wird. Zur Umrechnung in Wärmestrom über Temperatur ist eine Kalibrierung nötig. Dafür wurde der Weg über Enthalpie-Standards gewählt. Die Schmelzpeaks der hochreinen Metalle Gold, Silber, Nickel, Aluminium und Zink wurden dreimal je Heizrate nachgefahren. Damit die Reaktion vollständig abläuft, wurde jeweils ein Bereich von circa 100 °C über und unter der Schmelztemperatur gewählt. Die Peaks wurden in dem Betriebsprogramm der DSC (Setsoft 2000) angefitet und die Fläche berechnet, die ein Maß für die Enthalpie ist. Genutzt wurden immer nur die Peaks bei steigender Temperatur, weil auch die Messungen bei steigender Temperatur durchgeführt wurden. Eine Messung bei fallender Temperatur ist zwar möglich, führt aber zu Verfälschungen. Die hohe Temperatur bedingt starkes Kornwachstum, dadurch würde eine Messungen bei fallender Temperatur an einem sehr groben Gefüge gemacht werden. Erst nach dem ersten Aufschmelzen und Erstarren der Kalibriersubstanzen ist ein definierter Zustand gegeben und störende Einflüsse durch Oxidschicht, Gefüge oder Korngröße werden ausgeschlossen. Deshalb werden nur die Ergebnisse des zweiten und dritten Schmelzvorgangs gewertet [20,21]. Zink und Nickel verhielten sich problematisch. Ein Abdampfen sollte vermieden werden, deshalb wurde die obere Temperatur niedriger gehalten. Dadurch kam es bei der Heizrate von 40 Kmin⁻¹ zu nicht abgeschlossenen Peaks. Nur einer der drei Peaks war vollständig und konnte für die Kalibrierung genutzt werden. Für die Temperaturkalibrierung wurde der arithmetische Mittelwert der Onset der Kalibriersubstanzen genutzt.

Kalibrierung am Beispiel Gold:

Der Schmelzpunkt von Gold ist 1064,18 °C. Der gewählte Temperaturbereich der Messung lag zwischen 950 °C und 1150°C. Der arithmetische Mittelwert der ausgelesenen Peakflächen betrug 10,382 mVs/mg. Die Literatur gibt für Gold das Atomgewicht 196,967 g/mol und die Standardschmelzenthalpie 12,55 kJ/mol an [20,23]. Zuerst wurde die Schmelzenthalpie der Literatur durch das Atomgewicht dividiert um das Verhältnis in der Einheit Joule je Gramm [Jg⁻¹] zu erhalten, wie in der nachfolgenden Gleichung dargestellt:

$$\frac{12,55 * 10^3 \text{ J}}{\text{mol}} * \frac{\text{mol}}{196,967 \text{ g}} = 63,16 \frac{\text{J}}{\text{g}}$$

Der gemessene Wert von 10,382 mVs/mg wurde dann durch das vorherige Ergebnis geteilt.

$$10,382 \frac{\text{mVs}}{\text{mg}} * \frac{1 \text{ g}}{63,16 \text{ J}} = \frac{10,382 \text{ mVs} * \text{mg}}{63,16 \text{ mg} * \text{mWs}} = 0,163 \frac{\text{mV}}{\text{mW}}$$

Durch die Umrechnung von Joule in Watt ($J = W \cdot s$), fällt der Term Sekunde aus der Gleichung. Außerdem kürzt sich die Masse weg. Das Ergebnis ist die Empfindlichkeit der Messung bei der Temperatur vom Schmelzpunkt von Gold (1064,18 °C).

Das Ergebnis liegt in mV/mW vor. Über die Resultate der unterschiedlichen Metalle und die dazugehörigen Temperaturen, bestimmt durch den Onset der Schmelzreaktionen, legt die Software ein möglichst entsprechendes Polynom. Die Kurve beschreibt die Abhängigkeit der gemessenen Peakfläche (und damit der Enthalpie) von der Temperatur. Die Werte der Koeffizienten zeigen die Empfindlichkeit des Systems, durch die eine automatische Kalibrierung während der Messung möglich ist. Vor dem Start der Messung ist eine genaue Eingabe der Probenmasse nötig. Die Software berechnet daraus den Heatflow in mW/mg und trägt diesen über die Messzeit auf. Durch die konstante Heizrate ist eine Ausgabe als mW/mg über die Temperatur auswählbar.

Angabe der Versuchsbedingungen:

Die Umrechnung der Zeit auf eine Temperatur / Temperaturdifferenzkurve erfolgt über eine konstante Heizrate. Diese hat einen hohen Einfluss auf das Messergebnis. Ist die Heizrate hoch, so ergibt sich ein starkes Signal, mit hoher Amplituden und einer großen Peakfläche. Es kommt aber zu Verschmieren der Peaks, wie in Abbildung 8 dargestellt, und dadurch bei knapp aufeinander folgenden Umwandlungen zu Überlagerungen. Außerdem verschiebt sich das Maximum zu höheren Temperaturen. Der Onset reagiert weniger empfindlich auf die Heizrate. Die Ursache dafür ist kinetisch bedingt. Liegt die Heizrate niedriger, lösen sich die einzelnen Peaks besser auf, allerdings zeichnen sich kleinere Peakmaxima schwerer gegen das Rauschen ab. Die Messung ist damit schwieriger zum Auswerten. Die für TiAl zu erwartenden Umwandlungen sind nicht sehr energieintensiv, wodurch sich die Probleme bei niedrigen Heizraten stark ausprägen.

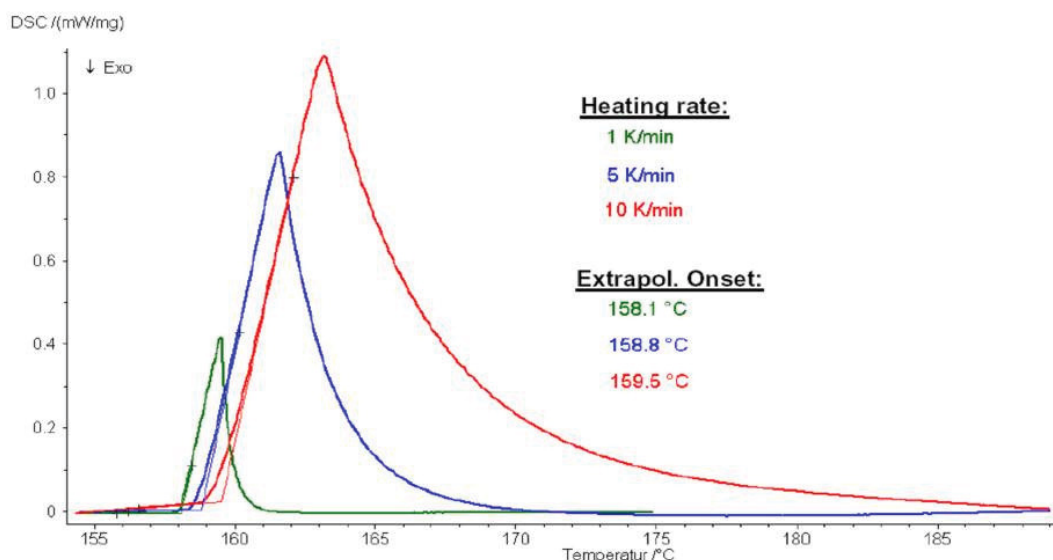


Abbildung 8: Abhängigkeit des Peaks von der Heizrate gemessen an Indium-Proben [20].

Die Versuche wurden jeweils mit einer Heizrate von 40, 20 und 10 K/min durchgeführt, um den Effekt der Heizrate auszuschließen. Frühere Analysen ergaben gute Ergebnisse, vor allem für 40 K/min. Heizraten kleinere als 10 K/min erwiesen sich für diesen Werkstoff als unbrauchbar.

Abbildung 9 zeigt das gewählte Temperaturprogramm. 1480 °C war die maximale Temperatur, wobei die meisten Messungen nur bis 1450 °C gefahren wurden, was ein mögliches Aufschmelzen der Legierungen ausschloss. Grund für dieses Versuchsprogramm war die maximale Temperaturbeständigkeit des Probenträgers von 1500°C. Einige der Proben wurden mit einem Haltepunkt bei der maximalen Temperatur untersucht, was allerdings das Ergebnis nicht verbesserte. Bei 300 °C wurde die Temperatur 10 min gehalten, um dem System die Gelegenheit zum Einschwingen zu geben. In Vorversuchen wurde dadurch ein positiver Effekt festgestellt [6].

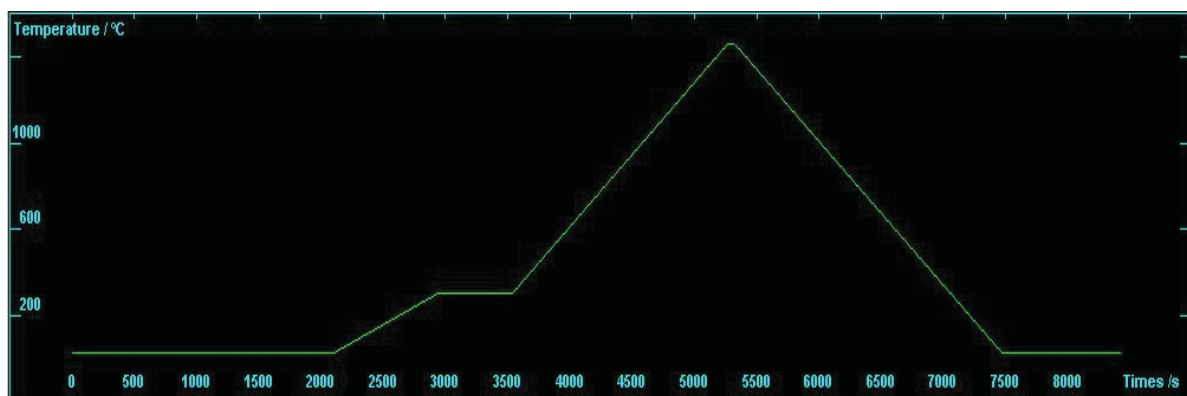


Abbildung 9: Screenshot des DSC-Programms bei einer Heizrate von 40 Kmin⁻¹

Als Ofenatmosphäre diente Helium, um eine Oxidation der Proben zu vermeiden. Die verwendeten Tiegel waren aus Aluminiumoxid, die durch einen Deckel verschlossen waren. Das Tiegelmateriale hat einen Einfluss auf den Peakverlauf, siehe Abbildung 10. Die Ursache dafür sind unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten und Massen. Allerdings schließt die gewählte Versuchstemperatur Tiegel aus Aluminium und Edelstahl aus, die eine höhere Leitfähigkeit hätten. Die Verwendung von Platintiegel wurde aus Kostengründen verworfen. Außerdem weist das Material keine chemische Reaktion auf, die die Wahl eines inerten Tiegels erfordert hätte [6,21,22].

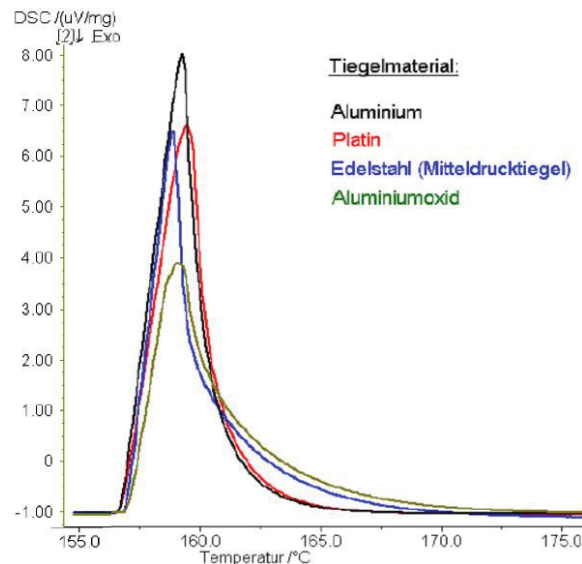


Abbildung 10: Peaks in Abhängigkeit vom Tiegelmaterial, gemessen an Indium. Die Masse der Indiumproben lagen zwischen 13,6 und 14,4 mg [20].

Auswertung

Abbildung 11 zeigt schematisch ein binäres System und die DSC-Kurven der Legierungen A, B und C. Die eutektische Zusammensetzung A weist einen scharfen, starken, fast symmetrischen Peak bei der eutektischen Temperatur auf. Zur Bestimmung dieser Reaktion wird der Onset ausgelesen. Die Legierungen C weist keine eutektische Umwandlung auf. Der Peak ist stark asymmetrisch ausgeprägt. Der Onset des Peaks entspricht dem Beginn der Reaktion, in diesem Fall ist das die Solidustemperatur. Dann folgt das fortlaufende Auflösen der festen Komponente in der Schmelze. Mit dem Maximum ist der Schmelzvorgang abgeschlossen, das heißt die Liquidustemperatur ist erreicht. Die Zusammensetzung B weist beides auf: die Peaks der beiden Reaktionen überlagern sich leicht. Für die Auswertung der gemessenen DSC-Kurven in dieser Diplomarbeit wurde dieses Schema (Onset für eutektoiden Umwandlung, Maximum für Reaktionsende) angewandt.

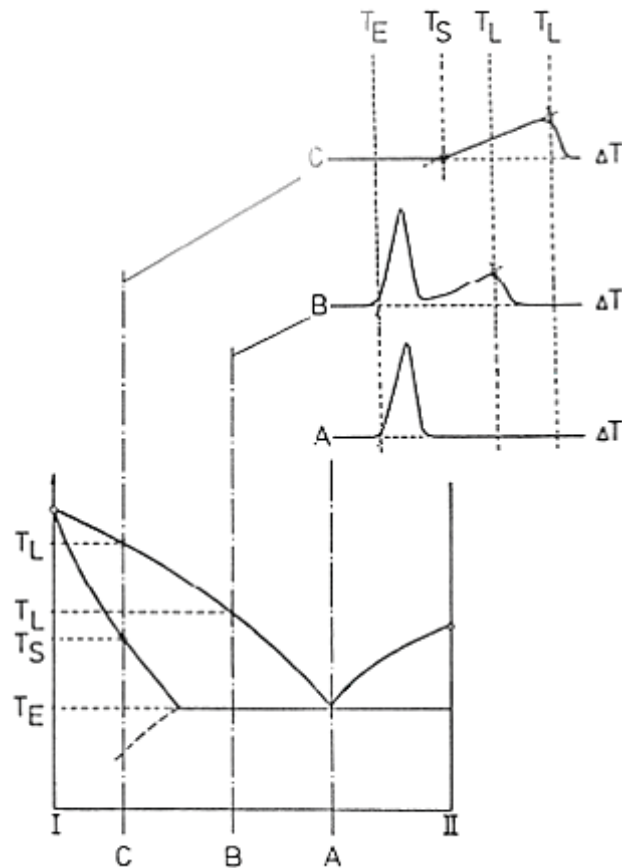


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines eutektischen binären Systems und der aus Legierungen mit den Zusammensetzungen A, B und C resultierenden DSC-Kurven. T_L Liquidustemperatur, T_S Solidustemperatur, T_E eutektische Temperatur [20].

Abbildung 12 veranschaulicht eine gemessene DSC-Kurven zu dem binären System Acetanilid - Benzil. Die Verläufe 1 und 7 beschreiben die reinen Phasen, 2 bis 6 jeweils Zusammensetzungen der Molenbrüche x_{Ben} von 0,1; 0,4; 0,578 (eutektisch); 0,75 und 0,9 (Zusammensetzungen blau strichliert). Von einiger Bedeutung sind die gut ersichtlichen variierenden Intensitäten der Peaks zueinander. Dadurch lassen sich Aussagen treffen über die Lage der Legierungen relativ zum eutektischen Punkt. Je weiter sich die Zusammensetzung der Legierung vom eutektischen Punkt entfernt, umso kleiner wird der eutektische Peak im Vergleich zu den Schmelzpeaks [21]. Beim Aufheizen einer eutektischen Zusammensetzung schmilzt die gesamte Probenmasse im eutektischen Punkt. Entfernt sich die Legierung vom Eutektikum, liegt immer weniger der festen Komponente als eutektische Phase vor. Deshalb wird für die eutektische Reaktion weniger Energie verbraucht und daraus resultiert ein kleinerer Peak. Diese Information wurde bei der Auswertung der DSC-Messungen zur Bestimmung des eutektoiden Punktes im untersuchten Ti-Al-(Nb,Mo)-System genutzt.

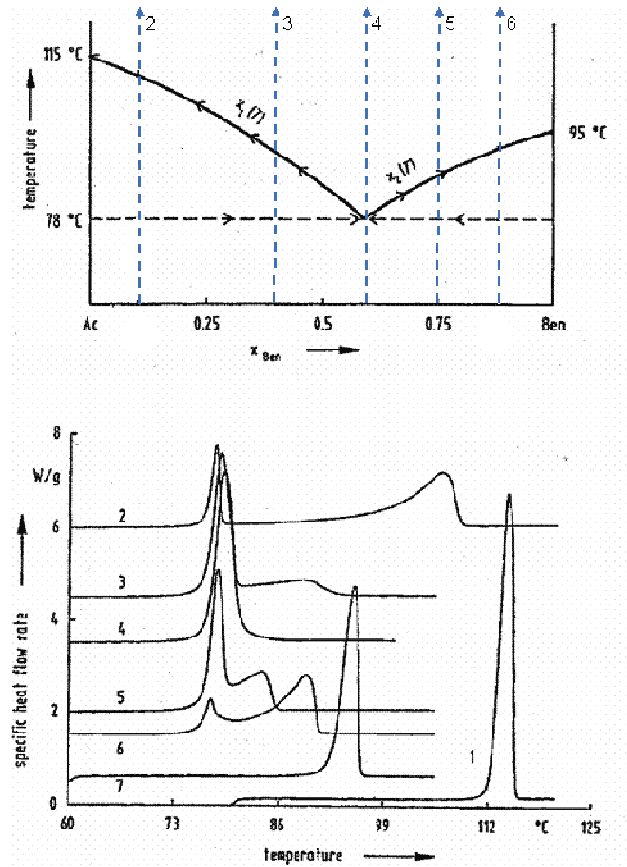


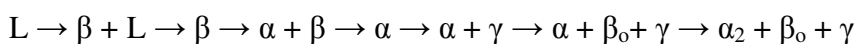
Abbildung 12: Binäres System Acetanilid - Benzil mit DSC-Messungen bei den Molenbrüchen $x_{\text{BEN}} = 0,1; 0,4; 0,578; 0,75; 0,9$ sowie der reinen Stoffen (siehe Text) [21].

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Gefügeuntersuchungen

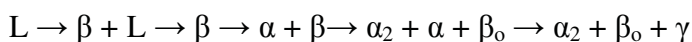
4.1.1 Grundgefüge

Von dem Gussgefüge wurden sowohl REM-Aufnahmen als auch XRD-Scans gemacht. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich das Gefüge nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Der Unterschied zu dem Gefüge nach der Ausgleichswärmebehandlung ist gravierend. Der eigentliche Grund für diese Untersuchungen war festzustellen, ob zwischen den Randzonen und dem Zentrum der Legierungsknöpfe Differenzen auftreten. Durch die Erstarrung auf der wassergekühlten Cu-Platte bei der Probenherstellung ergeben sich verschiedene Temperaturgradienten. Die größte Abweichung wurde zwischen der Oberseite (Grenzfläche zwischen Knopfschmelze und Lichtbogenofen) und der Kokille (Grenzfläche zwischen Knopfschmelze und wassergekühlter Kupferplatte) erwartet. Daher wurden die Korngrößen, das Gefüge, sowie andere Auffälligkeiten zwischen Knopfmitte, halber Mitte und Rand, verglichen. Diese Untersuchungen ergaben jedoch keine signifikanten Unterschiede. Es wurden jeweils Bilder mit drei verschiedenen Vergrößerungen genommen. Die hier ausgewählten sind die am aussagekräftigsten. Die restlichen Aufnahmen sind im Anhang C zu finden. Abbildung 14 und Abbildung 15 stellen beispielhaft die REM-Aufnahmen der Legierungen dar. Die helle Phase ist β , die bei Raumtemperatur als β_0 mit einer geordneten B2 Struktur vorliegt. Die dunkleren Bereiche sind α_2/γ -Lamellenkolonien. Die Erstarrung für Aluminiumgehalte über 42,5 at% durchläuft folgende Phasen.



Die Temperatur der Ordnungsumwandlung $\beta \rightarrow \beta_0$ wurde im Zuge dieser Diplomarbeit nicht ermittelt. Hierzu sind weiterführende Arbeiten geplant. Das in dieser Diplomarbeit aufgestellte Diagramm zeigt, dass die niedrigeren Gehalte an Aluminium (41 und 42 at%) die Gebiete α , beziehungsweise $\alpha + \gamma$, nicht treffen.

Die Umwandlung von der Schmelze bis zur Raumtemperatur folgt damit:



Bei der Erstarrung wird von der Überlegung von Küstner [5] für vollständig über β erstarrende TiAl-Legierungen ausgegangen (Abbildung 13). In die primär erstarrten β -Körner wächst von den Korngrenzen aus α -Phase ein. Die verbliebene β -Phase reichert Ti und Legierungselemente wie Nb und Mo an. Bei weiterer Abkühlung wandeln sich die α -Körner in α und γ Lamellen um. Die Beziehung von α und γ zueinander folgt dabei den Bedingungen

nach Blackburn. Unterhalb der eutektoiden Temperatur erfolgt die Ordnungsumwandlung $\alpha \rightarrow \alpha_2$. Typisch für diese Erstarrung ist ein streifiges Muster zwischen den verbliebenen β/β_0 an den Säumen (hell in den REM-Aufnahmen) und den dunkleren Kolonien ($\alpha_2 + \gamma$) dazwischen [5].

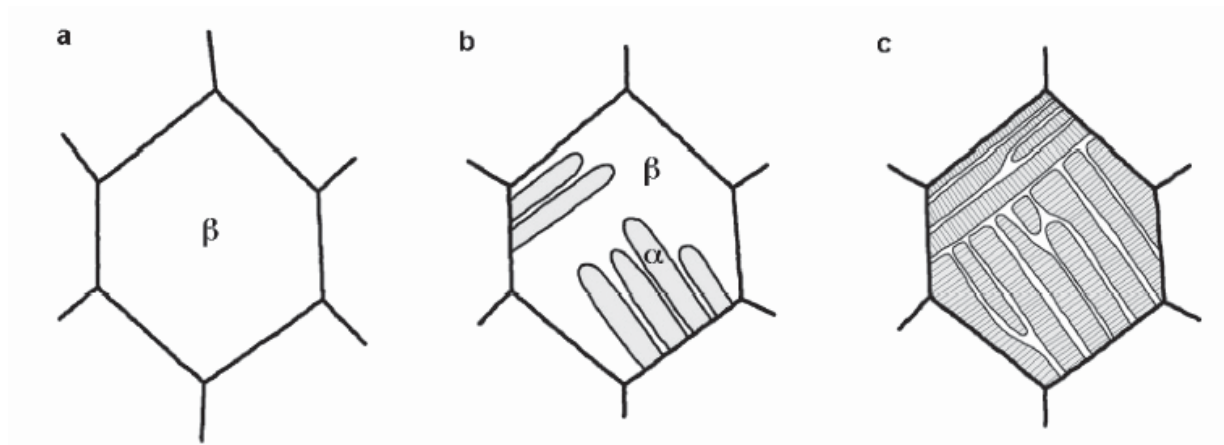


Abbildung 13: Schematischer Verlauf der Umwandlungen in einer über β erstarrenden TiAl-Legierung: in das einphasige β (a) wachsen von den Korngrenzen aus α -Platten ein (b). Aus dem α scheiden sich dann γ -Lamellen aus, die dann bei Raumtemperatur die α_2/γ -Kolonien bilden (c).

Aus der Serie der REM-Untersuchungen wurde Abbildung 14 herausgenommen, weil die dunkleren Bereiche die ehemaligen Grenzen der β Körner vermuten lassen. Die Lamellen in den plattenförmigen Kolonien (dunkelgrau) sind zu fein, um mittels REM aufgelöst zu werden. Dazwischen sind noch Reste an β (hellgrau) zu erkennen.

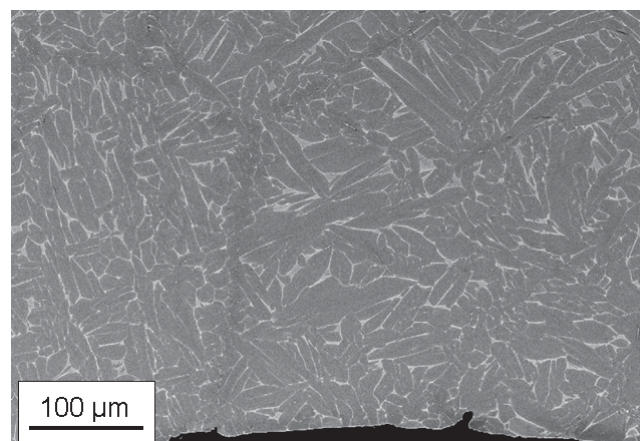


Abbildung 14: REM-Aufnahme der Legierung mit 43 at% Al (Alloy 3), Vergrößerung 200fach, β_0 (hell), α_2/γ -Lamellenkolonien (dunkel); Korngrenzen der ehemaligen β Körner erkennbar

In Abbildung 15 sind die Gussgefüge der einzelnen untersuchten Legierungen im Vergleich dargestellt. Auffallend ist der unterschiedliche β -Anteil. Die Legierungen mit 41 und 42 at% weisen kleinere Körner auf. Im Allgemeinen entspricht das Gefüge wegen dem hohen β -

Gehalt nicht den Erwartungen. Als Grund werden zu hohe Abkühlgeschwindigkeiten vermutet, weshalb kein Phasengleichgewicht erreicht wurde. Die XRD-Spektren bestätigen diese Annahme.

Abbildung 16 zeigt repräsentative Ausschnitte der XRD-Spektren der unterschiedlichen Legierungen im Gusszustand. Der Ausschnitt wurde so gewählt, dass die Hauptpeaks der drei auftretenden Phasen (γ , α_2/α , β_0/β) schön erkennbar sind. Die einzelnen Peaks sind nicht scharf abgegrenzt, sondern verlaufen zum Teil ineinander. Das entspricht dem Erscheinungsbild eines stark verzerrten Gitters beziehungsweise dem Vorliegen sehr kleiner Körner. Im Fall des Gussgefüges wird davon ausgegangen, dass starke Eigenspannungen, hervorgerufen durch die schnelle Abkühlung, zu diesem Verhalten führen.

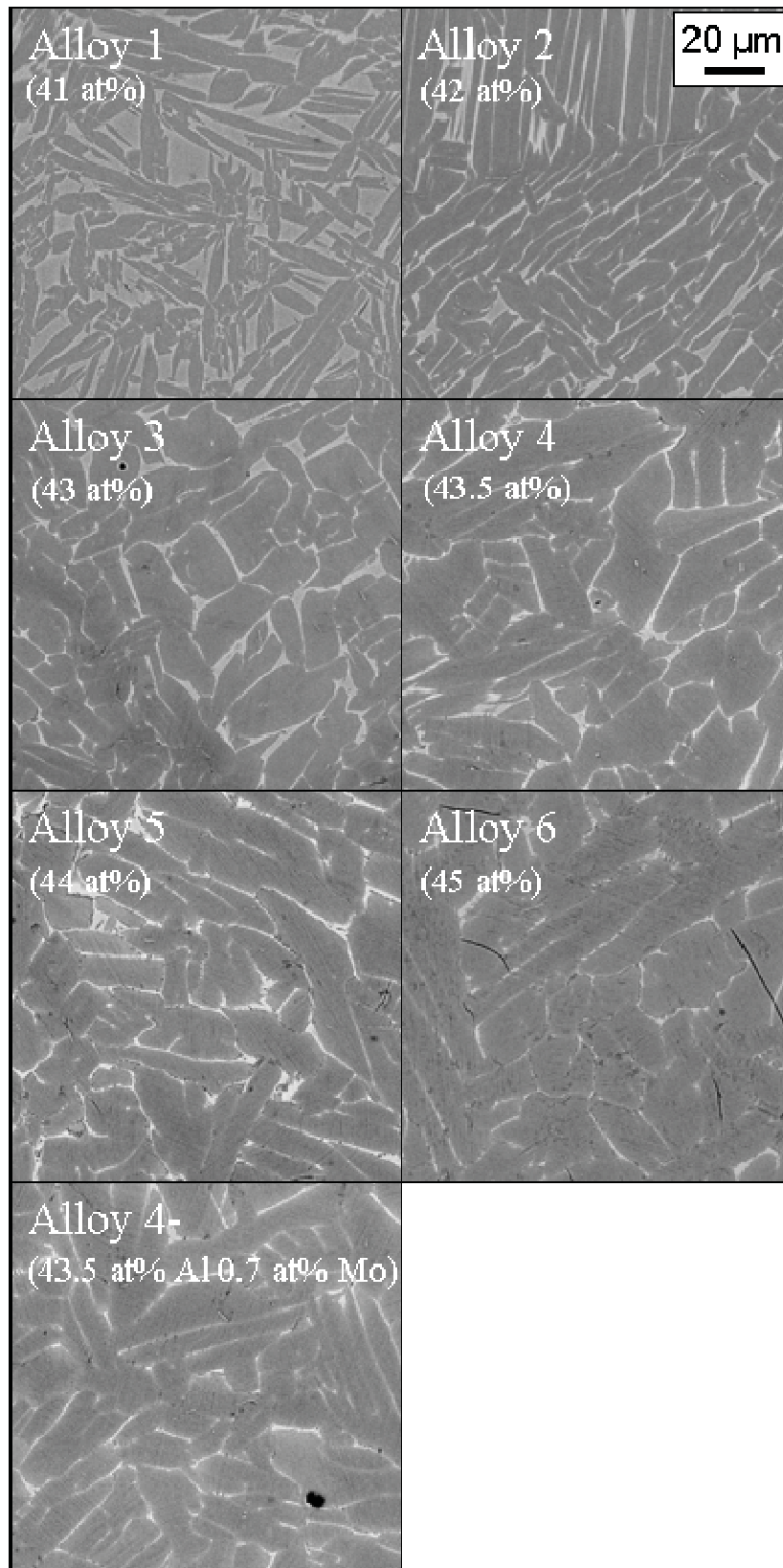


Abbildung 15: REM-Bilder des Gussgefüges der Legierungen Alloy 1 bis 6 sowie der Legierung mit vermindertem Mo-Gehalt (4-), geordnet nach steigendem Aluminiumgehalt.

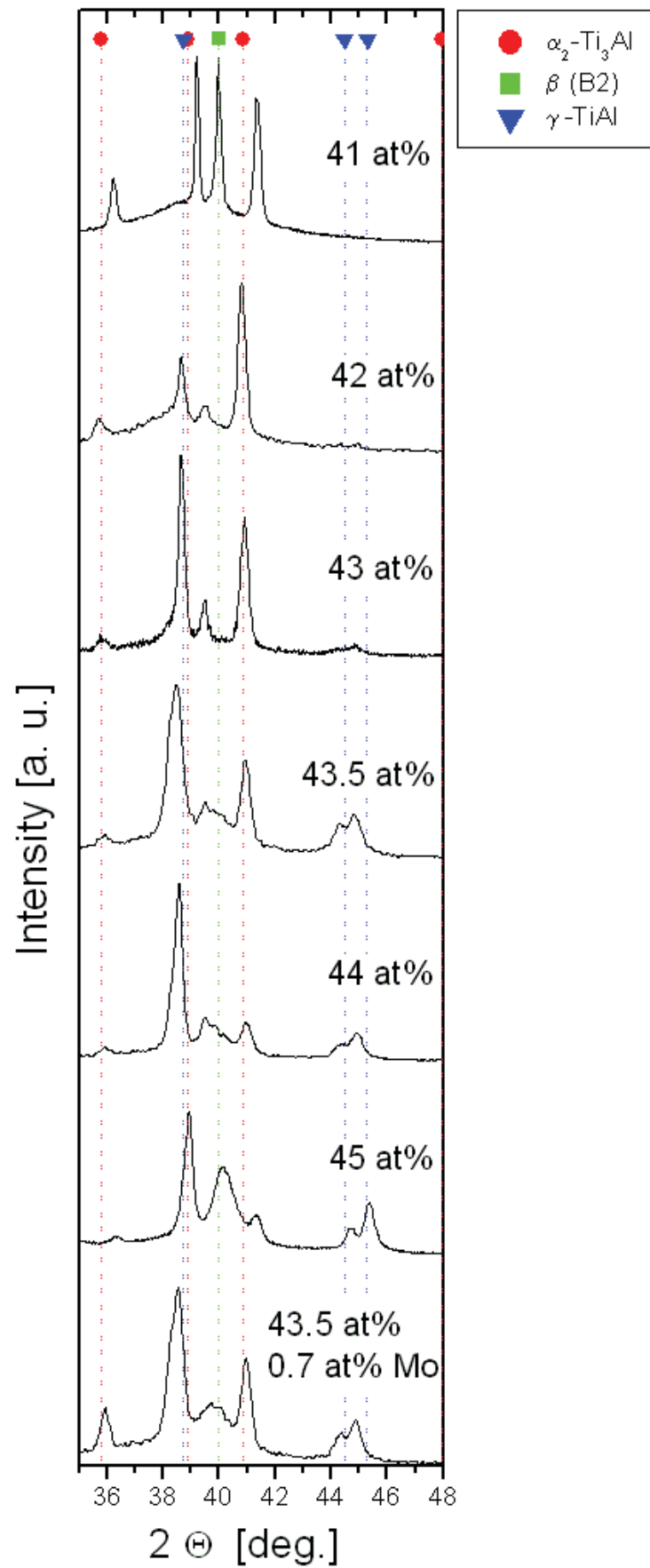


Abbildung 16: Repräsentativer Ausschnitt der XRD-Spektren der untersuchten Legierungen im Gusszustand.
Die Peaks verlaufen ineinander (vergleiche dazu wärmebehandeltes Gefüge).

4.1.2 Ausgleichswärmebehandlungen

Die Bilder der Gussgefüge sind zum Teil schwer zu interpretieren, da einzelnen Phasen im REM nicht zu bestimmen sind. Ganz anders erscheint das Gefüge nach der Ausgleichswärmebehandlung (Abbildung 17). Die Aufnahmen sind nach steigendem Aluminiumgehalt sortiert. Deutlich erkennbar sind die α_2/γ -Lamellenbereiche (grau). Daneben liegt noch globulares γ vor (dunkelgrau). Die helle, fast weiße Phase ist β , beziehungsweise β_0 . Zu allererst fällt der stark β -stabilisierende Effekt des Molybdän auf. Alloy 4-, mit dem Gehalt von 0,7 at% Mo weist um einiges weniger von der hellen β -Phase auf. Auch die XRD-Messdaten zeigen nach der Ausgleichswärmebehandlung ein anderes Bild. Die Peaks sind schärfer und klarer abgegrenzt. Die einzelnen Messungen sind in Abbildung 18 zusammengefasst. Auffallend ist, dass der Peak der β -Phase in den XRD-Spektren kaum aufscheint, obwohl diese in den REM-Bildern deutlich erkennbar ist. Das lässt Rückschlüsse auf einen derart niedrigen Volumenanteil zu, dass die Peaks der β -Phase im Rauschen der überwiegenden α und γ -Phasen verschwinden. Für die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts ist das eindeutig von Vorteil. Diese Legierungszusammensetzung wurde deshalb so gewählt, weil sich die β -Phase im Endprodukt stark minimieren lässt, wie die thermodynamischen Berechnungen (Abbildung 42) zeigen [6].

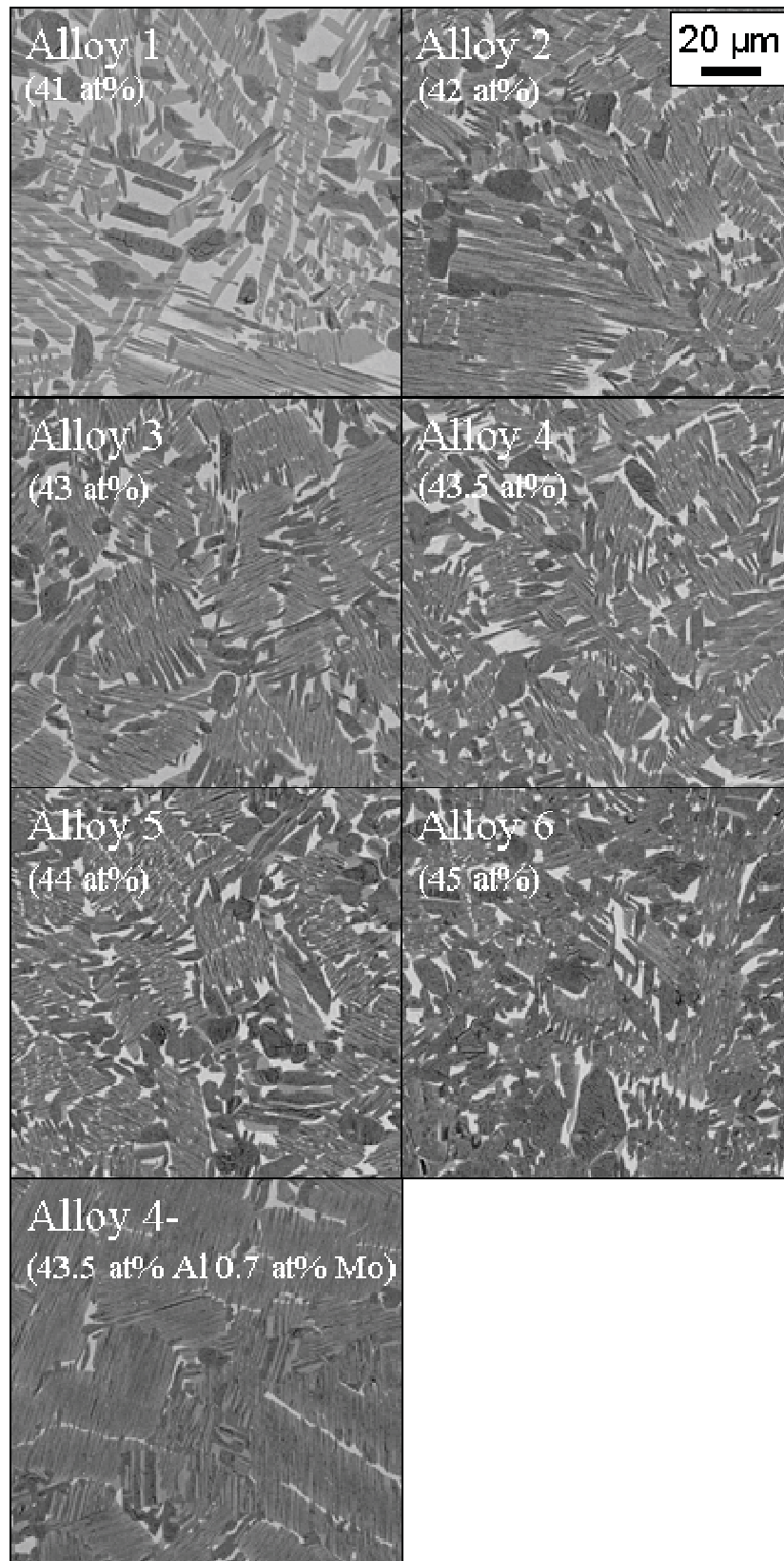


Abbildung 17: REM-Bilder nach der Ausgleichswärmebehandlung (1150 °C/6h/FC), geordnet nach steigendem Aluminiumgehalt. Alloy 4- repräsentiert die Legierung mit dem verminderten Mo-Gehalt

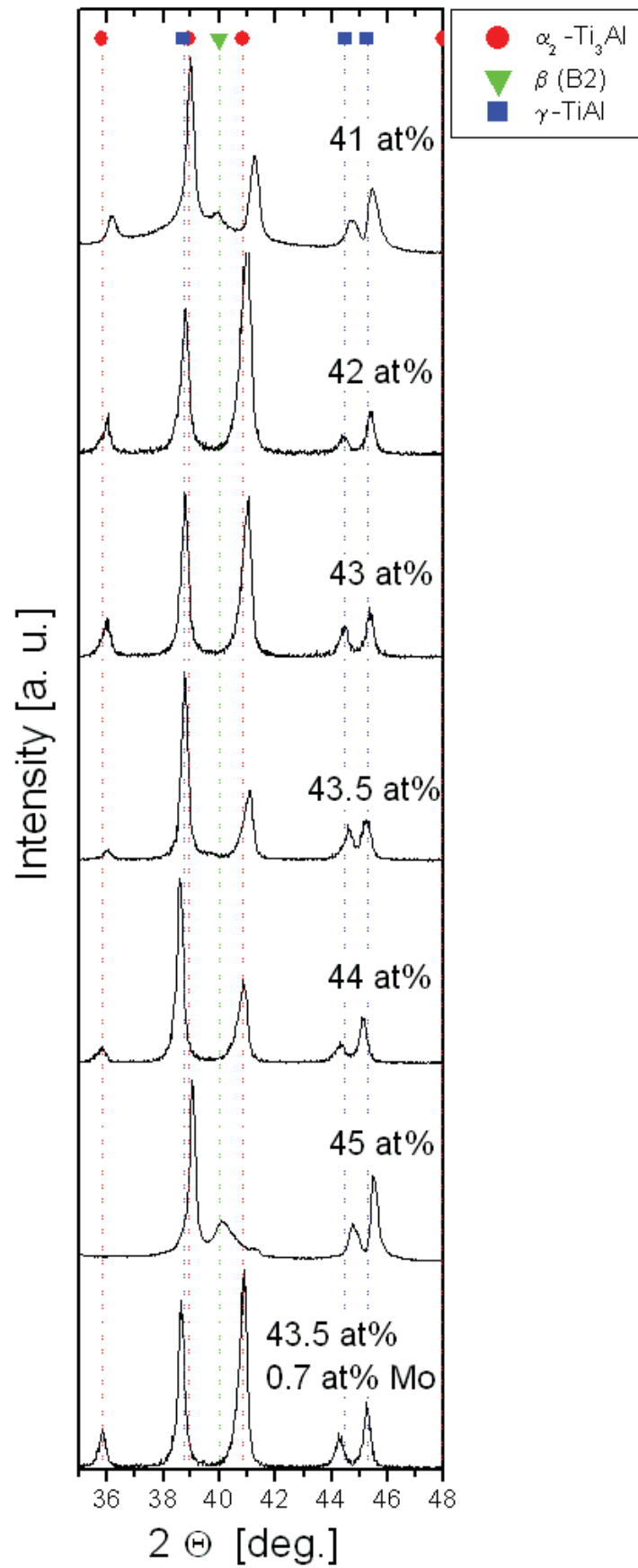


Abbildung 18: XRD-Spektren der unterschiedlichen Legierungen nach der Ausgleichswärmebehandlung (1150°C / 6h / FC)

4.2 Erstellung des Phasendiagramms

4.2.1 Thermodynamische Berechnungen

Der quasibinäre Schnitt durch das Phasendiagramm wurde in der Dissertation von H. Chladil thermodynamisch berechnet [6]. Daten wie Wärmeinhalt, Bildungswärme, chemische Aktivität, Phasenzusammensetzung und Phasenanteile werden Datenbanken entnommen und nach dem Prinzip der Gibbs'schen Energieminimierung extrapoliert. Ergebnis ist ein Legierungssystem höherer Ordnung, erstellt nach der CALPHAD-Methode. Benutzt wurden die Programme MathCalc und ThermoCalc unter Verwendung einer kommerziellen Datenbank. Das Ergebnis ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Modellierung gestaltet sich bei der Vielzahl von Elementen außerordentlich komplex. Außerdem wurde bereits in Voruntersuchungen festgestellt [6,7], dass die kommerzielle Datenbank [26] nicht in der Lage ist, Energiesysteme mit hohen Gehalten an Niob und Molybdän befriedigend zu beschreiben. Aus diesem Grund ergaben bereits erste DSC-Messungen deutliche Unterschiede bezüglich experimentell und theoretisch ermittelter Umwandlungstemperaturen.

Abbildung 19 zeigt das berechnete Phasendiagramm [6]. Die schwarze Linie liegt bei der Zusammensetzung der Projektlegierung mit 43,5 at% Aluminium.

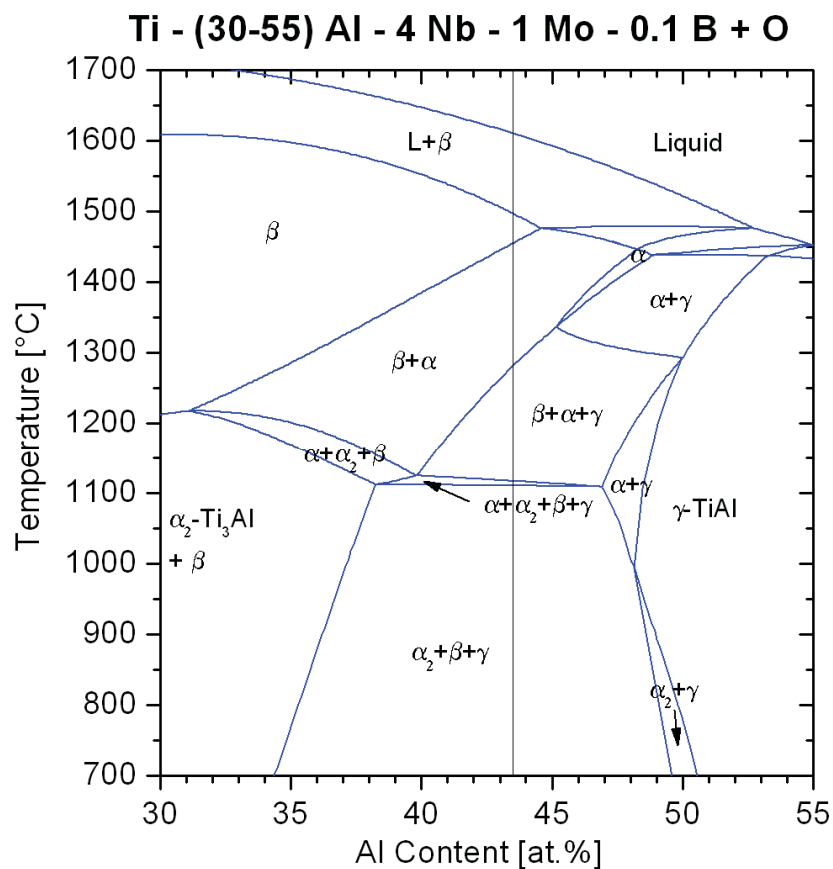


Abbildung 19: Das berechnete Phasendiagramm für das Legierungssystem Ti-xAl-4Nb-1Mo-O. Bei der Berechnung wurde ein Sauerstoffgehalt von 450 ppm berücksichtigt [6]. Die Lage der Projektlegierung (43,5at%) ist mit einer schwarzen Linie eingezeichnet.

4.2.2 Ergebnis Differential Scanning Calorimetry

Auswertung

Bei allen Legierungen wurden 5 Versuche gefahren, jeweils 2 mit einer Heizrate von 20 und 40 K/min, sowie einer mit 10 K/min. Im Folgenden soll anhand einer DSC-Messung das angewandte Schema der Auswertung präsentiert werden. Die weiteren Daten und Kurven sind im Anhang B zu finden.

Abbildung 20 zeigt exemplarisch die DSC-Messung der Alloy 6 (Heizrate 40 K/min). Die Ergebnisse basieren auf zwei Datensätzen, bei denen jeweils der Heatflow über die Temperatur aufgezeichnet ist. Diese wurden direkt aus dem Programm zur Steuerung der DSC ausgelesen. Die erste Kurve ist die Leermessung (1). Dafür wurden die Tiegel, nur mit Saphiren bestückt, den gleichen Bedingungen wie die Probe unterzogen. Das entspricht damit einer Aufzeichnung des thermischen Verhaltens des Messsystems. Die zweite Datenreihe stammt von einer Messung mit Probe (rot: 2), vorbereitet wie in Kapitel 3.5 geschildert. Zuerst wurde die Leermessung subtrahiert. Das Ergebnis ist eine Kurve ohne den Einfluss des Systems (3). Die Ausgabe der DSC ist etwas irreführend. Tatsächlich sind die Umwandlungen endotherm. Die negativen Vorzeichen in der Skalierung kommen von der Differenz zwischen dem Referenz- und dem Probensignal. Im Falle eines Energieverbrauchs, wie hier vorliegend, wird das von dem Gerät negativ verzeichnet.

Von dem ersten Peak wurde der Onset gesucht, da dieser die eutektoide Temperatur des untersuchten Legierungssystems angibt [20,21]. Das verkleinerte Bild links oben zeigt einen Zoom aus der DSC-Kurve (1100 bis 1400 °C). Für die Bestimmung der eutektoiden Temperatur wurden vier repräsentative Punkte auf der DSC-Kurve ausgewählt, die als Grundlage für zwei Tangenten dienten. Wo sich diese Geraden (4) treffen wurde der Onset festgelegt. Die Auswertung ist sehr subjektiv. Hinzu kommt eine starke Überschneidung der Peaks.

Für die weiteren Umwandlungstemperaturen wurden die Maximalwerte ausgelesen [21,22]. Das Diagramm im oberen Teil des Bildes gibt die erste Ableitung wieder und wurde als Hilfe erstellt. Die schwarze Kurve stellt die direkte Ableitung dar, während die rote Kurve eine geglättete Variante zeigt. Durchgänge durch die Nulllinie entsprechen den Maximalwerten. Diese wurden mit grünen Linien (5) gekennzeichnet, die zum Vergleich bis in das untere Diagramm durchgezogen sind.

Zum Schluss wurde noch der Onset der β -Umwandlung bestimmt. Teilweise musste bei dieser Auswertung von der Annahme ausgegangen werden, dass der Offset der vorigen Umwandlung dem Onset der nächsten Umwandlung entspricht. Diese Punkte dienten als Näherung zur Bestimmung des einphasigen α -Gebietes. In einem einphasigen Feld kommt es zu keiner Reaktion während des Aufheizens. Dadurch wird keine Energie verbraucht oder freigegeben [21]. Deshalb entstehen keine Differenzen zwischen der Temperatur der Referenz und der Probe. Der Start (Onset) der nächsten Reaktion, in diesem Fall der $\alpha \rightarrow \beta$ Umwandlung, diente somit zur Bestimmung des α -Feldes. Die Auswertung ist im kleinen

Diagramm links oben zu sehen (6) und erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie die oben beschriebene Onset-Berechnung.

Wie aus diesen Kurven ersichtlich, erfolgte eine starke Überlagerung der Peaks im Temperaturbereich von 1200 bis 1300 °C. Das macht eine Bestimmung der Onsets beziehungsweise der Peakfläche nur mit speziellen Programmen möglich. Für die Berechnung thermodynamischer Daten sind diese Auswertungen nötig. Das war allerdings nicht Thema dieser Diplomarbeit, sondern wird in weiterführenden Arbeiten durchgeführt werden.

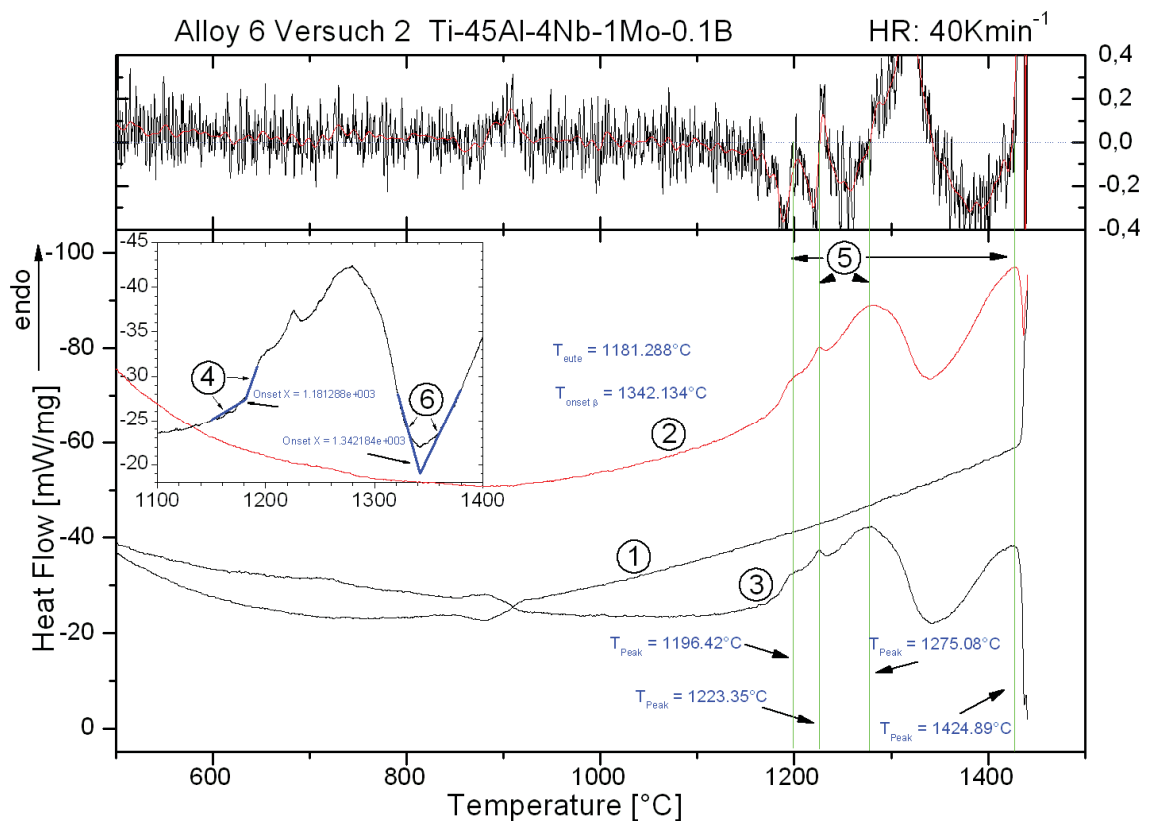


Abbildung 20: DSC-Messprotokoll der Legierung 6, die mit einer Heizrate von 40 K/min gemessen wurde. Die Kurven 1-3 stellen Leermessung (1), Messung (2) und die Differenz der beiden (3) dar. Das Inset gibt den Temperaturbereich von 1100 - 1400 °C vergrößert wieder. Die in Kurve 3 eingetragenen Zahlenwerte entsprechen der in dem System auftretenden Umwandlungstemperaturen. Im oberen Kasten ist die Ableitung der Kurve 3 wiedergegeben.

Die Ergebnisse der einzelnen Heizraten wurden zusammengefasst und durch eine Geradengleichung der Form

$$y = kx + d$$

angenähert. Die Werte für d sind der Abstand der Kurve bei einem Nulldurchgang auf der y-Achse und entsprechen damit einer extrapolierten Heizrate von 0 K/min. Durch dieses Verfahren soll die Abhängigkeit von der Heizrate ausgeglichen und ein Gleichgewichtszustand angenähert werden. Die so erhaltenen Daten kann man in das berechnete Phasendiagramm eintragen. Bemerkenswert sind die Unterschiede von k je nach Umwandlung. So weist der β -Onset eine auffallend höhere Änderung mit steigender Heizrate auf. Auch bei den anderen Versuchslegierungen ist dieser Trend erkennbar. In Abbildung 21 sind für Alloy 6 die Umwandlungstemperaturen als Funktion der Heizrate eingetragen.

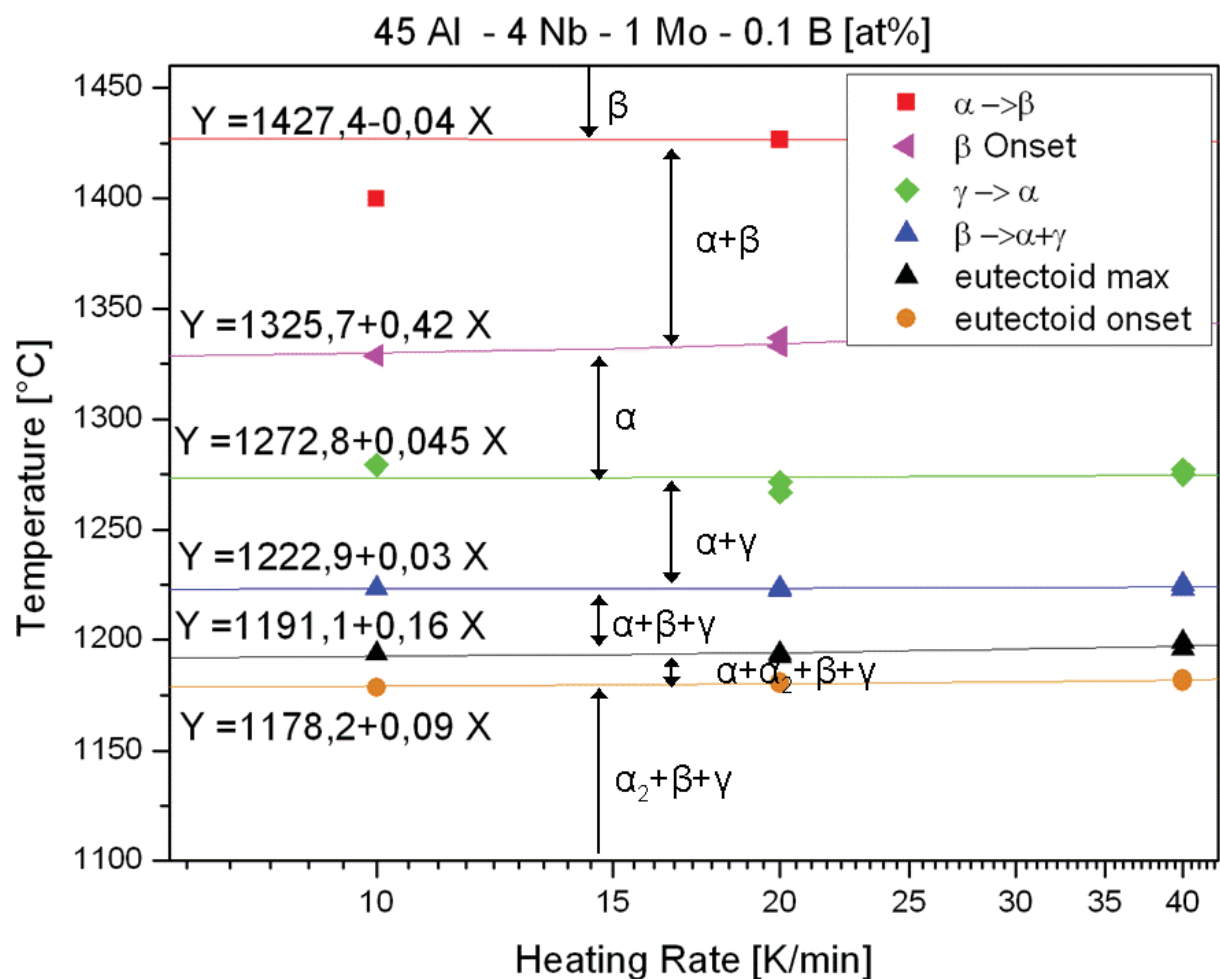


Abbildung 21: Aus DSC-Messungen bestimmte Umwandlungstemperaturen als Funktion der Heizrate (Alloy 6). Eingetragen sind die Geradengleichungen, die zum Fit der Messdaten verwendet wurden, sowie die Bezeichnung der auftretenden Phasenfelder.

Tabelle 5 fasst die Ergebnisse aller Auswertungen zusammen und gibt die auf 0 Kmin^{-1} extrapolierten Werte wieder. Die Temperaturen stehen für das Maximum, das heißt für die fertige Umwandlung [21,22]. Werte für das α -Gebiet, die aus der Reihe gefallen sind, wurden, wie oben beschrieben, über den Onset der β -Reaktion bestimmt.

Tabelle 5: Zusammenfassung der mittels DSC-Messungen ermittelten Phasenumwandlungstemperaturen. Die Ergebnisse gelten für eine Heizrate von 0K/min, das heißt sie stellen den Gleichgewichtszustand dar. Die angegebenen Reaktionen stehen für die bei dieser Temperatur fertig abgelaufenen Umwandlungen, das heißt sie begrenzen das Phasengebiet nach oben.

Leg.	Al-Gehalt [at%]	eutektoide Temperatur [°C]	$\alpha_2 \rightarrow \alpha$ [°C]	$\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ [°C]	$\gamma \rightarrow \alpha$ [°C]	α [°C] (Onset β)	$\alpha \rightarrow \beta$ [°C]
1	41	1152,00	1210,92				1300,04
2	42	1159,61	1207,95				1348,72
3	43	1162,72		1213,78	1228,43	1273,34	1388,69
4	43,5	1161,27		1216,97	1244,96	1299,77	1400,74
5	44	1181,77		1222,06	1250,51	1307,40	1404,32
6	45	1178,19		1222,93	1272,81	1325,69	1427,39
4-	43,5	1187,93		1219,70		1347,71	1398,95

Diese Daten wurden dann im berechneten quasibinären Zustandsdiagramm eingezeichnet (siehe Kapitel 4.2.5). Abbildung 22 verdeutlicht im Überblick die Änderungen in den Kurvenverläufen der verschiedenen Legierungen bei einer Heizrate von 40 K/min. Für diese Darstellung wurden die Kurven geglättet und mit einer Basislinie korrigiert. Die Reaktionen geben die ablaufenden Umwandlungen wieder. Die Darstellung ist in Bezug auf den Wärmeinhalt und die Peakgeometrie durch die Subtraktion der Basislinie stark verfälscht. Sie dient lediglich als Vergleich der verschiedenen Umwandlungstemperaturen zueinander. Zu erkennen ist die Entwicklung des Peaks $\gamma \rightarrow \alpha$, der sich mit zunehmendem Aluminiumgehalt immer stärker ausprägt. Eine mögliche Erklärung dafür ist eine, dem Phasendiagramm folgende, Volumszunahme der γ -Phase.

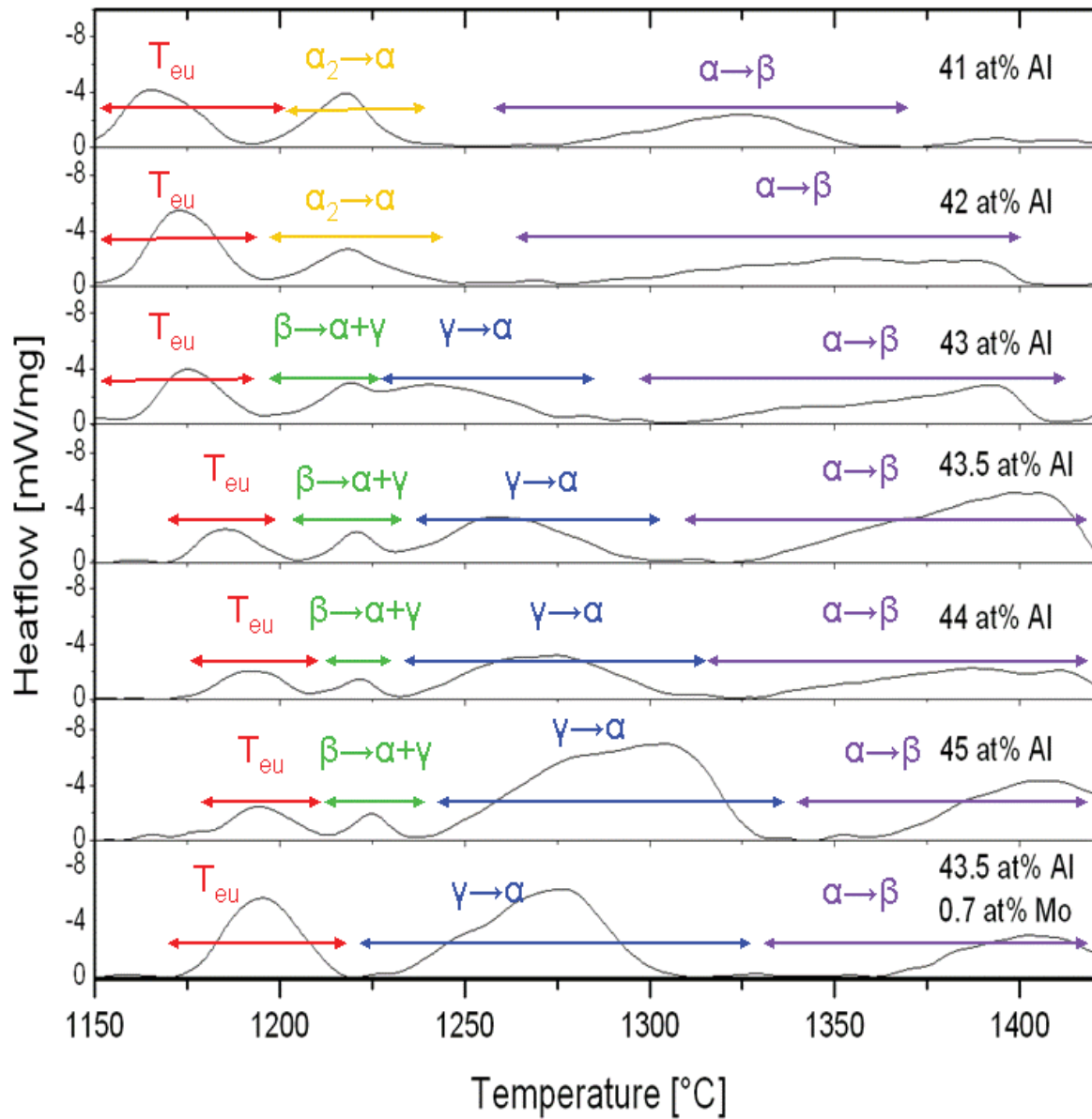


Abbildung 22: Vergleich der DSC-Signale der verschiedenen Legierungen bei einer Heizrate von 40 K/min. Kurven nach Abzug einer Basislinie und stark geglättet.

4.2.3 Interpretation der DSC-Daten mit Hilfe der Wärmebehandlungen

In den folgenden Abbildungen werden die DSC-Kurven im Temperaturbereich von 1100°C bis 1350°C REM-Aufnahmen und Ausschnitten von XRD-Spektren der gleichen Legierungen gegenübergestellt. Ziel ist es, die Interpretation anschaulich darzustellen. Die vollständigen Spektren befinden sich in Anhang C.

Die Legierungen mit 41 und 42 at% Al (4 at% Nb; 1 at% Mo; 0,1 at% B) haben sich als untereutektoid herausgestellt. Abbildung 23 stellt die DSC-Messungen (HR 40 K/min) nach Abzug der Leermessung und Kurvenglättung dar. Die blauen Linien zeigen die Temperaturen der Wärmebehandlungen (1205, 1240, 1275, 1310 °C / 1h / WQ). In Abbildung 24 und Abbildung 25 sind die zu den Wärmebehandlungen der beiden Legierungen gehörenden REM und XRD Aufnahmen zu sehen. Die helle Phase ist β , die bei diesen Temperaturen als geordnete B2-Struktur vorliegt. Die graue, dunklere Phase ist α , nach dem Wasserabschrecken α_2 , da sich die Ordnungsumwandlung nicht unterdrücken lässt.

Die Legierung mit 41 at% weist in dem ausgewählten Temperaturbereich zwei Peaks auf. Der erste Peak (Onset: 1152,00°C) ist als die eutektoide Umwandlung erkennbar. Der zweite Peak (Maximum: 1210,92°C) stellt die Umwandlung $\alpha_2 \rightarrow \alpha$ dar. Der Beweis für diese Annahme sind die REM-Bilder. Die mittels DSC festgestellte Reaktion führt zu keiner Änderung der in den REM-Aufnahmen und XRD-Spektren ersichtlichen Phasen. Die Bilder weisen nach wie vor zwei Phasen auf: α_2 und β . Die einzige Änderung sind die Volumenanteile zueinander. Das Gleiche lässt sich in der zweiten Legierung mit 42 at% Al feststellen.

Betrachtet man die Intensitäten der Peaks in Abbildung 23, so fällt auf, dass sich das Verhältnis der Reaktionswärmen zueinander verändert. Bei 41 at% Aluminium ist der eutektoide Peak deutlich höher als die Ordnungsumwandlung $\alpha_2 \rightarrow \alpha$. Bei 42 at% hat sich die Differenz aber noch verstärkt. Daraus lässt sich ableiten, dass die Legierung mit dem höheren Aluminiumgehalt näher beim eutektoiden Punkt liegt [21,22], siehe dazu Abbildung 12 im theoretischen Teil. Dieser Trend lässt sich bei den DSC-Messungen der Legierungen mit höheren Gehalten weiterverfolgen, wie im Weiteren genauer diskutiert wird.

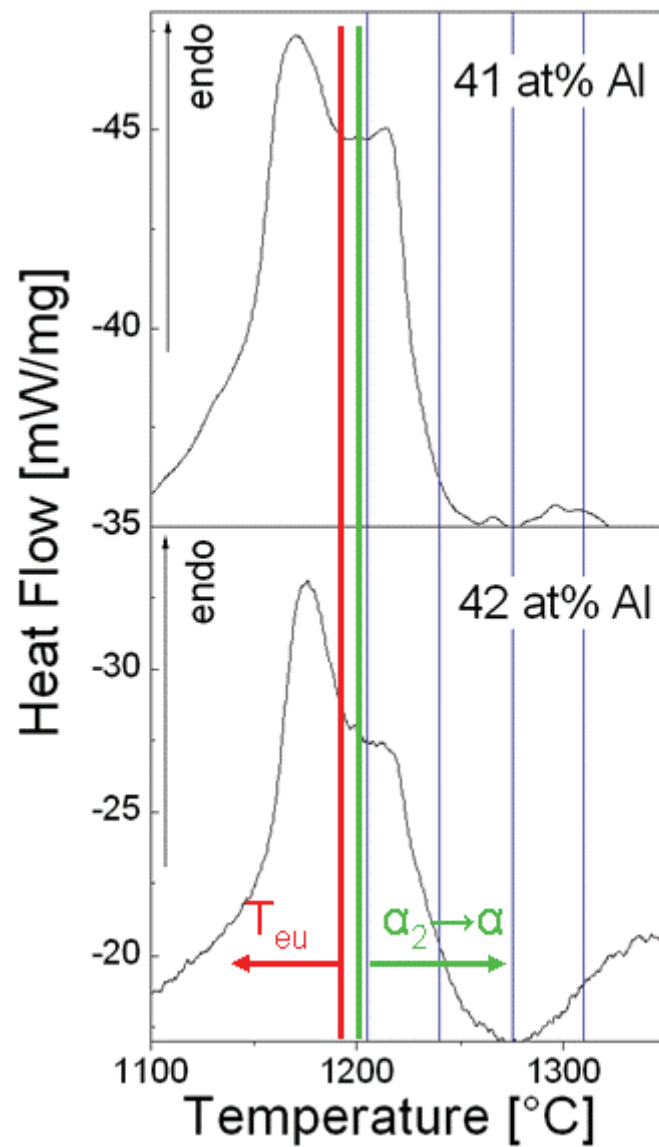


Abbildung 23: DSC-Kurven der Legierungen 41 und 42 at% Al im Temperaturbereich von 1100°C bis 1350°C. Die Heizrate betrug 40 K/min. Die Pfeile beschreiben die ablaufenden Umwandlungen. Die dünnen blauen Linien zeigen die Temperaturen der Wärmebehandlungen (1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ)

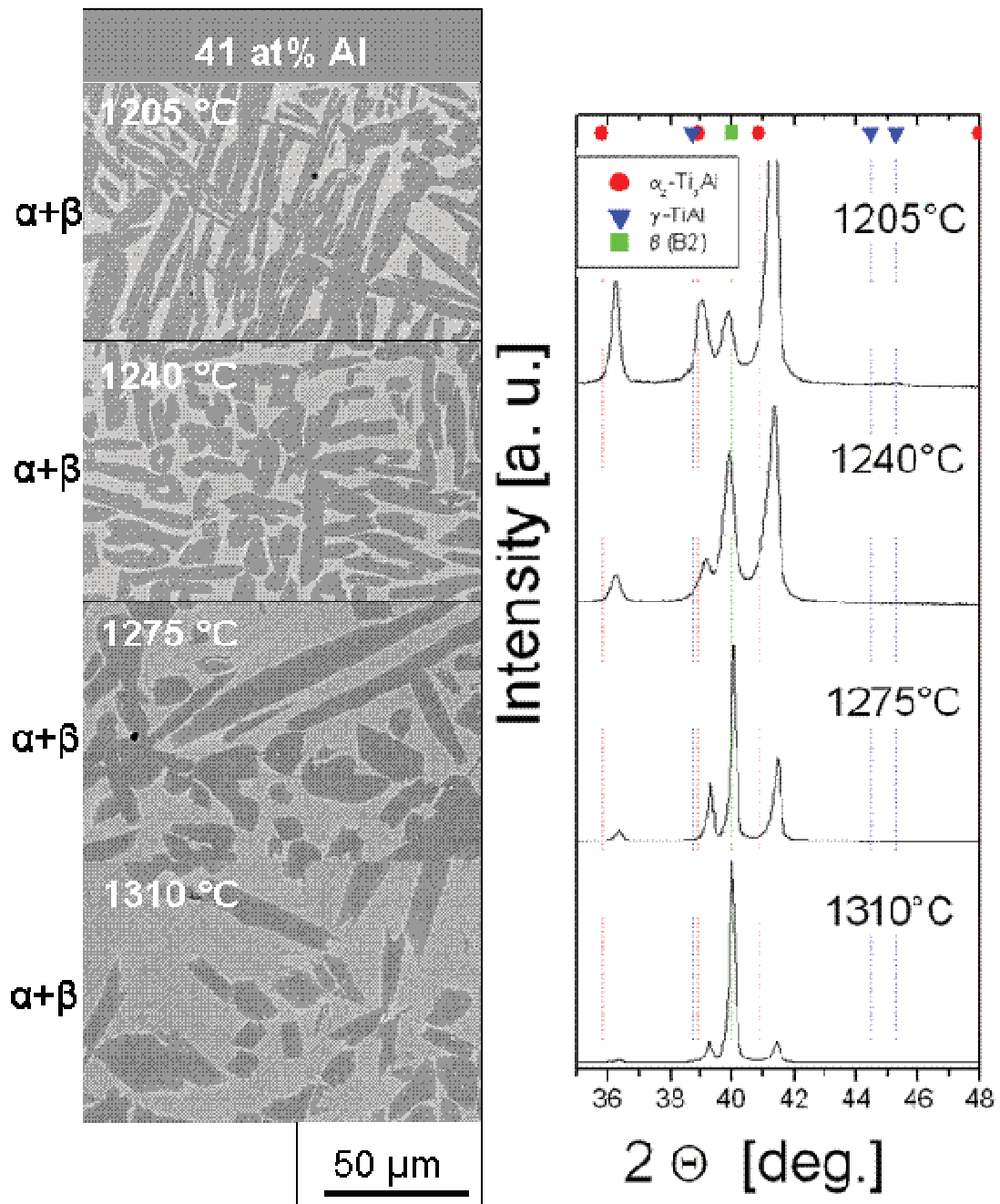


Abbildung 24: REM-Aufnahmen (links) und XRD-Spektren (rechts) der Legierung mit 41 at% Al für die Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ. Die Bilder zeigen zwei Phasen α / α_2 (dunkel) und β (hell). Der Anteil an β steigt mit der Temperatur.

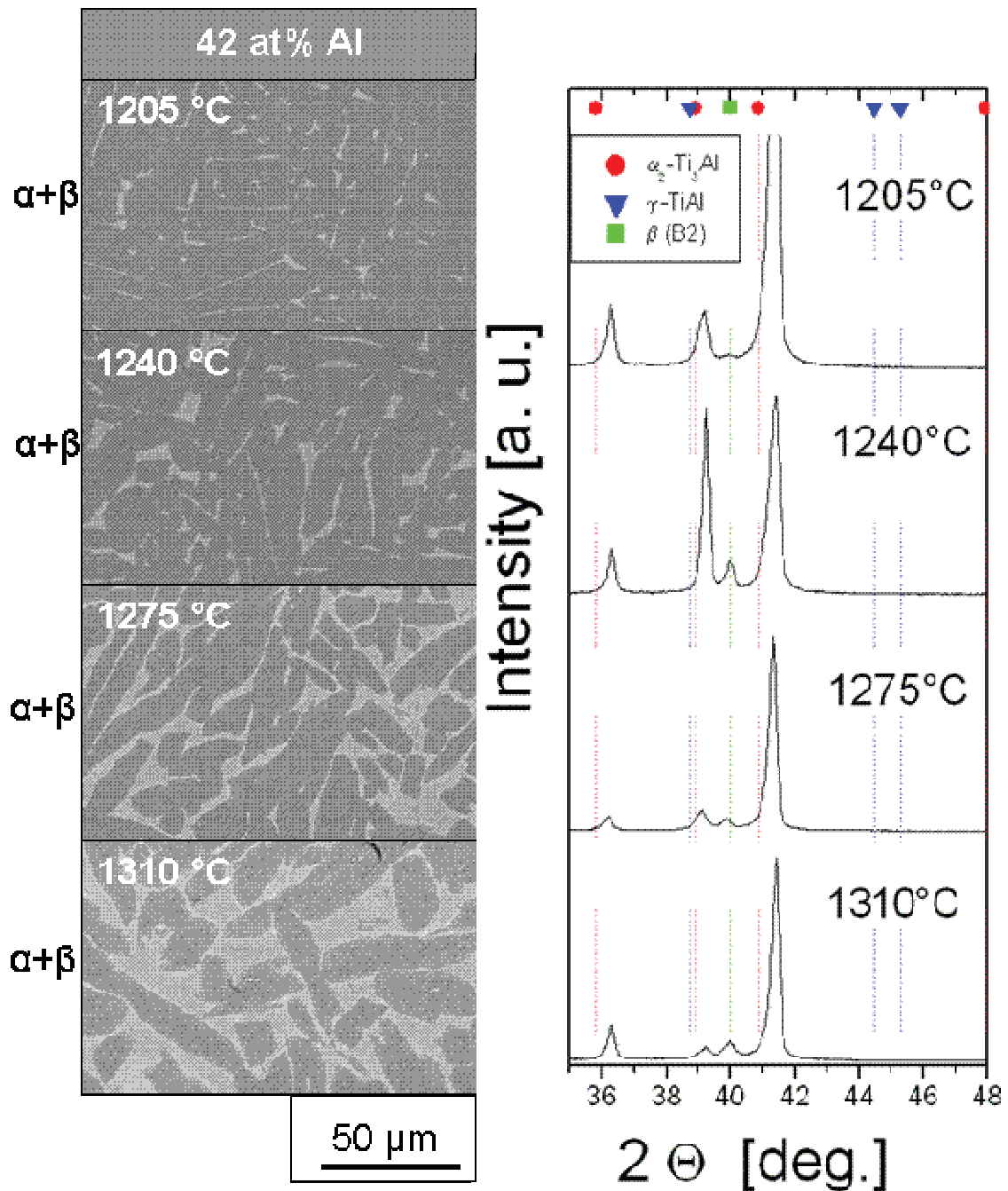


Abbildung 25: REM-Aufnahmen (links) und XRD-Spektren (rechts) der Legierung mit 42 at% Al für die Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ. Die Bilder zeigen 2 Phasen α / α_2 und β . Der Anteil an β steigt mit der Temperatur.

Abbildung 26 zeigt die DSC-Kurven im Temperaturbereich von 1100 bis 1350°C der übereutektoiden Legierungen. Die dünnen blauen Linien geben die Temperaturen der Wärmebehandlungen wieder (1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ). Verglichen mit den vorher beschriebenen untereutektoiden Legierungen fällt die Intensität des eutektoiden Peak mit steigendem Aluminiumgehalt. Das heißt, dass sich der eutektoide Punkt im Phasendiagramm links von diesen Legierungen befinden muss. Die eingezeichneten fetten farbigen Linien stehen für die in diesem Bereich stattfindenden Umwandlungen. Natürlich verschieben sich

die Temperaturen der Umwandlungen mit dem Aluminiumgehalt. Die eingezeichneten Linien sollen nur einen Anhalt geben.

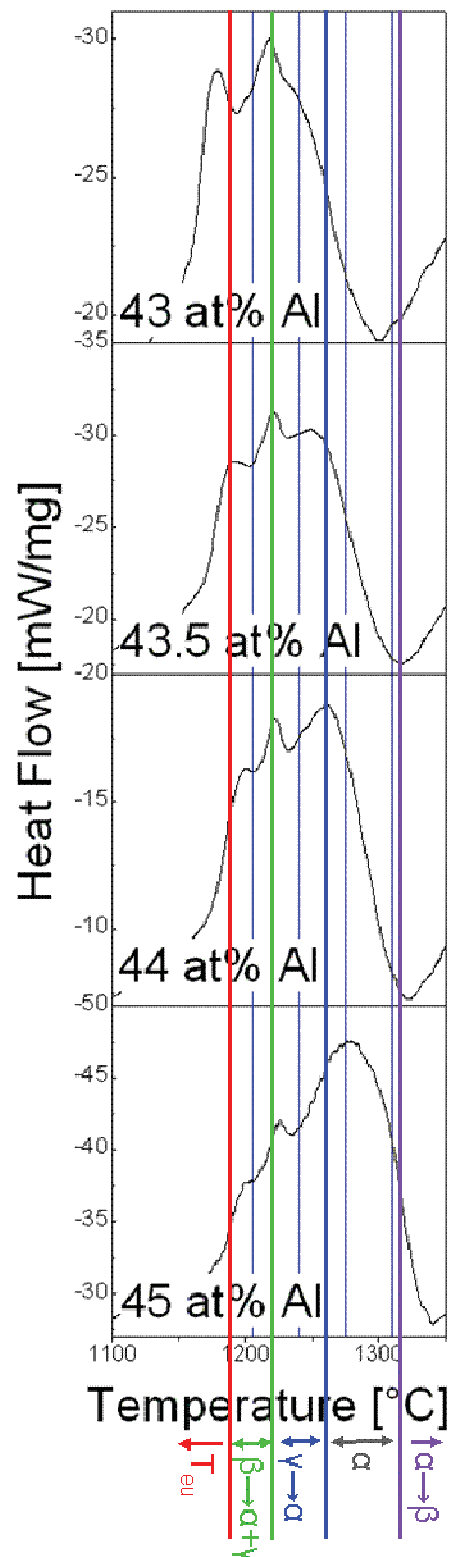


Abbildung 26: DSC-Kurven Legierung 43; 43,5; 44 und 45 at% Al im Temperaturbereich von 1100 bis 1350°C.

Die Heizrate betrug 40 K/min. Die dünnen blauen Linien kennzeichnen die Temperaturen der Wärmebehandlungen (1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ). Die fetten, farbigen Linien zeigen die Bereiche der stattfindenden Reaktionen.

Die Temperatur der eutektoide Umwandlung sollte sich eigentlich nicht ändern. Trotzdem ist ein Anstieg der Temperatur erkennbar. Die Ursache ist ungeklärt. Es gibt allerdings zwei Vermutungen. Erstens ist die Auswertung sehr subjektiv. Obwohl sie von nur einer Person gemacht wurde ist sie fehleranfällig. Dadurch kann es zu diesen Verschiebungen gekommen sein. Die zweite Vermutung beruht darauf, dass α_2 höhere Mengen an Verunreinigungen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff lösen kann [4]. Diese Begleitelemente behindern die Umwandlung des α_2 zu α . Durch eine Variation der Gehalte an Verunreinigungen in den Legierungen kann zu einer Verschiebung der Umwandlungstemperatur führen.

Abbildung 27 bis Abbildung 30 zeigen die übereutektoiden Legierungen nach dem gleichen Schema wie bei den untereutektoiden Legierungen. Links sind jeweils die Ausschnitte der REM-Bilder zu den Wärmebehandlungen angegeben. Rechts sind die dazugehörigen XRD-Spektren im Bereich von 35 bis 48 Grad dargestellt. Die vollständigen Bilder und Spektren sind in Anhang C zu finden. Eine Zusammenfassung der Auswertung findet sich in Tabelle 6 im nächsten Kapitel.

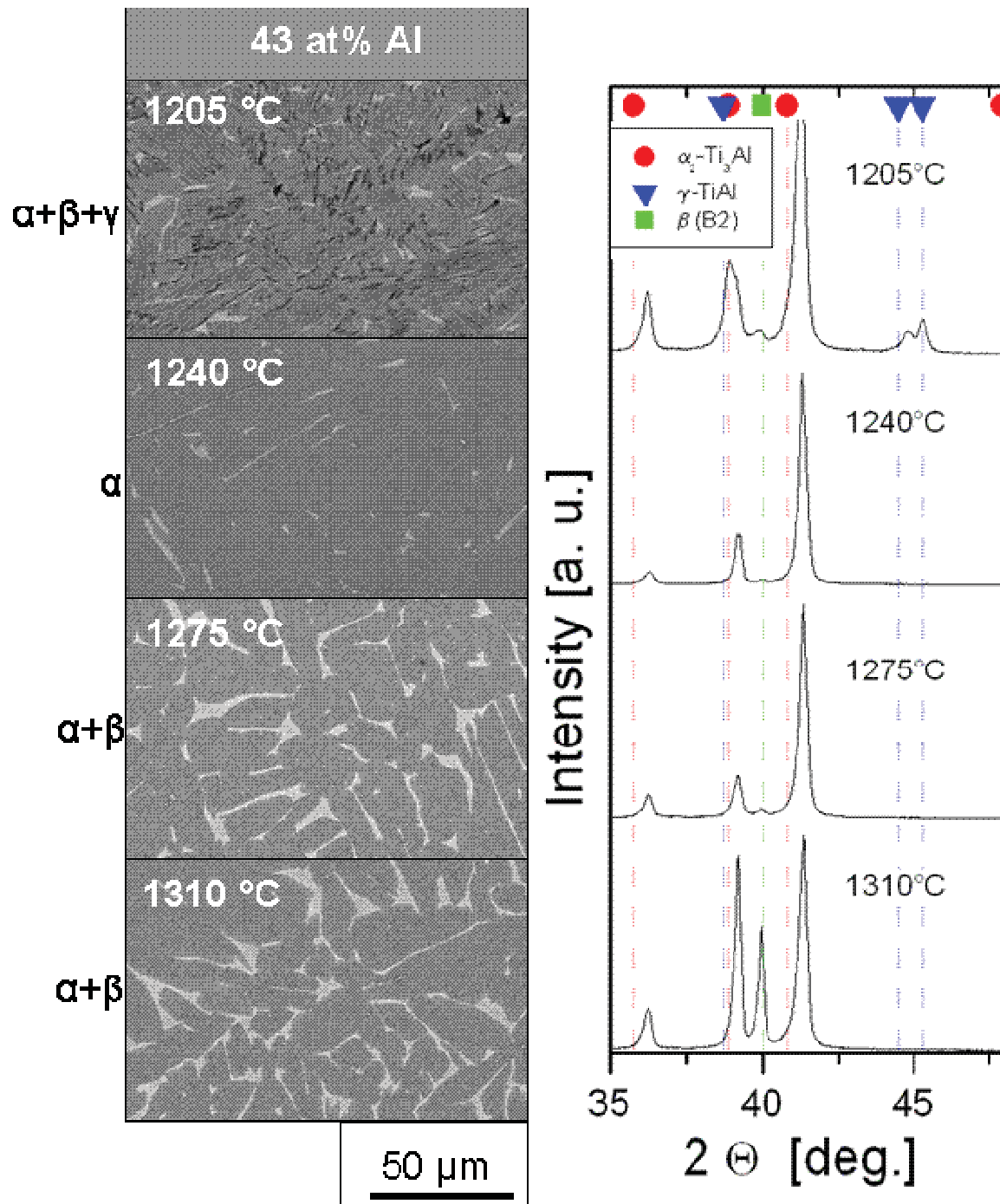


Abbildung 27: Gegenüberstellung REM-Bilder und XRD-Spektren der Legierung mit 43 at% Al;
 Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ;
 Phasen in den REM-Aufnahmen: β_0 (hell), α_2 (grau), γ (dunkelgrau); α_2/γ -Lamellenkolonien (grau)

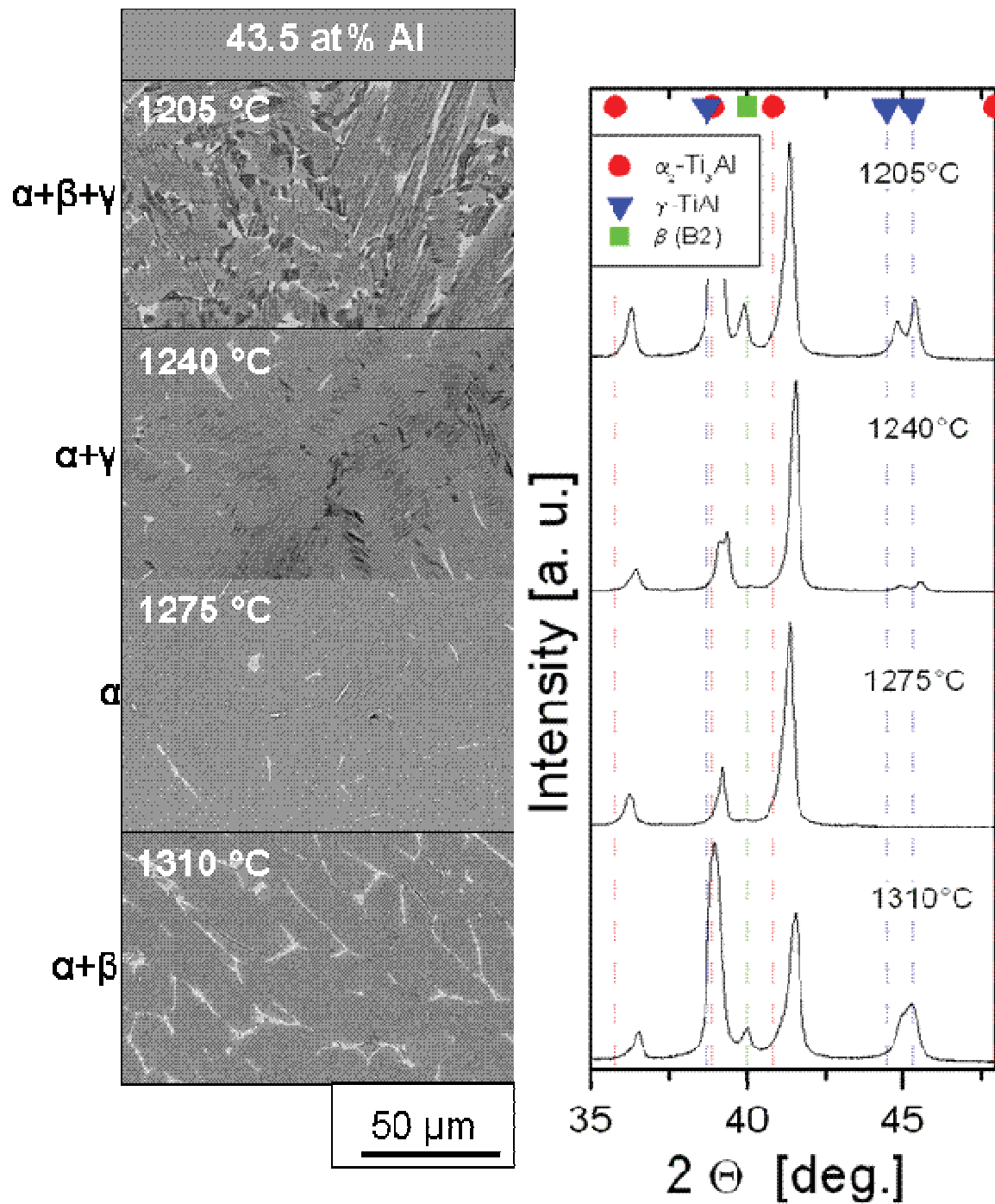


Abbildung 28: Gegenüberstellung REM-Bilder und XRD-Spektren der Legierung mit 43,5 at% Al;
Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ;

Phasen in den REM-Aufnahmen: β_0 (hell), α_2 (grau), γ (dunkelgrau); α_2/γ Lamellenkolonien (grau).

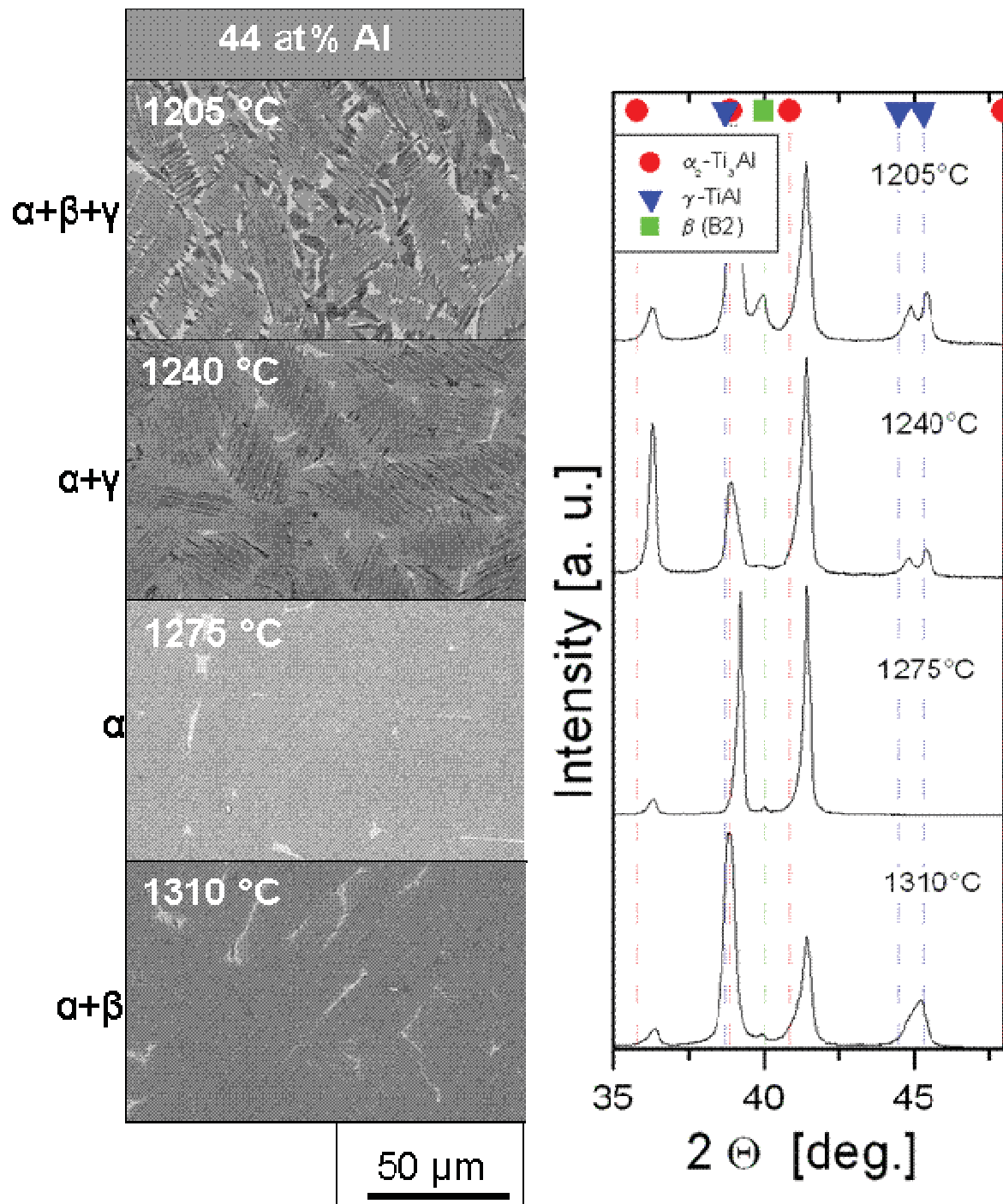


Abbildung 29: Gegenüberstellung REM-Bilder und XRD-Spektren der Legierung mit 44 at% Al;
 Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ;
 Phasen in den REM-Aufnahmen: β_0 (hell), α_2 (grau), γ (dunkelgrau); α_2/γ Lamellenkolonien (grau)

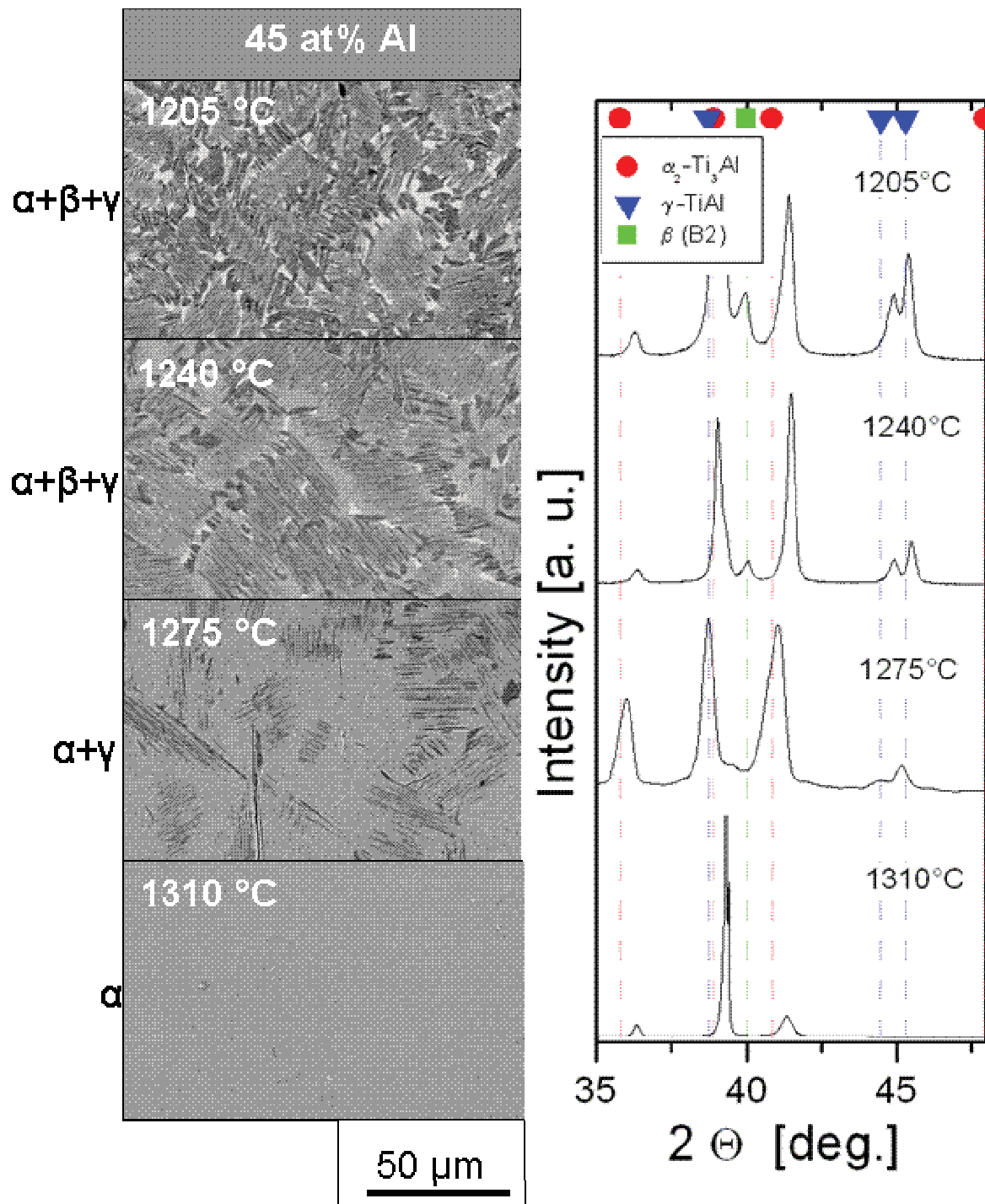


Abbildung 30: Gegenüberstellung REM-Bilder und XRD-Spektren der Legierung mit 45 at% Al;
 Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ;
 Phasen in den REM-Aufnahmen: β_0 (hell), α_2 (grau), γ (dunkelgrau); α_2/γ Lamellenkolonien (grau)

4.2.4 Ergebnis Wärmebehandlungen

Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 2 und Tabelle 6 wiedergegeben. Ausgewählt wurden diese Temperaturen anhand früherer Versuche. Die niedrigste Temperatur sollte außerhalb des einphasigen α -Gebiets liegen, die höchste Temperatur, je nach Legierungsgehalt, inner- oder außerhalb des α -Einphasengebiets.

Tabelle 6 stellt eine Zusammenfassung der ermittelten Phasen dar. Es konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Messmethoden (XRD und REM) festgestellt werden. Zu erwähnen ist, dass die als α beschriebene Phase bei Raumtemperatur in ihrer geordneten α_2 -Struktur vorliegt. Das Gleiche gilt für die β -Phase, die unterhalb der Ordnungstemperatur eine B2-Struktur aufweist.

Tabelle 6: Zusammenstellung der Phasen, die nach den angeführten Wärmebehandlungen mittels REM und XRD identifiziert wurden. Das Startmaterial wurde im Gusszustand eingesetzt. Dieses war bei allen Legierungen dreiphasig aufgebaut, mit β -Streifenstruktur und α_2/γ Lamellenkolonien (siehe Kapitel 4.1.1)

	Alloy 1	Alloy 2	Alloy 3	Alloy 4	Alloy 5	Alloy 6	Alloy 4-
WBH	41 at% Al	42 at% Al	43 at% Al	43.5 at% Al	44 at% Al	45 at% Al	43.5 at% Al 0.7 at% Mo
1150 °C / 6h / FC	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + \beta + \gamma$
1205 °C / 1h / WQ	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + \gamma$
1240 °C / 1h / WQ	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \text{Reste an } \beta$	$\alpha + \gamma + \text{Reste an } \beta$	$\alpha + \gamma + \text{Reste an } \beta$	$\alpha + \gamma + \text{Reste an } \beta$	$\alpha + \gamma$
1275 °C / 1h / WQ	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \text{Reste an } \beta$	$\alpha + \text{Reste an } \beta$	$\alpha + \gamma$	α
1310 °C / 1h / WQ	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \text{Reste an } \beta$	α	α
1330 °C / 1h / WQ						α	
1350 °C / 1h / WQ						$\alpha + \beta$	

Zwischen den Legierungen mit 41 at% (Alloy 1) und 42 at% (Alloy 2) Aluminium treten nicht viele Unterschiede auf. Was jedoch auffällt, ist eine Abnahme von β in Alloy 2, sowohl in den REM-Bildern als auch in den XRD-Spektren. Als Beispiel ist ein Ausschnitt der XRD-Spektren der bei 1240 °C/1h/WQ-Proben in Abbildung 31 gegenübergestellt. Der β -Peak der Alloy 2 (42 at% Al) bei 39,8 ° ist wesentlich weniger stark ausgeprägt. Dieser Trend lässt sich auch in den REM-Aufnahmen feststellen (Abbildung 32).

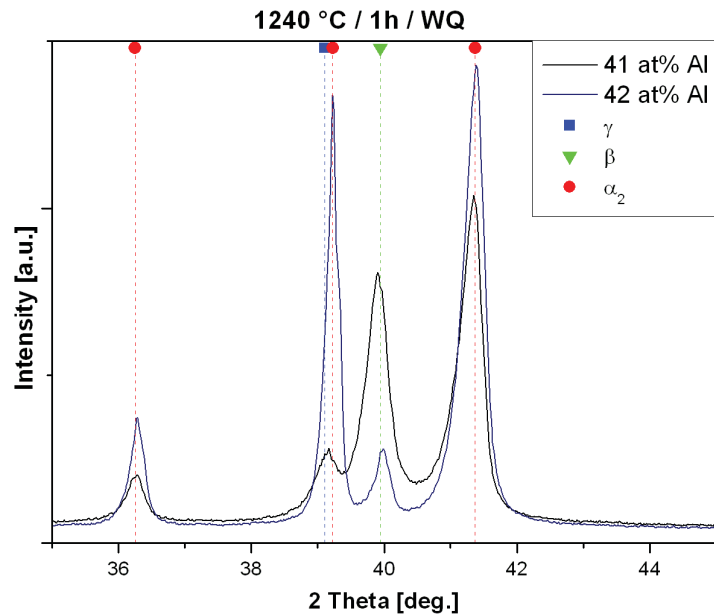


Abbildung 31: Gegenüberstellung der XRD-Spektren von Alloy 1 (41 at%) und Alloy 2 (42 at%). Man erkennt deutlich die höhere Intensität des β_0 -Peaks der Legierung mit dem geringeren Al-Gehalt.

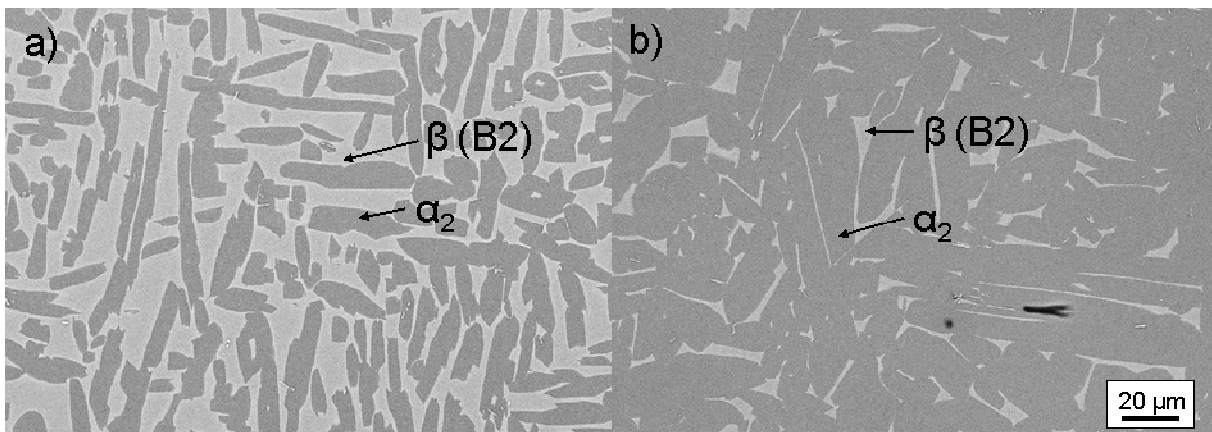


Abbildung 32: REM-Aufnahmen von (a) Alloy 1 und (b) Alloy 2 nach einer Glühung von 1240°C/1h/WQ. Die auftretenden Phasen sind im Bild gekennzeichnet (Beachte: bei Glühtemperatur liegt α_2 als α vor)

Zwischen den Temperaturen von 1275 und 1310 °C ist ein Anstieg der β -Phase zu erkennen. Das entspricht den Erwartungen im Hinblick auf das Hebelgesetz. Die einzelnen XRD-Scans und REM-Bilder sind im Anhang C aufgelistet.

Zur Kinetik der β -Phase

Alloy 3 (43 at% Aluminium) durchwandert bei einer Temperatur von 1240 °C das einphasige α -Gebiet. Bei diesen Temperaturen und Glühzeiten kommt es aber noch nicht zu einer vollständigen Auflösung der β -Phase. Sowohl im REM-Bild als auch im XRD-Spektrum sind noch Reste von β erkennbar (Abbildung 33). Erst bei höheren Temperaturen oder bei längeren Glühzeiten liegt einphasiges α vor. Dies bedeutet, dass die β -Phase eine träge

Auflösungskinetik aufweist und dadurch ein bestimmter Anteil an β im metastabilen Zustand vorliegt.

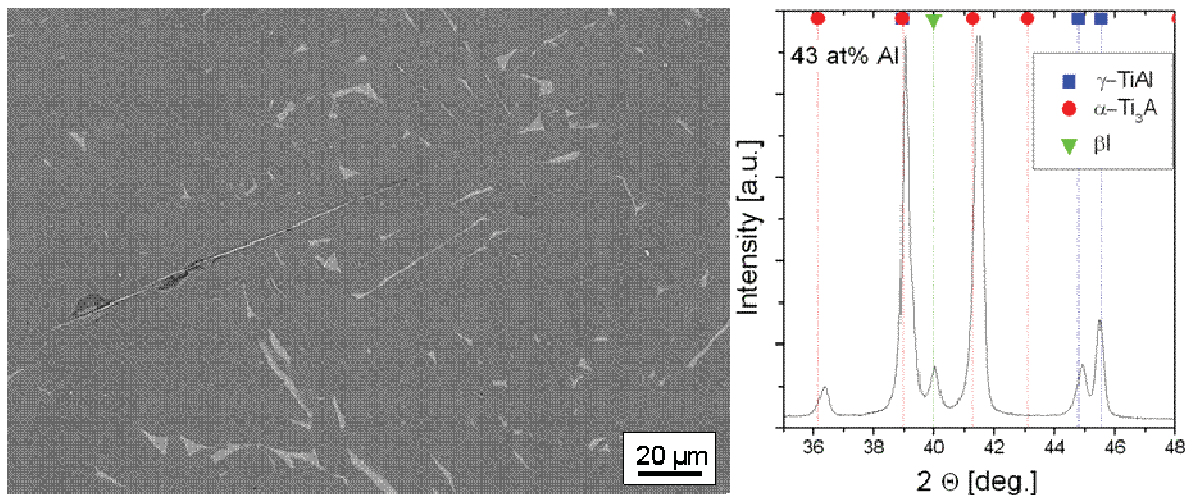


Abbildung 33: REM-Aufnahme (links) und XRD-Spektrum (rechts) von Alloy 3 (43 at% Al) die bei 1240 °C / 1h / WQ wärmebehandelt wurde. Die β -Phase hat sich noch nicht völlig aufgelöst, das heißt sie liegt metastabil vor.

Zusätzliche Wärmebehandlungen bei 10 Stunden

Ausgewählte Legierungen wurden 10 Stunden lang geglüht, da die Ergebnisse der ersten Untersuchung teilweise nicht eindeutig waren. Kritisch waren vor allem die Phasenverhältnisse rund um das einphasige α -Gebiet. Die Frage war unter anderem, ob sich die Reste an β , die bei einer einstündigen Glühung noch aufscheinen, bei einer 10-stündigen komplett auflösen. Die Beobachtungen aus diesen längeren Glühungen führen zu der Überlegung einer kinetischen Hemmung der β -Auflösung. Für die technische Anwendung ist eine metastabile β -Phase eindeutig von Vorteil, da extremes Kornwachstum während einer Wärmebehandlung im einphasigen α -Bereich vermieden wird. Außerdem ist die β -Phase entscheidend für den Schmiedeprozess [6,24,25].

Abbildung 34 zeigt die Auswirkung einer Wärmebehandlung für Alloy 3 (43 at% Al) bei einer Temperatur von 1240 °C. Das obere REM-Bild (1h geglüht) wurde dem einphasigen α -Gebiet (dunkelgrau) zugeordnet, obwohl noch Reste an metastabilen β (hellgrau) zu erkennen sind. Nach der längeren Glühung (10h unten) bilden sich allerdings die Phasen α und geringe Anteile an γ heraus, während sich β vollständig löst. Ziel der Wärmebehandlungen war es, das ermittelte Phasendiagramm zu bestätigen. Vergleicht man aber die Ergebnisse mit Abbildung 40, stellt man fest, dass bei dieser Temperatur und Zusammensetzung einphasiges α vorliegen sollte. Allerdings liegen in diesem Bereich die Linien des Phasendiagramms sehr eng beieinander. Die Unterschiede machen nur 10°C aus.

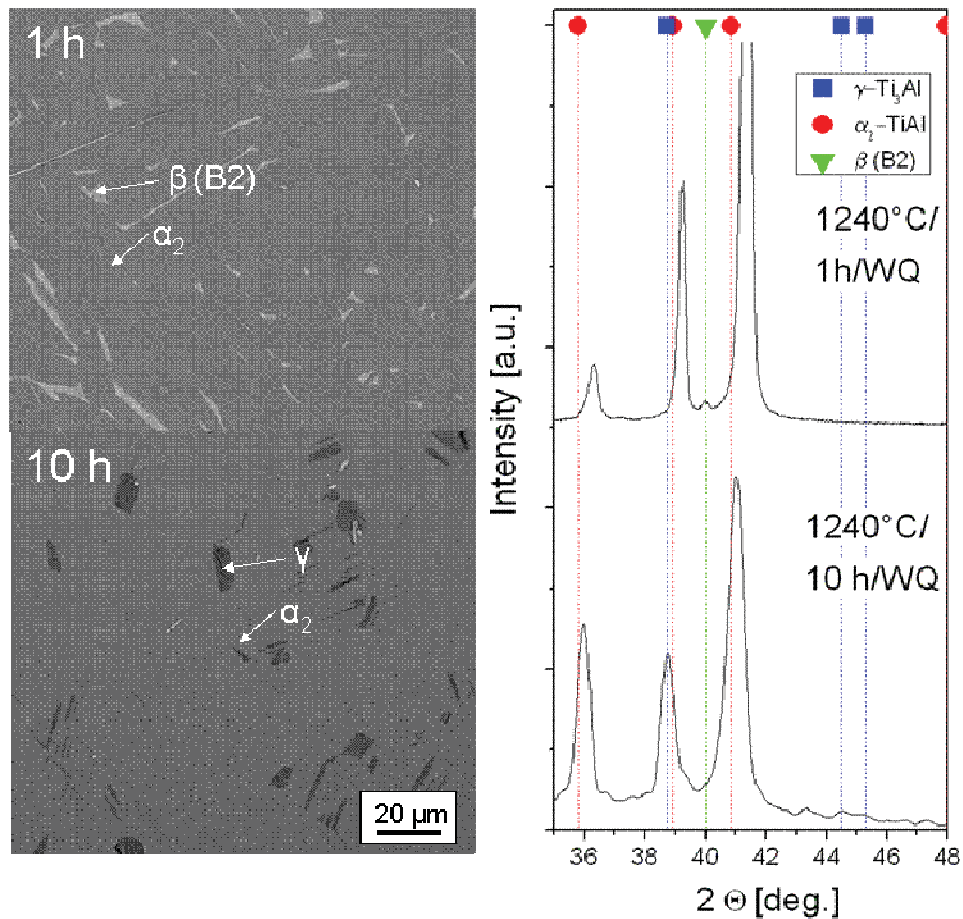


Abbildung 34: Alloy 3 bei 1240°C für 1h (oben) und 10h (unten) gegläht, danach wasserabgeschreckt. REM-Aufnahmen links, XRD-Spektren rechts. Die vorliegenden Phasen sind gekennzeichnet.

Abbildung 35 und Abbildung 36 zeigen das Ergebnis von 1 und 10 Stunden langen Glühungen, die an Alloy 4 (43,5 at% Al) und Alloy 5 (44 at%) durchgeführt wurden. Da man sich mit dieser Konzentration beziehungsweise Wärmebehandlung im $\alpha + \gamma$ -Gebiet befindet, verschwindet die β -Phase und das Endgefüge weist nur $\alpha + \gamma$ Phasen auf, was durch die REM- und XRD-Untersuchungen bestätigt wird. Bei der Konstruktion des Phasendiagramms wird von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen. Deshalb wurden diese Ergebnisse als zweiphasig interpretiert und entsprechend verzeichnet.

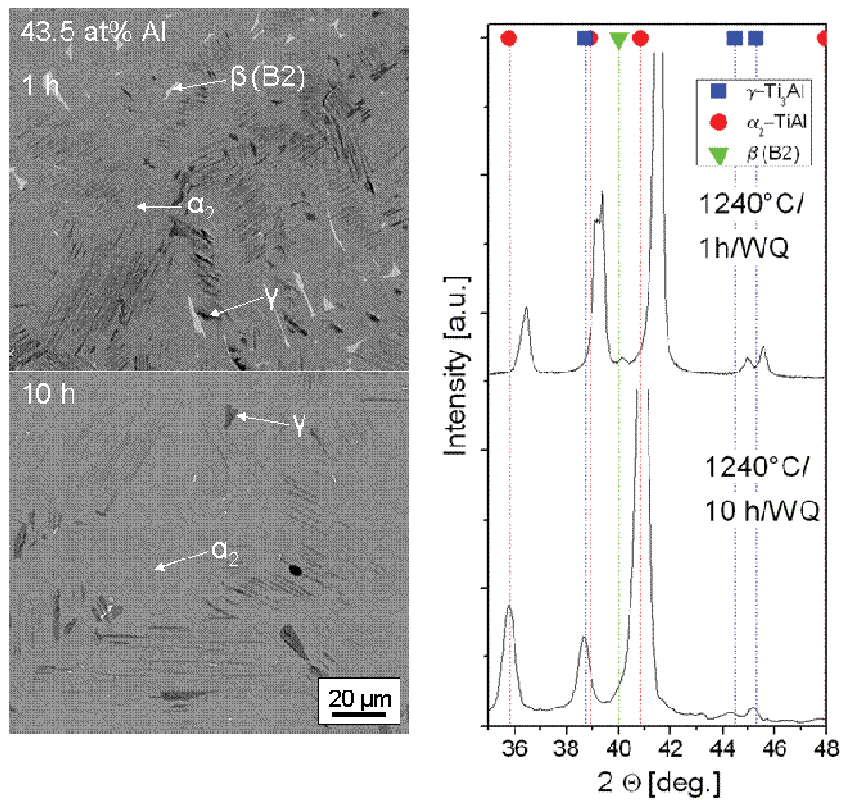


Abbildung 35: Alloy 4 bei 1240°C für 1h (oben) und 10h (unten) gegläht, danach wasserabgeschreckt. REM-Aufnahmen links, XRD-Spektren rechts. Die vorliegenden Phasen sind gekennzeichnet.

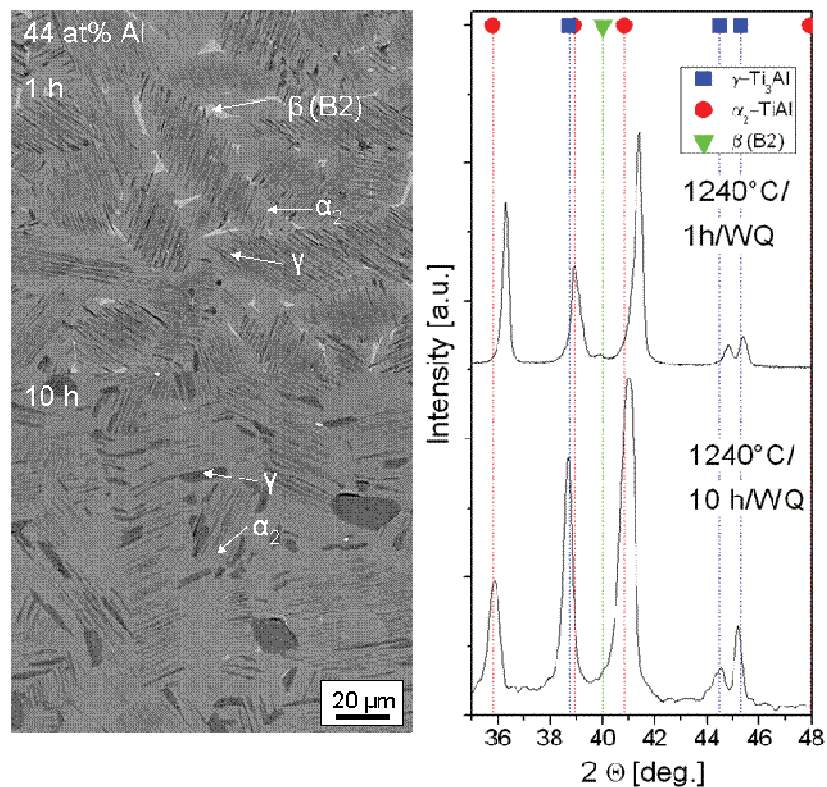


Abbildung 36: Alloy 5 bei 1240°C für 1h (oben) und 10h (unten) gegläht, dann wasserabgeschreckt. REM-Aufnahmen links, XRD-Spektren rechts. Die vorliegenden Phasen sind gekennzeichnet.

Abbildung 37 zeigt das Ergebnis einer Wärmebehandlung an Alloy 5. Die Temperatur wurde so gewählt (1275 °C), dass man sich im einphasigen α -Gebiet befinden müsste. Auch bei einer Glühung von 10 Stunden bei einer Temperatur von 1275 °C sind noch geringe Reste an β vorhanden. Rückschlüsse auf das Kornwachstum lassen die REM-Aufnahmen nicht zu, da die Korngrenzen bei einer einzelnen Phase im Rückstreuelektronenkontrast zu keinem Dichteunterschied führen. Das XRD-Spektrum dieser Probe zeigt zwischen 37° und 40° einen eigenartigen Verlauf. Die Messungen wurde mit einer geringeren Schrittweite wiederholt, führte aber zum gleichen Ergebnis. Grund dafür ist bis jetzt noch keiner bekannt. Möglicherweise liegt es an der hohen Eigenspannung, die während des Abschreckens von so hohen Temperaturen eingebracht wird. Der erhöhte Bereich zwischen 38 und 40 Grad könnte einen stark verzerrten α -Peak (38,7°) darstellen. Bei anderen Untersuchungen wurde dieser Effekt nicht festgestellt.

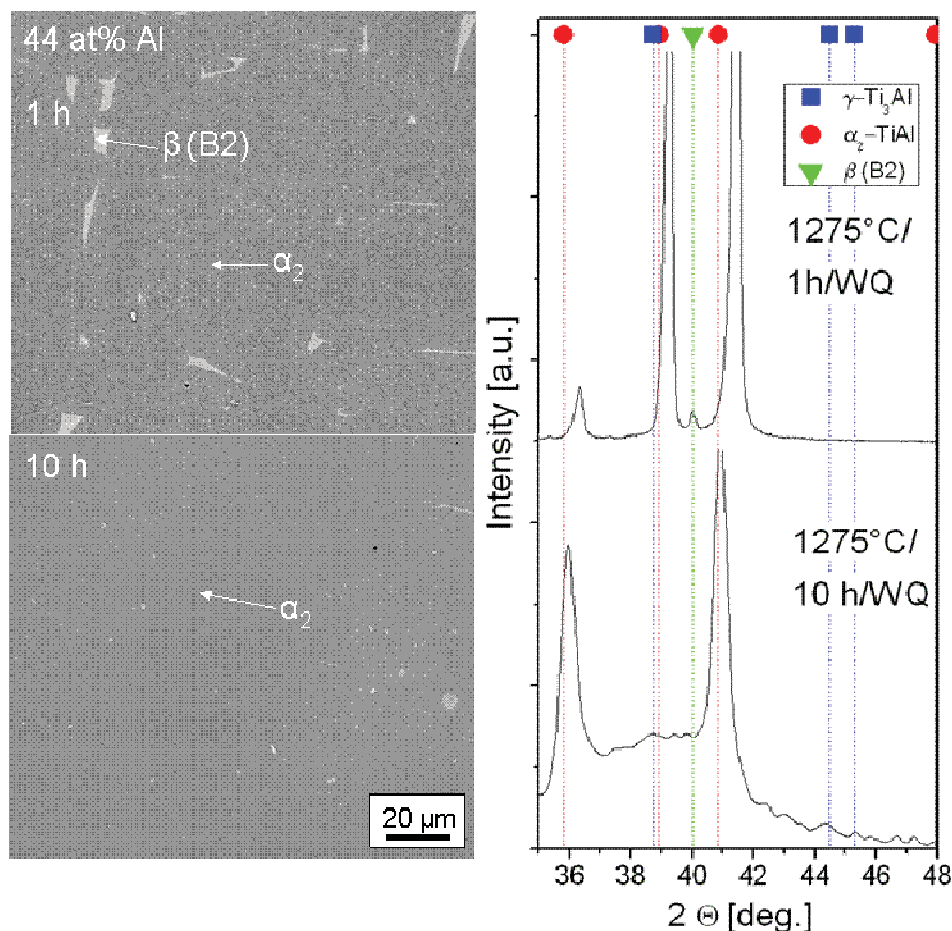


Abbildung 37: Alloy 5 bei 1275°C für 1h (oben) und 10h (unten) geblüht, dann wasserabgeschreckt. REM-Aufnahmen links, XRD-Spektren rechts. Die vorliegenden Phasen sind gekennzeichnet. Die XRD-Messung bei 10 Stunden (unten) zeigt Unregelmäßigkeiten zwischen 38 und 40 Grad. Die Ursache ist nicht bekannt, es werden aber starke Eigenspannungen durch das Abschrecken vermutet.

4.2.5 Phasendiagramm

Die Ergebnisse der vorgegangenen Kapiteln wurden in das berechnete Phasendiagramm eingetragen (Abbildung 38). Die Punkte der DSC-Extrapolation sind blau gefärbt. Die Lage der Projektlegierung mit 43,5 at% ist ebenfalls eingezeichnet (schwarz).

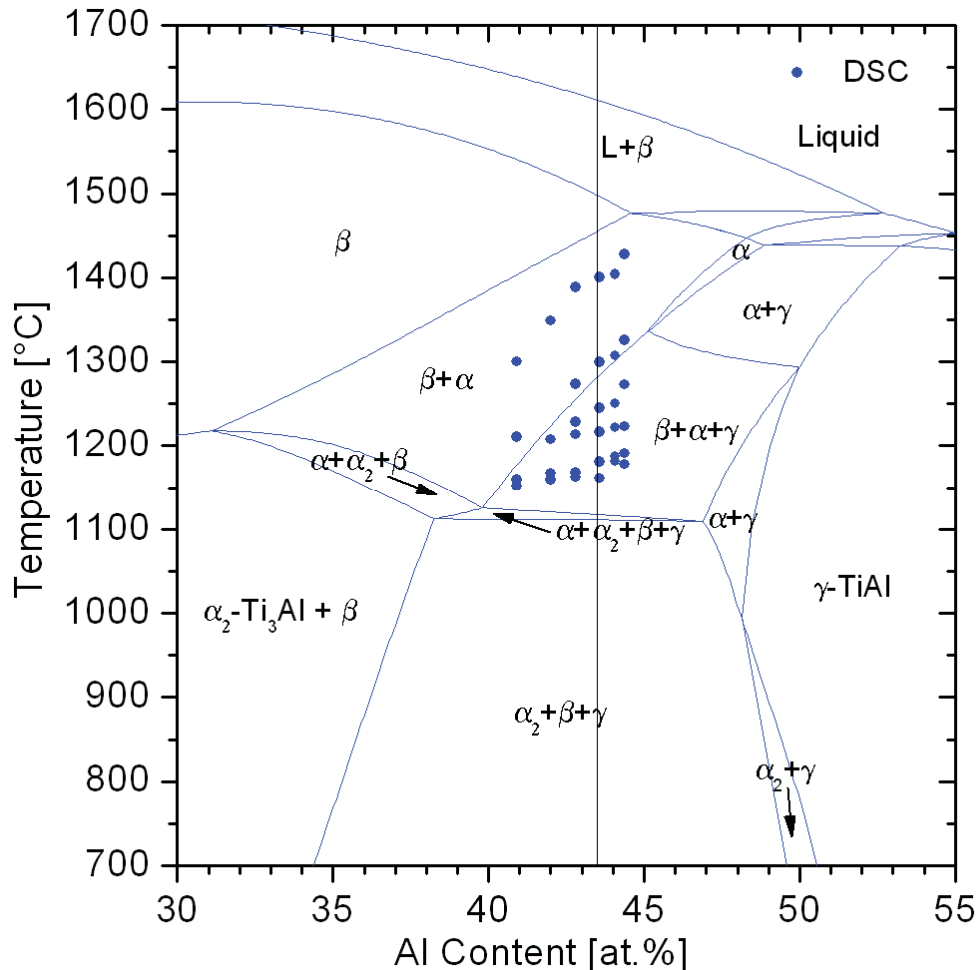


Abbildung 38: Berechnetes Phasendiagramm [6] mit aus den DSC-Messungen ermittelten Umwandlungspunkten (Tabelle 5). Die Lage der Projektlegierung mit 43,5 at% ist eingezeichnet (schwarz).

Die experimentellen Punkte wurden mit Polynomen zweiten Grades angefüttet (Abbildung 39). Weitere Hinweise für den Verlauf der Grenzlinien geben das berechnete Modell und die Regel der wechselnden Phasenanzahl. Die Linien außerhalb des Messbereichs sind schwarz strichliert eingezeichnet und wurden nicht untersucht. Es handelt sich dabei lediglich um einen vermuteten Verlauf.

Die eutektoide Linie muss horizontal liegen, da sonst die Phasenregel nach Gibbs nicht erfüllt ist. Deshalb wurde das arithmetische Mittel der Onset-Temperatur zur Bestimmung der Geraden verwendet. Der Mittelwert der DSC-Ergebnisse ist 1165,9°C, die Standardabweichung liegt bei 11,55 °C.

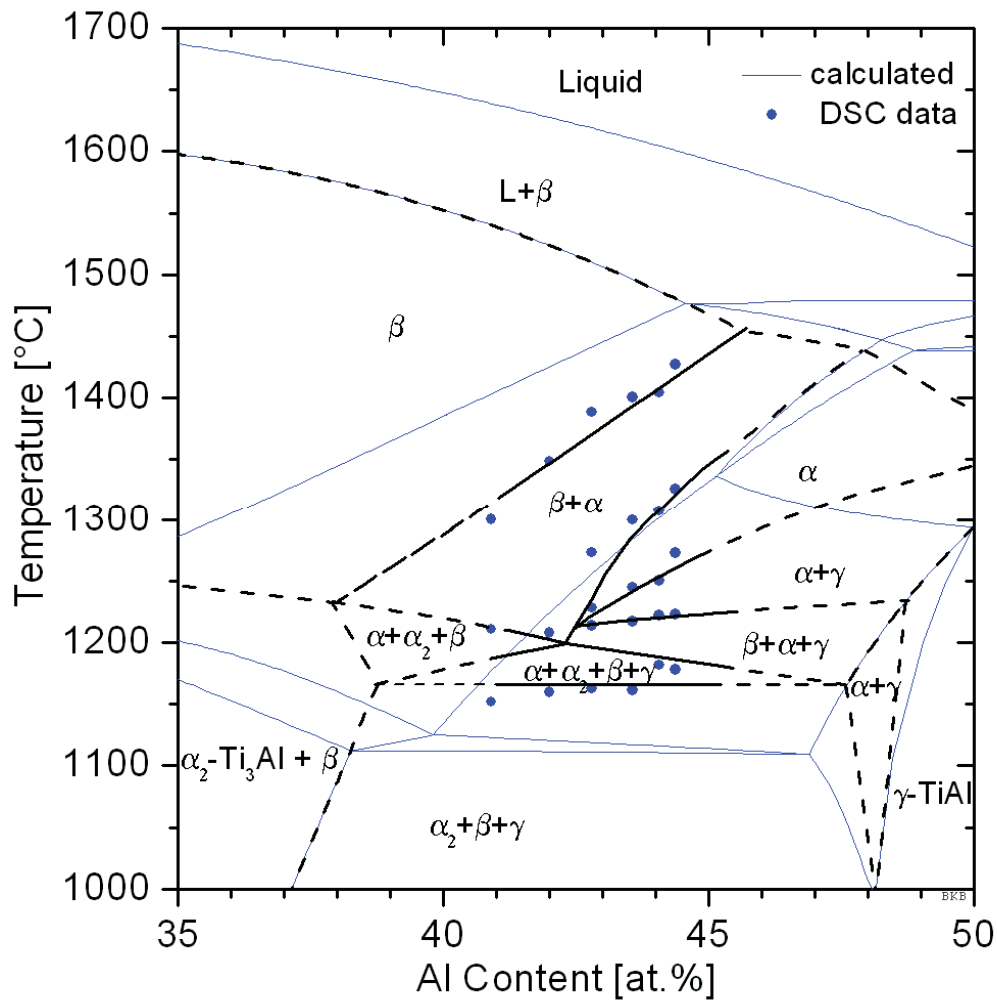


Abbildung 39: Vorgeschlagenes Phasendiagramm nach Fitten der DSC-Punkte (blaue Kreise). Die strichlierten Linien geben einen möglichen weiteren Verlauf an. Das berechnete Phasendiagramm [6] ist mit dünnen blauen Linien eingezeichnet.

Die Daten aus Tabelle 6 sind in Abbildung 40 eingezeichnet, wobei gleichen Phasenfeldern gleiche Farben zugeteilt wurden. Das heißt, wenn in REM und XRD bei einer vorgegebenen Temperatur $\alpha + \gamma$ erkennbar sind, wurde im Diagramm zum Beispiel ein blauer Punkt eingetragen. Die Wärmebehandlungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem nach DSC-Daten erstellten Phasendiagramm. Bei der Alloy 6 (45 at%) und der Wärmebehandlung 1275°C/1h/WQ kommt es zu einer Unstimmigkeit. Die Linie zwischen den Phasenfeldern mit $\alpha + \gamma$ und dem einphasigen α -Gebiet ist durch die DSC-Messungen gut bestimmt. Deshalb wurde der Linienverlauf nicht korrigiert.

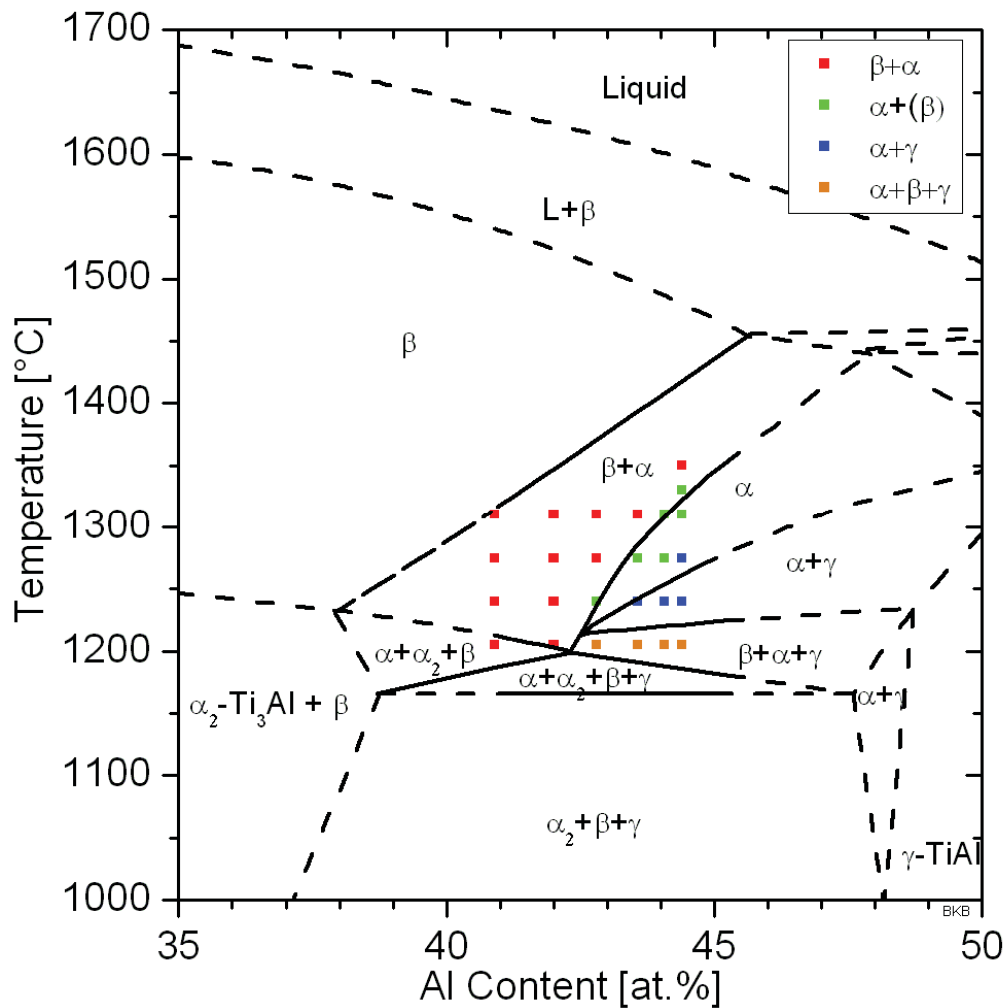


Abbildung 40: Verifizierung des in Abbildung 39 vorgeschlagenen Diagramms mit Wärmebehandlungen. Die Farben entsprechen den durch REM- und XRD-Analysen ermittelten Gefügebestandteilen.

Die Einteilung der REM-Aufnahmen ist nicht immer eindeutig möglich. Der Phasenübergang $\beta \rightarrow \gamma + \alpha$ ist stark kinetisch gehemmt, wie anhand der 10-Stunden-Glühungen diskutiert wurde. Die REM-Aufnahme und das XRD-Spektrum in Abbildung 41 zeigen ein dreiphasiges Feld mit α_2 , β und γ für die Wärmebehandlung bei $1240^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{WQ}$ an der Alloy 6 (45 at% Al). Gewertet wurde diese Probe allerdings als zweiphasig ($\alpha_2 + \gamma$). In diesem Fall liegt die Vermutung nahe, dass sich die β -Phase bei längerer Glühung noch auflösen wird. Diese Annahme beruht darauf, dass die zehnstündige Wärmebehandlung der Alloy 5 (44at% Al) bei der gleichen Temperatur zu einem vollständigen Auflösen der β -Phase führt (Abbildung 36). Erstaunlich ist in diesem Zusammenhang, dass die Proben der Alloy 6 über der Temperatur von 1275°C auch bei den einstündigen Wärmebehandlungen keine β -Phase mehr aufweisen. Die vollständigen Bilder sind in Anhang C zu finden.

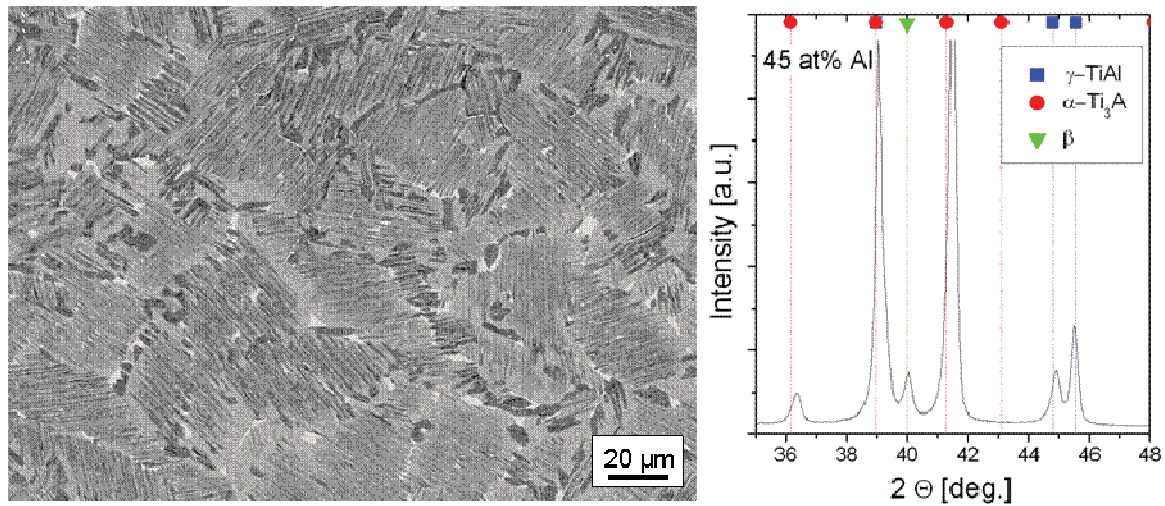


Abbildung 41: REM-Aufnahme (links) und XRD-Spektrum (rechts) von Alloy 6 (45 % Aluminium) und einer Wärmebehandlung bei 1240°C / 1h / WQ. Die Auswertung weist auf drei Phasen hin ($\alpha_2 + \beta + \gamma$). Es wird angenommen, dass sich die β -Phase bei längeren Glühzeiten auflösen wird.

4.2.6 Legierung mit abgesenktem Molybdängehalt (Alloy 4-)

Die Berechnung der Phasenanteile über die Temperatur für verschiedene Gehalte an Legierungselementen zeigt Abbildung 42. Zwischen dem ersten und dem zweiten Diagramm wurde Niob erhöht. Das letzte Diagramm enthält im Vergleich zum ersten Diagramm mehr Molybdän. Die β -Phase ist blau eingezeichnet. Aus Abbildung 42 ist erkennbar, dass bei einer Steigerung von 1 at% Niob die Menge an β zunimmt. Eine Erhöhung um 0,5 at% Molybdän hat aber einen deutlich ausgeprägten Effekt auf die Menge an β -Phase. Molybdän stabilisiert β also stärker [1,13]. Die Versuche mit der Alloy 4- (0,7 at% Mo) bestätigen diesen Trend.

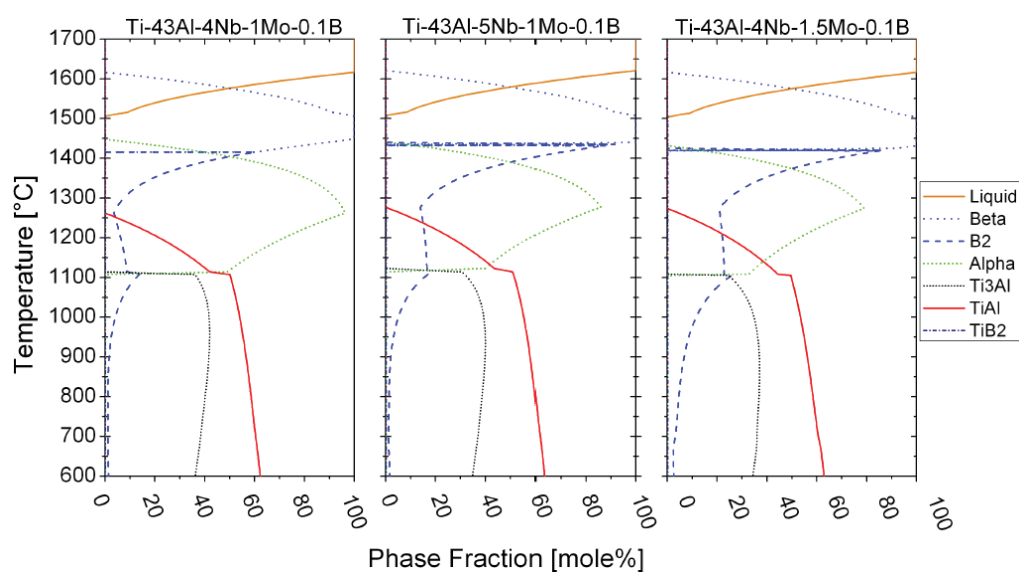


Abbildung 42: Verlauf der Phasen als Funktion der Temperatur für unterschiedliche TNM-Legierungen, berechnet nach der CALPHAD-Methode [6,7]

Die DSC-Messungen bei einer Heizrate von 40 K/min der Alloy 4- und Alloy 4 sind in Abbildung 43 gegenübergestellt. Die Kurve der Alloy 4- weist im Temperaturbereich von 1150°C bis 1300°C einen Peak weniger auf, als die Legierung mit dem höheren Molybdängehalt. Auch das Verhältnis der Peaks zueinander variiert. Die eutektoide Umwandlung ist in Alloy 4- um einiges höher als die anderen Peaks. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgelistet. Da keine Vergleichsmessungen vorliegen und keine Berechnung durchgeführt wurden, ist eine Zuordnung der Umwandlungen schwierig. Die Annahmen dazu stützen sich rein auf die Wärmebehandlungen. Der zweite Peak wird damit der Reaktion $\gamma \rightarrow \alpha$ zugeordnet.

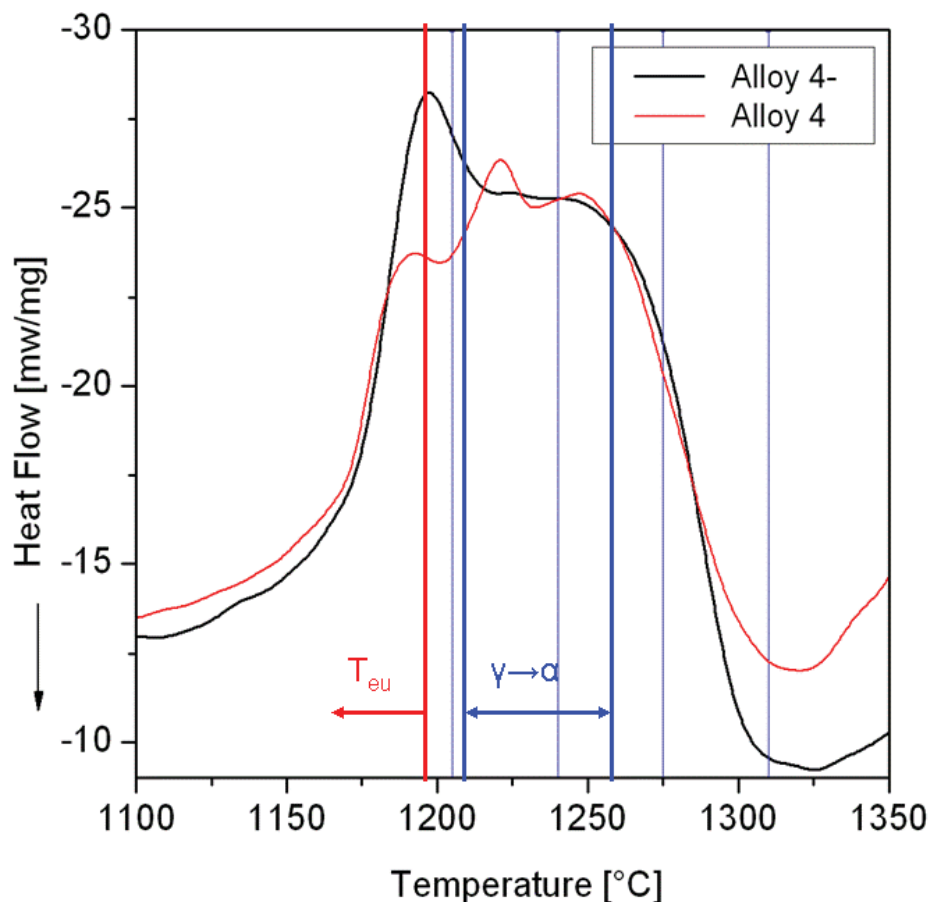


Abbildung 43: DSC-Messung HR40; Alloy 4- (43,5 at% Al 0,7 at% Mo) schwarze Kurve, Alloy 4 (43,5 at% Al 1 at% Mo) rote Kurve; Es ist erkennbar, dass die Proben mit abgesenktem Mo eine Umwandlung weniger aufweist. Blaue Linien zeigen die Temperaturen der Wärmebehandlungen. Die eingezeichneten Umwandlungen beziehen sich auf Alloy 4-.

Abbildung 44 zeigt Ausschnitte aus den REM-Bildern und XRD-Spektren von wärmebehandelten Proben der Alloy 4-. Deutlich erkennbar ist der geringe β -Anteil. Nach der Wärmebehandlung bei 1205°C/1h/WQ sind kaum noch Volumenanteile von β ersichtlich. Bei den höheren Temperaturen verschwindet es komplett. Das einphasige α -Gebiet verschiebt

sich dafür zu niedrigeren Temperaturen (1275 und 1310°C/1h/WQ). Das Gefüge der Probe bei 1240°C/1h/WQ ist zweiphasig aus α_2 und γ aufgebaut. Der Vergleich der XRD-Spektren und REM-Bilder bei der niedrigeren Temperatur (1205°C/1h/WQ) beweist, dass der γ -Anteil sinkend ist. Das führt zu der Annahme, dass der zweite Peak in der DSC-Messung (Abbildung 43) die Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ darstellt. Zum Vergleich sind in Abbildung 45 noch einmal die XRD-Spektren und REM-Bilder für Alloy 4 dargestellt.

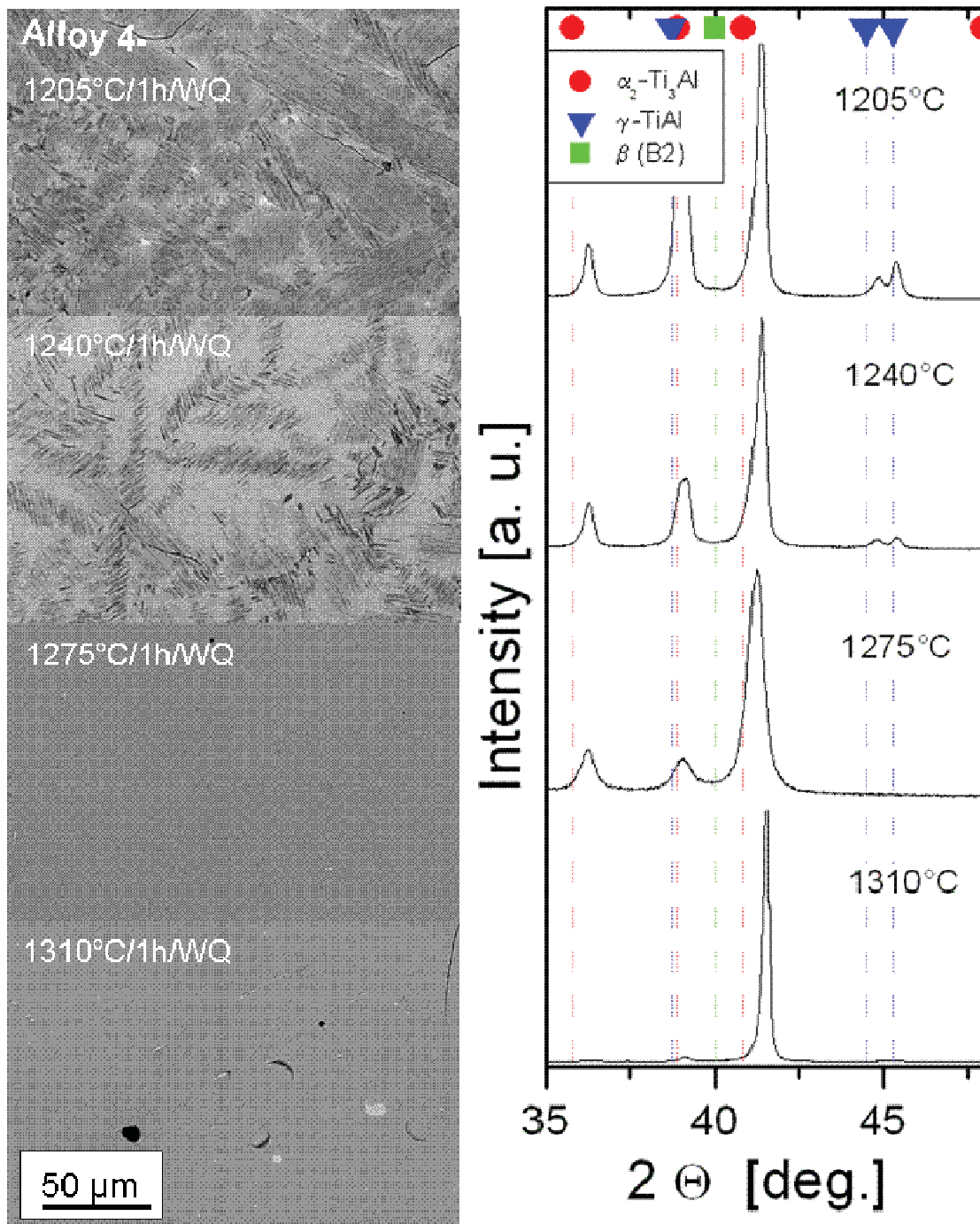


Abbildung 44: REM-Aufnahmen (links) und XRD-Spektren (rechts) der Alloy 4- (43,5 at% Al 0,7 at% Mo); Die Ausschnitte zeigen das Gefüge nach den Wärmebehandlungen bei 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ.

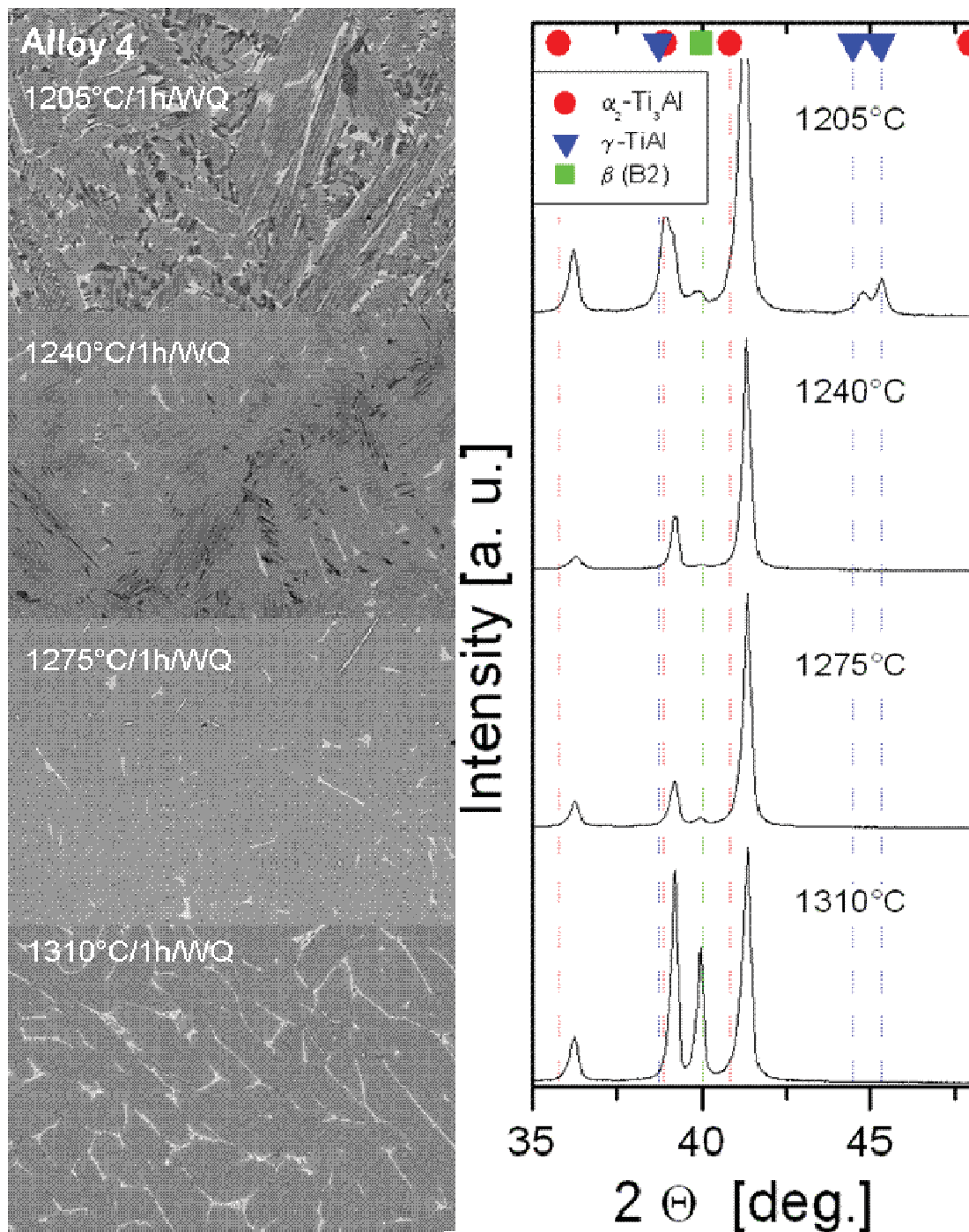


Abbildung 45: REM-Aufnahmen (links) und XRD-Spektren (rechts) der Alloy 4 (43,5 at% Al); Die Ausschnitte zeigen das Gefüge nach den Wärmebehandlungen bei 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ.

Die starke Wirkung des Molybdäns als β -Stabilisator konnte bestätigt werden. Problematisch kann das in der Produktion sein. Schon geringe Schwankungen des Molybdängehalts führen zu starken Änderungen in der Phasenzusammensetzung.

5 Abschließende Diskussion der Ergebnisse

Die Auswertung der DSC-Daten gestaltet sich als ausgesprochen subjektiv. Dadurch, dass die relevanten Peaks sehr nah beieinander liegen, ist es schwierig, eine eindeutige Aussage zu treffen. Des Weiteren sind die Umwandlungen der Titanaluminide im betrachteten Bereich nicht sehr energieintensiv, was zur Folge hat, dass die Peaks nicht stark ausgeprägt sind. Je geringer die Heizrate, umso stärker ist dieser Effekt. Bei der Heizrate von 10 Kmin^{-1} sind die Maxima der β -Umwandlung kaum unterscheidbar (vergleiche Anhang B). Das schlägt sich natürlich auf die Auswertung nieder. Durch die verschiedenen Heizraten, mit fünf Messungen für jede Legierung, und deren Extrapolation konnte dieser Fehler aber begrenzt werden.

Die eutektoide Umwandlung ergibt in den Messungen keine Gerade. Deshalb wurde das arithmetische Mittel verwendet, da es nach den Regeln der Thermodynamik eine Gerade sein muss. Die Ursache dafür ist nicht bekannt. Eine mögliche Erklärung könnten Unterschiede in den Gehalten an Sauerstoff und anderen Verunreinigungen sein. Die Phase α_2 ist bekannt für eine größere Löslichkeit an interstitiell eingelagerten Atomen. Eine Schwankung dieser Elemente in den Knopflegierungen kann einen hemmenden Einfluss auf die Umwandlung $\alpha \rightarrow \alpha_2$ haben. Die chemischen Analysen (Anhang D) geben keinen eindeutigen Hinweis zur Beurteilung dieser Vermutung. Möglicherweise wurden die Ergebnisse durch die Probenpräparation verfälscht.

Eindeutig ist, dass sich die eutektoide Gerade im Vergleich zu den Berechnungen zu einer höheren Temperatur verschiebt, um genau zu sein auf $1166 \text{ }^\circ\text{C}$, mit einer Standardabweichung von $11,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Grund dafür ist wahrscheinlich in der Berechnung zu suchen. Für diese hohen Gehalte an Niob gibt es keine ausreichend genauen thermodynamischen Datenbanken. Chladil [6] folgend wurde zwar eine Anpassung vorgenommen, doch schon erste Messungen zeigten eine Verschiebung zu höheren Temperaturen. Deshalb wurden für diese DSC-Messungen besonders viel Wert auf die kalorische Kalibrierung gelegt, um später daraus thermodynamische Daten gewinnen zu können. Ob das bei so knapp aufeinander folgenden, sich überlagernden Peaks möglich ist, ist aber fraglich.

Die Ergebnisse der weiteren Umwandlungen legen den Verlauf der Kurven ziemlich gut dar. Nach der Regel der wechselnden Phasenanzahl und dem berechneten Modell ist ersichtlich, wo diese zusammentreffen müssen. Der eutektoide Punkt lässt sich mit den Intensitäten der Peaks der ersten und zweiten Umwandlung bestätigen. Ein zweiter Beleg ist die Ordnungsumwandlung der Legierungen mit 41 und 42 at%, die mit DSC messbar war, aber zu keiner Änderung in der Phasenzusammensetzung führte. Aufgrund dessen wurde der Punkt bei 42,35 at% Al fixiert. Die Lage des Eutektoids ist von entscheidender Bedeutung in der Prozesstechnik. Eine Variation der Zusammensetzung um den eutektischen Punkt bewirkt große Unterschiede bei den entstehenden Phasen und damit auch auf die mechanischen Eigenschaften.

Das neue Phasendiagramm zeigt ein erheblich breiteres α -Gebiet. Für die technische Anwendung, besonders für Wärmebehandlungen ist das ein Nachteil. Trifft eine Wärmebehandlung in ein einphasiges Feld, kommt es zu starkem Kornwachstum. Die Versuche zeigen jedoch eine kinetisch gehemmte β -Auflösung. Bei hohen Temperaturen und Aluminiumgehalten war ein einphasiger Zustand zu erreichen. Bei den tieferen Temperaturen wandelte sich β nur bei verlängerten Glühzeiten (10h) um. Für eine genaue Bestimmung wären weitere Wärmebehandlungen bei unterschiedlich langen Glühzeiten nötig. Das hätte jedoch den Rahmen dieser Diplomarbeit gesprengt.

Die kinetische Hemmung der β -Phase führt zu der Überlegung eines stabilen und eines metastabilen Systems. Die Frage ist, wo der Übergang einzuordnen ist. Die einstündigen Wärmebehandlungen folgen sicher einem metastabilen Verlauf. Die zehnstündigen befinden sich eher in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts. Bei den DSC-Messungen ist eine Einordnung schwieriger. Ob kinetisch gehemmt oder nicht, es startet eine Reaktion bei der thermodynamisch bestimmten Temperatur. Allerdings erreicht der Zustand bei einer Heizrate von 40 Kmin^{-1} wahrscheinlich kein Gleichgewicht. Was heißt das jetzt für eine Auswertung, die sich auf die Maxima bezieht? Auf Grund der nicht vollständigen Reaktion kommt es zu einer Verringerung der Intensität, da nicht die gesamte Probenmenge umgewandelt wird. Allerdings stoppt die Reaktion, wenn die Thermodynamik das vorgibt. Die Resultate der DSC-Messungen können also dem stabilen System zu geordnet werden.

Auf jeden Fall erklärt die vorher diskutierte Annahme eines stabilen und metastabilen Systems die Abweichung die sich zwischen DSC und Wärmebehandlungen ergeben. Speziell im Fall der Probe mit 43 % Aluminium und dem Versuch von $1240 \text{ °C} / 10\text{h} / \text{WQ}$. Der Unterschied zwischen den Phasen, die im REM erkennbar sind und der oberen Grenze der Linie im Diagramm beträgt 10°C . Eine andere Erklärung für diese Abweichung liegt in der Streuung der Ofentemperatur bei diesen Temperaturen und in der Auswertung der DSC.

Einige Aufnahmen weisen ein einphasiges α -Gebiet bei einstündiger Glühung auf. Allerdings erst bei den höheren Temperaturen (1310 und 1330 °C) und höheren Aluminiumgehalten ($>44\text{at\%}$). Bei der Projektlegierung ($43,5 \text{ at\% Al}$) löst sich das β bei einstündiger Glühung auch bei den hohen Temperaturen nicht auf. Das ist besonders wichtig für die Umformbarkeit während des Schmiedeprozesses. Die meisten Wärmebehandlungen stimmen jedoch gut mit den extrapolierten Linien des Phasendiagramms überein.

6 Zusammenfassung (und Ausblick)

Die Ergebnisse der DSC-Messungen gaben recht gut den Verlauf der Linien im Phasendiagramm vor. Mit Hilfe des berechneten Modells konnten die Phasenfelder bestimmt werden. Die Wärmebehandlungen verifizieren größtenteils das aufgestellte Diagramm. Auch die β -stabilisierende Wirkung des Molybdäns konnte bestätigt werden. Die Genauigkeit wird begrenzt durch die eher subjektive Auswertung der Daten und die Streuung der Geräte, speziell des Ofens. Es wurde gezeigt, dass die Projektlegierung ein einphasiges Feld erreicht, was zu Problemen in der technischen Umsetzung führen könnte. Allerdings konnte in den einstündigen Wärmebehandlungen keine komplette Auflösung des β erreicht werden. Das führt zu der Annahme eines stabilen und eines metastabilen Phasendiagramms für die TNM-Legierungen. Der Übergang ist zeitlich zwischen 1 und 10 Stunden einzuordnen und Ausgangspunkt weiterer Forschungen. Die Ursache dürfte jedoch in der langsamen Diffusion der Legierungselemente Niob und Molybdän liegen. Weiters ist die Lage des eutektoiden Punkts von einiger Bedeutung. Eine Zusammensetzung unter 42,35 at% Aluminium wandelt nach 1166 °C direkt in α und β um. Die Legierungen mit einem höheren Gehalt weisen sowohl ein $\alpha + \gamma$ als auch ein einphasiges α - Feld auf.

Die vorliegende Arbeit wirft noch einige wesentliche Fragen auf. Unklar ist vor allem die Temperatur der Ordnungsumwandlung β zu β_0 . Geplante Synchrotronmessungen werden darüber Aufschluss geben. Weiters wurde auf eine möglichst genaue Kalibrierung geachtet, um thermodynamische Daten aus den DSC-Messungen gewinnen zu können. Die kommerziell erhältlichen Datenbanken bieten kein befriedigendes Ergebnis für so hohe Gehalte an Niob und Molybdän.

Das Ziel der Arbeit, ein quasibinäarer Schnitt durch das Mehrstoffdiagramm Ti - Al mit 4 at% Nb, 1 at% Mo und 0,1 at% B, konnte erreicht werden.

7 Literaturverzeichnis

1. H. Clemens, H. Kestler, *Adv. Eng. Mater.* (2000), 2, 551
2. R. M. Imayev, V. M. Imayev, M. Oehring, F. Appel, "Alloy design concepts for refined gamma titanium aluminide based alloys", *Intermetallics*, 15 (2007), 451
3. F. Appel, M. Oehring, R. Wagner, *Intermetallics*, (2000), 8, 1283
4. H. Clemens, H. F. Chladil, W. Wallgram, B. Böck, S. Kremmer, A. Otto, V. Güther, A. Bartels "A β -stabilized γ -TiAl based Alloy for improved processing performance", (ed. Y. W. Kim) *Structural Aluminides for Elevated Temperature Applications*, TMS, USA (2008)
5. V. Küstner, Dissertation "Untersuchungen zur Gefügeausbildung bei der Erstarrung von γ -Titanaluminid-Legierungen unterschiedlicher Konstitution", Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, Deutschland (2003)
6. H. F. Chladil, Dissertation "Entwicklung und Charakterisierung von hoch Niob-haltigen γ -Titanaluminid Legierungen", Montanuniversität Leoben, Leoben, Österreich, (2007)
7. W. Wallgram, Diplomarbeit "Charakterisierung einer β -erstarrenden γ -Titanaluminid Basislegierung", Montanuniversität Leoben, Leoben, Österreich, (2008)
8. F. Appel, M. Oehring, J.D.H. Paul, *Adv. Eng. Mater.* (2006), 8, 371
9. T. Tetsui, K. Shindo, S. Kobayashi, M. Takeyama, *Scripta Materialia* (2002), 47, 399
10. T. Tetsui, K. Shindo, S. Kobayashi, M. Takeyama, *Intermetallics* (2003), 11, 299
11. T. Tetsui, K. Shindo, S. Kobayashi, M. Takeyama, *Intermetallics* (2005), 13, 971
12. I. Ohnuma, Y. Fujita, H. Mitsui, K. Ishikawa, R. Kainuma, K. Ishida "Phase Equilibria in the Ti-Al Binary System" *Acta Mater.* 48, (2000), 3113
13. H. Kestler, H. Clemens, "Production, Processing and Application of γ -TiAl based alloys", (ed. P. M. Leyens, M. Peters) *Titanium and Titanium Alloys* (WILEY-VCH, 2003), 369
14. F. Appel and M. Oehring, " γ -Titanium Aluminide Alloys: Alloy Design and Properties", (ed. P. M. Leyens, M. Peters) *Titanium and Titanium Alloys* (WILEY-VCH, 2003), 89
15. V. Güther, A. Chatterjee, H. Kettner, "Status and Prospects of γ -TiAl Ingot Production", (ed. Y.W. Kim, H. Clemens, A.H. Rosenberger) TMS, Warrendale, PA, USA, (2003), 241
16. V. Güther, A. Otto, H. Kestler, H. Clemens, *Processing of Gamma TiAl based Ingots and their Characterization*, (ed. Y.W. Kim, D.M. Dimiduk, M.H. Loretto), TMS, San Diego, CA, USA, (1999), 225
17. H. Schumann, "Metallographie", DVG, Stuttgart (1991)
18. Bargel, Schulze, "Werkstoffkunde", Springer-Verlag, Berlin (2005)
19. G. Gottstein, "Physikalische Grundlagen der Materialkunde", Springer-Verlag, Berlin (2001)
20. Schulungsunterlagen der Firma Netsch
21. G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H. J. Flammersheim, "Differential Scanning Calorimetry", Springer-Verlag, Berlin (1996)
22. W.F. Hemminger, H. K. Cammenga, "Methoden der Thermischen Analyse", Springer-Verlag, Berlin (1989)
23. WebElements, www.webelements.com, April 2008
24. W. Klauber, Diplomarbeit "Konventionelles Schmieden von Titanaluminiden", Montanuniversität Leoben, Leoben (2006)
25. R. Schnitzer, Diplomarbeit "Charakterisierung einer hochniobhaltigen intermetallischen Titanaluminidlegierung" Montanuniversität Leoben, Leoben (2006)
26. N. Saunders, "Gamma Titanium Aluminides", (ed. Y-W. Kim, D. M. Dimiduk, M. H. Loretto) TMS, Warrendale, PA, USA, (1999), 183
27. D. Johnson, I. Haruyuki, "Microstructural development during directional solidification of α -seeded TiAl alloys", *Acta Materialia* 54 (2006), 1077

28. M. Takeyama, Y. Ohmura, "Phase equilibria and microstructural control of gamma TiAl based alloys", *Intermetallics*, (1998), 6
29. A. Hellwig, M. Palm, "Phase equilibria in the Al-Nb-Ti System at high temperatures", *Intermetallics* 6 (1998) 79
30. H. Clemens, H. F. Chladil, W. Wallgram "In and ex situ investigations of the β -phase in an Nb and Mo containing γ -TiAl based alloy", *Intermetallics* 16 (2008) 827
31. M. Takeyama, Y. Ohmura, "Phase equilibria and microstructural control of gamma TiAl based alloys", *Intermetallics* 6 (1998) 643
32. A. Hellwig, M. Palm, "Phase equilibria in the Al-Nb-Ti System at high temperatures", *Intermetallics* 6 (1998) 79

8 Anhang A: Paper Structural Aluminides

Structural Aluminides for Elevated Temperature
Young-Won Kim, David Morris, Rui Yang and Christoph Leyer
TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 206

A β -STABILIZED γ -TiAl BASED ALLOY FOR IMPROVED PROCESSING PERFORMANCE

Helmut Clemens¹, Harald F. Chladil¹, Wilfried Wallgram¹, Barbara Böck¹, Sascha Kremmer²,
Andreas Otto³, Volker Güther³, Arno Bartels⁴

¹ Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Montanuniversität Leoben,
Franz-Josef-Str. 18, A-8700 Leoben, Austria

²Bohler Schmiedetechnik GmbH&CoKG, Mariazeller Str. 25, A-8605 Kapfenberg, Austria

³GfE Metalle und Materialien GmbH, Höfener Str. 45, D-90431 Nürnberg, Germany

⁴Institute of Materials Science and Technology, Hamburg University of Technology,
Eissendorfer Str. 42, D-21073 Hamburg, Germany

Keywords: γ -TiAl Based Alloys, Alloy Design, Processing

Abstract

The development of high-temperature materials is the key to technological advancements in aero-engines, where materials have to withstand extremely demanding conditions. γ -TiAl based alloys offer many attractive properties, such as low density, good oxidation and burn resistance as well as good creep properties and high strength at elevated temperatures. Conventional high Nb bearing γ -TiAl based alloys exhibit a relatively strong tendency to segregations because of their peritectic solidification path. This leads to local microstructural inhomogeneities causing severe problems regarding hot-working behaviour and a scatter in mechanical properties. Thermodynamic calculations based on the CALPHAD method were applied to define a β -solidifying TiAl based alloy which exhibits an adjustable β -phase volume fraction at temperatures where hot-work processes such as forging, rolling, etc. are conducted. The investigated β -solidifying Ti-43Al-4Nb-1Mo-0.1B alloy (at.%) shows a homogeneous and fine-grained microstructure in the as-cast state. Due to a high volume fraction of β -phase at elevated temperatures the hot-extruded alloy can be forged under near conventional conditions. With subsequent heat-treatments a significant reduction of the β -phase is achieved, as predicted by thermodynamic calculations.

Introduction and pre-studies

The research and development of intermetallic titanium aluminides for aero engine components has been the target of several R & D projects since more than 20 years. Titanium aluminides are considered for future advanced aero engine due to their potential of significant component weight savings. Although, remarkable progress has been made, today, titanium aluminides have not been applied for aero engine parts. Both fundamental materials research and design as well as production technologies have achieved an advanced state of maturity. But overall, the limited tensile ductility, poor crack propagation resistance and detrimental effects of defects, damage and long term cycling loads as well as exposure to hot oxidizing atmospheres on the fatigue life are the mayor concerns in the area of aero engine components reliability and lifetime issues. There are further needs of understanding the source and effect of the different relevant damages and defects on the life - prediction for a particular titanium aluminide alloy and aero engine component. The attempts of scaling up the production of ingot materials, castings and forgings, have not yet met the required targets of reproducibility and affordability. Large-scale production

of titanium aluminides ingots and parts requires further alloy and process development to become a reliable technology. Current titanium and nickel alloys exhibit balanced properties and achieve all requirements of the current design practices.

Intermetallic γ -TiAl based alloys are certainly among the most promising candidates to fulfill the required thermal and mechanical specifications [1]. Especially, TiAl alloys with high Nb-contents showing a baseline composition of Ti-(42-45)Al-(5-10)Nb (at.%) have attracted much attention because of their high creep strength, good ductility at room temperature, good fatigue properties, and excellent oxidation resistance [1-5]. Nb reduces the stacking fault energy in γ -TiAl, retards diffusion processes and modifies the structure of the oxidation layer [2,4,6]. Cast alloys based on Ti-45Al, which solidify via the β -phase, exhibit an isotropic, equiaxed and texture-free microstructure with modest micro-segregation, whereas peritectic alloys (solidification via the α -phase) show anisotropic microstructures as well as significant texture and segregation [7,8]. Alloy design concepts for γ -TiAl based alloys showing refined cast microstructures were recently reported by Imayev et al. [9]. An alloy design strategy to improve the hot-workability of TiAl alloys is to exploit a combination of thermo-mechanical processing and additional alloying elements to induce the disordered β -phase at elevated temperatures as ductile phase [10-13]. The disordered β -phase with bcc lattice provides a sufficient number of independent slip systems. Thus, it may improve the deformability at elevated temperature, where, for example, processes such as rolling and forging are carried out. Several authors [10,13-18] have demonstrated that, by stabilizing the β -phase through alloying with Nb, Ta, Mo or other elements, an improvement in hot-workability can be achieved and novel types of microstructures can be adjusted by exploiting a multitude of solid-state transformations. However, it is known that the β -phase or its ordered counterpart B2 can decompose into several product phases, for example into ω , ω' and ω'' , which possess lower crystal symmetry and are extremely brittle [13,19-21]. In order to avoid the appearance of such harmful phases in TiAl alloys the decomposition process and its dependence on Al content and ternary alloying elements, such as Nb, must be known. However, the controlled decomposition of the β -phase can be used to form novel types of laminate microstructures on the nano-scale as recently reported by F. Appel and coworkers [13].

Up to now there is no well established processing route which guarantees an economic and continuous supply of aerospace and stationary turbine components made of γ -TiAl based alloys [18,22-24]. This is due to the fact that almost all TiAl alloys show a complex deformation behavior and, consequently, a small "processing/deformation window", particularly the high Nb bearing alloys which are considered as candidates for components in the applications areas named above. In this study a β -stabilized γ -TiAl based alloy with improved processing performance was designed. In order to establish a sound basis for the alloy design strategy a number of pre-studies were conducted. The most important investigations are listed in the following: (i) Study of the influence of Nb, Mo and C additions on microstructure and phase transition temperatures of Ti-(43-46)Al alloys [15-17,25]; (ii) preparation of a phase diagram for Ti-45Al-xNb alloys possessing Nb contents up to 15 at% [15]; (iii) impact of cooling rate on the lamellae spacing in lamellar ($\gamma + \alpha_2$)-colonies; (iv) determination of the conditions for massive $\alpha \rightarrow \gamma_M$ transformation in high Nb bearing alloys. The studies ranged from high-energy XRD investigations to ab-initio calculations [26-29]; (v) influence of Nb content on the formation of undesired phases, e.g. ω -phase [15,30]; (vi) production of large TiAl ingots with high concentrations of Nb and Mo by vacuum arc remelting [31]; (vii) refining of the as-cast microstructure by subsequent heat-treatments [17,32], and (viii) adaptation of a conventional hydraulic press for "near conventional" forging of γ -TiAl based alloys on an industrial scale [18].

Alloy design

In order to increase the economic feasibility of wrought processing for γ -TiAl components alloys are needed which can be processed “near conventionally”, e.g. a conventional forging equipment with minor and inexpensive modifications can be used. Thus, a fine-grained casting microstructure is favourable to both ingot breakdown and secondary forming operations. The alloys should be designed to allow robust industrial heat-treatments, i.e. the alloy must tolerate a specified (and realistic) variation of the constituting elements, without pronounced changes of phase transition temperatures and phase volume fractions and related variations in mechanical properties. In this context, the Al-content is of particular importance. The desired microstructures should be achieved by simple heat-treatments which can be conducted at an industrial scale and which are almost independent from the geometrical dimension of the final part. Furthermore, the microstructure must show a resistance against microstructural changes during long-term exposure to service temperatures in the range of 600 to 750°C. In addition, the machinability of the material by a wide variety of techniques (turning, mechanical and chemical milling, etc.) must be guaranteed. Finally, the alloy should show balanced mechanical properties (strength and ductility, fracture toughness, creep resistance) and acceptable oxidation resistance.

From the mentioned requirements - which represent a selection only - the following demands on the alloy are deduced: (i) after casting and solidification the alloy should possess a refined equiaxed microstructure showing no significant casting texture. (ii) The composition of the alloy must be defined to ensure a solidification path according to $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \dots$, instead of a peritectic solidification pathway, $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \alpha \rightarrow \dots$, which is prone to segregation. (iii) During ingot breakdown as well as secondary hot-forming operations a significant volume fraction of disordered β -phase should be present which improves the deformability at elevated temperature and suppresses grain growth. At service temperature, however, the volume fraction of the β -phase, which then shows an ordered B2 structure, should be insignificant in order not to deteriorate creep properties [33]. (iv) In order to avoid uncontrollable grain coarsening effects during adjustment of the microstructure the existence of a single phase region at elevated temperatures should be avoided, i.e. transitions such as $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha$ must be suppressed. Another possibility is to keep the α -phase region very small. In this case the single α -field can be passed without significant grain coarsening as long as the dissolution kinetics of the β -phase is decelerated by the presence of alloying elements which show a low diffusibility, e.g. Nb and Mo. In addition, the slope of the α -transus line should be small. A small dependence of T_α on the Al concentration renders deviations in the Al content as well as variations in heat-treatment temperatures uncritically. For example, a high Nb bearing TiAl alloy with the baseline composition of Ti-45Al-5Nb shows a steep slope of the α -transus line. For this alloy a variation in Al content in the range of ± 0.5 at% can be converted into a shift of T_α of about 30°C (from the highest to the lowest Al content). The negative effect of such a shift in T_α on the forging behavior of Ti-45Al-5Nb is reported in [18]. Obviously, such alloys require stringent control of composition and processing parameters. (v): The alloys should provide a well balanced phase ratio of γ -TiAl and α_2 -Ti₃Al (and β /B2) which can be converted in designed microstructures (duplex, nearly or fully lamellar) by means of simple heat-treatments. (vi): The appearance of harmful and brittle phases, which might be decomposition products of the ordered B2-phase, is not allowed and must be suppressed even for long duration at service temperature.

Alloy selection and alloy processing

In order to select an alloy which fulfils the demands as defined in the previous section, thermodynamic calculations based on the CALPHAD method were conducted for the prediction of the constituent phases and the related transition temperatures. Two different software packages - ThermoCalc® and MatCalc - were applied using the same commercial TiAl database [34]. In recent publications, however, the thermodynamic database used was found to poorly describe the transition temperatures and phase proportions in high Nb bearing γ -TiAl based alloys as reported in [15,25]. Therefore, it should be pointed out that the following calculations were conducted to study alloying trends rather than to give absolute values on phase fractions and transition temperatures. Exemplarily, Figure 1 shows the calculated phase fractions as a function of temperature for three different β -stabilized γ -TiAl based alloys. The three alloys have a constant Al concentration (43 at%), but differ in their content of β -stabilizing alloying elements (Nb,Mo). Nb decreases the stacking fault energy in γ -TiAl, slows down diffusion processes in both γ and α_2 and improves the oxidation behavior [2,4,6]. Like Nb, Mo raises the activation energy of diffusion in γ and α_2 , but exhibits a much higher partition coefficient $k_{\beta\alpha}$ than Nb [35]. It must be taken into account that phases when stabilized by such slow-diffusing elements are expected to exhibit a sluggish dissolution behavior. A boron content of 0.1 at% was selected to ensure a grain refining effect during solidification [36,37]. Boron, which tends to form very stable borides, is also beneficial in case of heat-treatments conducted at high temperatures. Here, the borides retard grain coarsening by pinning of the grain boundaries. In addition, the borides favor the formation of the lamellar microstructure ($\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$) over the massive transformation ($\alpha \rightarrow \gamma_M$) by heterogeneous nucleation of γ -lamellae [36,37]. Figure 1 demonstrates that all chosen alloys solidify entirely via the β -phase. Figure 1 predicts an ordering reaction $\beta \rightarrow B2$ at about 1410°C to 1420°C, depending on alloy composition. In a forthcoming study the disorder \leftrightarrow order transition of the $\beta/B2$ phase will be investigated in-situ by means of high-energy XRD [26]. Note: in the following B2 is referred to as β unless stated otherwise. From comparison of the three different compositions it is obvious that Mo is a stronger β -stabilizer than Nb. Furthermore, the mole fraction of the β -phase shows a minimum around 1250°C. At that temperature alloy Ti-43Al-4Nb-1Mo-0.1B shows the smallest fraction of β -phase. Increasing the amount of Nb or Mo by 1 at% or 0.5 at%, respectively, the mole fraction of β -phase is considerably increased. It should be noted that below the temperature of the minimum the mole fraction of the β -phase slightly increases or shows an approximately unchanging value. Below the eutectoid temperature ($\sim 1115^\circ\text{C}$) the $\beta/B2$ phase fraction decreases with decreasing temperature and seems to vanish at about 600°C in case of alloys Ti-43Al-4Nb-1Mo-0.1B and Ti-43Al-5Nb-1Mo-0.1B. From the phase predictions shown in Figure 1 it is obvious that none of the three alloys exhibit a single phase region at temperatures below 1400°C. From the “thermodynamic point of view” alloy Ti-43Al-4Nb-1Mo-0.1B shows the best match with the demands defined in the last preceding paragraph. Therefore, this alloy has been selected as “project alloy” and is referred to as “TNM-B1”. It must be kept in mind that Figure 1 predicts phase conditions present under thermodynamic equilibrium. However, γ -TiAl based alloys, when processed under technical relevant conditions, always show a more or less distinct deviation from phase equilibrium.

Ingots with 65 mm (experimental ingots) and with 230 mm (large-scale ingots) in diameter were prepared by GfE Metalle und Materialien GmbH, Nuremberg, Germany, by means of double vacuum arc melting using commercially pure charge materials and master alloys. TNM-B1 ingots are not susceptible to cracking, as observed for alloys containing higher amounts of Nb

and Mo. For details concerning ingot processing the reader is referred to the following references [31,38]. The ingot with 230 mm in diameter was protected with a diffusion barrier, canned in steel and hot-extruded below T_{α} to a diameter of about 50 mm of TiAl core material. After extrusion a stress-relieve heat-treatment is applied (950°C/4hrs/furnace cooling).

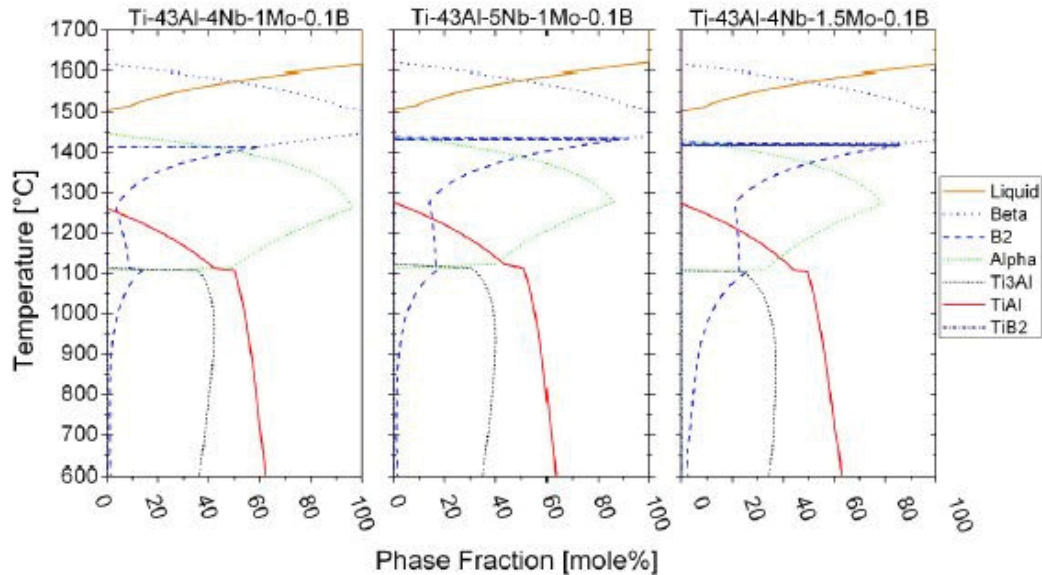


Figure 1: Calculated phase fractions as a function of temperature for three different β /B2-stabilized γ -TiAl based alloys including 450 mass-ppm oxygen. Note the temperature dependence of the β /B2-phase. The phase fraction of β /B2-phase decreases from the eutectoid temperature (here at $\sim 1115^{\circ}\text{C}$) towards the α -transus temperature (T_{α}), exhibits a minimum at T_{α} , but increases again for temperatures above T_{α} . The alloy shown in the left diagram with the nominal composition of Ti-43Al-4Nb-1Mo-0.1B has been selected as “project alloy” and is referred to as “TNM-B1”.

Alloy characterization and phase diagram

Figure 2a shows the microstructure of alloy TNM-B1 in as-cast condition. The microstructure consists of equiaxed lamellar ($\gamma + \alpha_2$)-colonies with a colony diameter of about 100 μm . The β -phase is mainly located along colony boundaries and only a small volume fraction is present within the colonies. In addition, the existence of rod-like shaped Ti-borides, enriched in Nb and Mo, was detected [16,17]. EDX analysis has provided evidence that the β -phase is more enriched in Mo than in Nb, which confirms that Mo exhibits a higher partition coefficient $k_{\beta\alpha}$ than Nb [35]. From this observation it is assumed that both β -stabilizing elements have segregated to β/α -interface boundaries during the course of the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation. The β -phase forms no complete layer around the lamellar colonies, but is intersected by small γ -grains. According to Zhang et al. [36] the mixture of β and γ grains as shown in the inset of Figure 2a result from the cellular (discontinuous) reaction $\beta \rightarrow \beta + \gamma$. At room temperature the as-cast material shows a high amount of β (B2)-phase which is in contrast to the thermodynamic calculation (Figure 1). This behaviour might be attributed to the high solidification and cooling rate. This finding also implies that a considerable amount of β exists in a metastable state. For the sake of completeness it should be mentioned that the as-cast microstructure can further be refined by subsequent heat-treatments. Annealing in the temperature range of 1250 - 1400°C followed by air cooling leads to

colony sizes well below 50 μm [17]. Recently, for a comparable alloy system similar results have been reported by Imayev et al. [9]. Figure 2b shows alloy TNM-B1 after hot-extrusion in the ($\alpha + \gamma + \beta$) phase field region. During extrusion a refinement of the coarse ingot microstructure took place and the β -phase has been aligned in extrusion direction which also was observed for the borides. After extrusion a stress-relieve heat-treatment at 950°C was applied [17].

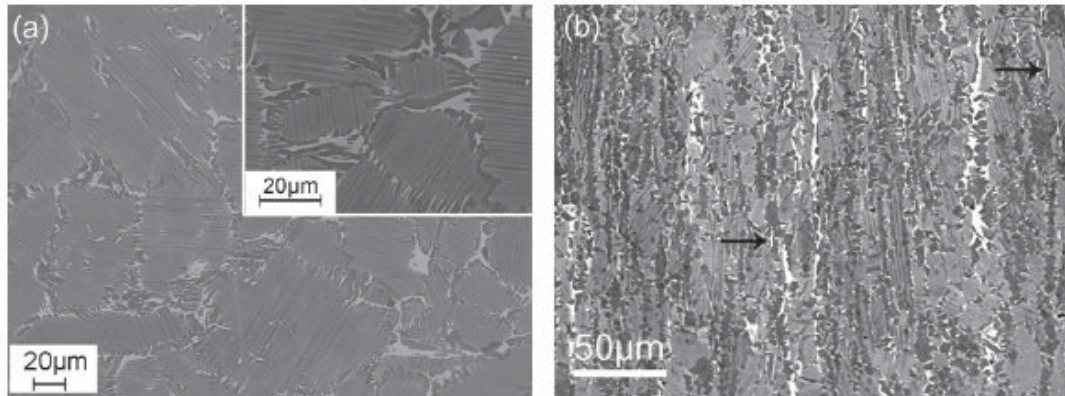


Figure 2: (a) Microstructure of alloy TNM-B1 (Ti-43Al-4Nb-1Mo-0.1B) in as-cast condition. Inset: detail in larger magnification. (b) Microstructure of the same alloy after hot-extrusion in the ($\alpha + \gamma + \beta$) phase field region. Extrusion direction is vertical; extrusion ratio: $\sim 7:1$. Arrows: borides aligned in extrusion direction. SEM images taken in BSE mode, i.e. γ -TiAl appears grey to dark, α_2 -Ti₃Al light grey and β (B2) exhibits the brightest contrast.

For an understanding of the solid-state phase reactions taking place during heat-treatments as well as for successful thermo-mechanical processing it is essential to know the phases present in alloy TNM-B1 at a chosen annealing/processing temperature. Therefore, the phase transition temperatures during heating and cooling have been determined by differential scanning calorimetry (DSC) measurements at different heating rates. In order to estimate the influence of the Al content on phase transition temperatures and phase field regions, a number of TNM-B1 variants with different Al concentrations were investigated. In addition, heat-treatments were conducted to verify the results obtained by DSC. In order to interpret the results obtained from DSC measurements and heat-treatments additional thermodynamic calculations were conducted using the CALPHAD method. Figure 3a shows a section of the Ti-xAl-4Nb-1Mo-0.1B phase diagram. The calculated phase diagram shows that solidification via the β -phase ends for an Al content of about 44 at% and no single α -phase region can be expected for Al concentrations smaller than ~ 45 at%. The dotted lines in Figure 3a schematically show the phase diagram according to our experimental data. For a full and detailed description of the phase diagram the reader is referred to a forthcoming publication [39]. Obviously, there are some serious differences to the calculated phase diagram. Firstly, the position of the eutectoid temperature is underestimated by the thermodynamic calculation. This relatively high difference between predicted and experimental values was also found for other high Nb bearing TiAl alloys and is reported in refs. [15,25]. Secondly, the experimental data give evidence for the existence of a single α -phase field in alloy TNM-B1. However, if the single α -phase region is rather small it can be passed without significant growth of the α -grains, provided the dissolution kinetics of the (metastable) β -phase is slow.

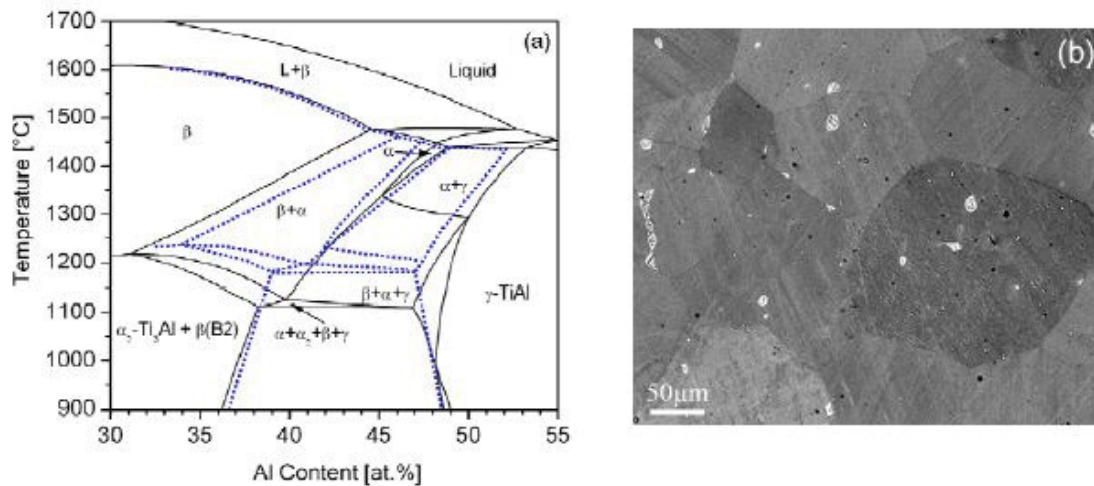


Figure 3: (a) Section of the phase diagram Ti-(30-55)Al-4Nb-1Mo-0.1B including 450 mass-ppm oxygen calculated with the CHALPHAD method (full lines). Dotted lines: proposed phase diagram according to the results of DSC measurements and heat-treatments (see text). (b) Microstructure of a TNM-B1 sample after annealing within the single α -phase region at 1270°C for 3 hrs. The starting microstructure is shown in Figure 2b. During annealing the α -grains have grown to an average diameter of about 200 μm . The remaining β -phase (bright contrast) is partly situated along former α -grain boundaries and triple points. During subsequent air cooling the α -grains transformed to lamellar ($\alpha_2 + \gamma$)-colonies. The SEM image was taken in BSE mode.

In order to check if significant grain growth takes place in the single α -phase region annealing treatments have been conducted [41]. Figure 3b shows the microstructure of a TNM-B1 sample with an actual Al content of 43.8 at% which was annealed in the single α -phase region at 1270°C for 3 hrs followed by air cooling. The microstructure of the starting material is depicted in Figure 2b. From Figure 3b it is evident that during annealing the α -grains have grown and the β -phase almost disappeared. However, a small volume fraction of β -phase was still present (along with the borides) preventing catastrophic grain growth. Many of the β -particles are situated along former α -grain boundaries and triple points contributing to the so-called “Zener-drag” mechanism [40]. The annealing experiments have shown that during annealing within the proposed single α -phase region (Figure 3a) the metastable β -phase (β_m) was not fully dissolved. Therefore, the course of the β -phase fraction with temperature as predicted in Figure 1 is reasonable as long as β_m is not fully dissolved. Consequently, the phase transformation sequence in alloy TNM-B1 upon heating from room temperature can be summarized as follows: $\alpha_2 + \gamma + \beta \rightarrow \alpha + \gamma + \beta \rightarrow \alpha + \gamma + \beta_m \rightarrow \alpha + \beta_m \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \beta \rightarrow L + \beta \rightarrow L$.

Deformation behaviour and forging tests

Lab scale:

In order to study the deformation (plastic flow) behavior of alloy TNM-B1 cylindrical specimens with the dimension $\text{Ø } 4\text{mm} \times 10\text{mm}$ were cut from stress-relieved hot-extruded material. The experiments were performed in a deformation dilatometer DIL805A/D supplied by Bähr-Thermoanalyse GmbH. The samples were heated under helium atmosphere up to temperatures in the range of 1240 to 1300°C, held for 10 min and then deformed at rates between 0.05 to 0.5 s^{-1} . Figure 4 presents schematically the dependence of the flow stress on temperature and strain rate. The flow stress shows a distinct strain rate dependency, which is a specific behavior of γ -TiAl

based alloys [42]. Of particular interest, however, is the pronounced flow stress peak. The temperature of the peak maximum corresponds with that temperature where CALPHAD predicts the minimum fraction of β -phase (Figure 1). For a deformation temperature below the peak maximum the flow stress decreases as it decreases for temperatures above the flow stress maximum. The behavior of the flow stress correlates directly with the present volume fraction of the β -phase. The disordered β -phase with bcc lattice provides a sufficient number of independent slip systems. Thus, it improves the deformability at elevated temperature, where, for example, processes such as rolling and forging are carried out. Of particular technological importance is the fact, that alloy TNM-B1 shows a “robust” hot-working behavior und possesses a wide deformation window either above or below the α -transus temperature. It should be noted that either way hot-working is conducted within phase regions where at least two phases exist (Figure 3).

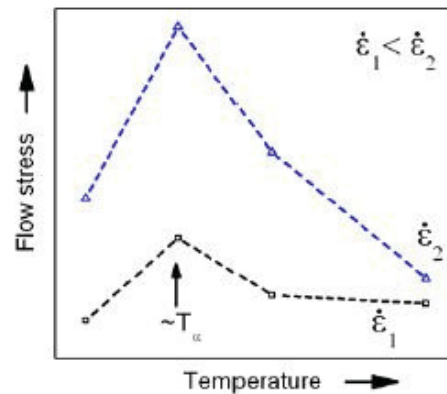


Figure 4: Dependence of the flow stress of alloy TNM-B1 on temperature and strain rate. Because of confidentiality reasons the numerical values have been omitted. The temperature ($\sim T_{\alpha}$) where the maximum of the flow stress occurs corresponds with that temperature where CALPHAD predicts the minimum fraction of β -phase (Figure 1).

Industrial scale:

The industrial forging tests were performed on a conventional 1000t hydraulic press without any special isothermal forging equipment. However, due to the high strain rate sensitivity of γ -TiAl alloys (Figure 4) and thus the low die speed in the forging process, the dies are pre-heated prior to forging to avoid excessive cooling during deformation. During forging the die temperature is approximately 400 - 800°C below the billet temperature. The hydraulic press has been specially automated to provide the possibility to run at low die speeds and to allow an exact control of die speed, position and temperature during the whole process. More information on the industrial forging process is given by Kremmer et al. [18,43]. The billets for the forging experiments were produced via the ingot metallurgy route as described in one of the previous sections. After extrusion the material was cut into cylinders between 40 and 80 mm in length and mechanically turned to a diameter of 40 or 50 mm. Prior to forging a heat shielding layer was applied to the billet to reduce heat loss during transfer from the furnace to the press as well as during the initial forging process. The TNM-B1 billet was heated up to forging temperature in an electric furnace under argon atmosphere. After holding on temperature for a defined time the billet was manually transferred into the press within 5 seconds and the forging process was started. The total contact time between the billet and the dies can last up to 60 seconds depending on die speed and total stroke. The hot-workability of the TNM-B1 alloy was evaluated by performing various forging experiments using a parameter matrix of different billet temperatures, die temperatures and die

speeds. In order to prove the feasibility of a blade forging process where upsetting (pressing along extrusion direction) and side-pressing (pressing perpendicular to extrusion direction) of the material is necessary, the experimental setup included upsetting experiments using cylinders with a diameter of 40 mm and a length of 40 mm as well as side pressing experiments with cylinders of 40 mm in diameter and 40-80 mm in length. In Figure 5 representative results from a set of various TNM-B1 forging experiments are shown together with a forged blade pre-form. A representative microstructure is also displayed in Figure 5. Analysing the forging experiments, it was found that the forging window of alloy TNM-B1 is significantly extended when compared to other high Nb bearing γ -TiAl based alloys [18]. The observed widening can mainly be attributed to the presence of the bcc β -phase at forging temperature and its influence on the deformation behaviour (Figure 4). Further, it is possible to forge this alloy above T_{α} , where extensive grain growth is suppressed due to the presence of a ($\alpha + \beta$) phase region. Therefore, variations in the chemical composition of the alloy and their effect on the shift of T_{α} , as explained above, are not that critical in case of alloy TNM-B1.

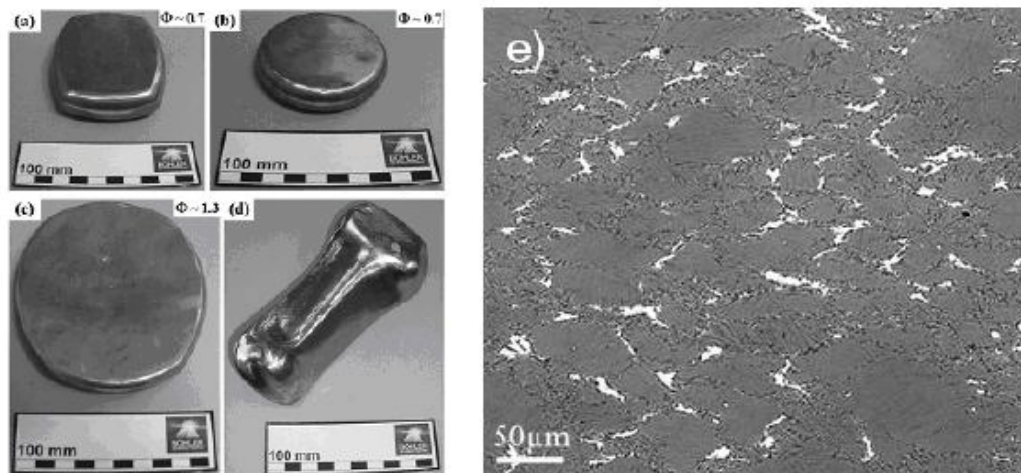


Figure 5: TNM-B1 billets after (a) side-pressing to an overall strain of 0.7, (b) upsetting to an overall strain of 0.7 and (c) side-pressing to an overall strain of 1.3. (d) Grinded TNM-B1 blade pre-form manufactured by upsetting both sides of a cylindrical bar and consequent side pressing to the final shape. (e) Microstructure of a forged TNM-B1 billet. The microstructure consists of lamellar ($\alpha_2 + \gamma$)-colonies with β -phase (bright contrast) situated on colony boundaries and triple points. SEM image taken in BSE mode.

Heat treatments and microstructural stability

Samples were taken from forged pancakes (e.g. see Figure 5, pancake c) and subjected to heat-treatments aiming at a reduction of the β -phase and to adjust a microstructure capable to provide the demanded mechanical properties. For example, Figure 6 shows a microstructure which has been formed during a two-step heat-treatment: 1240°C/1hr/air cooling (AC) + 850°C/6 hrs/furnace cooling (FC). The first step, conducted within the ($\alpha + \gamma + \beta_m$) phase field region, adjusts the size of the α -grains which then transform to ($\alpha_2 + \gamma$) lamellar colonies upon air cooling. Due to the high cooling rate a very fine lamellar spacing is developed. In addition, the volume fraction of the β -phase is reduced because the chosen temperature is close to that temperature where the minimum of the β -phase is expected (Figure 1). Because the annealing step is performed in the ($\alpha + \gamma + \beta$) phase region, a certain amount of small γ -grains is present

after cooling to room temperature. The second step of the heat-treatment, annealing at 850°C for 6 hrs followed by furnace cooling, is a so-called “stabilization” treatment. Here, a further removal of β -phase takes place (see Figure 1) and the constituting phases approach a condition closer to thermodynamic equilibrium. The inset in Figure 6 shows the remaining β -phase in larger magnification. Evidently, a solid-state reaction occurred in the course of the second heat-treatment step. The mixture of β and γ grains may result from the cellular (discontinuous) reaction $\beta \rightarrow \beta + \gamma$ as reported in refs. [9,11,36], whereas the lens-shaped γ -plates are the product of a $\beta \rightarrow \gamma$ solid-state transformation. Presently, the microstructural stability upon long-term exposure to temperatures in the range of 700 to 800°C is investigated, because it is known that especially Mo bearing TiAl based alloys tend to decomposition effects which affect the microstructure and, thus, might deteriorate mechanical properties. The outcome of these investigations will be used for a fine-tuning of the alloy’s composition.

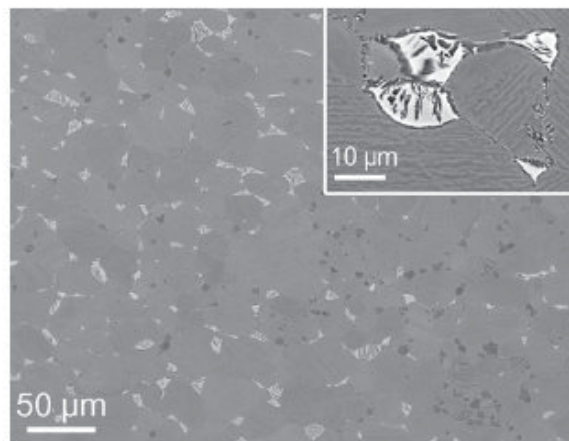


Figure 6: Microstructure of alloy TNM-B1 after a two-step heat-treatment (1240°C/1hr/AC + 850°C/6hrs/FC). The microstructure is an assembly of lamellar ($\alpha_2 + \gamma$)-colonies with an average size below 100 μm and small isolated γ (dark contrast) and β (bright contrast) grains essentially situated at colony boundaries and triple points. Inset: enlarged view of a β -phase particle which shows the occurrence of solid-state phase transformations. The dark phase within the β -particle is γ -TiAl (see text). SEM images taken in BSE mode.

Summary

Thermodynamic calculations based on the CALPHAD method were used to define a β -solidifying TiAl based alloy which exhibits a “tuneable” β -phase volume fraction at temperatures where hot-deformation processes, such as forging, rolling, etc., are conducted. The investigated β -solidifying alloy Ti-43Al-4Nb-1Mo-0.1B, termed TNM-B1, shows a homogeneous and fine-grained microstructure in the as-cast state. The results of DSC measurements and heat-treatments were used to propose the relevant section of the Ti-xAl-4Nb-1Mo-0.1B phase diagram. Due to a high volume fraction of β -phase the alloy can be forged under near conventional conditions. Alloy TNM-B1 shows a wide forging window with regard to billet temperature, die temperature, and die speed, providing the foundation for a robust industrial forging process. The technical feasibility of manufacturing a turbine blade component in a three step forging process has been demonstrated. With subsequent heat-treatments a defined and significant reduction of the β -phase is achieved, as predicted by thermodynamic calculations.

Acknowledgments

The authors thank Dr. Wilfried Smarsly, MTU Aero Engines, for many stimulating discussions. A part of this study has been supported by the Styrian Materials Cluster and the German Science Foundation, DFG (projects BA 1147/1-1).

References

1. *Gamma Titanium Aluminides 2003*, eds. Y-W. Kim, H. Clemens and A. H. Rosenberger (Warrendale, PA: TMS, 2003).
2. F. Appel, M. Oehring, *Titanium and Titanium Alloys*, eds. C. Leyens and M. Peters (Weinheim, Germany: WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003) 89-152.
3. H. Kestler, H. Clemens, *Titanium and Titanium Alloys*, eds. C. Leyens and M. Peters (Weinheim, Germany: WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003) 351-392.
4. F. Appel, M. Oehring, R. Wagner, *Intermetallics*, 8 (2000) 1283-1312.
5. F. Appel, U. Brossmann, U. Christoph, S. Eggert, P. Janschek, U. Lorenz, J. Müllauer, M. Oehring, J. D. H. Paul, *Adv. Engin. Mater.*, 11 (2000) 699-720.
6. C. Leyens, *Titanium and Titanium Alloys*, eds. C. Leyens and M. Peters (Weinheim, Germany: WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003) 187-230.
7. V. Küstner, M. Oehring, A. Chatterjee, V. Güther, H.-G. Brokmeier, H. Clemens, *Gamma Titanium Aluminides 2003*, eds. Y-W. Kim, H. Clemens and A. H. Rosenberger (Warrendale, PA: TMS, 2003), 89-96.
8. V. Küstner, Ph.D. thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, Germany (2003).
9. R. M. Imayev, V. M. Imayev, M. Oehring, F. Appel, *Intermetallics*, 15 (2007), 451-460.
10. T. Tetsui, K. Shindo, S. Kobayashi, M. Takeyama, *Scripta Materialia*, 47 (2002), 399-403.
11. T. Tetsui, K. Shindo, S. Kobayashi, M. Takeyama, *Intermetallics*, 11 (2003), 299-306.
12. T. Tetsui, K. Shindo, S. Kaji, S. Kobayashi, M. Takeyama, *Intermetallics*, 13 (2005), 971-978.
13. F. Appel, M. Oehring, J. D. H. Paul, *Adv. Engin. Mater.*, 8 (2006) 371-376.
14. T. T. Cheng, M. H. Loretto, *Acta Materialia*, 46 (1998) 4801-4819.
15. H. F. Chladil, H. Clemens, G. A. Zickler, M. Takeyama, E. Kozeschnik, A. Bartels, T. Bulaps, R. Gerling, S. Kremmer, L. Yeoh, K.-D. Liss, *Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkunde)*, 98 (2007) 1131-1137.
16. H. F. Chladil, Ph.D. thesis, Montanuniversität, Leoben, Austria (2007).
17. H. F. Chladil, H. Clemens, A. Otto, V. Güther, S. Kremmer, A. Bartels, R. Gerling, *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte (BHM)*, 151 (2006), 356-361.
18. S. Kremmer, H. F. Chladil, H. Clemens, A. Otto, V. Güther, Proc. 11th World Conference on Titanium (2007), in print.
19. G. L. Chen, W. J. Zhang, Z. C. Liu, S. J. Li, Y-W. Kim, *Gamma Titanium Aluminides 1999*, eds. Y-W. Kim, D. M. Dimiduk and M. H. Loretto (Warrendale, PA: TMS, 1999), 371-380.
20. D. Nguyen-Manh, D. G. Pettifor, *Gamma Titanium Aluminides 1999*, eds. Y-W. Kim, D. M. Dimiduk and M. H. Loretto (Warrendale, PA: TMS, 1999), 175-182.
21. T. H. Yu, C. H. Koo, *Mat. Sci. Eng.*, A 239-240 (1997), 694-701.
22. E. A. Loria, *Intermetallics*, 8 (2000), 1339-1345.
23. X. Wu, *Intermetallics*, 14 (2006), 1114-1122.
24. A. Lasalmonie, *Intermetallics*, 14 (2006), 1123-1129.
25. H. Chladil, H. Clemens, H. Leitner, A. Bartels, R. Gerling, F.-P. Schimansky, S. Kremmer, *Intermetallics*, 14 (2006), 1194-1198.

26. K.-D. Liss, A. Bartels, H. Clemens, S. Bystrzanowski, A. Stark, T. Buslaps, F.-P. Schimansky, R. Gerling, C. Scheu, A. Schreyer, *Acta Materialia*, 54 (2006), 3721-3735.
27. L. Yeoh, K.-D. Liss, A. Bartels, H. F. Chladil, M. Avdeev, H. Clemens, R. Gerling, T. Buslaps, *Scripta Materialia*, 57 (2007), 1145-1148.
28. A. Bartels, S. Bystrzanowski, H. F. Chladil, H. Leitner, H. Clemens, R. Gerling, F.-P. Schimansky, *Mater. Res. Symp. Proc. Vol.*, 842 (2005) S5.48.1.
29. C. Scheu, L. Cha, S. Sturm, H. F. Chladil, P. H. Mayrhofer, H. Clemens, A. Bartels, W. Wolf, R. Podloucky, *Mater. Res. Symp. Proc. Vol.*, 980 (2007) 0980-II05-01.
30. A. Stark, A. Bartels, F.-P. Schimansky, R. Gerling, H. Clemens, these proceedings.
31. V. Güther, A. Otto, J. Klose, C. Rothe, H. Clemens, W. Kachler, S. Kremmer, these proceedings
32. H. Clemens, A. Bartels, S. Bystrzanowski, H. F. Chladil, H. Leitner, G. Dehm, R. Gerling, F.-P. Schimansky, *Intermetallics*, 14 (2006), 1380-1385.
33. F. Appel, J. D. H. Paul, M. Oehring, U. Fröbl, U. Lorenz, *Metall. Mater. Trans. A*, 34 (2003), 2149-2164.
34. N. Saunders, *Gamma Titanium Aluminides 1999*, eds. Y-W. Kim, D. M. Dimiduk and M. H. Loretto (Warrendale, PA: TMS, 1999), 183-194.
35. R. Kainuma, Y. Fujita, H. Mitsui, I. Ohnuma, K. Ishida, *Intermetallics*, 8 (2000), 855-867.
36. Z. Zhang, K. J. Leonard, D. M. Dimiduk, V. K. Vasudevan, *Structural Intermetallics 2001*, eds. K. J. Hemker, D. M. Dimiduk, H. Clemens, R. Darolia, H. Inui, J. M. Larsen, V. K. Sikka, M. Thomas, and J. D. Whittenberger (Warrendale, PA: TMS, 2001), 515-526.
37. Y-W. Kim, D. M. Dimiduk, *Structural Intermetallics 2001*, eds. K. J. Hemker, D. M. Dimiduk, H. Clemens, R. Darolia, H. Inui, J. M. Larsen, V. K. Sikka, M. Thomas, and J. D. Whittenberger (Warrendale, PA: TMS, 2001), 625-632.
38. V. Güther, A. Chatterjee, H. Kettner, *Gamma Titanium Aluminides 2003*, eds. Y-W. Kim, H. Clemens and A. H. Rosenberger (Warrendale, PA: TMS, 2003), 241-247.
39. W. Wallgram, B. Böck, H. Clemens, S. Kremmer, V. Güther, A. Bartels, *Intermetallics* (in preparation).
40. D. A. Porter, K. E. Easterling, *Transformations in Metals and Alloys* (Cheltenham, UK: Nelson Thornes Ltd., 2001), 139-142.
41. H. Clemens, H. F. Chladil, W. Wallgram, G. A. Zickler, R. Gerling, K.-D. Liss, S. Kremmer, V. Güther, W. Smarsly, *Intermetallics* (2008), submitted for publication.
42. F. Appel, H. Kestler and H. Clemens, *Intermetallic Compounds – Principles and Practice, Volume 3, Progress*, eds.: J. H. Westbrook and R. L. Fleischer (Chichester, UK: John Wiley Publishers, 2002), 617-642.
43. S. Kremmer, H. F. Chladil, W. Wallgram, H. Clemens, A. Otto, V. Güther, A. Bartels, W. Smarsly, these proceedings.

9 Anhang B: Messungen Differential Scanning Calorimetry

9.1 Heizrate 40 Kmin⁻¹

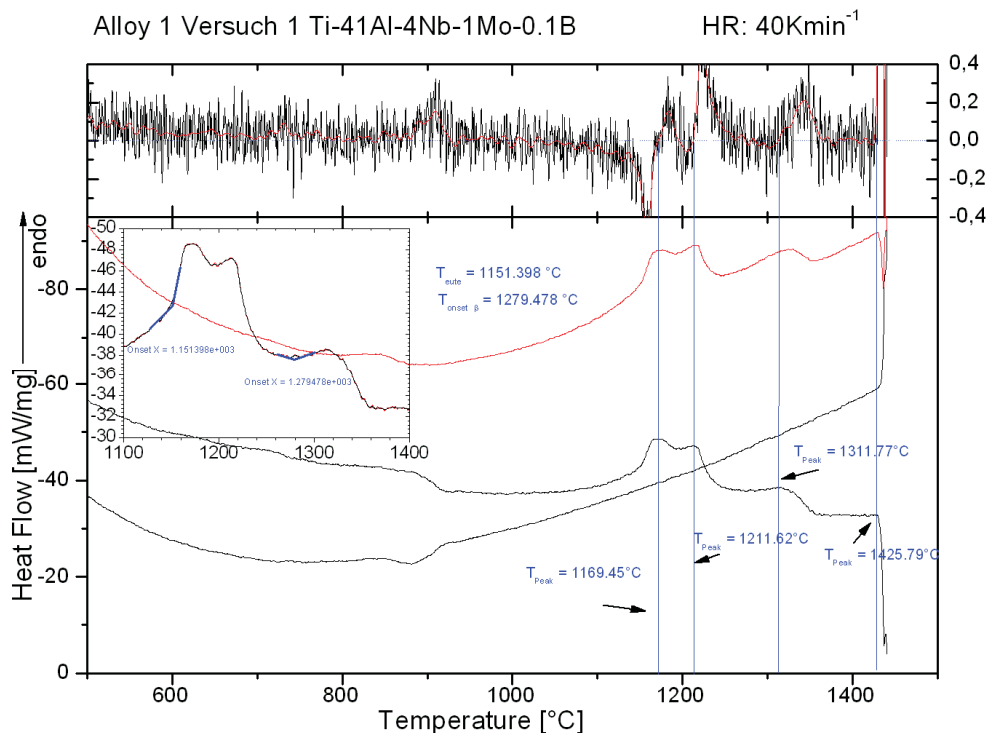


Abbildung 46: Alloy 1 (41 at%) HR 40 K/min

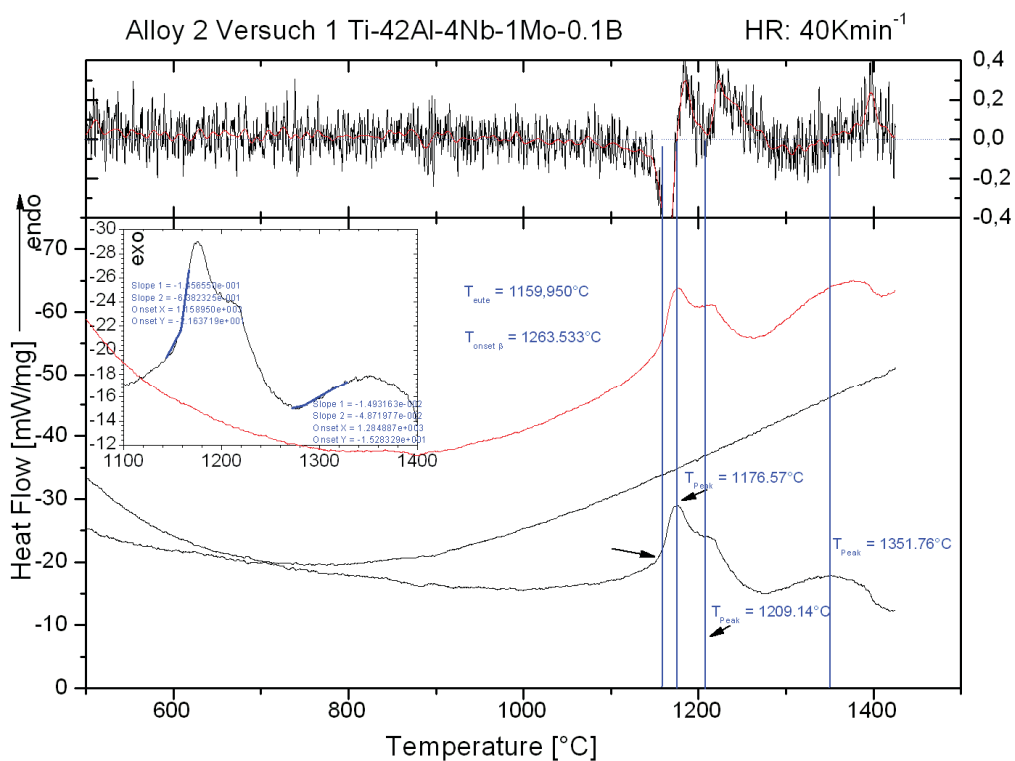


Abbildung 47: Alloy 2 (42 at%) HR 40 K/min

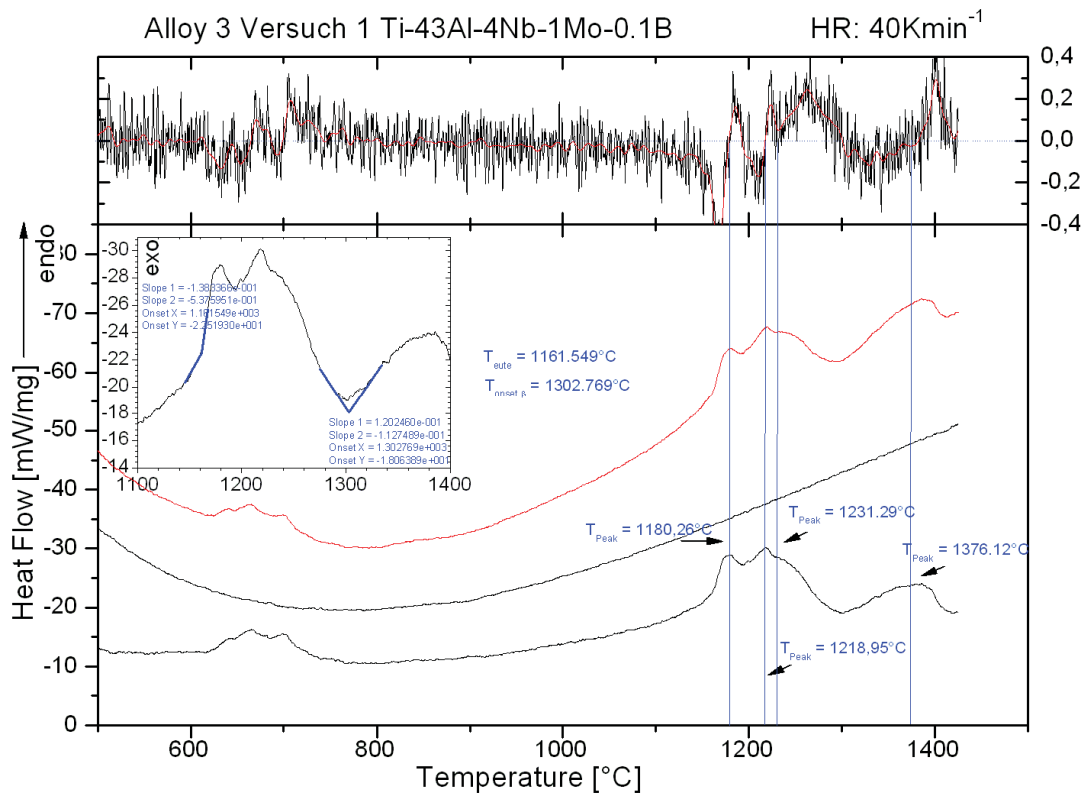


Abbildung 48: Alloy 3 (43 at%) HR 40 K/min

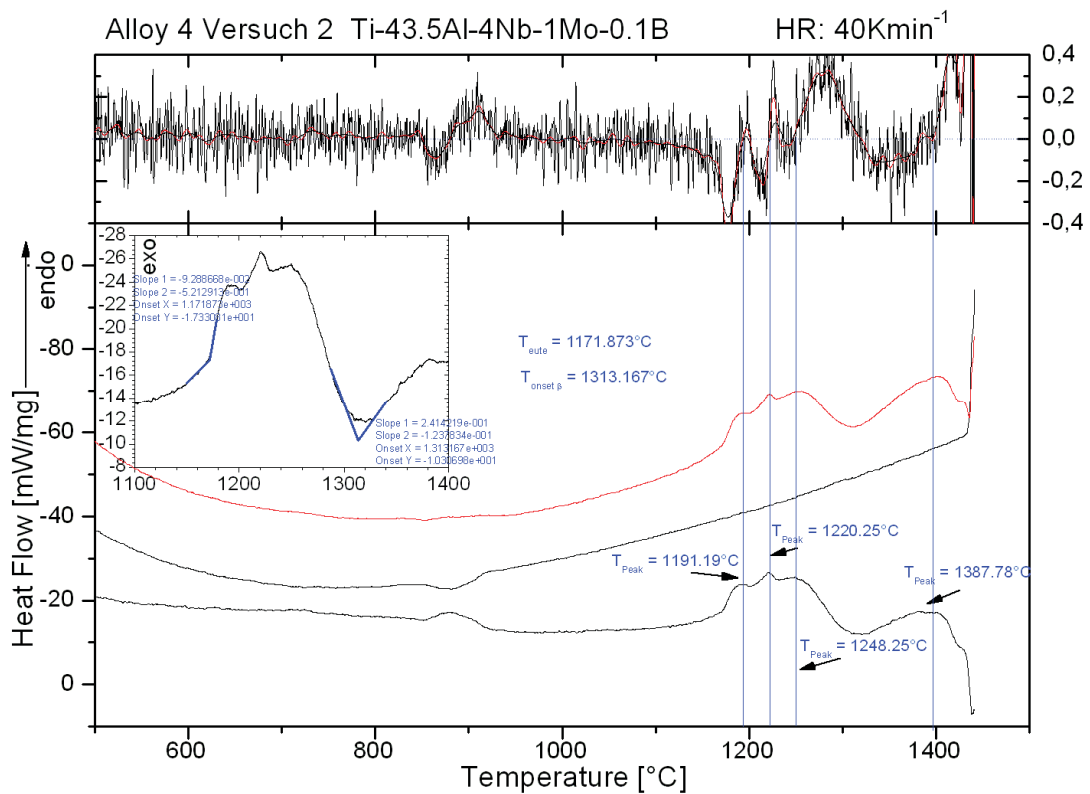


Abbildung 49: Alloy 4 (43,5 at%) HR 40 K/min

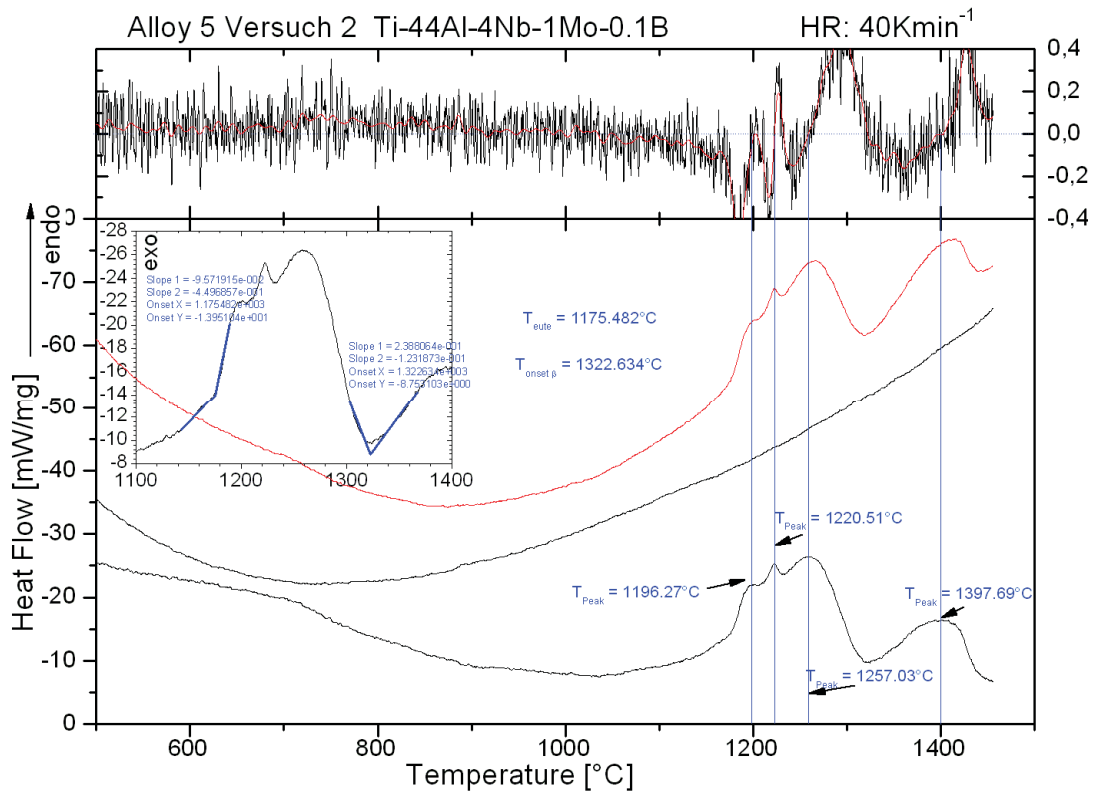


Abbildung 50: Alloy 5 (44 at%) HR 40 K/min

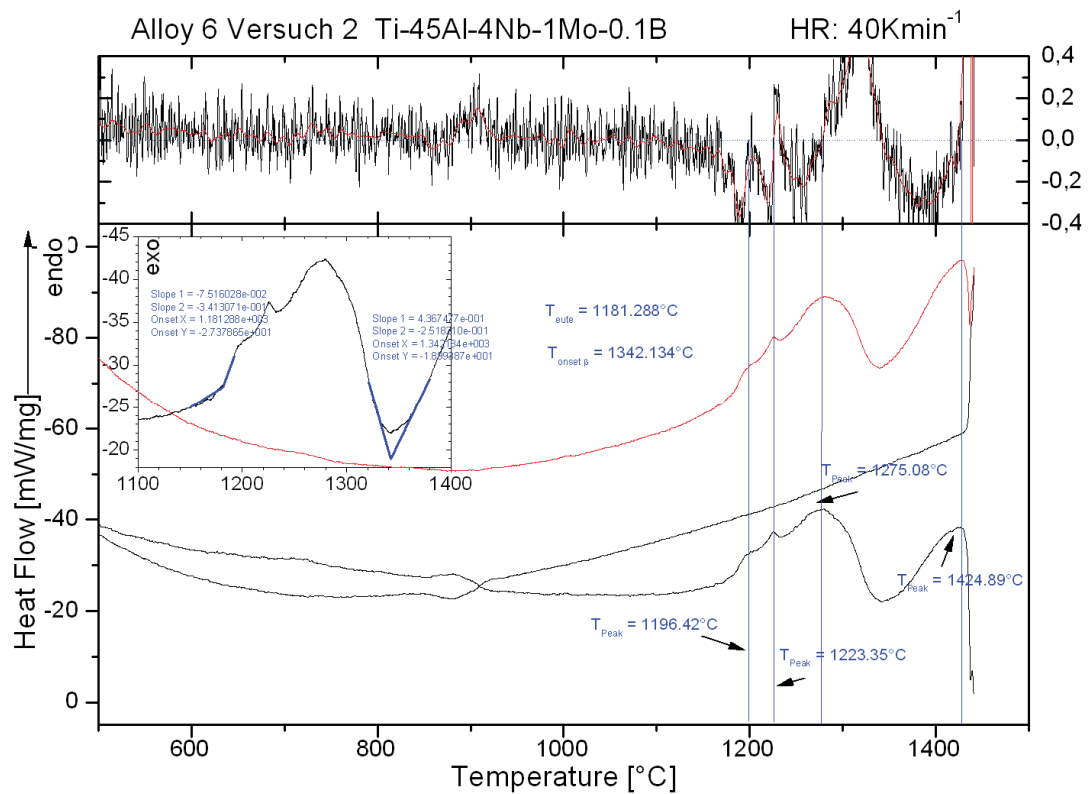


Abbildung 51: Alloy 6 (45 at%) HR 40 K/min

9.2 Heizrate 20 K/min

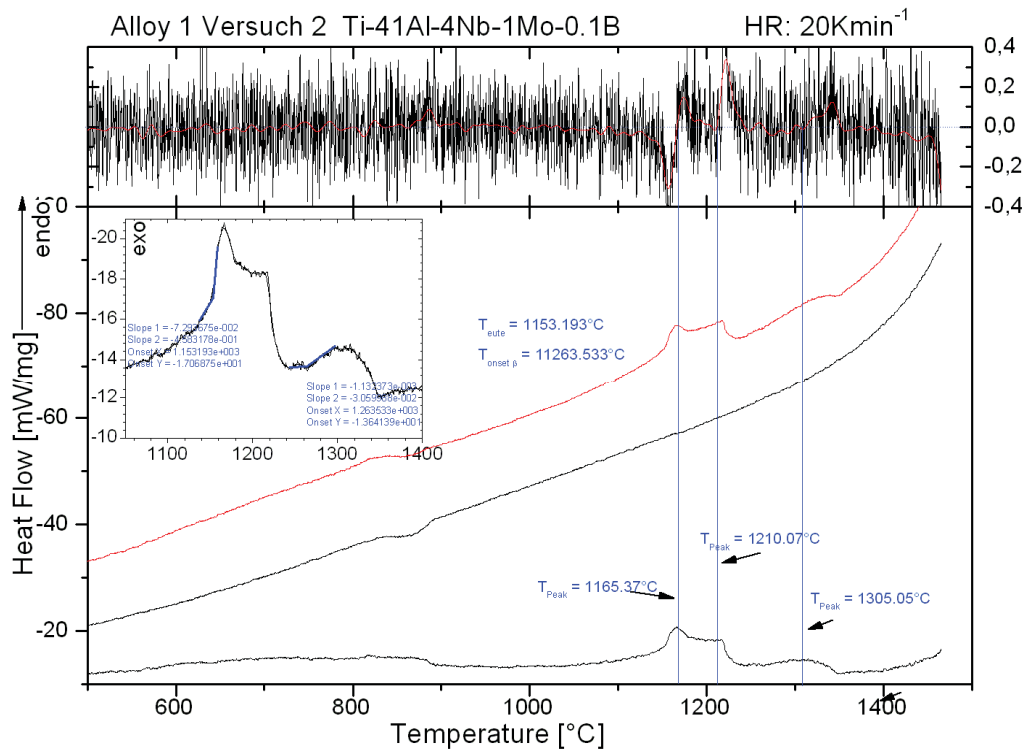


Abbildung 52: Alloy 1 (41 at%) HR 20 K/min

9.3 Heizrate 10 K/min

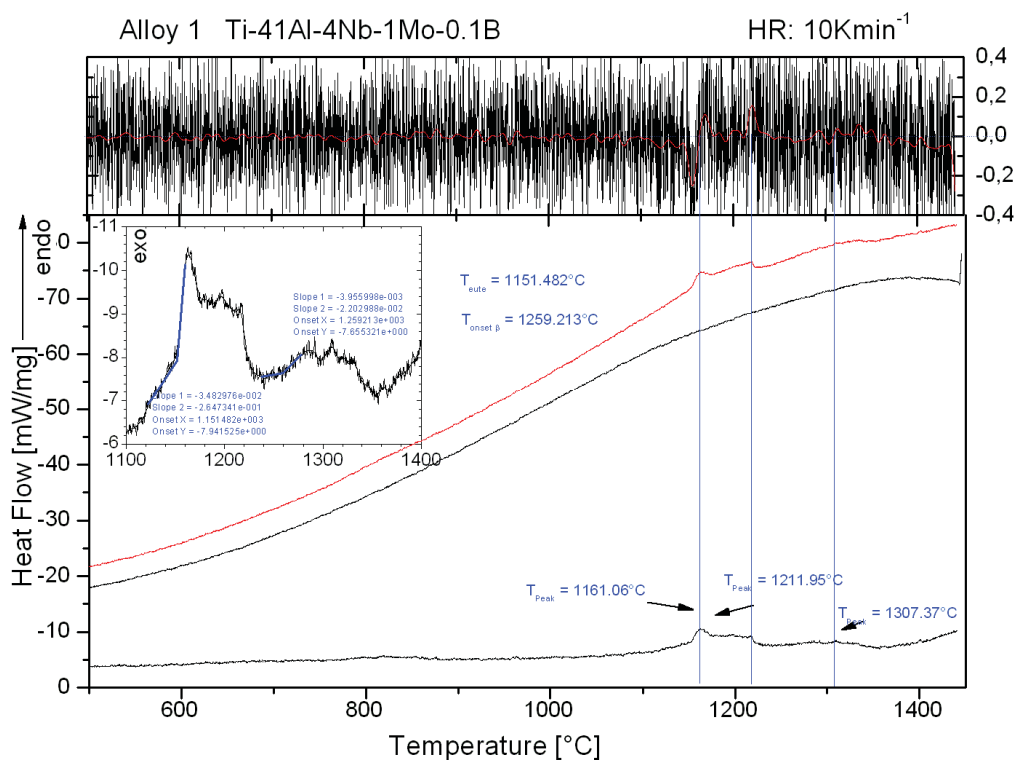


Abbildung 53: Alloy 1 (41 at%) HR 10 K/min

10 Anhang C: Bilder Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie

10.1 Wärmebehandlungen an allen Legierungen: REM und XRD

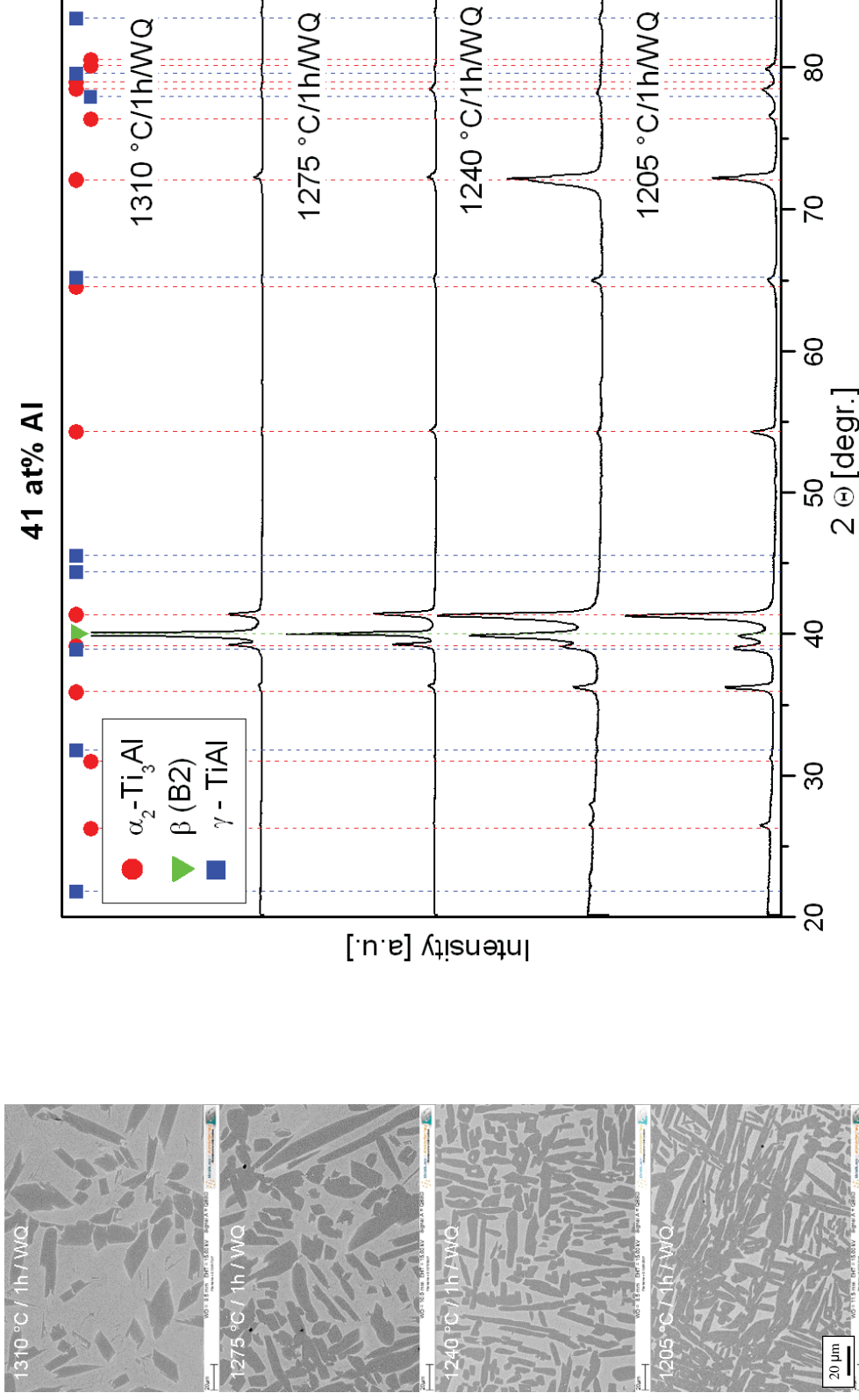


Abbildung 54: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 1 (41 at% Al) der Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ

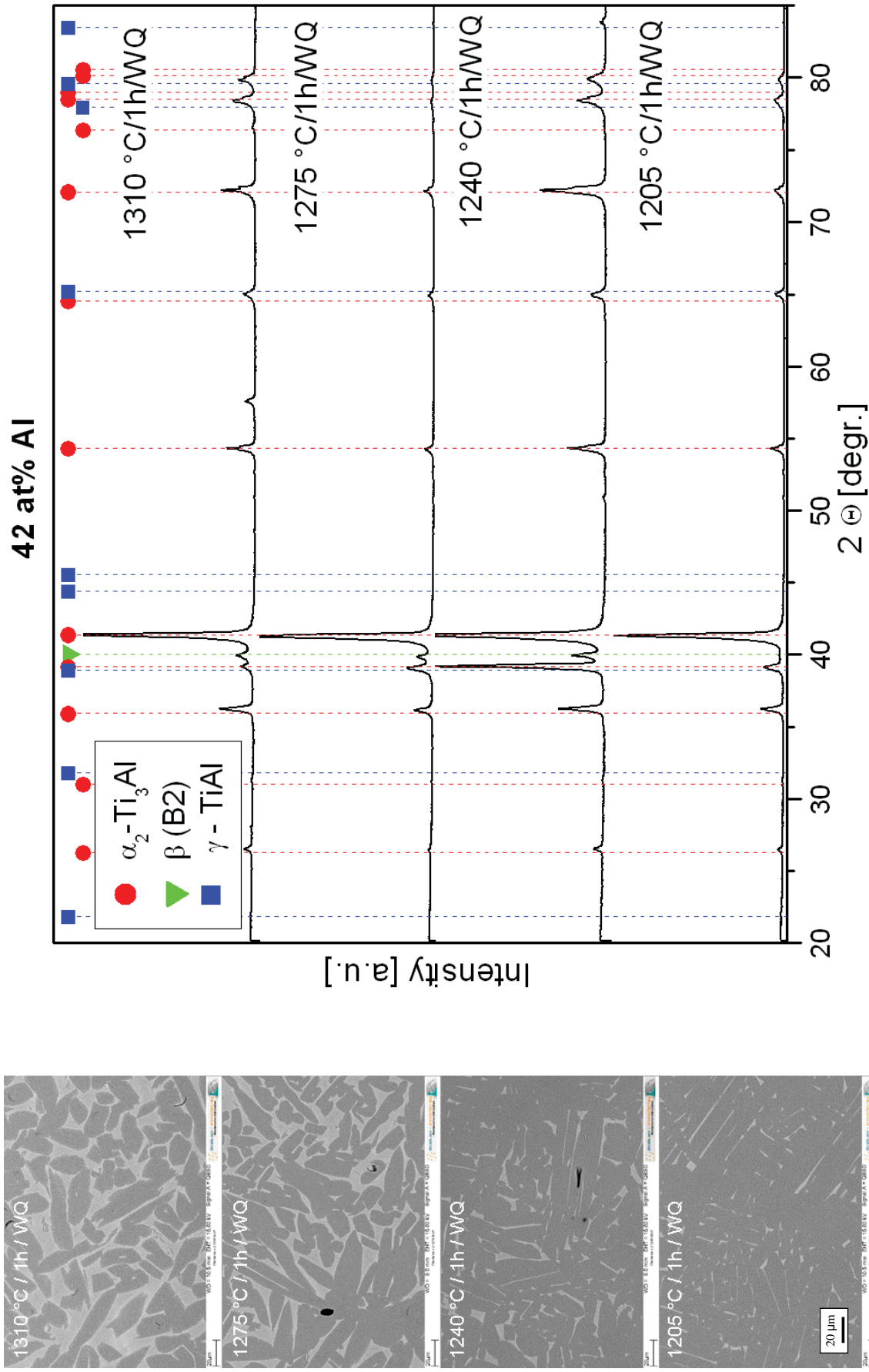


Abbildung 55: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 2 (42 at% Al) der Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ

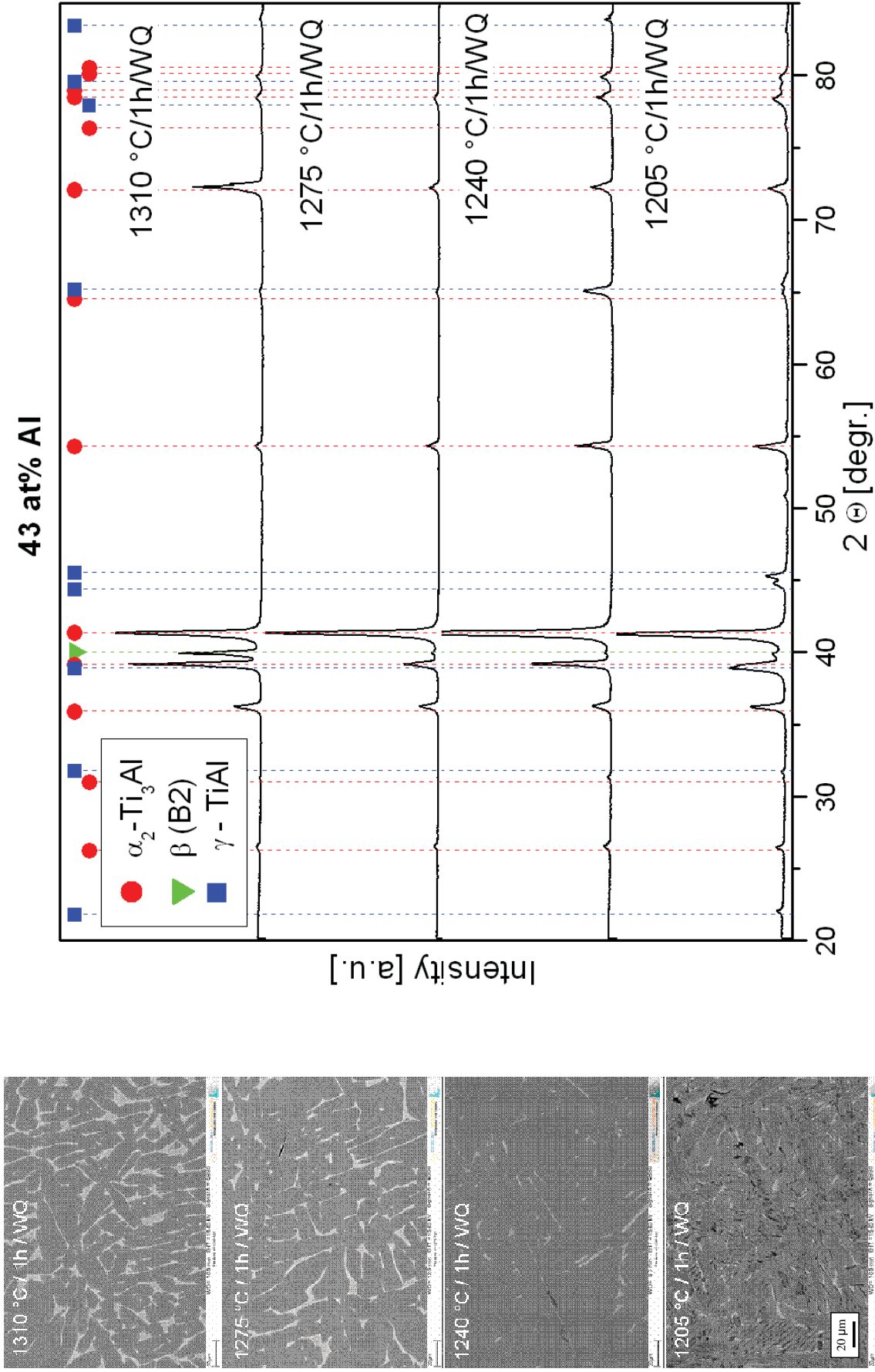


Abbildung 56: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 3 (43 at% Al) der Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ

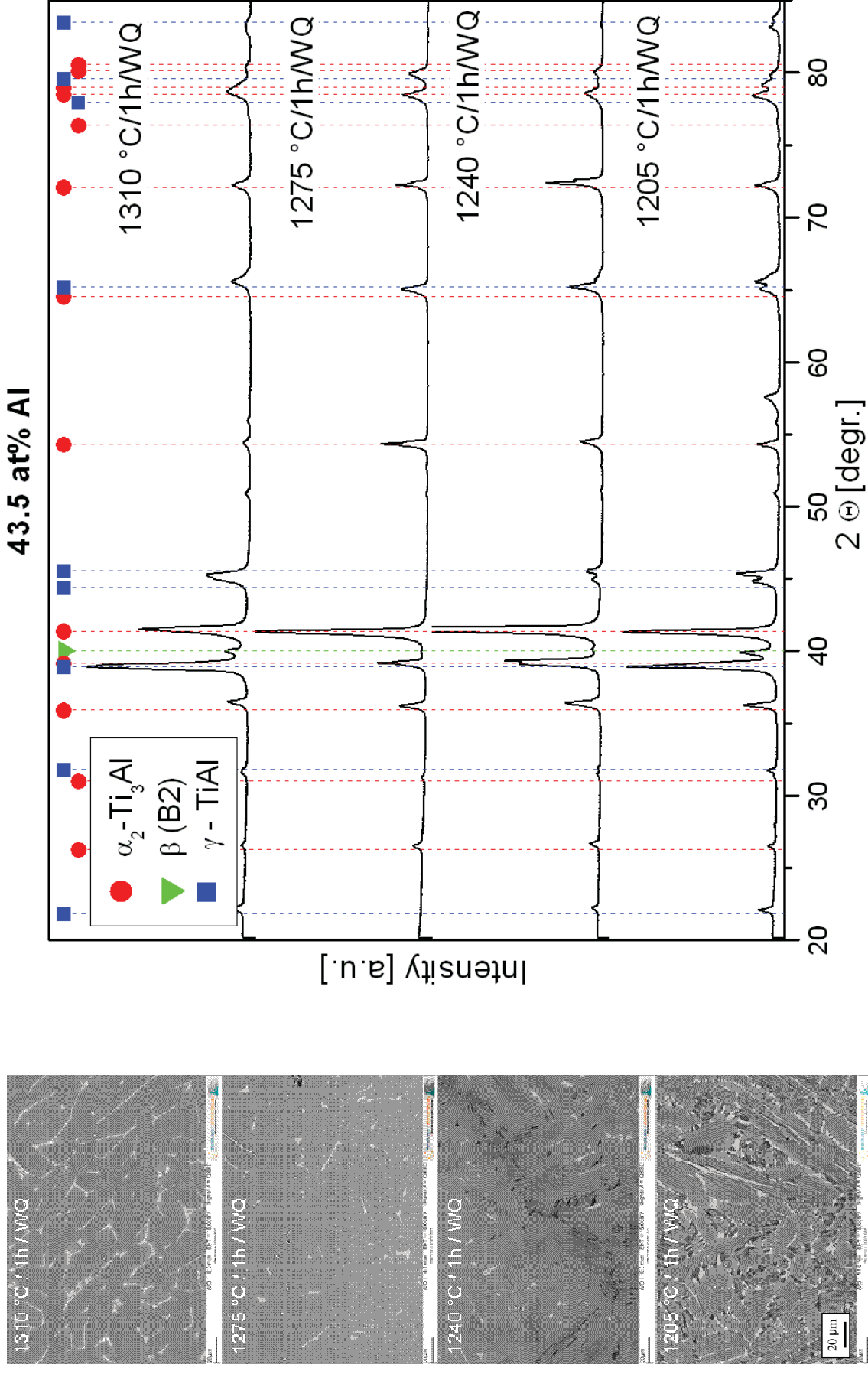


Abbildung 57: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 4 (43,5 at% Al) der Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ

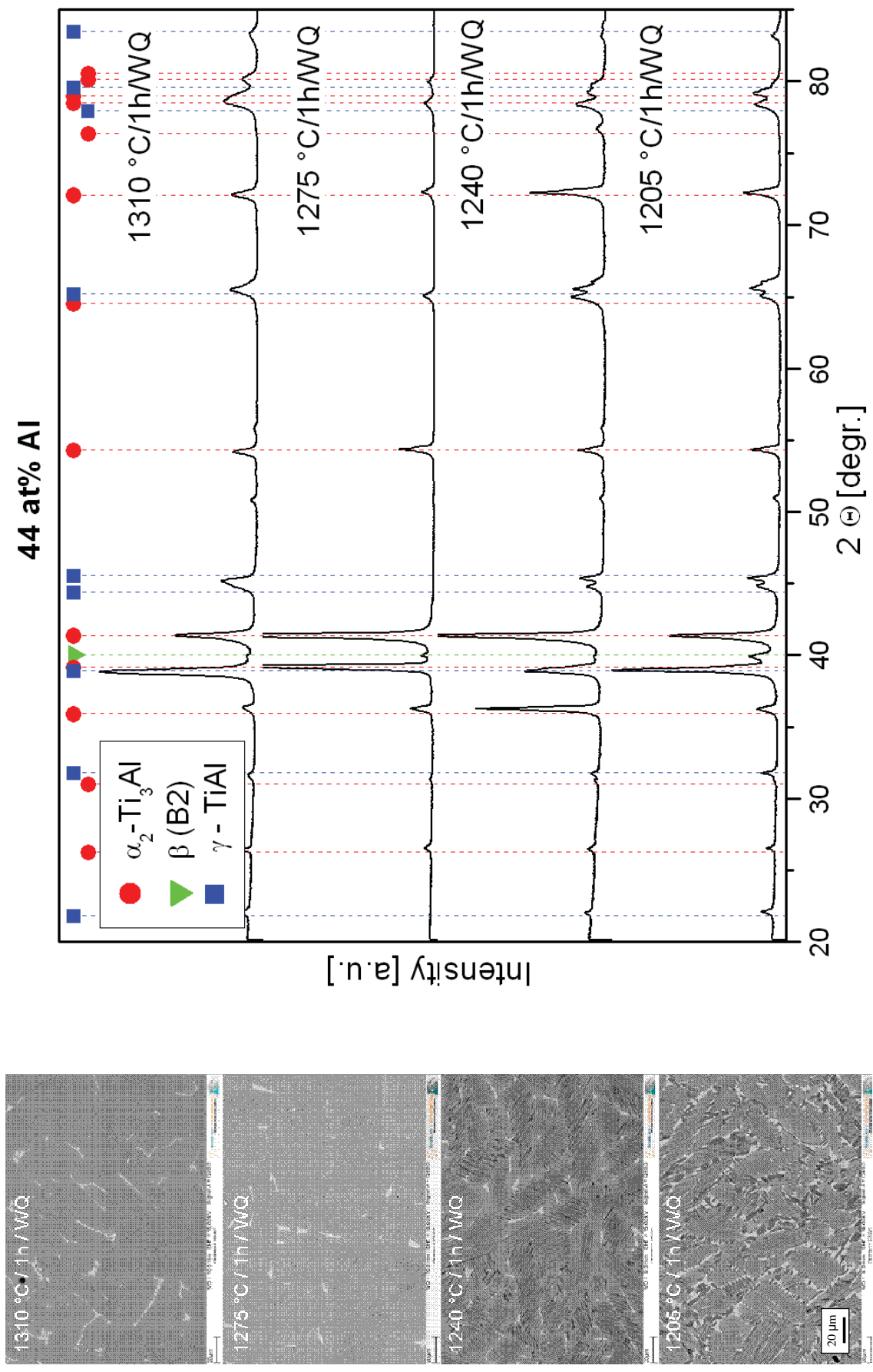


Abbildung 58: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 5 (44 at% Al) der Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ

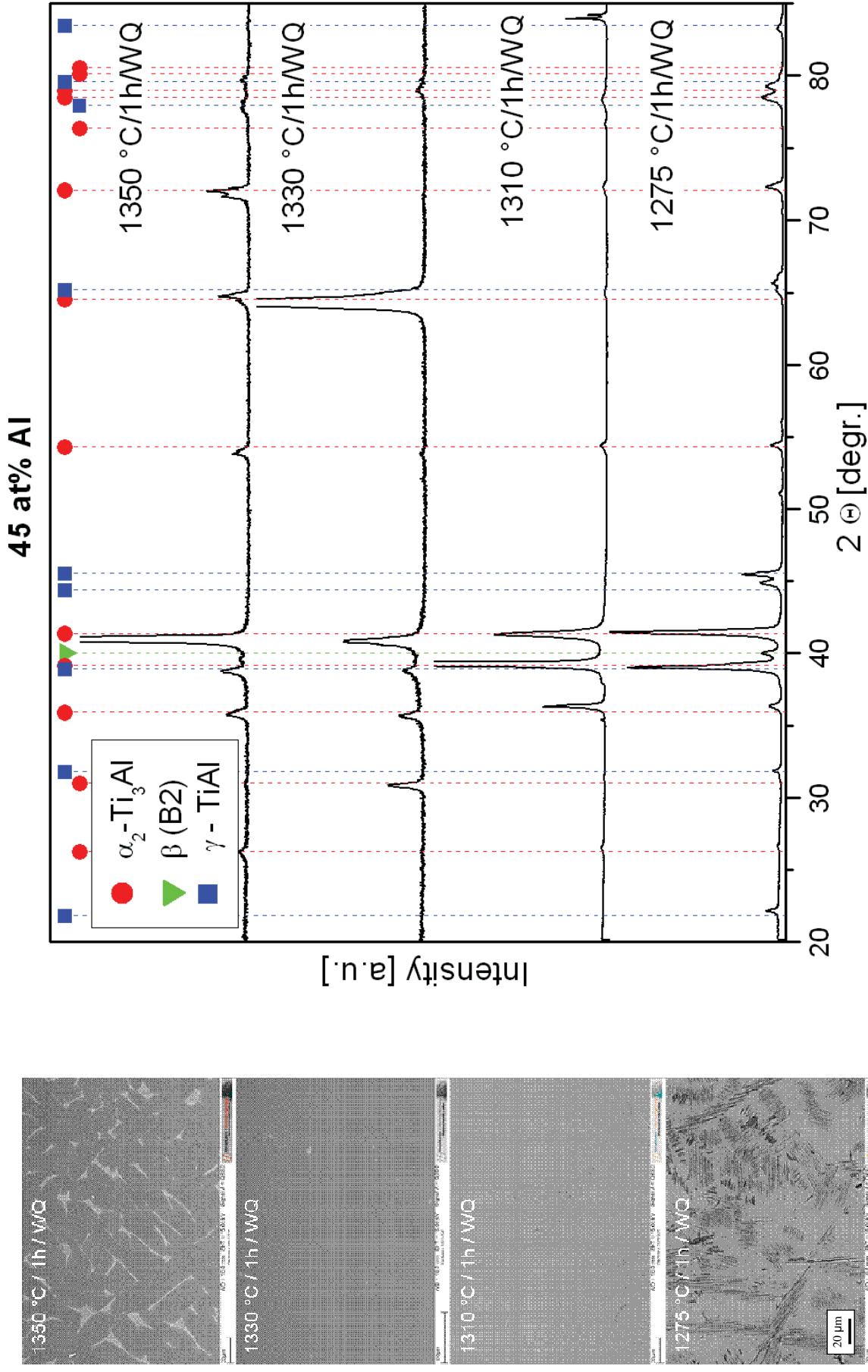


Abbildung 59: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 6 (45 at% Al) der Wärmebehandlungen 1275, 1310, 1330, 1350°C/1h/WQ

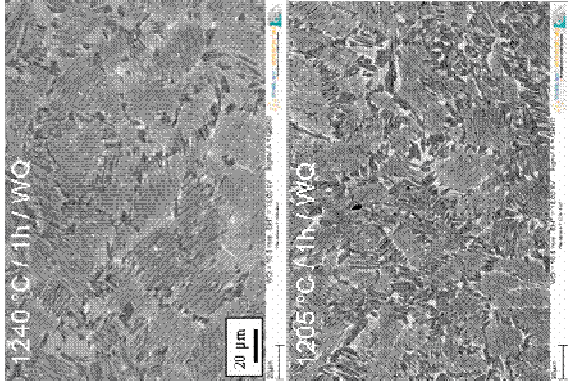
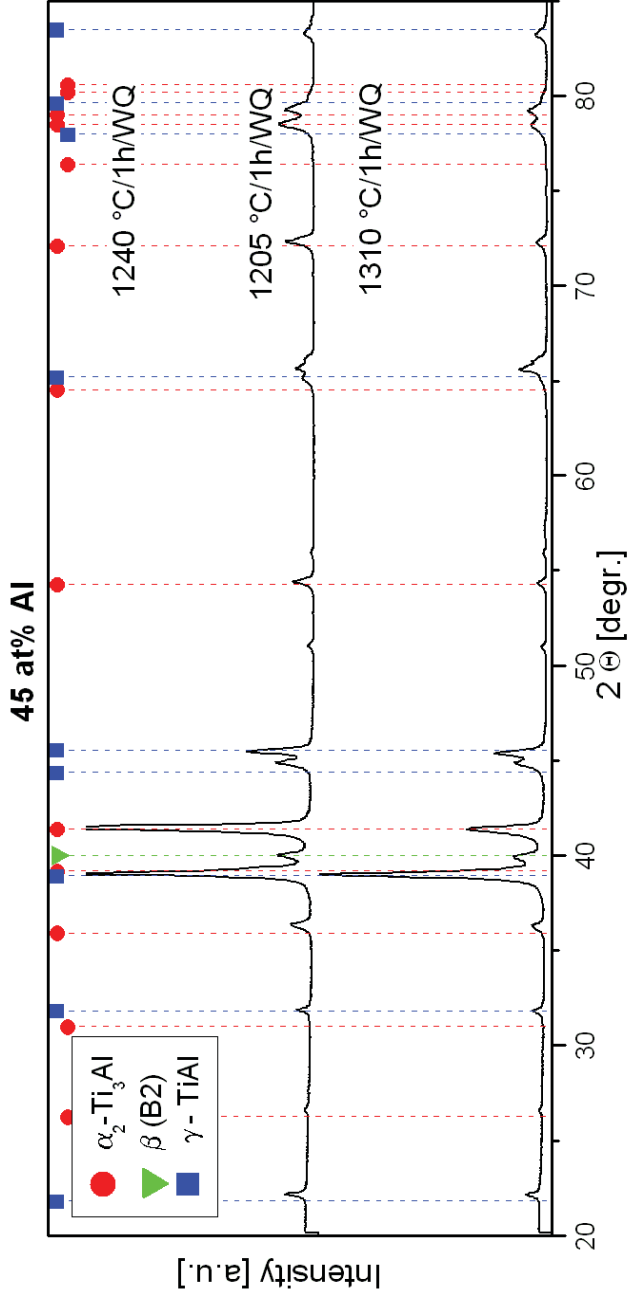


Abbildung 60: REM (links) und XRD (rechts) Alloy 6 (45 at% Al) der Wärmebehandlungen 1205, 1240 °C/1h/WQ

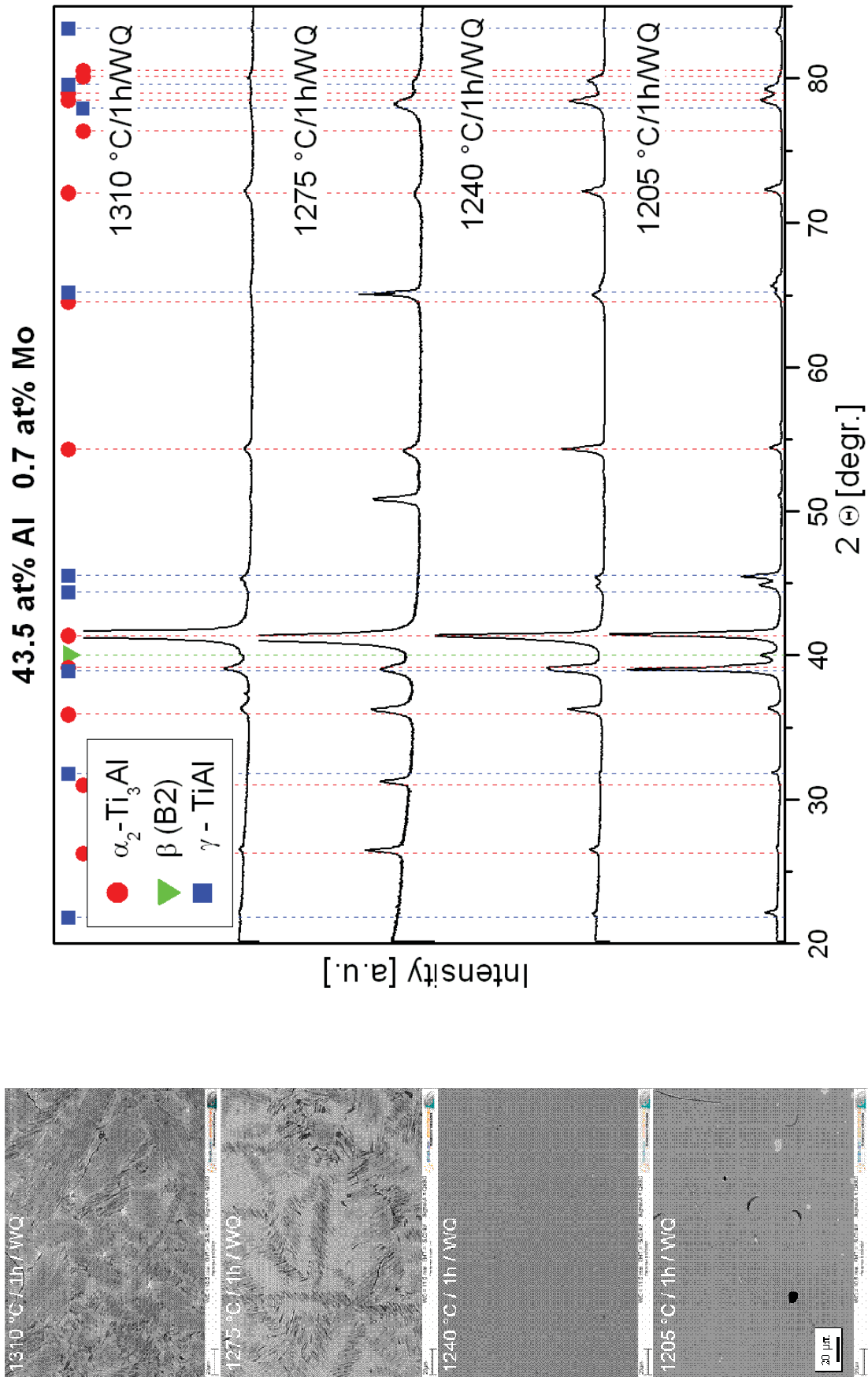
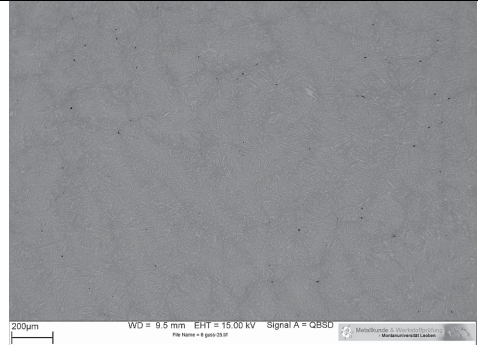
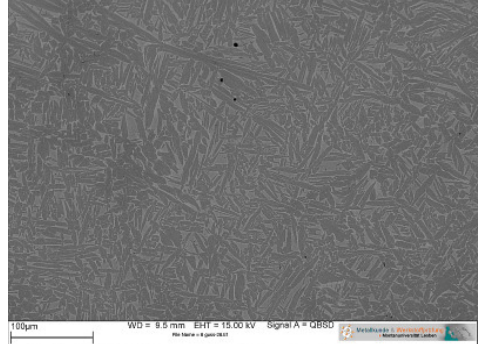
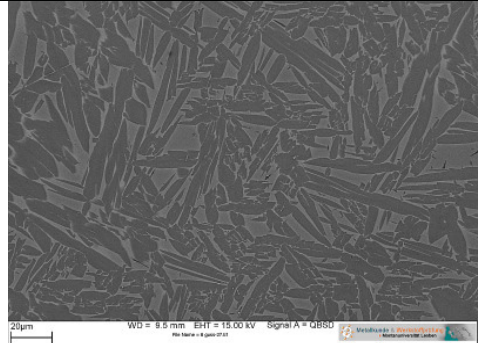
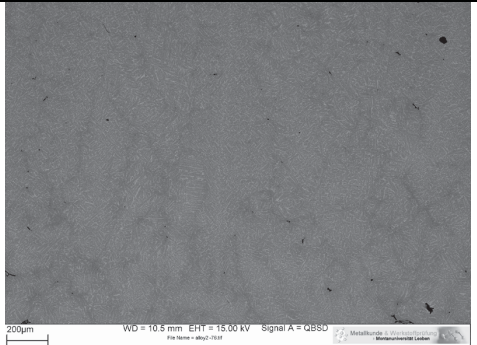
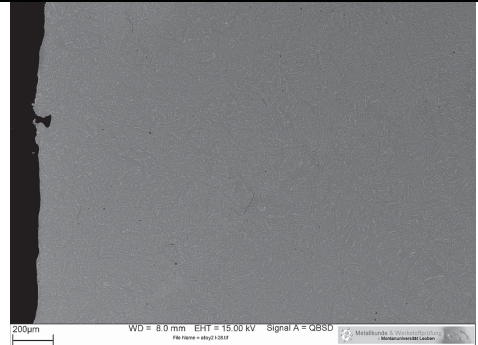
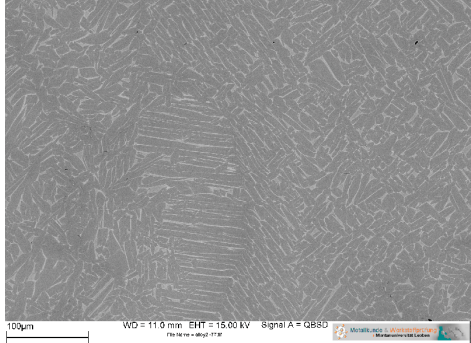
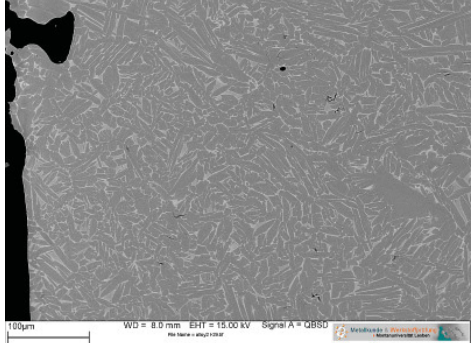
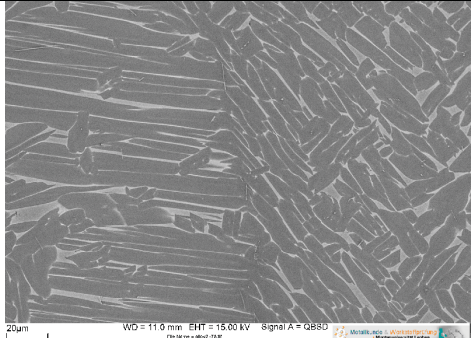
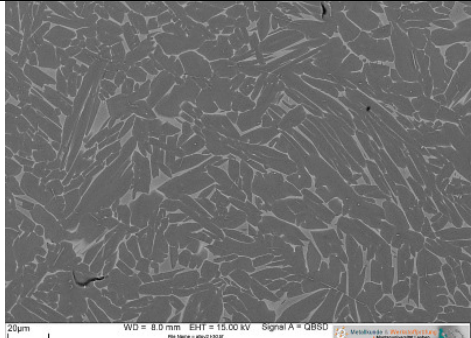
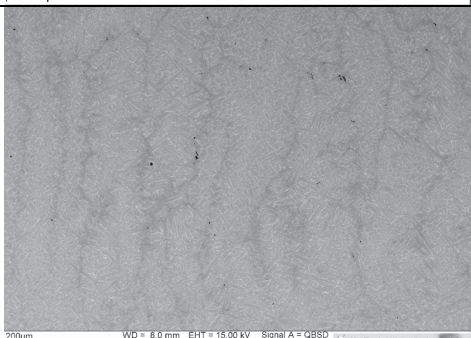
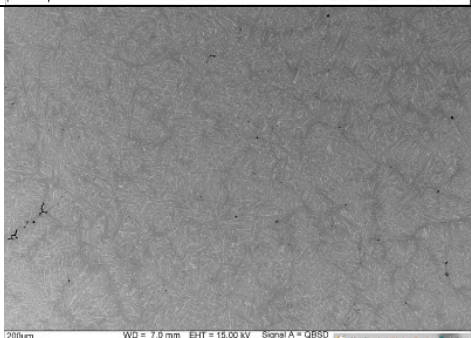
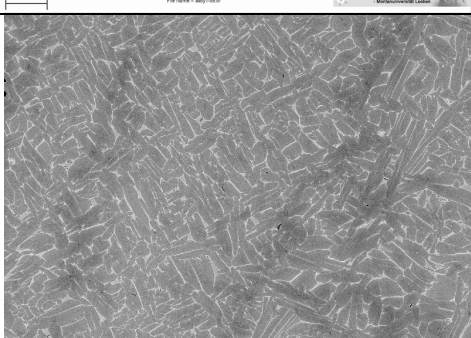
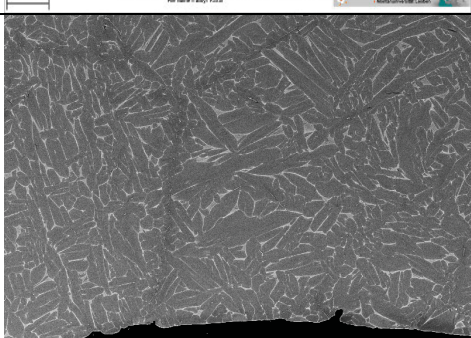
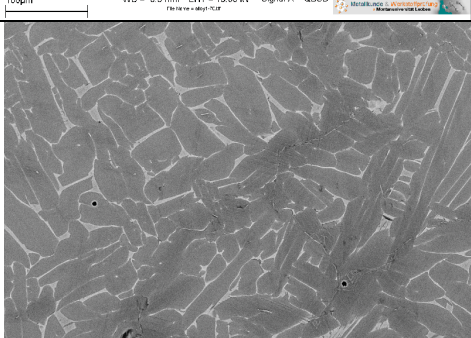
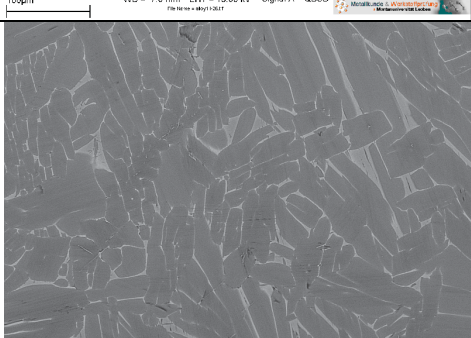
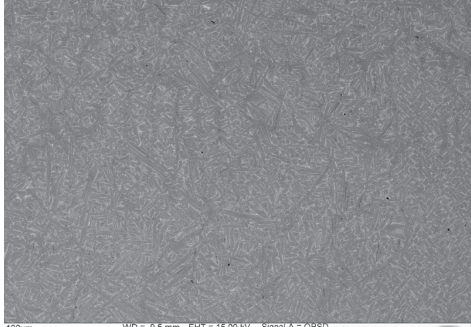
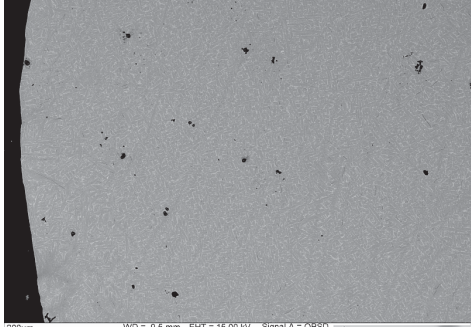
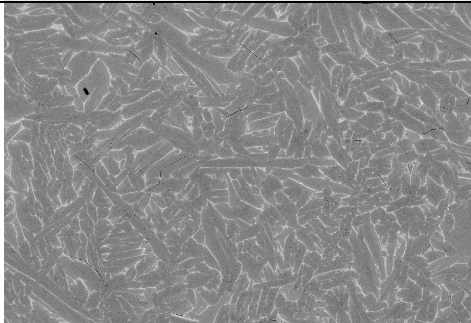
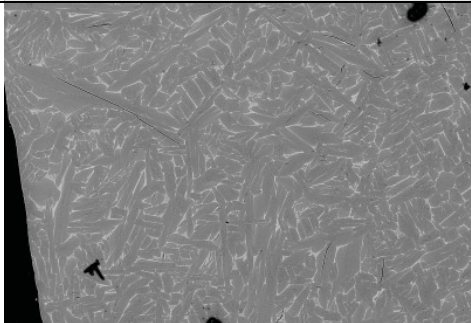
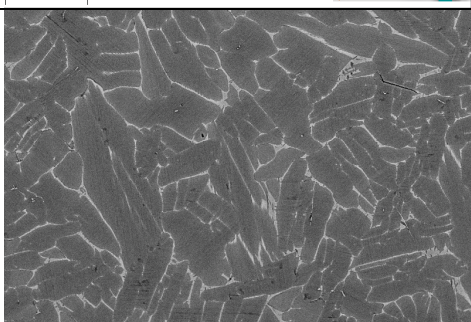
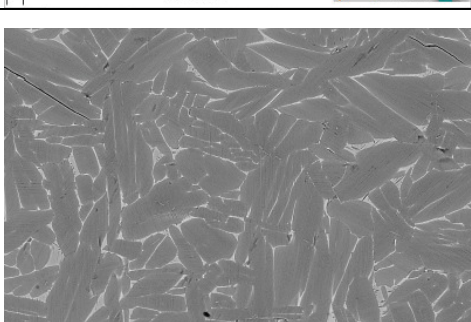
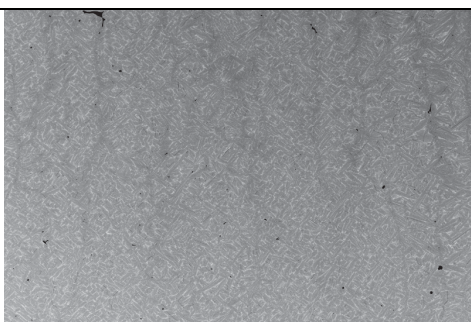
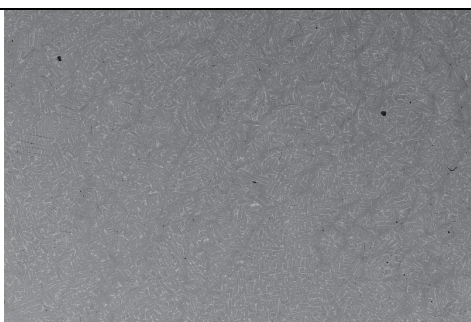
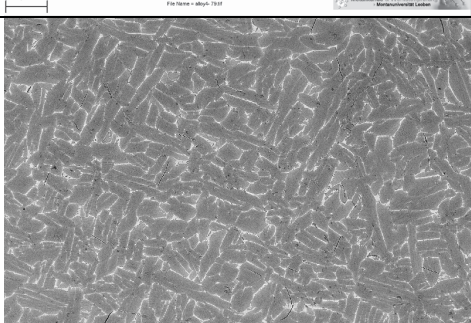
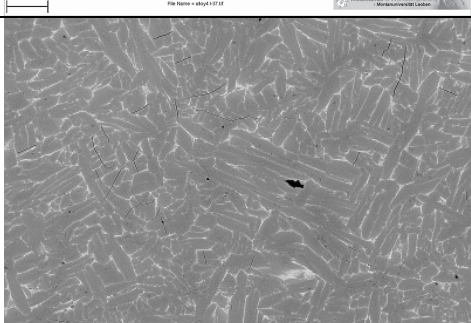


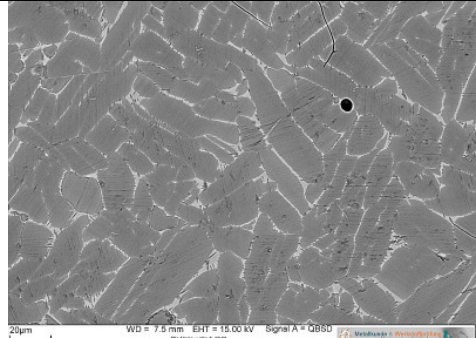
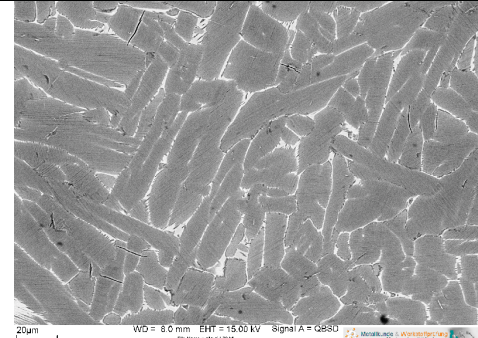
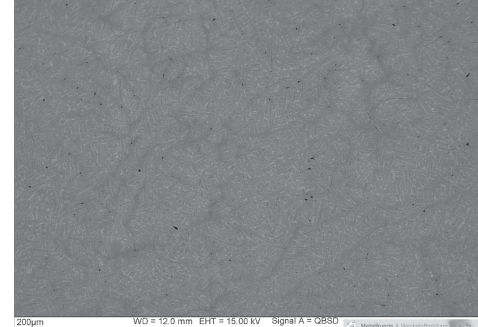
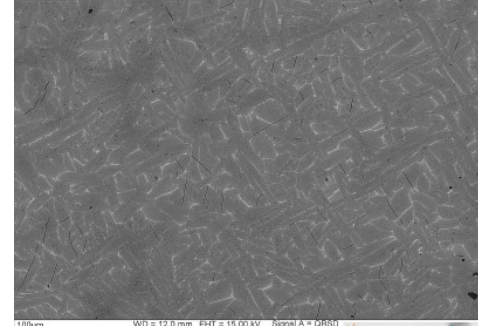
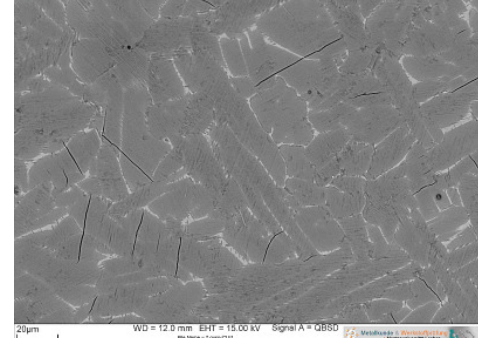
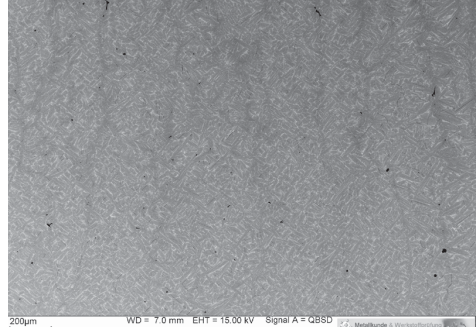
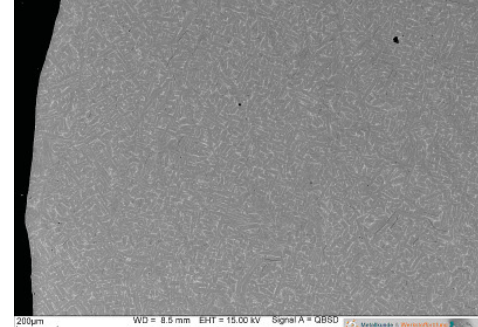
Abbildung 61. REM (links) und XRD (rechts) Alloy 4- (43,5 at% Al - 0,7 at% Mo) der Wärmebehandlungen 1205, 1240, 1275, 1310°C/1h/WQ

10.2 Vergleich Rand und Mitte bei allen Legierungen im Gusszustand

	Zentrum	Rand	Vegr.
Alloy 1			50
			200
			500
Alloy 2			50

Alloy 3			200
			500
			50
			200
			500

Alloy 4			50
			200
			500
Alloy 5			50
			200

			500
Alloy 6			50
			200
			500
Alloy 4-			50

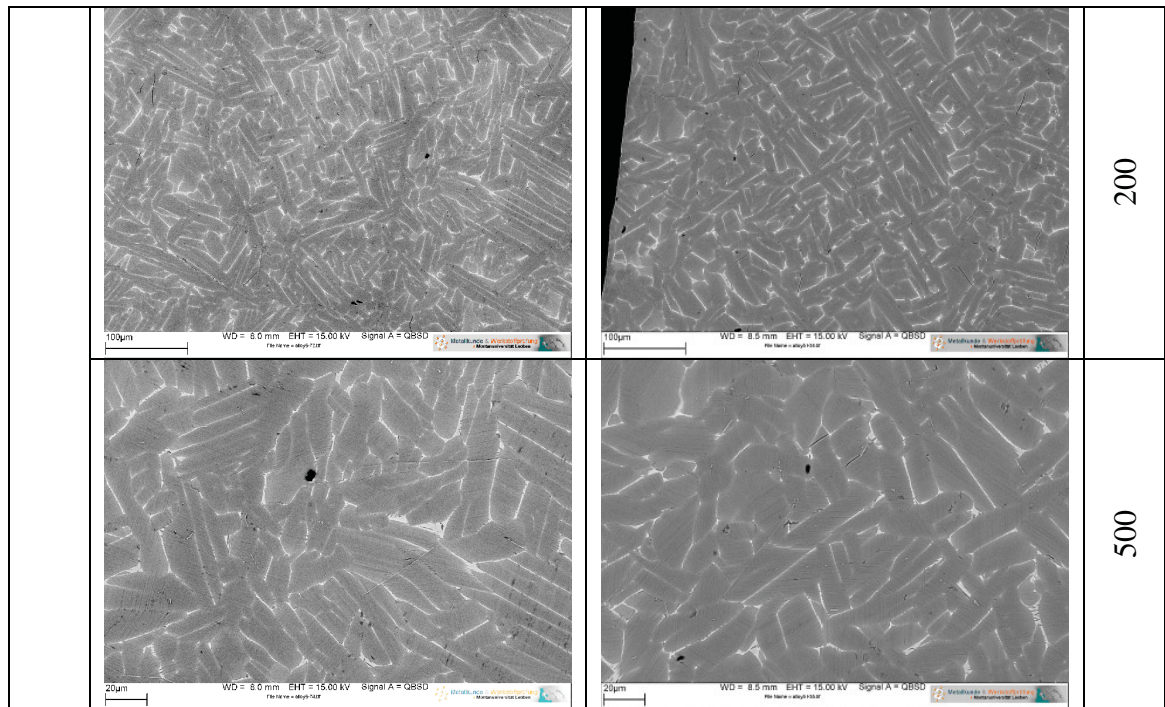

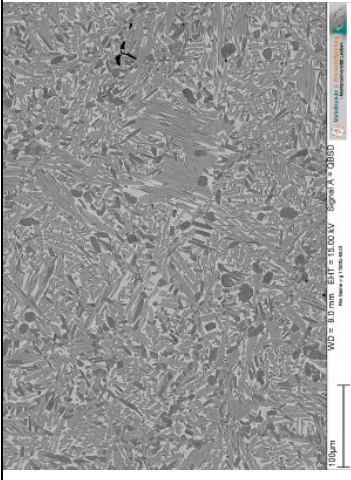
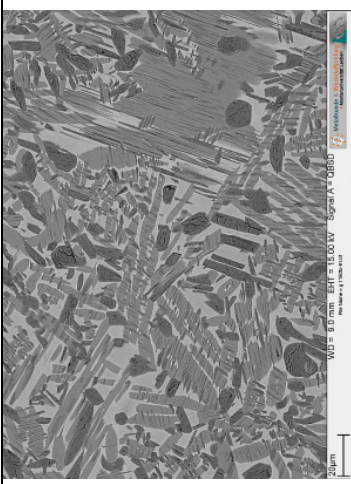
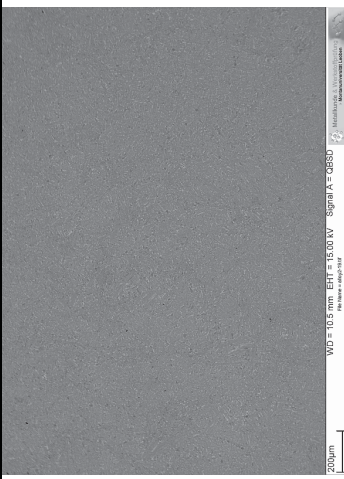
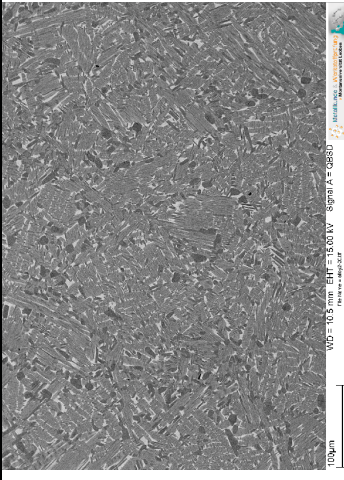
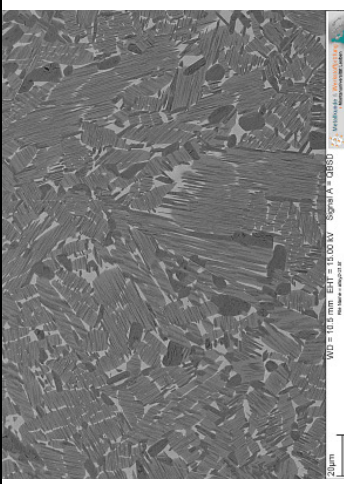
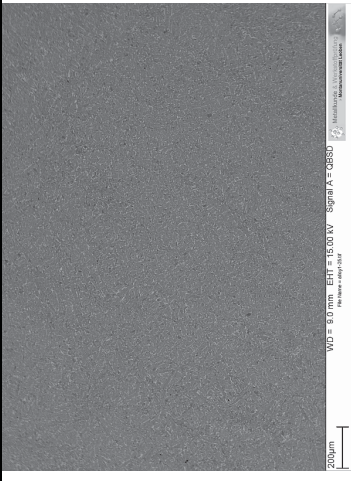
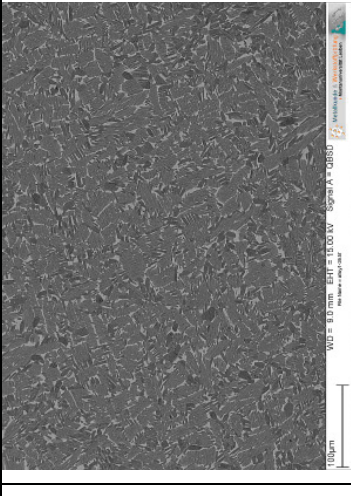
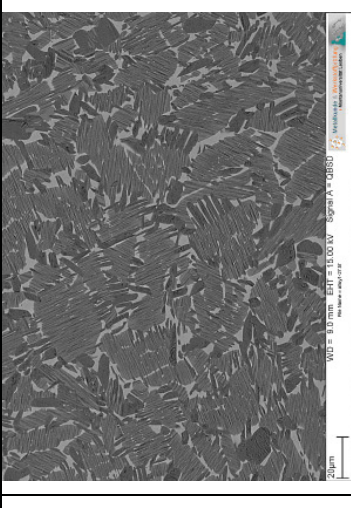
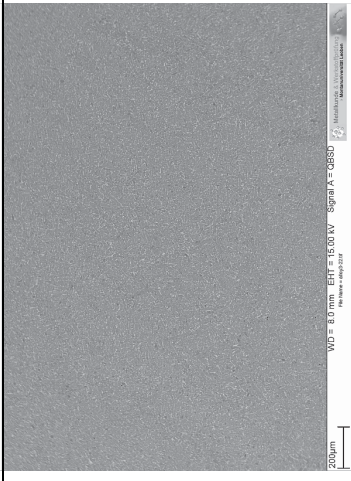
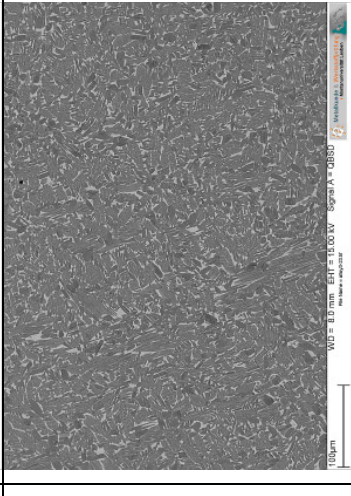
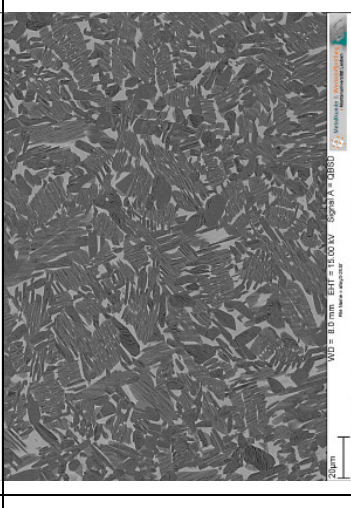
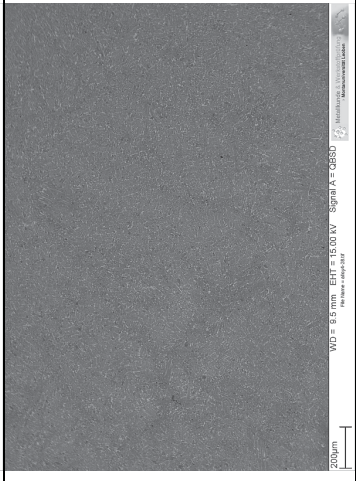
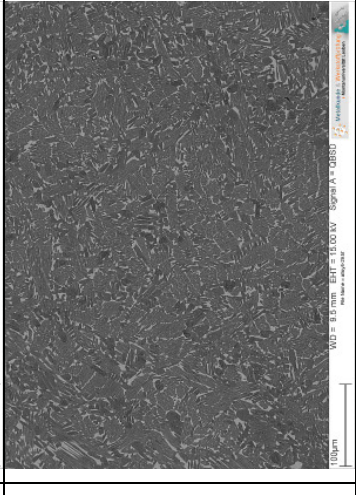
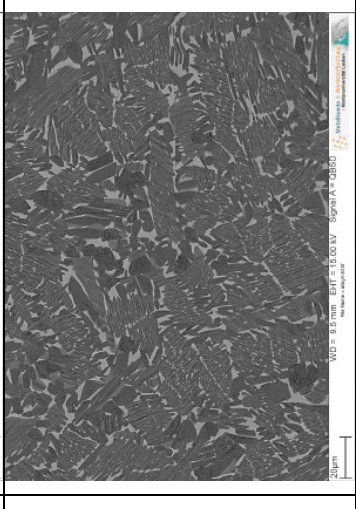


Abbildung 62: REM-Aufnahmen aller Legierungen; Vergleich zwischen Zentrum und Rand des Gusszustandes bei unterschiedlichen Vergrößerungen

10.3 Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung nach der Wärmebehandlung 1150 °C/6h/FC

Vergr.	50 fach	200 fach	500 fach
Alloy 1			
Alloy 2			

Alloy 3	 <p>WD = 8.0 mm EHT = 15.00 kV Signal = QBSD <small>Hitachi S-3400N SEM</small></p>	 <p>WD = 8.0 mm EHT = 15.00 kV Signal = QBSD <small>Hitachi S-3400N SEM</small></p>	 <p>WD = 8.0 mm EHT = 15.00 kV Signal = QBSD <small>Hitachi S-3400N SEM</small></p>
Alloy 4	 <p>WD = 8.0 mm EHT = 15.00 kV Signal = QBSD <small>Hitachi S-3400N SEM</small></p>	 <p>WD = 8.0 mm EHT = 15.00 kV Signal = QBSD <small>Hitachi S-3400N SEM</small></p>	 <p>WD = 8.0 mm EHT = 15.00 kV Signal = QBSD <small>Hitachi S-3400N SEM</small></p>
Alloy 5	 <p>WD = 8.5 mm EHT = 15.00 kV Signal = QBSD <small>Hitachi S-3400N SEM</small></p>	 <p>WD = 8.5 mm EHT = 15.00 kV Signal = QBSD <small>Hitachi S-3400N SEM</small></p>	 <p>WD = 8.5 mm EHT = 15.00 kV Signal = QBSD <small>Hitachi S-3400N SEM</small></p>

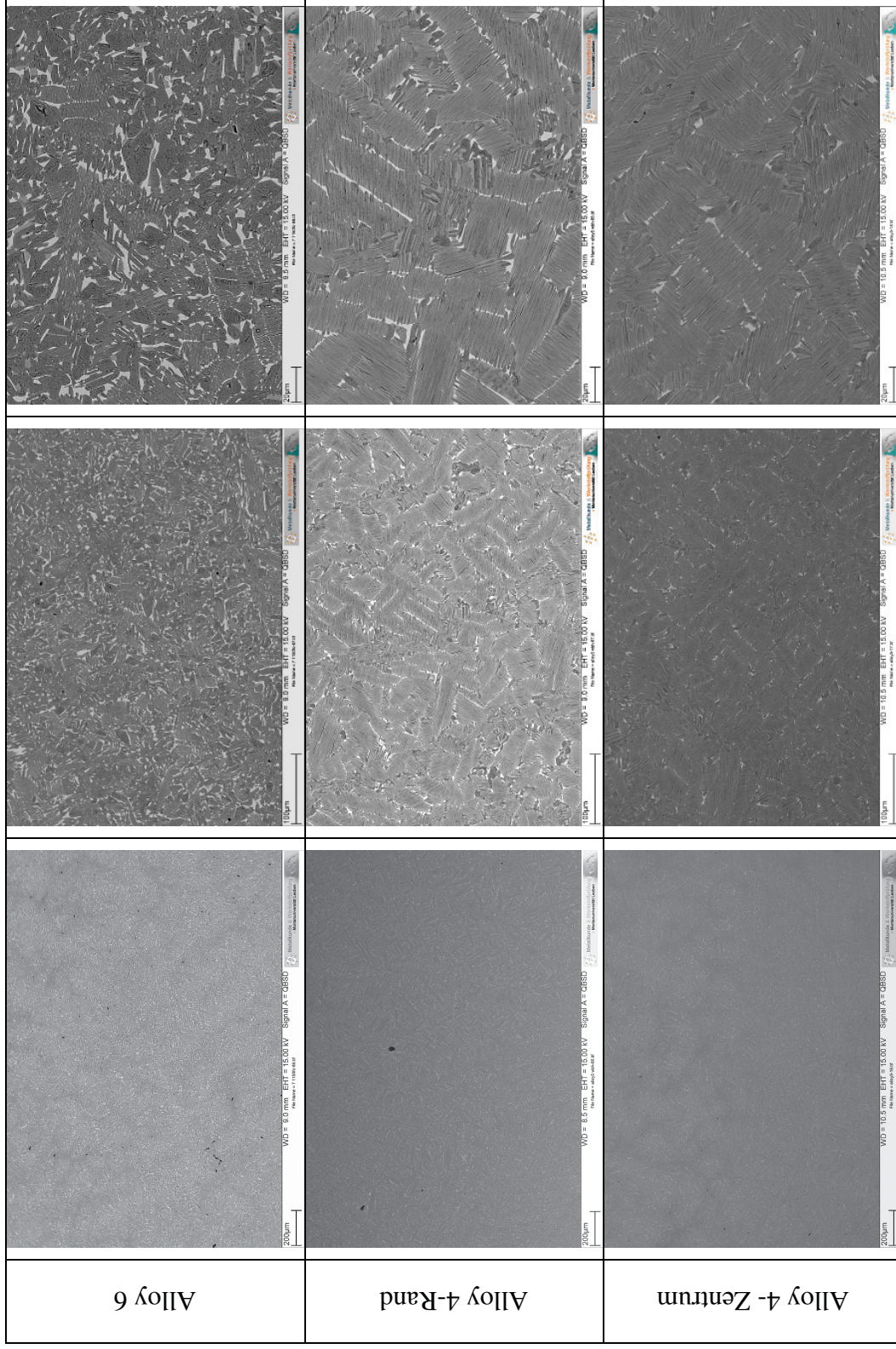


Abbildung 63: REM Aufnahmen der Ausgleichswärmebehandlung bei 1150°C/6h/FC aller Legierungen und Vergleich zwischen Rand und Mitte bei Alloy 4-

11 Anhang D: Chemische Analyse der Knopflegerungen

Tabelle 7: Chemische Analyse der Knopflegerungen, Angaben jeweils in Massenprozent und Atomprozent. Untersucht an Frässpänen, die mit Säure aufgeschlössen wurden. Die Gehalte der Hauptlegierungselemente wurden mit RFA gemessen, die Verunreinigungen mit Heißgassträgeranalyse.

		Alloy 1		Alloy 2		Alloy 3		Alloy 4		Alloy 5		Alloy 6		Alloy 4-	
		Soll:		Soll:		Soll:		Soll:		Soll:		Soll:		Soll:	
		41		43		44		43,5		44		45		43,5	
		at%	m%	at%	m%	at%	m%	at%	m%	at%	m%	at%	m%	at%	m%
Elemente	Atomgewicht														
Ti	47,867	54,05	62,22	52,38	61,05	51,40	60,00	51,40	60,00	51,20	59,60	50,78	59,63	51,55	60,40
Al	26,9815	40,89	26,53	42,80	28,10	43,57	28,65	43,57	28,65	44,07	29,05	44,37	29,37	43,71	28,85
Mo	95,94	0,97	2,24	0,83	1,94	0,95	2,21	0,95	2,21	3,92	2,26	0,89	2,09	0,66	1,54
Nb	92,90638	3,97	8,87	3,87	8,74	3,96	8,97	3,96	8,97	0,96	8,89	3,85	8,77	3,97	9,03
B	10,811	0,12	0,03	0,12	0,03	0,12	0,03	0,12	0,03	0,12	0,03	0,11	0,03	0,11	0,03
Fe	55,845	0,055	0,074	0,028	0,039	0,026	0,035	0,026	0,035	0,061	0,084	0,053	0,073	0,022	0,030
O	15,9994	0,066	0,025	0,280	0,110	0,232	0,091	0,232	0,091	0,244	0,096	0,067	0,026	0,224	0,088
N	14,0067	0,004	0,001	0,017	0,006	0,015	0,005	0,015	0,005	0,015	0,005	0,004	0,001		
C	12,0107	0,009	0,003	0,373	0,110	0,037	0,011	0,037	0,011	0,044	0,013	0,012	0,004	0,020	0,006
H	1,00794	0,002	0,000	0,081	0,002	0,041	0,001	0,041	0,001	0,081	0,002	0,002	0,000	0,040	0,001
Cu	63,546				0,006		0,007		0,007		0,009				0,003
W	183,84				0,022		0,031		0,031		0,023				0,003
Si	28,0855				0,023		0,017		0,017		0,016				0,023

