

Mathematische Modellierung der Ausscheidung von Sprödphasen in komplexen rutheniumhaltigen Nickelbasis-Superlegierungen

Der Technischen Fakultät der

Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

D O K T O R – I N G E N I E U R

vorgelegt von

Ralf Rettig

Erlangen 2010

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 02.02.2010
Tag der Promotion: 15.07.2010
Dekan: Prof. Dr.-Ing. habil. R. German
Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. R.F. Singer
Prof. Dr.-Ing. habil. U. Glatzel

Vorwort

Diese Arbeit wurde als Projekt MM3 „Thermodynamische Modellierung von Nickelbasis-Superlegierungen der 4. Generation“ innerhalb der ersten Phase des Graduiertenkollegs 1229 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) von 2006 – 2009 am Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Technologie der Metalle der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Allen voran möchte ich Herrn Prof. Robert F. Singer danken, welcher die Betreuung der Arbeit übernommen hat und trotz vieler Aufgaben immer wenn nötig ein offenes Ohr für Diskussionen hatte. Ebenso gilt dies für die Sprecher des DFG-Graduiertenkollegs 1229 „Stabile und metastabile Mehrphasensysteme bei hohen Anwendungstemperaturen“ Herrn Prof. Uwe Glatzel (Universität Bayreuth), welcher auch das Zweitgutachten übernommen hat, und Herrn Prof. Mathias Göken. Das Graduiertenkolleg schaffte eine besonders gute Möglichkeit zur standortübergreifenden Zusammenarbeit zwischen den Universitäten Erlangen-Nürnberg und Bayreuth und erleichterte so auch im Bereich der Simulation die Verknüpfung der Projekte.

In der Anfangsphase der Arbeit hatte der damalige Gruppenleiter der Superlegierungsgruppe Dr. Andreas Volek einen wichtigen Anteil an der erfolgreichen Einarbeitung in das Projekt.

Zahlreiche neue Erkenntnisse und Erfahrungen brachte ein dreimonatiger Auslandsaufenthalt an der Königlich-Technischen Hochschule Stockholm im Jahr 2008. Herrn Prof. John Ågren, Leiter der Division for Physical Metallurgy, möchte ich besonders für die unkomplizierte Aufnahme und die fruchtbaren Diskussionen meinen Dank aussprechen. Nicht zu vergessen ist auch die fachliche Unterstützung seiner Mitarbeiter Samuel Hallström und Lars Höglund sowie meines Bürokollegen Hemantha Kummar Yeddu.

Innerhalb der Superlegierungsprojekte des Graduiertenkollegs gab es einen stetigen Austausch von experimentellen Messungen und Simulationsdaten mit Astrid Heckl und Steffen Neumeier. Ohne diese Vernetzung wäre die Erstellung der Arbeit nicht möglich gewesen. Nicht zu vergessen sind alle Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Technologie der Metalle der Universität Erlangen-Nürnberg, insbesondere meine Bürokollegen Matthias Rübner und Volker Bräutigam sowie die Mitarbeiter des Graduiertenkollegs an den Universitäten Erlangen-Nürnberg und Bayreuth, die für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und tägliche Unterstützung gesorgt haben.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Verzeichnis der Formelzeichen und Abkürzungen	VI
Zusammenfassung	XI
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung	3
2 Grundlagen der einkristallinen Superlegierungen	4
2.1 Entwicklung von einkristallinen Superlegierungen mit Ruthenium.....	4
2.2 Mikrostruktur von Superlegierungen.....	5
2.3 Kriechverhalten von Superlegierungen bei hoher Temperatur	8
2.4 Herstellung von einkristallinen Werkstücken	10
2.4.1 Gießverfahren.....	10
2.4.2 Wärmebehandlung	11
3 Grundlagen der TCP-Phasen in Superlegierungen	13
3.1 Eigenschaften der TCP-Phasen	13
3.1.1 Kristallstrukturen	13
3.1.2 Zusammensetzungen	16
3.1.3 Ausscheidungssequenzen	16
3.1.4 Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch TCP-Phasen	18
3.2 Keimbildung und Wachstumskinetik der TCP-Phasen	20
3.2.1 Keimbildung	20
3.2.2 Bildung eines γ' -Saumes.....	21
3.3 Hemmung des Wachstums der TCP-Phasen durch Ruthenium.....	22
3.3.1 Einflüsse auf die Keimbildungsrate	23
3.3.2 Einflüsse auf die Wachstumsrate.....	23
4 Methoden der physikalischen Modellierung	25
4.1 PHACOMP-Methode	25
4.1.1 N_V -Wert-Methode	25
4.1.2 M_d -Wert-Methode.....	27
4.2 Thermodynamische Modellierung.....	28
4.2.1 Konzept der CALPHAD-Methode	28
4.2.2 Modellierung der Gibbs'schen Freien Enthalpie	28
4.2.3 Thermodynamische Datenbanken	32
4.2.4 Abschätzung der molaren Volumina der Phasen.....	33
4.3 Thermodynamische Triebkraft.....	35
4.4 Kinetische Modellierung	36
4.4.1 Grundlagen der Multikomponentendiffusion	36
4.4.2 Kinetische Datenbanken	39
4.4.3 Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung	41
4.5 Modellierung des Ausscheidungswachstums	41
4.5.1 Quasbinäres Modell von Sieurin et al.	44
4.5.2 Multikomponentenmodell des Flusgleichgewichts von Chen et al.	46

5	Ergebnisse und Diskussion	49
5.1	Ableitung des eingesetzten Ausscheidungsmodells	49
5.1.1	Keimbildungsmodell.....	51
5.1.2	Wachstumsmodell	56
5.1.3	Numerische Aspekte.....	63
5.2	Datenbanken	66
5.2.1	Verifizierung der thermodynamischen Datenbank TTNi7.....	66
5.2.2	Entwicklung einer kinetischen Datenbank.....	71
5.3	Modellierung der Segregation und Wärmebehandlung	73
5.3.1	Thermische Modellierung des Bridgman-Prozess	73
5.3.2	Segregation	75
5.3.3	Wärmebehandlung	79
5.4	Modellierung der Rheniumverteilung zwischen γ und γ' -Phase	82
5.5	Thermodynamik und Kinetik der TCP-Phasenausscheidung	84
5.5.1	Thermodynamik der Ausscheidung	84
5.5.2	Keimbildung	87
5.5.3	Dominierendes Legierungselement	92
5.5.4	Ausscheidungssequenzen	93
5.6	Einfluss von Ruthenium auf die TCP-Phasenausscheidung.....	103
5.6.1	Keimbildung	103
5.6.2	Diffusion.....	105
5.6.3	Fallstudie	106
5.6.4	Schlussfolgerung	108
5.7	Einflüsse auf die TCP-Phasenverteilung im Gefüge.....	110
5.7.1	Heterogene Keimbildung	110
5.7.2	Räumliche Verteilung durch Segregation.....	112
5.7.3	Größenverteilungen	113
6	Zusammenfassung	116
	Literaturverzeichnis	118
	Anhang A. Mobilitätsdatenbank WTMNi2	129
	Anhang B. Abschätzung der Ausscheidungsverspannung	136
	Anhang C. Definitionen der Thermodynamik und Kinetik	138
	Anhang D. Legierungen in der Abbildung 5.24b	139
	Anhang E. Parameter der Ausscheidungssimulationen	140
	Anhang F. Zusammensetzung der untersuchten Legierungen	143
	Anhang G. Zusammensetzung wichtiger Superlegierungen	144

Verzeichnis der Formelzeichen und Abkürzungen

Naturkonstanten

Alle Naturkonstanten nach CODATA 2006 [Moh08]

Symbol	Wert ¹	Einheit	Bedeutung
R	$8,31447 \pm 2$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante
N_A	$(6,0221420 \pm 5) \cdot 10^{23}$	mol^{-1}	Avogadro-Konstante
k	$(1,380650 \pm 2) \cdot 10^{-23}$	J K^{-1}	Boltzmann-Konstante
h	$(6,6260688 \pm 5) \cdot 10^{-34}$	J s	Planck-Konstante
π	3,1415927	1	Kreiszahl

Molare Massen der wichtigsten Elemente der Superlegierungen

Element	Wert	Einheit
Al	$26,98 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
B	$10,81 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
C	$12,01 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Co	$58,93 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Cr	$52,00 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Fe	$55,85 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Hf	$178,5 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Mo	$95,94 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Nb	$92,91 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Ni	$58,71 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Re	$186,2 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Ru	$101,1 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Ta	$181,0 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Ti	$47,90 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
W	$183,9 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}
Zr	$91,22 \cdot 10^{-3}$	kg mol^{-1}

¹ Die Fehlerangabe bezieht sich auf die letzte signifikante Stelle.

Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
A_j	m^2	Oberfläche des Keims der Phase j
${}^k A_i^{pj}$	1	kinetischer Interaktionsparameter der k -ten Ordnung zwischen den Elementen i und j
a_k	m	Gitterparameter der Elementarzelle in k -Richtung
c_i	wt-%	Gesamtkonzentration des Elements i in der Legierung
c_j^i	wt-%	Konzentration des Elements i in der Phase j
c_I^i	wt-%	Konzentration des Elements i an der Grenzfläche (Matrix)
c_M^i	wt-%	Konzentration des Elements i in der Matrixphase
c_P^i	wt-%	Konzentration des Elements i an der Grenzfläche (Ausscheidung)
\overline{dc}_i	wt-%	Änderung der Konzentration des Elements i bei Ausscheidung
d_i	m	effektive Diffusionslänge
δ	1	Restsegregationsindex
δ_{ik}	0 / 1	Kronecker-Delta ($i \neq k$: $\delta_{ik} = 0$, $i=k$: $\delta_{ik} = 1$)
Δ	1	relative Abweichung der atomaren Flüsse
D	$m^2 s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
D_i^*	$m^2 s^{-1}$	Tracer-Diffusionskoeffizient
D_{kj}^G	$m^2 s^{-1}$	intrinsischer Diffusionskoeffizient (gitterfixiert)
\tilde{D}_{kj}^n	$m^2 s^{-1}$	Interdiffusionskoeffizient (volumenfixiert) – k : diffundierende Spezies, j : Spezies, deren Gradient betrachtet wird, n : Referenzelement (in dieser Arbeit in jedem Fall Nickel)
dr	m	Schrittweite Radius
dt	s	Schrittweite Zeit
E	GPa	Elastizitätsmodul
ε	1	mechanische Dehnung
f	1	Freiheitsgrad des Systems
f_{het}	1	dimensionsloser Faktor für die Reduzierung der Verspannung durch heterogene Keimbildung
f_M^j	1	molarer Anteil der Phase j
f_V^j	1	Volumenanteil der Phase j
$F(\phi)$	1	Formfaktor für die Wachstumsrate nicht-sphärischer Teilchen
$F(x)$	1	rechte Seite eines nichtlinearen Gleichungssystems
G	GPa	Schubmodul
G_T	$K m^{-1}$	Temperaturgradient
G_j	$J mol^{-1}$	Gibbs'sche Freie Enthalpie der Phase j
G_{ref}^0	$J mol^{-1}$	Gibbs'sche Freie Enthalpie des reinen Elements
G_{mix}^{ideal}	$J mol^{-1}$	ideale Gibbs'sche Freie Mischungsenthalpie

Symbol	Einheit	Bedeutung
G_{mix}^{xs}	J mol^{-1}	nichtideale Gibbs'sche Freie Mischungsenthalpie
ΔG^*	J	Aktivierungsenthalpie der Keimbildung
ΔG_0	J mol^{-1}	globale thermodynamische Triebkraft der Ausscheidung
ΔG_S	J m^{-3}	Enthalpie der Verspannung des Keims durch Volumenfehlpas- sung
ΔG_i	J	Aktivierungsenthalpie der Diffusion über die Grenzfläche
ΔG_V	J m^{-3}	lokale thermodynamische Triebkraft der Ausscheidung
γ_j	J m^{-2}	Grenzflächenenergie der Phase j
\bar{J}_i	$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Fluss des Elements i durch Diffusion
k_i	at-% / at-%	Segregationskoeffizient zwischen Dendritenkern und inter- dendritischem Bereich des Elements i
$k_i^{\gamma/\gamma'}$	at-% / at-%	Verteilungsverhältnis von x_i^j zwischen γ - und γ' -Phase
l	m	Länge der Ausscheidung (Platte)
λ	m	primärer Dendritenarmstammabstand
L_{ij}^k	1	binärer thermodynamischer Interaktionsparameter der k -ten Ordnung der regulären Lösung zwischen den Elementen i und j
L_{ijl}^k	1	ternärer thermodynamischer Interaktionsparameter der k -ten Ordnung zwischen den Elementen i, j und l
M	kg mol^{-1}	molare Masse
\bar{M}_d	1	mittleres Maß für das Niveau der 3d-Orbitale der Legierung
$M_{d,i}$	1	Maß für das Energieniveau der 3d-Orbitale des Elements i
M_i	$\text{mol m}^2 \text{s}^{-1} \text{J}^{-1}$	Mobilität
μ^j	J mol^{-1}	chemisches Potential der Phase j
μ_j^i	J mol^{-1}	chemisches Potential des Elements i in der Phase j
n	mol	Stoffmenge
$N(t)$	1	Anzahl der Ausscheidungen mit Berücksichtigung der gegensei- tigen Behinderung beim Wachstum
$N_r(t)$	1	Anzahl der Ausscheidungen ohne Berücksichtigung der gegen- seitigen Behinderung beim Wachstum
N_0	m^{-3}	Anzahl der verfügbaren Keimbildungsplätze
N_i^s	1	Anzahl der Atome des Elements i auf dem Übergitter s
N^s	1	Gesamtanzahl der Plätze auf dem Übergitter s
N_k	1	Anzahl der Atome in einer Elementarzelle
\bar{N}_v	1	mittlere Elektronenleerstellenzahl der Legierung
$N_{v,i}$	1	Elektronenleerstellenzahl des Elements i
ν	1	Querkontraktionszahl
p	1	Index der Ausscheidungsphase
$P(Y)$	1	Matrix der Produkte $y_i^s \cdot y_i^s$
ϕ	1	Aspektverhältnis der Ausscheidung (Länge / Durchmesser)

Symbol	Einheit	Bedeutung
Q_i^j	1	kinetischer Interaktionsparameter
ΔQ_i	J mol ⁻¹	Aktivierungsenergie der Diffusion des Elements i
r	m	Radius
r_{lim}	m	mittlerer Abstand zwischen zwei Ausscheidungen
r^*	m	kritische Keimgröße
R	1	Residuum des numerischen Algorithmus
ρ	kg m ⁻³	Dichte der Legierung
ρ_j	kg m ⁻³	Dichte der Phase j
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
T_E	K	eutektische Temperatur
T_l	K	Liquidustemperatur
T_s	K	Solidustemperatur
$T_{\gamma'}$	K	γ' -Solvustemperatur
Θ_i	1	Frequenzfaktor
τ	s	Inkubationszeit der Keimbildung
U_i	1	dimensionslose Übersättigung der Matrix des Elements i
u_k	1	Molanteil nur unter Berücksichtigung der substitutionellen Atome
v	m s ⁻¹	Wachstums- / Erstarrungsgeschwindigkeit
V_e	m ³	Volumen der Ausscheidung ohne Berücksichtigung der Überlappung der Ausscheidungen
V_{ges}	m ³	Gesamtvolumen der Legierung
V_j	vol-%	Volumenanteil der Phase j in der Legierung
V_m	m ³ mol ⁻¹	molares Volumen
ω	Hz	Sprungfrequenz bei der Keimbildung
W_i	1	dimensionsloses Maß für Übersättigung des Elements i
Ω	1	thermodynamischer Interaktionsparameter in Form eines Potenzansatzes
x_i	at-%	Gesamtkonzentration des Elements i in der Legierung
x_j^i	at-%	Konzentration des Elements i in der Phase j
ξ_i	1	dimensionslose effektive Diffusionslänge
y_i^s	1	Platzanteil des Elements i im Übergitter s
Z	1	dimensionsloses Maß für die Übersättigung

Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
at-%	Atomprozent
CALPHAD	<u>C</u> alculation of <u>P</u> hase <u>D</u> iagrams – Verfahren für thermodynamische Berechnungen
CO ₂	Kohlendioxid
DICTRA	kommerzielle Software zur eindimensionalen Simulation der Diffusion
DSC	<u>D</u> ifferential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry – Verfahren zur Bestimmung von Reaktionsenthalpien und Umwandlungstemperaturen
EV	Elementarvolumen
EZ	Elementarzelle
GuD	<u>G</u> as- und <u>D</u> ampfkraftwerk
HRS	<u>H</u> igh <u>R</u> ate <u>S</u> olidification – Gießverfahren für einkristalline Bauteile
ID	interdendritischer Bereich
LM	Lichtmikroskop
LMC	<u>L</u> iquid <u>M</u> etal <u>C</u> ooling – Gießverfahren für einkristalline Bauteile
MATLAB	kommerzielles Programmiersystem für numerische Berechnungen
PHACOMP	<u>P</u> hase <u>C</u> omputation – traditionelles Verfahren zur Vorhersage der Sprödphasenbildung in Superlegierungen
ProCAST	kommerzielle Software zur Gießsimulation
REM	<u>R</u> asterelektronenmikroskop
TCP	<u>T</u> opologically <u>C</u> lose <u>P</u> acked Phases
TEM	<u>T</u> ransmissionselektronenmikroskop
ThermoCalc	kommerzielle Software für thermodynamische Berechnungen
wt-%	Masseprozent
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm

Kristallographische Phasen

Phase	Kristallstruktur	Beschreibung
γ	kfz	Ungeordnete Matrixphase der Nickelbasis-Legierungen
γ'	L1 ₂	Geordnete Ausscheidungsphase der Nickelbasis-Superlegierungen
σ	tetragonal	Sprödphase in Nickelbasis-Legierungen
μ	rhomboedrisch	Sprödphase in Nickelbasis-Legierungen
P ²	orthorombisch	Sprödphase in Nickelbasis-Legierungen
R	rhomboedrisch	Sprödphase in Nickelbasis-Legierungen
δ	hexagonal	Sprödphase in Nickelbasis-Legierungen

Kristallographische Richtungen und Ebenen

Zeichen	Erläuterung
[hkl]	kristallographische Richtung (hkl: Miller-Indizes)
<hkl>	kristallographisch äquivalente Richtungen
(hkl)	kristallographische Ebene
{hkl}	kristallographisch äquivalente Ebenen

² manchmal in der Literatur auch als π -Phase bezeichnet

Zusammenfassung

A new model has been developed in this work which is capable of simulating the precipitation kinetics of brittle phases, especially TCP-phases (topologically close packed phases) in ruthenium containing superalloys. The model simultaneously simulates the nucleation and the growth stage of precipitation for any number of precipitating phases. The CALPHAD method (Calculation of Phase Diagrams) is employed to calculate thermodynamic properties, such as the driving force or phase compositions in equilibrium. For calculation of diffusion coefficients, kinetic mobility databases which are also based on the CALPHAD-method are used. The model is fully capable of handling multicomponent effects, which are common in complex superalloys. Metastable phases can be treated and will automatically be dissolved if they get unstable. As the model is based on the general CALPHAD method, it can be applied to a broad range of precipitation processes in different alloys as long as the relevant thermodynamic and kinetic databases are available.

The developed model proves that the TCP-phases precipitate in a sequence of phases. The first phase that is often formed is the metastable σ -phase because it has the lowest interface energy due to low-energy planes at the interface between matrix and precipitate. After several hundred hours the stable μ - and P-phases start to precipitate by nucleating at the σ -phase which is energetically favourable. During the growth of these stable phases the σ -phase is continuously dissolved. It can be shown by thermodynamic CALPHAD calculations that the σ -phase has a lower Gibbs free enthalpy than the μ - and P-phase. All required parameters of the model, such as interface energy and nucleate densities, have been estimated.

The mechanisms of suppression of TCP-phase precipitation in the presence of ruthenium in superalloys were investigated with the newly developed model. It is shown by the simulations that ruthenium mostly affects the nucleation stage, while the growth stage of precipitation is nearly unchanged and the equilibrium phase fraction of the TCP-phases is hardly changed by ruthenium. Nucleation is partly slowed down by a reduction of the driving force through so called "reverse partitioning", which means that ruthenium is pushed into the γ' -phase if adding ruthenium to the alloy. According to the results additionally the driving force is reduced by a lower γ' -phase fraction, which can be caused by ruthenium in some alloys depending on other elements. Thermodynamic calculations prove that "reverse partitioning", which is a disputed concept, exists in some alloys. However, this is not

only depending on the ruthenium content but also on most other alloying elements. Beside the Ru content especially the Cr, Mo and Ti content is of importance for “reverse partitioning”. But the reduction of the nucleation rate by ruthenium cannot be explained only by these effects. As a conclusion of this work, it is postulated that a second maybe even more important mechanism is an increase of interface energy by ruthenium. The model explains the experimental results very well.

Driving force of TCP-phase precipitation is controlling the size distribution of the precipitates and can be predicted qualitatively by CALPHAD calculations. High driving force leads to many small precipitates while a low driving force leads to few big precipitates. The calculations show that TCP-phase precipitation is preferred in the dendrite cores because the driving force for precipitation is much higher in these regions due to residual segregation of ruthenium.

For this work a validation of existing thermodynamic and kinetic databases was needed. All results demonstrate that the database TTNi7 is well suited for the application with superalloys containing up to 3 weight percent ruthenium. A new mobility database was developed in this work, which is capable of simulating diffusion in ruthenium-containing superalloys.

In conclusion it can be said that simple thermodynamic calculations with the CALPHAD method are a much more generally applicable tool for the comparison of the instability of alloys in respect to TCP phase formation than the conventional PHACOMP (Nv-method) or New-PHACOMP (Mv-method) method because it is not limited to σ -phase precipitation and includes ruthenium and is capable of considering both the matrix concentration and microsegregation. The simulations of microsegregation as well as solidification modelling with one-dimensional models using the software DICTRA confirmed that the diffusion perpendicular to the axis of the dendrite is larger than in the direction of the dendrite axis as the diffusion distances are much smaller in this direction. The effect is considerably larger than it has been proposed earlier and limits application of one-dimensional models for this purpose.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die elektrische Energieerzeugung befindet sich in einem tiefgreifenden Wandel. Dies geschieht vor dem Hintergrund zunehmend wissenschaftlich belegter Fakten zum Klimawandel [IPC07] und exorbitant steigender Energiekosten aufgrund der endlichen Ressourcen fossiler Brennstoffe. Zudem verteilen sich die Energierohstoffe global auf wenige, teils politisch instabile Staaten. Daher besteht das politische und technologische Ziel darin, den Kohlendioxidausstoß (CO_2) durch eine effizientere Nutzung der Brennstoffe in den Kraftwerken, Abtrennung und Speicherung des Kohlendioxids sowie zunehmende Nutzung regenerativer Energiequellen zu reduzieren. Die Stromerzeugung verursachte im Jahr 2007 insgesamt 41,5% des deutschen CO_2 -Ausstoßes [DPG09].

Da die in Deutschland wichtigste regenerative Energiequelle, die Windenergie, nicht beständig zur Verfügung steht und effiziente großtechnische Speichermöglichkeiten für Energie auf absehbare Zeit nicht serienreif sein werden, sind schnellstartfähige fossile Kraftwerke als Reserve- und Regelkapazität unverzichtbar. Zum kurzfristigen Ausgleich von Windschwankungen wird im Jahr 2015 eine schnell verfügbare Regelkapazität von 20% der Nennleistung der installierten Windkraftwerke für notwendig angesehen. Als Reserveleistung bei Windflaute wird eine Kraftwerkskapazität von 94% der installierten Windenergienennleistung benötigt, welche in Deutschland im Jahr 2020 bis zu 54 GW betragen könnte [DEN05]. Auf Grund des besonders hohen Wirkungsgrades und der Schnellstartfähigkeit werden hier Gas- und Dampfkraftwerke (GuD-Kraftwerke) eine zentrale Rolle spielen.

Im Jahr 2008 verteilte sich die deutsche Stromerzeugung zu 46% auf Stein- und Braunkohlekraftwerke, zu 22% auf die Kernenergie und zu 12% auf Gaskraftwerke. Wind und Wasser erzeugten 7% und 4%, insgesamt produzierten regenerative Quellen 15% des Stroms [AGE09, DPG09]. Der Rest der Stromerzeugung erfolgte durch sonstige Quellen. Nach der Leitstudie der Bundesregierung von 2007 ist für das Jahr 2030 geplant, je 26% des Stroms aus Windenergie und Kohle zur Verfügung zu stellen. Sonstige regenerative Quellen werden 15% der Stromversorgung übernehmen. GuD-Kraftwerke sollen 13% und weitere fossile Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlagen oft auf Basis von Gasturbinen noch einmal 16% der Stromversorgung liefern. Die Stromproduktion durch Wasserkraft bleibt weit-

gehend unverändert bei 4% der elektrischen Energieerzeugung [Nit07]. Außerdem ist bei der Einführung von CO₂-Abscheidetechnologien mit einem Wirkungsgradverlust von bis zu 10 Prozentpunkten zu rechnen [COO03]. Dies unterstreicht den hohen Bedarf an hocheffizienten Gasturbinen für die elektrische Energieversorgung.

Eine zentrale Aufgabe bei der Erhöhung des Wirkungsgrades von Gasturbinen in GuD-Kraftwerken ist die Steigerung der Brenngastemperatur, welcher allerdings durch die Hochtemperaturbeständigkeit der Werkstoffe, insbesondere der Turbinenschaufeln, Grenzen gesetzt sind. Vor allem durch höhere Turbineneintrittstemperaturen ließ sich der Wirkungsgrad der GuD-Kraftwerke von ca. 40% im Jahr 1980 auf voraussichtlich 60% im Jahr 2011 (Kraftwerk Irsching 4 bei Ingolstadt) erhöhen. Dies entspricht einer Reduzierung des CO₂-Ausstoßes auf ca. 350 g / kWh. Bis 2020 ist eine Steigerung des Wirkungsgrades von GuD-Kraftwerken auf 65% mit entsprechenden 328 g CO₂ / kWh in der Planung [DPG05, COO03]. Im Vergleich dazu lag der mittlere Wirkungsgrad aller installierten fossilen Kraftwerke in Deutschland im Jahr 2003 bei 39,9%, was einem mittleren CO₂-Ausstoß von 858 g / kWh entspricht [DPG05].

Diese Verbesserung des Wirkungsgrades erfordert vor allem eine Erhöhung der Einsatztemperatur der Turbinenschaufelwerkstoffe, die bei den führenden Anbietern General Electric, Siemens und Alstom oft aus einkristallin erstarrten Nickelbasis-Superlegierungen gefertigt sind. Ein wichtiges Auslegungskriterium ist die Kriechbeständigkeit. Die im Moment in Entwicklung befindlichen Einkristalllegierungen der 3. und 4. Generation enthalten mehrere Gewichtsprozent Rhenium, welches einerseits die Kriechbeständigkeit und damit die Einsatztemperatur erhöht, andererseits aber bei zu starker Zugabe auch zur Ausscheidung spröder TCP-Phasen¹ führt und so kontraproduktiv für die mechanischen Eigenschaften sein kann. Eine Möglichkeit zur Zurückdrängung dieser spröden Phasen ist die Zugabe des Elements Ruthenium, das die Ausscheidung hemmt. Allerdings ist über die Kinetik und die Mechanismen der TCP-Phasenausscheidung noch relativ wenig bekannt, und der Einsatz des Legierungselements muss aufgrund der hohen Kosten sparsam erfolgen.

¹ engl. „topologically closed packed phases“

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein theoretisches Modell der TCP-Phasenausscheidung in Superlegierungen zu entwickeln und die dominierenden physikalischen Prozesse und dabei insbesondere den Einfluss von Ruthenium auf die Ausscheidungskinetik zu erforschen. Das Modell soll möglichst allgemein sein und weit über die Möglichkeiten der traditionellen PHACOMP-Methode hinausgehen.

Da typische Superlegierungen bis zu zehn und mehr Legierungselemente enthalten, ist es unabdingbar, die thermodynamischen und kinetischen Vorgänge bei der Ausscheidung mit Hilfe der CALPHAD-Methode (Calculation of Phase Diagrams) zu berechnen. Diese ausgereifte Methode stellt ein geeignetes Werkzeug für Nickelbasis-Superlegierungen dar, allerdings ist über die Anwendbarkeit der verfügbaren Datenbanken auf rutheniumhaltige Superlegierungen wenig bekannt. Die zentralen Aufgaben dieser Arbeit sind daher:

- Modellierung der Ausscheidungsvorgänge mit physikalischen Modellen für Keimbildung und Wachstum, welche die Effekte in Multikomponentensystemen mit mehr als acht Legierungselementen berücksichtigen
- Entwicklung und Validierung geeigneter CALPHAD-Datenbanken für die Berechnung der Thermodynamik und der Diffusion in Superlegierungen, insbesondere im Hinblick auf die Anwendbarkeit für die TCP-Phasenausscheidung
- Abschätzung der physikalischen Parameter, welche die Ausscheidungsvorgänge bestimmen
- Untersuchung der Mechanismen der Hemmung der Ausscheidungskinetik der TCP-Phasen durch Ruthenium
- Entwicklung von Modellen zur Vorhersage der Segregation im Gusszustand und nach der Wärmebehandlung

2 Grundlagen der einkristallinen Superlegierungen

Im folgenden Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften der Nickelbasis-Superlegierungen und die Herstellung durch einkristalline Erstarrung dargestellt.

2.1 Entwicklung von einkristallinen Superlegierungen mit Ruthenium

Technisch einkristalline bzw. stängelkristalline Werkstoffe haben eine deutlich höhere Kriechfestigkeit als vergleichbare polykristalline Werkstoffe bei hohen Temperaturen. Dabei macht man sich zunutze, dass in der Hauptbelastungsrichtung keine Korngrenzen vorkommen, welche die Kriechbeständigkeit reduzieren. Außerdem ist so möglich, die Wärmedehnung durch eine günstige Orientierung des in Einkristallen richtungsabhängigen Elastizitätsmoduls zu minimieren. Es wurden mehrere Legierungsgenerationen entwickelt, die speziell für die einkristalline Erstarrung optimiert sind. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über wichtige Vertreter der ersten bis fünften Legierungsgeneration, welche eine Steigerung der zulässigen Werkstofftemperatur um ca. 100 °C erlauben.

Tabelle 2.1: Übersicht über wichtige Vertreter der ersten bis fünften Generation der einkristallinen Superlegierungen. Alle Angaben in wt-%. Außerdem ist die Temperatur θ_{max} angegeben, bei der Kriechversagen nach 1000 h und 137 MPa auftritt [Har03].

	Legierung	Al	Co	Cr	Mo	Nb	Re	Ru	Ta	Ti	W	Hf	Ni	$\theta_{max} / ^\circ\text{C}$
1.	PWA 1480	5,0	5,0	10,0	-	-	-	-	12,0	1,5	4,0	-	bal.	1010
2.	CMSX-4	5,6	9,0	6,5	0,6	-	3,0	-	6,5	1,0	6,0	0,1	bal.	1030
3.	CMSX-10	5,7	3,0	2,0	0,4	0,1	6,0	-	8,0	0,2	5,0	0,03	bal.	1050
4.	TMS-138	5,8	5,8	2,8	2,9	-	5,1	1,9	5,6	-	6,1	0,05	bal.	1080
5.	TMS-162	5,8	5,8	2,9	3,9	-	4,9	6,0	5,6	-	5,8	0,09	bal.	1110

An der Tabelle lassen sich deutlich die Trends bei der Weiterentwicklung der einkristallinen Legierungen hin zu höheren Festigkeiten ablesen. Legierungen der 1. Generation haben kein Rhenium oder Ruthenium, in der 2. Generation werden 3 wt-% Rhenium eingesetzt und in der 3. Generation ist der Re-Anteil auf 6 wt-% gesteigert. Dadurch erhöht sich die Kriechbeständigkeit deutlich, gleichzeitig werden die Legierungen aber auch anfällig für die Ausscheidung von spröden TCP-Phasen. Es ist bekannt, dass Ruthenium die Neigung zur Sprödphasenbildung deutlich herabsetzt und ein leichter Mischkristallhärter ist [Sat06, Neu10]. Daher werden in Einkristalllegierungen der 4. bzw. 5. Generation 3 bzw. 6 wt-% Ruthenium zugefügt [Har03]. Zur Reduzierung der TCP-Phasenanfälligkeit muss der Gehalt sämtlicher TCP-Phasenbildner, also nicht nur der von Re, sondern auch der von Cr, Mo und W aufeinander abgestimmt werden. Insbesondere der Cr-Anteil wurde erheblich

reduziert, da dieses Element durch die Weiterentwicklung der Korrosionsschutzbeschichtungen und den Einsatz schwefelarmer Brennstoffe in der Energieerzeugung nicht mehr im gleichen Maß wie früher für den Korrosionsschutz nötig ist, gleichzeitig aber besonders zu Bildung von TCP-Phasen neigt. Eine Zugabe von Re und Ru verbessert die Hochtemperaturkriechbeständigkeit der Legierungen, erhöht jedoch auch die Kosten enorm.

2.2 Mikrostruktur von Superlegierungen

Gegossene Nickelbasis-Superlegierungen haben eine typische zweiphasige Mikrostruktur, welche aus der kubisch-flächenzentrierten γ -Matrixphase und der geordneten γ' -Phase besteht. Weitere Bestandteile der Mikrostruktur sind Eutektika, spröde TCP-Phasen sowie Karbide. In der Abbildung 2.1 ist die typische zweiphasige Mikrostruktur einer einkristallinen Superlegierung dargestellt. Diese Mikrostruktur führt zu einem komplexen Kriechverhalten, für das z.B. von Preußner und Glatzel et al. (2005) Kriechmodelle entwickelt wurden [Pre05].

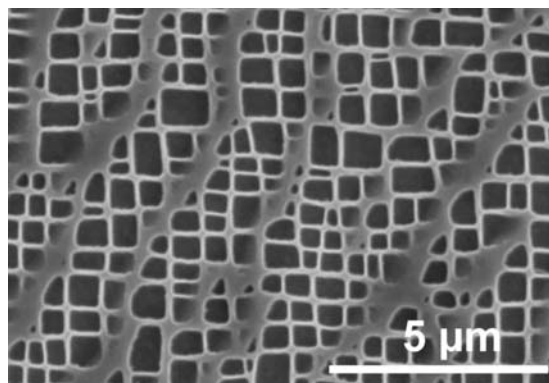


Abbildung 2.1: Mikrostruktur einer wärmebehandelten einkristallinen Superlegierung. Die dunkle Phase ist die γ' -Phase und die hellen Bereiche stellen die γ -Matrix dar [Neu10].

γ -Phase

Die γ -Phase ist die kubisch-flächenzentrierte Ni-Matrixphase. Eine Zugabe der Elemente Re, Mo und W verbessert erheblich die Festigkeit durch Mischkristallhärtung. Bislang wird aber der Anteil von Mo gering gehalten, da es für schlechtere Korrosionsbeständigkeiten verantwortlich gemacht wird [Car98]. Weitere Elemente mit Mischkristallhärtungseffekten sind Cr, Al, Ti, Ta, Zr und Hf. Bei Rhenium wurde als ein Verfestigungsmechanismus die Bildung von Re-Clustern identifiziert. Seit der Arbeit von Mottura und Reed erscheint dieser aber als umstritten [Bla86, Mot08]. Karunaratne und Reed (2003) führen vielmehr die außergewöhnlich langsame Diffusion von Rhenium für die gute Kriechbeständigkeit rheniumhaltiger Legierungen an [Kar03], auch wenn sie keinen detaillierten Mechanismus

angeben können. Diese Feststellung scheint aber vor dem Hintergrund der bis heute nicht im Detail verstandenen Kriechmechanismen in Nickelbasissuperlegierungen als zu einfach und noch nicht ausreichend.

γ' -Phase

Die γ' -Phase ist die geordnete intermetallische Phase Ni_3Al mit einer L1_2 -Struktur. Ni kann in den Superlegierungen vor allem durch die Legierungselemente Co und Cr substituiert werden, während Al insbesondere durch Ti, Ta, Nb, Mo und W ersetzt wird [Hem98]. Insbesondere aufgrund einer Fließspannungsanomalie der γ' -Phase weisen die Nickelbasis-Superlegierungen eine besonders hohe Festigkeit auf. Dabei nimmt die Festigkeit dieser intermetallischen Phase mit steigender Temperatur zu, anstatt wie bei den meisten Legierungen abzufallen. Der Effekt wird durch den Quergleitmechanismus nach Kear-Wilsdorf erklärt [Kea62]. Über einen energetisch zulässigen, aber thermisch aktivierten Prozess können sich Versetzungen aus der Gleitebene herausdrehen und die Verformung blockieren.

Ein wichtiger thermodynamisch gesteuerter Parameter für die mechanische Festigkeit der Superlegierungen ist die Verteilung der Elemente zwischen der γ und der γ' -Phase, weil nur die Elemente in der γ -Matrix die Kriechbeständigkeit direkt über die Versetzungsbewegung beeinflussen können. Solche Effekte werden vor allem für das Legierungselement Re diskutiert, da dieses weitgehend in der γ -Phase vorliegt. Hierbei soll das Re durch den sogenannten „reverse partitioning“-Effekt bei einer Zugabe von Ru verstärkt in die γ' -Phase geschoben werden und so die Re-Konzentration in der Matrix gesenkt werden [O'Ha96]. Einerseits wird dadurch die Mischkristallhärtung reduziert und andererseits aber auch die Bildung der schädlichen TCP-Phasen vermindert, die sich negativ auf die Kriechbeständigkeit auswirken können. Für den Verteilungskoeffizienten zwischen der γ und der γ' -Phase gilt die folgende Definition:

$$k_i^{\gamma/\gamma'} = \frac{x_i^\gamma}{x_i^{\gamma'}} \quad (2.1)$$

Es sind $k_i^{\gamma/\gamma'}$ der Verteilungskoeffizient zwischen der γ und der γ' -Phase für das Element i , x_i^γ die Konzentration des Elements i in der γ -Phase und $x_i^{\gamma'}$ die Konzentration des Elements i in der γ' -Phase (in at-%).

TCP-Phasen

In vielen Superlegierungen beobachtet man nach längeren Betriebszeiten insbesondere im mittleren Temperaturbereich zwischen 750 und 1050 °C die Ausscheidung von spröden, ausgeprägt plattenförmigen und daher im Querschliff nadelförmig erscheinenden Ausscheidungen (siehe Abbildung 2.2), welche die mechanischen Eigenschaften der Legierungen oft deutlich verschlechtern [Pes94, Dar88, Rae01]. Diese TCP-Phasen weisen sehr komplexe Elementarzellen mit mehr als 30 Atomen auf [Rae01]. Dadurch existieren in den Phasen fast keine Gleitebenen, und sie sind deswegen sehr spröde. Die Eigenschaften der TCP-Phasen werden im Detail im Kapitel 3 betrachtet. Ruthenium hemmt die TCP-Phasenausscheidung signifikant [O’Ha96, Kob02, Sat06, Yeh06, Hob08a], die Mechanismen werden allerdings noch kontrovers diskutiert [Yeh06, Hob08b] und stellen einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar.

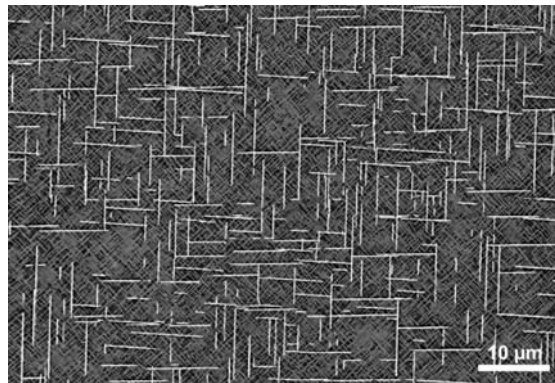


Abbildung 2.2: Nadelförmige TCP-Ausscheidungen in der (100)-Ebene einer rheniumhaltigen Superlegierung [Neu10]. Wie zu erkennen ist, liegen die TCP-Phasen immer in definierten kristallographischen Ebenen. Weitergehende Untersuchungen zeigen, dass die TCP-Phasen in einkristallinen Legierungen tatsächlich Platten sind, die senkrecht zur (100)-Ebene liegen und daher in diesem Bild als Nadeln erscheinen.

In der Arbeit von Volek (2002) wurden in rheniumfreien und rheniumhaltigen Legierungen TCP-Phasen mit sehr unterschiedlichen Nadellängen gefunden. [Vol02]. Er schließt aus Kriechversuchen, dass die langen Nadeln für die mechanischen Eigenschaften wesentlich kritischer als die kurzen sind. Offensichtlich spielt also nicht nur der Volumenanteil, sondern auch die Morphologie der TCP-Phasen eine wichtige Rolle in Hinblick auf die Schädigung des Werkstoffs [Sim98, Vol04]. Zumindest in bestimmten Fällen führt die Ausscheidung von TCP-Phasen zu einer signifikanten Verschlechterung der Kriechfestigkeit bei hohen Temperaturen [Sim98, Vol02, Vol06, Ree07, Hob08a].

Eutektikum

Bei der Erstarrung von Nickelbasis-Superlegierungen reichern sich insbesondere die Elemente Al, Ta und Ti in der Restschmelze an. Aus diesem Grund bildet sich am Ende der

Erstarrung ein $\gamma+\gamma'$ -Eutektikum (siehe Abbildung 2.3), welches aus der Restschmelze erstarrt und daher einen hohen Al- und Ti-Gehalt aufweist [War05]. Im Gegensatz zu binären Eutektika erfolgt die Erstarrung bei Multikomponentensystemen in einem Temperaturbereich und nicht bei einer einzigen Temperatur, da der Prozess durch eine eutektische Rinne läuft [Wal05]. Im Gusszustand findet man die niedrigsten lokalen Schmelzpunkte bei den eutektischen Inseln, die daher während der Wärmebehandlung anschmelzen können. Aus diesem Grund wird allgemein angenommen, dass die Wärmebehandlungsprozesse so durchgeführt werden müssen, dass das Eutektikum nicht aufgeschmolzen wird. Ansonsten haben die angeschmolzenen Bereiche möglicherweise negative Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften [Gas88, Wal91, Car99].

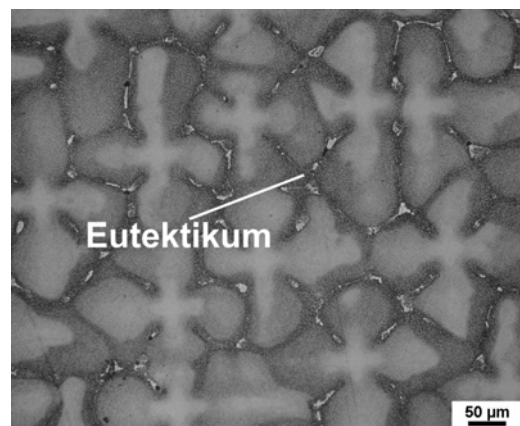


Abbildung 2.3: Mikrostruktur in der Draufsicht auf die (001)-Ebene einer rheniumhaltigen Superlegierung im Gusszustand. Die Bereiche mit eutektischer Restschmelze zwischen den Dendriten sind erkennbar [Hec10a].

Noch immer wird der Abschluss des Erstarrungsprozesses kontrovers diskutiert. Neben der Meinung, dass eine eutektische Multikomponentenreaktion vorliegt [Hec10a], vertreten D'Souza et al. (2007) die Ansicht, dass es sich vielmehr um eine peritektische Reaktion handelt [D'So07]. Neuere Forschungen von Heckl, Rettig und Singer zeigen, dass auch Rhenium die eutektische Erstarrung beeinflusst [Hec10b].

2.3 Kriechverhalten von Superlegierungen bei hoher Temperatur

Rhenium erhöht wie kaum ein anderes Element die Kriechbeständigkeit der Superlegierungen. Andererseits neigt es bei zu hoher Zugabe zur Bildung spröder TCP-Phasen, die sich vor allem nach längerer Betriebszeit negativ bemerkbar machen können.

Es gilt mittlerweile als gesichert, dass eine zusätzliche Zugabe von Ru die Kriechbeständigkeit durch Unterdrückung von TCP-Phasen sowie durch eine gewisse Mischkristallhär-

tung weiter verbessert [O'Ha96, Kob02, Yeh04, Neu10]. Ein solcher Einfluss wird in der Arbeit von Neumeier (2010) besonders deutlich (siehe Abbildung 2.4). Er konnte feststellen, dass Re die Kriechrate etwa um den Faktor 500 reduziert. Gleichzeitig erhöht Ru die Kriechfestigkeit ebenfalls etwas durch Mischkristallhärtung. Allerdings kann der Effekt der TCP-Phasenunterdrückung aufgrund der kurzen Versuchszeiten hier noch nicht beobachtet werden [Neu10]. Dieser konnte aber mittlerweile von verschiedenen anderen Veröffentlichungen nachgewiesen werden [O'Ha96, Kob02, Sat04, Sat06, Yeh04, Yeh06, Hob08a]. Yeh et al. (2004) stellten zum Beispiel fest, dass nach tausend Stunden bei 1100 °C mit 2 wt-% Ru kaum noch TCP-Phasen gebildet werden, während in der gleichen Legierung ohne Ru bereits die TCP-Phasenausscheidung einsetzt [Yeh04]. Bisher noch umstrittene Theorien zur Ausscheidungshemmung durch Ru wurden u.a. von O'Hara (1996) und Hobbs et al. (2008) entwickelt [O'Ha96, Hob08b]. Im Kapitel 3.3 werden diese Theorien im Detail erläutert.

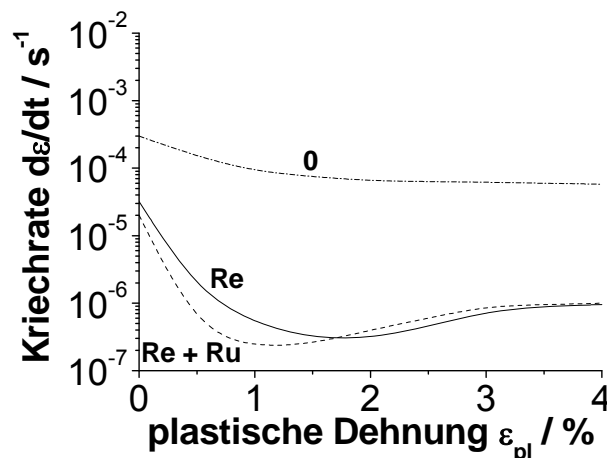


Abbildung 2.4: Kriechkurven (Dehnrates über plastische Dehnung) einer Superlegierung (Ni - 4,9 wt-% Al - 4,1 Co - 8,2 Cr - 2,5 Mo - x Re - y Ru - 1,6 Ta - 3,9 Ti) ohne Rhenium (0), mit 3 wt-% Re (Re) und mit 3 wt-% Re und 3 wt-% Ru (Re+Ru) bei 1100 °C und 137 MPa [Neu10]

Bislang wurden nur verhältnismäßig wenige ZTU-Diagramme der TCP-Phasenausscheidung in Superlegierungen veröffentlicht [Dar88, Pes94, Rit98, Rit99, Rae00, Rae01, Sat04, Sat06, Yan07]. Dabei wird die Ausscheidungssequenz der TCP-Phasen kaum berücksichtigt, und nur in den Arbeiten von Sato et al. (2004, 2006) wurde der Einfluss von Ruthenium auf das ZTU-Diagramm eingehend untersucht [Sat04, Sat06]. Ein Grund ist, dass die Aufstellung von ZTU-Diagrammen aufwändig ist. In vielen Fällen erreicht der Phasenanteil erst nach zehntausenden von Stunden das Gleichgewicht. Aus diesem Grund kann eine Modellierung den Aufwand erheblich reduzieren.

Für die großtechnische Herstellung ist insbesondere auch die Gießbarkeit von Bedeutung. Es stellt sich heraus, dass rheniumhaltige Superlegierungen meist wesentlich schlechter gießbar sind als rheniumfreie Legierungen. Dies gilt vor allem für die großen Turbinenschaufeln in stationären Gasturbinen [Zho06].

2.4 Herstellung von einkristallinen Werkstücken

2.4.1 Gießverfahren

Man erreicht eine einkristalline Erstarrungsmorphologie durch gezielte Einstellung des Temperaturgradienten G_T sowie der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v (siehe Abbildung 2.5). Mit steigendem Quotienten G_T/v verändert sich die Morphologie von planar über zellular, dendritisch zu globulitisch. Je größer das Produkt $G_T \cdot v$ ist, desto kleiner sind die Dendritenarmabstände, und kürzere Wärmebehandlungen werden zur Homogenisierung der Segregation ermöglicht [Kur86, Gol94]. In Hinblick auf eine hohe Wirtschaftlichkeit werden möglichst hohe Abzugsraten angestrebt. Je nach Wahl der Prozessparameter stellt sich der primäre Dendritenarmabstand λ_1 ein. Dies wird durch eine von Kurz (1986) angegebene empirische Zahlenwertgleichung mit G_T und v beschrieben. Die Proportionalitätskonstante wurde zuletzt von Krug (1998) bestimmt [Kur86, Kru98].

$$\frac{\lambda_1}{\mu m} = 1444 \cdot \left(\frac{G_T}{K/m} \right)^{-0,5} \cdot \left(\frac{v}{m/s} \right)^{-0,25} \quad (2.2)$$

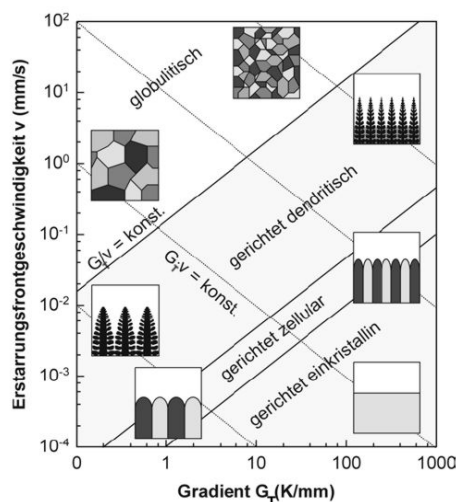


Abbildung 2.5: Morphologie der Erstarrungsfront und sich bildendes Gefüge in Abhängigkeit von Temperaturgradient und Erstarrungsgeschwindigkeit nach [Kur86] (aus [Vol02]).

Heute erfolgt der Abguss stängel- und einkristalliner Bauteile meistens mit dem Bridgman-Verfahren (HRS-Verfahren¹). Ein neueres Verfahren ist das „Liquid Metal Cooling“-Verfahren (LMC), mit dem höhere Temperaturgradienten ermöglicht werden [Kru98, Fit97, Bet96, Sin94, Sin95, Loh00, Loh02]. Generell zielt die technische Entwicklung des Gießprozesses auf möglichst große Temperaturgradienten in der Erstarrungszone bei gleichzeitig fehlerfreier Herstellung großer Gussteile hin. Während die Abkühlung im Bridgman-Verfahren in erster Linie durch Wärmestrahlung dominiert wird, beruht das LMC-Verfahren auf konvektiver Wärmeabfuhr in einem Flüssigmetallbad aus Zinn oder Aluminium. Dies erlaubt in Verbindung mit einem dynamischen Baffle einen sehr großen Temperaturgradienten in der Erstarrungszone und stellt den entscheidenden Weiterentwicklungsschritt des LMC-Verfahrens dar [Loh02]. Dadurch erreicht man bessere Wirtschaftlichkeit und wesentlich kleinere Dendritenarmabstände, die nach Lamm (2007) um den Faktor zwei unter denen des HRS-Verfahrens liegen können [Lam07]. Insbesondere für rheniumhaltige Legierungen erweist sich das als interessant, da dadurch die Diffusionswege für das deutlich zu Segregation neigende und langsam diffundierende Rhenium reduziert und die wirtschaftlich erzielbare Homogenisierung deutlich verbessert werden kann. Eine ausführliche Darstellung des LMC-Verfahrens findet sich bei Lohmüller (2002) [Loh02].

2.4.2 Wärmebehandlung

Bauteile im Gusszustand zeigen Eigenschaften, die weit unter denen von optimal wärmebehandelten Superlegierungen liegen. Ein wichtiger Grund ist, dass die dendritische Erstarrung zu Mikroseigerungen vor allem von Re und W führt. Außerdem bilden sich eutektische Inseln sowie eine inhomogene γ/γ' -Struktur. Deswegen werden Superlegierungen grundsätzlich mit folgenden Zielen wärmebehandelt [Vol02].

- Homogenisierung der Seigerungen
- Auflösung des γ/γ' -Eutektikums
- Einstellung einer optimalen γ' -Morphologie

Diese Ziele lassen sich nur durch eine zweistufige Wärmebehandlung erreichen. Zunächst wird eine Homogenisierungsglühung durchgeführt, bei der das γ/γ' -Eutektikum und die grob ausgeschiedene γ' -Phase aufgelöst sowie die Mikroseigerungen reduziert werden.

¹ engl. „high rate solidification“

Meistens wird der erste bis über 24 Stunden lange Wärmebehandlungsschritt zwischen 1200 und 1300 °C durchgeführt. Hierbei muss ein Wärmebehandlungsfenster eingehalten werden, welches zwischen der γ' -Solvus-Temperatur und der Schmelztemperatur des γ/γ' -Eutektikums liegt. Oft wird die Temperatur stufenweise gesteigert, um den Schmelzpunkt durch Diffusionsprozesse allmählich zu erhöhen und ihm jeweils mit der Glühtemperatur zu folgen. Man „treibt den Schmelzpunkt vor sich her“. Die Mikroseigerungen von Re und W können unter wirtschaftlichen Bedingungen nicht vollständig beseitigt werden, weil deren Diffusionskoeffizienten zu klein sind. Dagegen lässt sich bei den meisten anderen Legierungselementen wie Al, Ti oder Ru eine vollständige Homogenisierung erzielen [Fuc01]. In der Regel stellt die Auflösung des Eutektikums heute kein Problem mehr dar. Da nur eine weitgehende Homogenisierung gute Werkstoffeigenschaften ermöglicht, muss ein Kompromiss zwischen der technisch möglichen und der wirtschaftlich sinnvollen Auslagerungszeit gefunden werden.

Nach der Homogenisierungsglühung findet eine zweite Aushärtungsglühung bei 850 – 1100 °C statt, die das Wachstum der γ' -Phase gezielt einstellt. In diesem Prozess wird vor allem die Größenverteilung der Ausscheidungen gesteuert.

3 Grundlagen der TCP-Phasen in Superlegierungen

3.1 Eigenschaften der TCP-Phasen

Mehrere Studien in der Literatur haben die TCP-Phasenausscheidung in Superlegierungen eingehend charakterisiert, wobei jedoch auch noch deutliche Lücken vorhanden sind. Dabei zeigt sich, dass verschiedene Typen von Phasen vorkommen und das Eigenschaftsspektrum der TCP-Phasen sehr groß ist. Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Eigenschaften dargestellt. Die ersten Untersuchungen der TCP-Phasen gehen auf Rideout et al. (1951) zurück [Rid51].

3.1.1 Kristallstrukturen

Kristallographie

Alle Kristallstrukturen der σ -, μ - und P-Phase wurden bereits detailliert untersucht. Übereinstimmend werden die σ -Phase als tetragonal, die μ -Phase als rhomboedrisch und die P-Phase als orthorombisch beschrieben (siehe Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Übersicht über die Kristallstrukturen der TCP-Phasen in Nickelbasis-Superlegierungen [Dar88, Pes94, Rit98, Kar01, Rae01, Fen04, Sat06, Yeh08]

TCP-Phase	σ	μ	P	R	δ
Urtyp	Cr ₄₆ Fe ₅₄	Mo ₆ Co ₇	Cr ₁₈ Mo ₄₂ Ni ₄₀	Cr ₁₈ Mo ₃₁ Co ₅₁	Mg
Kristallstruktur	tetragonal	rhom- boedrisch	orthorombisch	rhom- boedrisch	hexagonal
Raumgruppe	P42/mnm	R-3m	Pnma	R-3	P63/mmc
Atome pro Elementarzelle¹	30	39	56	159	159
Gitterparameter $a_1 / 10^{-9}$ m	0,920	0,474	1,72	1,10	2,70
Gitterparameter $a_2 / 10^{-9}$ m	0,920	0,474	0,480	1,10	2,70
Gitterparameter $a_3 / 10^{-9}$ m	0,480	2,55	0,910	1,93	4,31
Winkel / °	90	120	90	120	120

¹ bezogen auf rhomboedrische Elementarzelle

Zur R-Phase gibt es nur relativ wenige Studien, die der Phase eine rhomboedrische Kristallstruktur zuschreiben [Rae01]. Auch über die hexagonale δ -Phase ist noch nicht viel bekannt, jedoch wurde sie von Feng et al. (2004) und Yeh et al. (2008) lediglich in Superlegierungen mit hohem Ru-Anteil gefunden [Fen04, Yeh08]. Generell zeigen die TCP-Phasen komplexe Strukturen mit zahlreichen Atomen in einer Elementarzelle und bestehen aus dicht gepackten Schichten der kleineren Atome wie Nickel oder Chrom. Zwischen den Schichten mit den Koordinationszahlen 12, 14 oder 15 befinden sich die größeren Atome, die die Zentren der sogenannten Kasper-Polyeder darstellen [Sin72]. Die Phasen werden als topologisch dichtest gepackt bezeichnet, weil die Kristallstruktur im Gegensatz zu einfachen Kristallstrukturen nicht geometrisch dichtest gepackt ist, sondern wesentlich komplexere und daher weniger dichte Strukturen vorliegen.

Orientierungsbeziehungen und Kohärenz

Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Elementarzellen der drei wichtigsten TCP-Phasen in den einkristallinen Superlegierungen im Vergleich zur γ -Matrix. Da die Kristallstrukturen sehr komplex sind, erkennt man die Kohärenz bestimmter Ebenen nicht unmittelbar aus der Elementarzelle. Zum Beispiel stimmen zwischen der γ - und der σ -Phase die $(111)_{\gamma}$ - und die $(001)_{\sigma}$ -Ebene sowie die $\langle 431 \rangle_{\gamma}$ - und die $\langle 100 \rangle_{\sigma}$ -Richtung nach Berechnungen von Rae et al. (2001) mit einer Fehlpassung von nur 2% überein [Rae01].

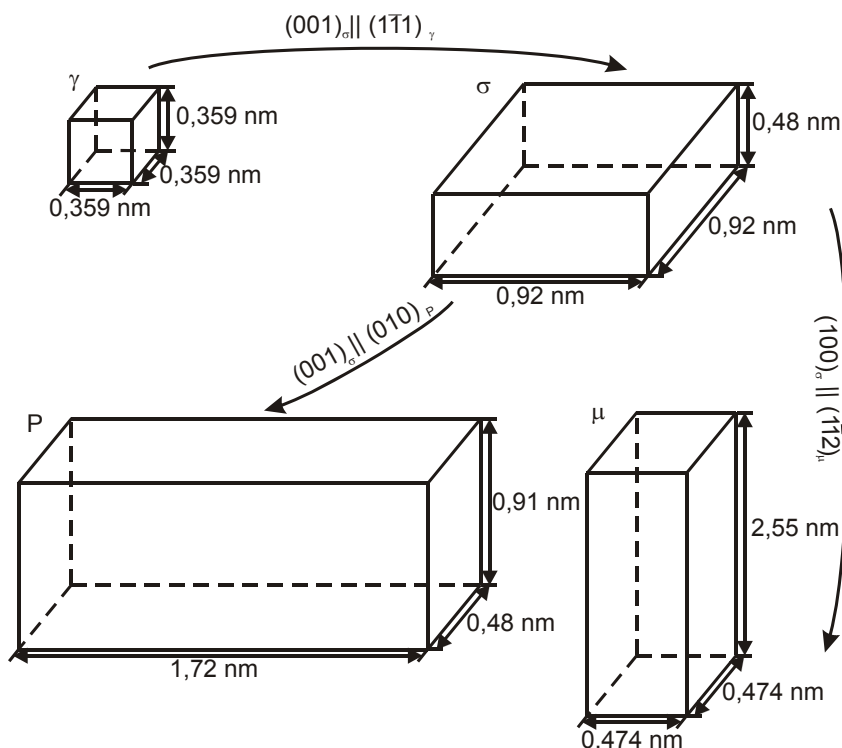


Abbildung 3.1: Elementarzellen der γ -Matrix und der TCP-Phasen. Zusätzlich sind die kohärenten Ebenen der Phasen in der Ausscheidungssequenz $\gamma \rightarrow \sigma \rightarrow \mu$ angegeben. Die Darstellung ist nicht exakt maßstabsgetreu, und die Atome sind nicht dargestellt.

Es resultiert insgesamt eine eindeutige Orientierung der Ebenen der TCP-Phasen relativ zur γ -Matrix, die in der Tabelle 3.2 detailliert angegeben ist.

Tabelle 3.2: Orientierungsbeziehungen der wichtigsten TCP-Phasen mit der γ -Matrix

Phase	parallele Netzebene	parallele Richtung	Quelle
σ	$(1\bar{1}1)_\gamma \parallel (001)_\sigma$	$[011]_\gamma \parallel [110]_\sigma$	[Rae00]
μ	$(111)_\gamma \parallel (111)_\mu$	$[11\bar{2}]_\gamma \parallel [01\bar{1}]_\mu$	[Pes94]
P	$(111)_\gamma \parallel (010)_P$	$[1\bar{1}0]_\gamma \parallel [102]_P$	[Rae01]

Zusätzlich gibt es sowohl bei der μ - als auch der P-Phase Ebenen mit geringer Fehlpassung zu Gitterebenen der σ -Phase. Daher existieren auch zwischen der μ - und P-Phase sowie der σ -Phase kohärente Ebenen mit einer sehr geringen Fehlpassung (siehe Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Feste Orientierungsbeziehungen zwischen der σ -Phase und der sekundären μ bzw. P-Phase, die TCP-Phasen sind außerdem in der $\{111\}$ -Ebene der γ -Matrix orientiert

Phase	parallele Netzebene	parallele Richtung	Quelle
μ	$(100)_\sigma \parallel (1\bar{1}2)_\mu$	$[001]_\sigma \parallel [110]_\mu$	[Rae00]
P	$(001)_\sigma \parallel (010)_P$	$[100]_\sigma \parallel [100]_P$	[Dar88]

Lediglich die P-Phase zeigt bei höheren Temperaturen als 1000 °C keine feste Richtungsorientierung, sondern nur eine Orientierung in der $\{111\}$ -Ebene der γ -Matrix. Offensichtlich kann bei diesen Temperaturen die Keimbildung der P-Phase auch ohne Ausscheidungssequenz zufällig orientiert direkt in der Matrix erfolgen.

Hobbs et al. (2008) konnte nachweisen, dass die Kohärenz zwischen der TCP-Phase und der Matrixphase selbst dann erhalten bleibt, wenn sich aufgrund von Abreicherungs-effekten an der Grenzfläche ein γ' -Saum ausbildet [Hob08b]. Detaillierte Ausführungen zur Bildung des γ' -Saums finden sich im Kapitel 3.2.2.

Zusammenhang mit der Morphologie

Die TCP-Phasenausscheidungen bilden auf Grund der genannten Kohärenz außer bei hohen Temperaturen immer Platten und erscheinen daher im Querschliff nadelförmig (siehe Abbildung 2.2). Bei hohen Temperaturen kann die P-Phase dagegen auch unmittelbar aus der Matrix ausgeschieden werden. In diesem Fall besteht keine feste Richtungsorientierung, so dass die Ausscheidungen zwar in der $\{111\}$ -Ebene der Matrix liegen, aber

weitgehend zufällig orientiert sind und eine korbgeflechtartige Struktur bilden (siehe Abbildung 3.2a) [Dar88, Rae00].

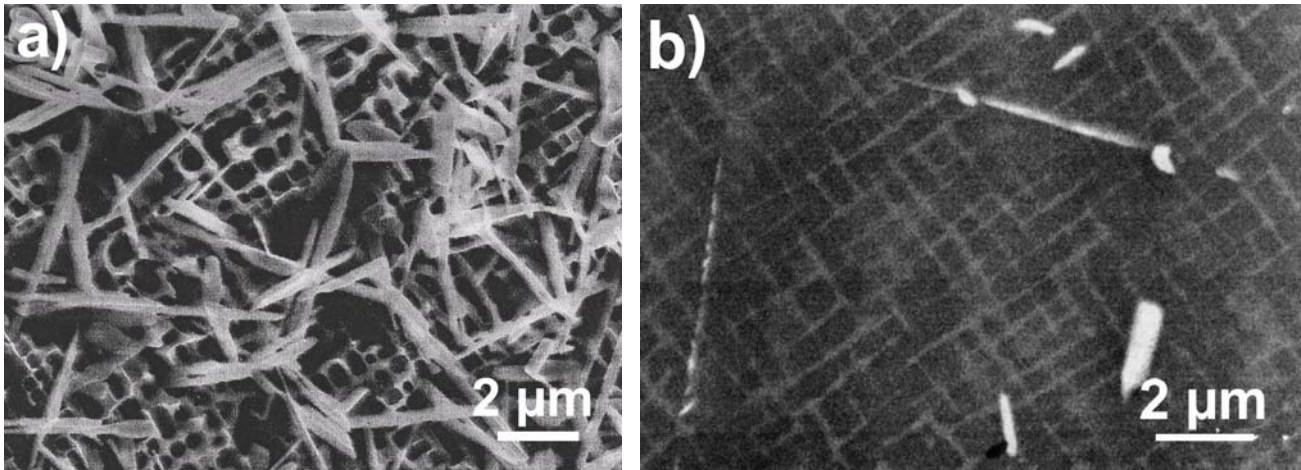


Abbildung 3.2: TCP-Ausscheidungen in der $\{100\}$ -Ebene mit (a) korbgeflechtartiger und (b) blockartiger Struktur. Bilder aus (a) [Kar01] und (b) [Rae00].

Zudem stellt die Studie von Rae et al. (2000) fest, dass vor allem die P-Phase nach langen Glühzeiten bei hohen Temperaturen auch in einer blockartigen Morphologie auftritt (siehe Abbildung 3.2b). Gleichzeitig nimmt die Anzahl der Ausscheidungen ab [Kar01]. Diese Effekte weisen darauf hin, dass Vergrößerungsprozesse bei der TCP-Phasenausscheidung ebenfalls eine Rolle spielen.

3.1.2 Zusammensetzungen

Ni, Co, Cr, Mo, W und Re sind die Hauptelemente der TCP-Phasen [Kar01, Rae01]. Umgekehrt sind insbesondere die Elemente Al, Ti, Ta, Nb, C sowie Ru (außer in der δ -Phase) kaum in den Phasen löslich [Yan07]. Tabelle 3.4 gibt einen Überblick über die verschiedenen Ausscheidungen.

Tabelle 3.4: Wichtigste Bestandteile der TCP-Phasen

Phase	Hauptelemente
σ , μ , P	Re, Cr, W, Mo, Co
δ	Ru, Re, Cr

Aufgrund der hohen Löslichkeit der TCP-Phasen in einem weiten Bereich um die stöchiometrische Konzentration kann die Zusammensetzung je nach Anteil der TCP-Phasenbildner in den Legierungen erheblich variieren [Jou08].

3.1.3 Ausscheidungssequenzen

Meist treten die TCP-Phasen im Temperaturbereich von ca. 750 – 1100 °C auf, wobei die existierenden Phasen von der Temperatur abhängen und in einkristallinen Legierungen

die σ -, μ - und P-Phase dominieren. In den Legierungen der 5. Generation mit mehr als 6 wt-% Ruthenium findet man auch die δ -Phase [Fen04, Yeh08]. Insbesondere bei hohen Temperaturen ist oft die P-Phase stabil, während bei tieferen Temperaturen die σ - und die μ -Phase überwiegen. Außerdem entstehen im Verlauf der Ausscheidungssequenzen ebenfalls metastabile Phasen (siehe Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: Übersicht über die Ausscheidungssequenzen der TCP-Phasen in unterschiedlichen Temperaturbereichen [Kar01, Rae01, Yan07, Hob08b]

750 °C – 850 °C	850 °C – 1000 °C	1000 °C – 1100 °C
$\sigma \rightarrow \mu$	$\sigma \rightarrow \mu$	$\sigma \rightarrow P$
		$\sigma \rightarrow M_{23}C_6, M_6C$

Die σ -Phase tritt oft als erste metastabile TCP-Phase in der Ausscheidungssequenz auf. An deren Ausscheidungen bilden sich Keime der thermodynamisch stabilen μ - oder P-Phase und lösen die metastabile Phase auf [Kar01, Rae01, Yan07, Hob08b]. Dabei ist die Stabilität der Phasen temperatur- und legierungsabhängig. Es gibt also auch Legierungen, in denen die σ -Phase die stabile TCP-Phase ist. Vor allem Chrom ist sowohl ein TCP-Phasen- als auch Karbidbildner. Deshalb können Karbide in den Ausscheidungssequenzen in Konkurrenz zu den TCP-Phasen auftreten.

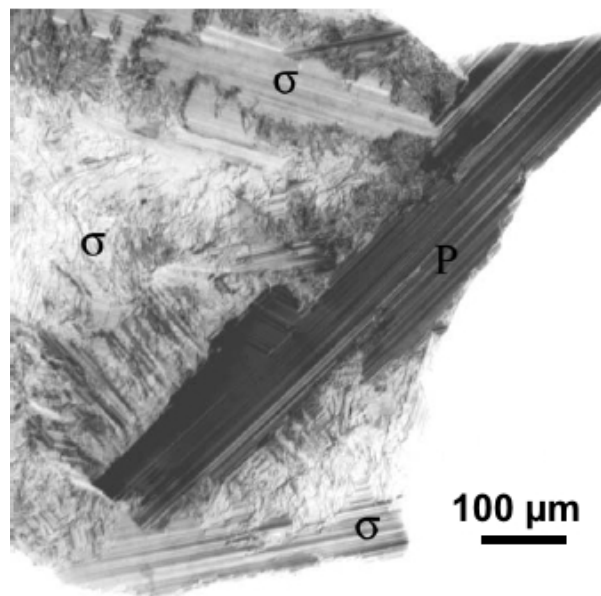


Abbildung 3.3: TCP-Phasen nach 2000 h bei 950 °C in der Legierung RR2072 (aus [Rae01]). Die Wechselwirkung beim Wachstum von σ - und P-Ausscheidungen ist deutlich zu erkennen.

Eine Ausscheidungssequenz wird häufig durch die Grenzflächenenergien gesteuert [Por09], in manchen Fällen aber auch über die Diffusionsgeschwindigkeit. Bereits im Kapitel 3.1.1 wurde dargestellt, dass es bei der σ -Phase Gitterebenen gibt, die eine hohe Ko-

härenz zu Gitterebenen der γ -Matrixphase aufweisen. Damit kann die Keimbildung der σ -Phase in der Matrix aufgrund der niedrigen Grenzflächenenergie begünstigt ablaufen, auch wenn sie nur metastabil ist. Nach längerer Zeit nähert sich das System dem thermodynamischen Gleichgewicht, und die Phase löst sich wieder auf. Ein solcher Effekt wurde von Rae et al. (2001) auch experimentell beobachtet (siehe Abbildung 3.3).

Offensichtlich verläuft die Ausscheidung der TCP-Phasen in den Superlegierungen komplexer als ursprünglich angenommen. Es treten wie in allen anderen Legierungssystemen Ausscheidungssequenzen auf. Der Grund liegt in den weniger kohärenten Grenzflächen der thermodynamisch stabilen Ausscheidungen, was die Bildung metastabiler Phasen mit hochgradig kohärenten Grenzflächen begünstigt. Andere Beispiele sind die Systeme Al-Cu oder Al-Ag, in denen sich als metastabile Phasen zunächst die Guinier-Preston-Zonen bilden [Hut01].

3.1.4 Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch TCP-Phasen

TCP-Phasen beeinflussen die Hochtemperaturfestigkeit und insbesondere das Kriechverhalten durch zwei Mechanismen. Einerseits reduziert die Ausscheidung von TCP-Phasen die Mischkristallhärter wie Re und Cr in der Matrix, da diese Elemente TCP-Phasenbildner sind und so in der Matrix nicht mehr zur Verfügung stehen [O'Ha96, Rae00]. Andererseits stellen die spröden TCP-Phasen unter Umständen Initiierungspunkte für die Rissbildung während des Kriechens oder bei zyklischer Belastung dar. Die beiden Mechanismen werden in der Literatur intensiv und in Hinblick auf ihren Einfluss kontrovers diskutiert. Hobbs et al. (2008) fanden, dass die Zugabe von Ru zu einer einkristallinen Superlegierung die Kriechbeständigkeit deutlich erhöhen kann. Als Ursachen nennen sie die Unterdrückung der TCP-Phasenbildung bei hohen Temperaturen und die Mischkristallhärtung durch Reduzierung der Stapelfehlerenergie in der Matrix bei mittleren Temperaturen [Hob08a].

Allerdings führt ein zu großer Ru-Anteil zur Ausscheidung einer anderen TCP-Phase, der δ -Phase. Das wurde von Yeh et al. (2008) in einkristallinen Superlegierungen der 5. Generation mit 6 wt-% Ru gezeigt [Yeh08]. Diese Phase besteht vor allem aus Re und Ru. Obwohl nicht bekannt ist, ob sie schädliche mechanische Eigenschaften hat, führt sie auf jeden Fall zu einer Reduzierung der Re-Konzentration in der Matrix und könnte somit negative Auswirkungen auf die Kriechbeständigkeit haben. Aus diesem Grund muss die Cr, Re, und Ru-Konzentration sorgfältig abgestimmt werden und ein sinnvoller Ru-Anteil ist offensichtlich auf unter 6 wt-% Ru beschränkt.

Die Ausscheidungen können als Initiierungspunkte für die Rissbildung beim Kriechen dienen. Nach Reed et al. (2007) entstehen an der Grenzfläche zwischen TCP-Phasen und Matrix unter Umständen Poren durch einen Leerstellenmechanismus [Ree07]. Dies wirkt sich auf das Kriechversagen aus. Ein großer Teil der untersuchten Proben brach durch Risse, die an den Poren der TCP-Phasengrenzfläche gebildet worden waren (siehe Abbildung 3.4). Dies war in der Studie mindestens ebenso oft der Fall wie an Gussporen.

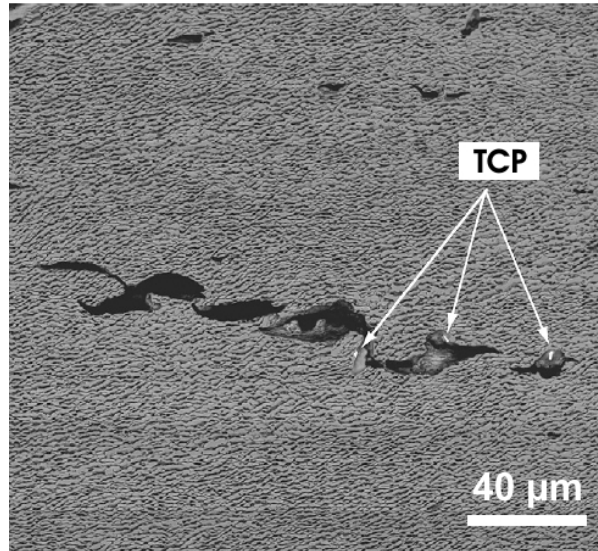


Abbildung 3.4: Rissinitiierung im Kriechversuch an Grenzflächenporosität bei den TCP-Phasen in heißisostatisch gepresstem CMSX-4 bei 1150 °C und 100 MPa (aus [Ree07])

Volek (2002) erkannte, dass in einer rheniumfreien Versuchslegierung („EROS4“) die TCP-Phasen groß sind und die mechanischen Eigenschaften erheblich verschlechtern. Im Gegensatz dazu sind sie in einer anderen rheniumhaltigen Versuchslegierung („IN792Re“) wesentlich kleiner und zeigen keinerlei Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Er führte dies mit Hilfe von bruchmechanischen Überlegungen auf die unterschiedliche Größe zurück [Vol02].

Die Arbeit von Simonetti et al. (1998) fand in der rheniumfreien Legierung MC2 erst bei μ -Phasenanteilen von mehr 0,85 vol-% eine signifikante Verschlechterung der Kriechbeständigkeit [Sim98]. Dagegen stellten Hou et al. (2006) fest, dass die σ -Ausscheidungen in der Legierung K44 zumindest keinen direkten schädlichen Effekt haben [Hou06]. Insgesamt gilt, dass die Schädigung des Werkstoffs aufgrund der langsamen Ausscheidungskinetik oft erst nach Tausenden von Stunden eintritt. Dies liegt in jedem Fall innerhalb der typischen Lebensdauer einer Turbinenenschaufel, welche meist 20 000 Stunden beträgt.

Es zeigt sich aus der Gesamtheit der bisher durchgeführten Untersuchungen, dass die TCP-Phasen die mechanischen Hochtemperatureigenschaften verschlechtern können.

Offenbar besteht aber ein komplexer Zusammenhang zwischen Volumenanteil der Phasen, Morphologie, Belastungsregime und Mikrostruktur der Legierung.

3.2 Keimbildung und Wachstumskinetik der TCP-Phasen

3.2.1 Keimbildung

Heterogene Keimbildung

Die Keimbildung erfolgt in Superlegierungen, wie fast immer in technischen Legierungen, heterogen an Fehlstellen. Porter et al. (2009) gibt folgende aufsteigende Reihenfolge für die energetische Bevorzugung der heterogenen Keimbildung an Fehlstellen an [Por09]:

1. Leerstellen
2. Versetzungen
3. Stapelfehler
4. Korngrenzen und Phasengrenzen
5. freie Oberflächen

In polykristallinen Legierungen findet die Keimbildung deshalb oft an den Korngrenzen statt. Es ist aber auch möglich, dass die Korngrenzen aufgrund der Bildung von Karbiden kaum noch Elemente für die TCP-Phasenbildung enthalten und die Triebkraft zur Ausscheidung daher sehr gering ist. In diesem Fall wurde von Hou et al. (2006) eine verstärkte Keimbildung am Eutektikum festgestellt [Hou06]. Grundsätzlich ist auch Keimbildung an Karbidausscheidungen denkbar. Da Korngrenzen in einkristallinen Legierungen fehlen, ist die Anzahl der TCP-Keime geringer als in polykristallinen Legierungen. Deswegen kommt in diesem Fall vor allem Keimbildung an Stapelfehlern oder Versetzungsnetzwerken in Frage. Es besteht, wie in der Arbeit von Hou et al. (2008) nachgewiesen wurde, ein Zusammenhang zwischen der Anzahl der gebildeten Keime und dem Grad der plastischen Verformung. Diese Feststellung deutet auf Keimbildung an Versetzungsnetzwerken hin [Hou08]. Allerdings traten teilweise komplexe Zusammenhänge auf, die auf weitere Einflussfaktoren hinweisen.

Häufig erfolgt in den einkristallinen Superlegierungen aufgrund der starken Restsegregation von Rhenium bevorzugte Keimbildung im Dendritenkern [Vol02].

Keimbildungsrate

Bisher liegen über die Keimbildungsrate der TCP-Phasen nur wenige quantitative Erkenntnisse vor. Lediglich in der Arbeit von Sato et al. (2006) wurde die Anzahl der TCP-Keime abhängig von Temperatur und Ru-Anteil bestimmt. Deren Ergebnisse zeigen, dass in der rutheniumfreien Legierung die maximale Keimbildungsrate bei 1000 °C erreicht wird und diese durch Ru deutlich reduziert wird. Es wurden in der Legierung ohne Ru nach 1000 Stunden durchschnittlich etwa 3 und mit 2,5 wt-% Ru etwa 0,1 Keime in einem Volumen von 10 µm x 10 µm x 10 µm gefunden. Aufgrund dieser Arbeiten liegt die Vermutung nahe, dass die Keimbildung auch nach 3000 Stunden noch nicht abgeschlossen ist [Sat06].

3.2.2 Bildung eines γ' -Saumes

Durch Anreicherung der schlecht in den TCP-Phasen löslichen γ' -Bildner Al und Ta entsteht während der Ausscheidung ein γ' -Saum rund um die TCP-Phasen [Yeh04, Hob08b, Hou08] (siehe Abbildung 3.5). Die Arbeit von Hobbs et al. (2008) belegt, dass auch die Grenzfläche γ' / TCP an den langen Seiten der Plättchen kohärent ist [Hob08b]. Daher ist davon auszugehen, dass der Wachstumsmechanismus auch nach der Bildung des γ' -Saums unverändert bleibt.

Im Gegensatz zur γ -Matrixphase ist über die Diffusionskoeffizienten in der γ' -Phase relativ wenig bekannt. Einige Zahlenwerte sind in der Tabelle 3.6 für die γ - und die γ' -Phase angegeben. Diese Daten sind konsistent mit einer neueren Veröffentlichung von Campbell über die Diffusion in der γ' -Phase des Systems Ni-Al-Cr [Cam08].

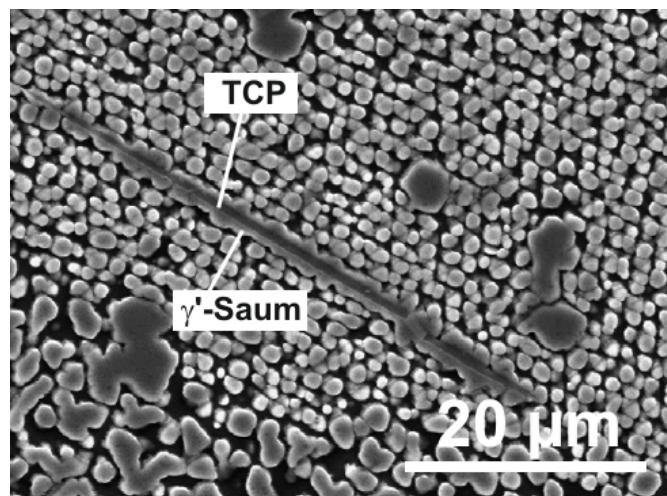


Abbildung 3.5: γ' -Saum (grau) um eine TCP-Phasenausscheidung (REM-Aufnahme aus [Hou08])

Alle Werte zeigen, dass die Diffusion in der γ' -Phase mit einer geordneten $L1_2$ -Struktur gegenüber der ungeordneten kfz-Phase erschwert ist. Das deutet darauf hin, dass der γ' -Saum das TCP-Phasenwachstum in einem gewissen Maße behindern könnte.

Tabelle 3.6: Diffusionskoeffizienten einiger Legierungselemente in der γ - und der γ' -Phase bei 1200 °C. Daten aus [Kar00a, Kar00b, Cer03].

Element	Al	Cr	Ti
$D_\gamma / 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	11	2,8	7,2
$D_{\gamma'} / 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	0,4	1,3	0,06

Andererseits erscheint der γ' -Saum gerade im Hauptwachstumsbereich an den Spitzen der Ausscheidungen als noch sehr schmal, da sich die Phase hier erst neu bildet (siehe Abbildung 3.5). Daher dürfte der γ' -Saum insgesamt nur einen geringen Einfluss in Hinblick auf die Ausscheidungskinetik haben.

3.3 Hemmung des Wachstums der TCP-Phasen durch Ruthenium

Die meisten Theorien, die bisher zur Erklärung des reduzierten Anteils von TCP-Phasen in rutheniumhaltigen Superlegierungen herangezogen wurden, beschränken sich auf das sogenannte „reverse partitioning“. Dieses beschreibt das Verteilungsverhältnis von Re zwischen der γ und der γ' -Phase. Re ist ein TCP-Phasenbildner, und somit sinkt die Triebkraft zur Ausscheidung der TCP-Phasen, falls viel Re in der γ' -Phase abgebunden ist. Allerdings wird die Existenz des „reverse partitioning“ in der Literatur kontrovers diskutiert. Ausgangspunkt war das Patent von O'Hara (1996), das die TCP-Phasenunterdrückung durch Ru auf ein geändertes Verteilungsverhältnis von Re zurückführte [O'Ha96]. Dies wurde für andere Legierungen von Tin et al. (2004, 2006), Ofori et al. (2004) und Neumeier et al. (2008) bestätigt [Ofo04, Tin04, Tin06, Neu08]. Verschiedene Arbeiten von Yokokawa et al. (2003), Reed et al. (2004) und Volek et al. (2005) fanden aber keinerlei Einfluss von Ru auf das Re-Verteilungsverhältnis [Yok03, Ree04, Vol05]. Zuletzt erkannte eine neuere Arbeit von Carroll et al. (2006) erstmals, dass neben Ru auch das Element Cr das Verteilungsverhältnis von Re beeinflusst [Car06].

Diese widersprüchlichen Studien legen nahe, dass das Verteilungsverhältnis von Re nicht nur durch Ru, sondern auch durch zahlreiche andere Legierungselemente beeinflusst wird. Offensichtlich greift eine alleinige Betrachtung des Re-Verteilungsverhältnisses zu kurz und diverse andere Mechanismen spielen ebenfalls bei der Unterdrückung der TCP-Phasen durch Ru eine Rolle. Solche Überlegungen wurden von Hobbs et al. (2008) auf-

gegriffen, als er die verschiedenen möglichen Einflüsse qualitativ diskutierte [Hob08b]. Auf der Grundlage seiner Arbeit werden in den folgenden beiden Abschnitten die theoretisch denkbaren Einflüsse auf Keimbildungsrate und Wachstumsrate dargestellt.

3.3.1 Einflüsse auf die Keimbildungsrate

Die Keimbildung kann durch Ru auf verschiedene Weise beeinflusst werden. Aus den Ausführungen von Hobbs et al. (2008) ergeben sich vor allem die folgenden Einflussfaktoren [Hob08b]:

1. γ' -Phasenanteil
2. Verteilungsverhältnis zwischen γ und γ' („reverse partitioning“)
3. Grenzflächenenergie Matrix / Ausscheidung

Da die γ' -Phase den Re-Anteil in der γ -Matrix steuert, kommt dieser Phase eine besondere Bedeutung zu. Ursache für den großen Einfluss auf den Re-Anteil ist, dass Re in der γ' -Phase kaum löslich ist. Dadurch wirken sich Veränderungen im γ' -Phasenanteil oder in der Verteilung des Re zwischen der γ - und der γ' -Phase auf den Re-Anteil in der Matrix aus. Es scheinen der Phasenanteil und das Verteilungsverhältnis nicht nur von Ru, sondern auch von anderen Legierungselementen abzuhängen [Hob08b, Neu10].

Das Re-Verteilungsverhältnis wurde bereits weiter oben in diesem Abschnitt diskutiert. Eine Reduzierung des γ' -Anteils bei Zugabe von Ru wurde von Hobbs et al. (2008) gefunden [Hob08b]. Dagegen konnten Reed et al. (2004) und Neumeier (2010) keinen Effekt feststellen [Ree04, Neu10]. Da insbesondere der Re-Anteil in der Matrix gegenüber dem γ' -Anteil sehr empfindlich ist, erscheint die relativ hohe Ungenauigkeit bei der Messung des γ' -Anteils mit den üblichen metallographischen Methoden problematisch.

Über die Grenzflächenenergie zwischen Matrix und Ausscheidung ist bisher nur wenig bekannt, und eine Beeinflussung durch Ruthenium wurde noch nicht diskutiert.

3.3.2 Einflüsse auf die Wachstumsrate

Das Wachstum der TCP-Phasen ist wie bei vielen Ausscheidungsprozessen diffusionskontrolliert. Damit sind die Diffusionskoeffizienten in der γ -Matrix die entscheidenden Einflussgrößen auf den Wachstumsschritt der TCP-Phasen. Die Wachstumsrate wird bei Ru-Zugabe nur mäßig reduziert, wie Sato et al. (2006) nachweisen konnten [Sat06]. Insgesamt

scheint die Reduzierung der Keimbildungsrate einen wesentlich größeren Einfluss zu haben. Das bestätigt sich auch dadurch, dass nach Messungen von Hobbs et al. (2007) sowie Maburi et al. (2008) der Einfluss von Ru auf den Diffusionskoeffizienten des wichtigsten TCP-phasenbildenden Element, nämlich Re, sehr gering ist [Hob07, Mab08].

Hobbs et al. (2007) entdeckten auch eine gewisse Bergaufdiffusion von Ru in Gegenwart von Re, die aber keinen großen Einfluss auf die Diffusion haben dürfte. Weiterhin stellten sie fest, dass die langen kohärenten Seiten der Plättchen bei Zugabe von Ru langsamer wachsen, weil für den kohärenten Stufenwachstumsmechanismus weniger Stufen zur Verfügung stehen [Hob08b]. Sie vermuten, dass generell die plättchenförmige Morphologie durch diesen Mechanismus bedingt ist. Trotzdem beeinflusst Ru auf diese Weise den Volumenanteil der TCP-Phasen kaum, da die Ausscheidungen in jedem Fall sehr schmal sind.

Zusammenfassend gilt, dass die bisherige Forschung eine Hemmung der TCP-Phasenbildung durch Ru als gesichert erscheinen lässt. Die bisherigen Ergebnisse erklären die Ursache dieses Effekts jedoch noch nicht schlüssig. Simulationen können die Aufklärung der Mechanismen unterstützen, weil dadurch die verschiedenen Einflüsse voneinander getrennt und einzeln beurteilt werden können.

4 Methoden der physikalischen Modellierung

Bisher wurde die Instabilität der Superlegierungen bezüglich der TCP-Phasenbildung vor allem mit Hilfe der PHACOMP-Methode bzw. Erweiterungen dieser Methode beurteilt, welche einen semiempirischen Ansatz darstellt und auf Betrachtungen der Elektronenleerstellenzahlen der Legierungselemente beruht. Eine Anwendung der für die σ -Phase entwickelten Methode auf andere TCP-Phasen ist aber schwierig, zumal die Methode nicht für rheniumhaltige Legierungen geeignet ist. Die CALPHAD-Methode ist dagegen eine neuere Methode zur Berechnung der Thermodynamik und Kinetik in beliebig komplexen Legierungssystemen. Dabei können CALPHAD-Berechnungen auch als Eingangsdaten für komplexe Simulationen der Ausscheidungskinetik dienen. Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über die PHACOMP- und die CALPHAD-Methode gegeben und anschließend ein neues Modell für die Ausscheidungskinetik der TCP-Phasen in Superlegierungen abgeleitet.

4.1 PHACOMP-Methode

4.1.1 N_v -Wert-Methode

Die älteste Methode zur Vorhersage der Instabilität der Superlegierungen bezüglich der TCP-Phasenbildung ist die sogenannte N_v -Methode. Grundlage ist, dass man die Stabilitätsgrenze der σ -Phase, also die Phasengrenze $\sigma+\gamma/\gamma$ durch Isolinien gleicher \bar{N}_v -Werte, gut beschreiben kann [Woo66, Sch71]. Dabei ist die \bar{N}_v -Zahl die mittlere Elektronenleerstellenzahl der Legierung. Die Elektronenleerstellenzahl der einzelnen Elemente lässt sich für die Übergangsmetalle wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel aus der Besetzung der 3d- und 4s-Orbitale herleiten [Mur68, Bar72]. Weiterhin kann man nach Schubert annehmen, dass die N_v -Zahlen für jeweils eine Gruppe im Periodensystem gleich sind. Die N_v -Zahlen für wichtige Legierungselemente sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 4.1: Übersicht über die N_v -Zahlen wichtiger Legierungselemente der Superlegierungen nach Volek (2002) [Vol02]

Element	Al	Co	Cr	Mo	Nb	Ni	Re	Ru	Ta	Ti	W
N_v	7,66	1,66	4,66	9,66	5,66	0,66	3,66	2,66	5,66	6,66	9,66

Die mittlere Elektronenleerstellenzahl einer Legierung ergibt sich aus den Elektronenleerstellenzahlen der Elemente wie folgt mit der Konzentration x_i^{γ} des Elements i in der Matrix:

$$\bar{N}_v = \sum_i N_{v,i} \cdot x_i^{\gamma} \quad (4.1)$$

In den ternären Systemen Ni-Co-Cr, Ni-Cr-Mo, Fe-Ni-Cr, Co-Fe-Cr und Co-Mo-Cr lässt sich der Existenzbereich der σ -Phase gut durch N_v -Isolinien approximieren [Rid51, Mur68, Sch71, Bar72]. Die Abbildung 4.1 zeigt die Übereinstimmung der \bar{N}_v -Isolinien und der σ -Phasengrenzen am Beispiel der ternären Systeme Ni-Cr-Co und Ni-Cr-Mo. Auf Grundlage der Validierung von Woodyatt et al. (1966) lässt sich die Methode auch für komplexere Ni- und Co-Basislegierungen nutzen [Woo66].

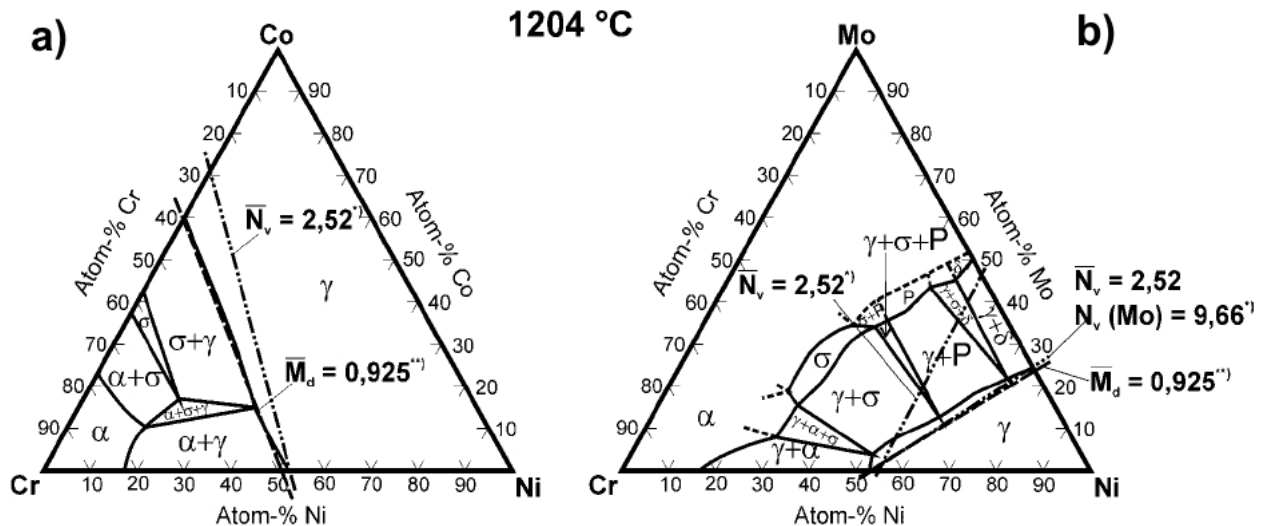


Abbildung 4.1: Vergleich von Phasengrenzen der σ -Phase und der \bar{N}_v - bzw. \bar{M}_d -Linien (a) im System Ni-Cr-Co und (b) im System Ni-Cr-Mo. Eine gute Approximation ist nach Volek (2002) nur mit einem N_v -Wert für Mo von 9,66 anstelle von 4,66 zu erzielen. Demgegenüber ergibt sich mit der \bar{M}_d -Methode eine gute Übereinstimmung ohne weitere Annahmen (aus Volek (2002)) [Vol02]. ^{*)} nach [Mih68] und ^{**)} nach [Mor84].

Der Algorithmus der PHACOMP-Methode ist in der Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.

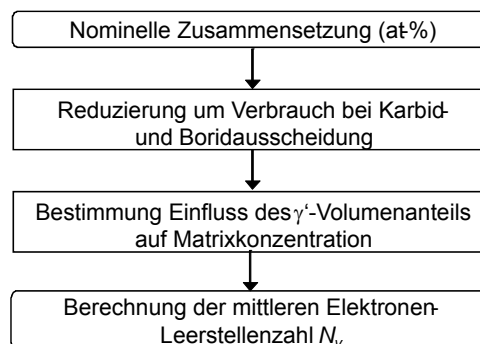


Abbildung 4.2: Algorithmus der PHACOMP-Methode nach Sims (1987) [Sim87]

Eine detaillierte Darstellung würde den Rahmen sprengen, und der interessierte Leser wird daher auf die Arbeit von Sims (1987) verwiesen [Sim87]. Wichtig ist, dass für die Be-

rechnung der Elektronenleerstellenzahl die Zusammensetzung der Matrix und nicht die nominelle Legierungszusammensetzung genommen werden muss. Volek (2002) weist auf verschiedene Probleme dieser empirischen Methode hin [Vol02]. So wurde das Verfahren nur für die σ -Phase in rheniumfreien Legierungen entwickelt. Also sind Aussagen für die anderen TCP-Phasen wie die μ - oder P-Phase nicht möglich, obwohl diese in modernen hoch rheniumhaltigen Legierungen oft die Gleichgewichtsphasen sind. Außerdem muss der kritische \bar{N}_v -Wert, ab dem eine Legierung als instabil gilt, im Allgemeinen für jede Legierung neu bestimmt werden. Dazu kommt noch, dass die klassische N_v -Methode auf homogen verteilten Legierungselementen beruht, dies aber insbesondere für die zu Segregation neigenden rheniumhaltigen Legierungen nicht zutrifft.

4.1.2 M_d -Wert-Methode

Zur Erweiterung der N_v -Methode auf andere TCP-Phasen wurden die sogenannte „New-PHACOMP“-Methode (M_d -Methode) und andere empirische Konzepte eingeführt [Mac78]. Das Konzept ist ähnlich zur N_v -Methode und ersetzt die mittlere Elektronenleerstellenzahl \bar{N}_v durch den \bar{M}_d -Wert, welcher ein mittleres Maß für das Energieniveau der 3d-Orbitale der Übergangsmetalle in der Legierung ist. Die M_d -Werte der einzelnen Übergangsmetalle wurden von Morinaga et al. (1984) berechnet [Mor84]. Tatsächlich ist die Übereinstimmung zwischen den \bar{M}_d -Isolinien und den Phasengrenzen selbst für die σ -Phase deutlich besser (siehe Abbildung 4.1). Allerdings ist der kritische \bar{M}_d -Wert als Stabilitätsgrenze wiederum empirisch festzulegen. In Abbildung 4.1 sind häufig genutzte Werte angegeben. Letztlich ist auch diese Methode nicht wirklich physikalisch begründet und nur für ausgewählte Legierungssysteme nutzbar. Dagegen stellen Ansätze auf Basis der CALPHAD-Methode einen wesentlich allgemeineren und physikalisch fundierteren Ansatz dar, welcher auch unmittelbar die Berücksichtigung der Matrixkonzentration erlaubt und unabhängig von den auftretenden TCP-Phasen ist.

4.2 Thermodynamische Modellierung

4.2.1 Konzept der CALPHAD-Methode

Die thermodynamische Modellierung (CALPHAD-Methode¹) ermöglicht die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Legierungssystemen. Grundlage dafür sind thermodynamische Datenbanken, die experimentell bzw. durch ab-initio-Simulationen bestimmte Parameter enthalten [Agr02]. Diese beschreiben die Gibbs'sche Freie Enthalpie in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Legierungselemente und der Temperatur. Das grundsätzliche physikalische Prinzip des thermodynamischen Gleichgewichts ist die Minimierung der Gibbs'schen Freien Enthalpie ΔG des Systems.

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial c_i} = 0 \quad \text{für alle } c_i \quad (4.2)$$

Mit der CALPHAD-Methode kann das thermodynamische Gleichgewicht beliebig komplexer Systeme berechnet werden. Die Minimierung erfolgt mit iterativen Ansätzen wie der Methode des steilsten Abstieges oder dem Newton-Raphson-Verfahren [Sau98]. Es existieren momentan verschiedene kommerzielle Softwarepakete, die auf dem CALPHAD-Ansatz beruhen. Dies sind insbesondere ThermoCalc (Fa. ThermoCalc, Stockholm, Schweden), MT-DATA (National Physical Laboratory, NPL, Teddington, Großbritannien), Pandat (Fa. CompuTherm, Madison, USA) und FACTSage (Fa. GTT, Herzogenrath, Deutschland).

Kommerzielle Datenbanken stehen für zahlreiche wichtige Legierungssysteme zur Verfügung und erlauben auch Berechnungen in komplexen Legierungssystemen. Für Nickelbasis-Superlegierungen gibt es momentan drei verschiedene kommerzielle thermodynamische Datenbanken, die unterschiedlich umfangreich und ausgereift sind. Dies sind die Datenbanken TTNi7 der Fa. ThermoTech (Surrey, Großbritannien) [Sau00], TCNi1 der Fa. ThermoCalc (Stockholm, Schweden) [Dup01] sowie eine Datenbank des National Institute of Standards, NIST (Gaithersburg, USA) [Kat02].

4.2.2 Modellierung der Gibbs'schen Freien Enthalpie

Modell der Gibbs'schen Freien Enthalpie

Das grundlegende Prinzip der CALPHAD-Methode ist die Minimierung der Gibbs'schen Freien Enthalpie. Die Gibbs'sche Freie Enthalpie einer Phase eines nichtidealen Multi-

¹ engl. „calculation of phase diagrams“

komponentensystems lässt sich durch die Summe der Freien Enthalpien des Standardzustandes der reinen Elemente der Phase G_{ref}^0 , des Terms der idealen Lösung der Komponenten in der Phase G_{mix}^{ideal} sowie des Terms der nicht-idealen, manchmal als regulär angenommenen Lösungsenthalpie der Komponenten G_{mix}^{xs} beschreiben [Kat97]:

$$G = G_{ref}^0 + G_{mix}^{ideal} + G_{mix}^{xs} \quad (4.3)$$

Wichtige Begriffe der Thermodynamik, die im Folgenden verwendet werden, sind im Anhang C definiert. Beispielsweise lässt sich die Gibbs'sche Freie Enthalpie einer Lösungsphase mit einem kubisch-flächenzentrierten Gitter wie folgt darstellen:

$$G^{kfc} = \sum_i x_i G_i^{0,kfc} + RT \sum_i [x_i \ln(x_i)] + G_{mix}^{xs} \quad (4.4)$$

Dabei sind x_i die Konzentration der substitutionellen Elemente i , R die ideale Gaskonstante und T die Temperatur. Der erste Term ist die Freie Enthalpie der reinen Legierungselemente im Referenzzustand, der zweite Term die ideale Mischungsenthalpie und der dritte Term die nicht-ideale Mischungsenthalpie. Die Formel gilt nur unter der Annahme, dass in der Phase keine interstitiellen Elemente wie z.B. Bor oder Kohlenstoff vorliegen, andernfalls muss bei der Modellierung ein zweites Untergitter berücksichtigt werden. Für die Freie Gibbs'sche Enthalpie besteht eine Temperatur- wie auch Konzentrationsabhängigkeit von den Legierungselementen.

Die Enthalpie G^0 der chemischen Elemente wurde genau bestimmt und ist u.a. von Dinsdale (1991) veröffentlicht worden [Din91]. Dagegen muss die nicht-ideale Mischungsenthalpie G_{mix}^{xs} aufwändig durch Experimente bzw. ab-initio-Simulationen für die jeweiligen zugrundeliegenden binären und ternären Systeme ermittelt werden. Diese Daten werden in thermodynamischen Datenbanken zusammengefasst und können mit geeigneten Ansätzen auch zur Extrapolation auf Multikomponentensysteme genutzt werden.

Nicht-ideale Mischungsenthalpie

Nach Sundman et al. (1981) kann die nicht-ideale Mischungsenthalpie ungeordneter Phasen mit einem verallgemeinerten Modell der subregulären Lösung beschrieben werden [Sun81]:

$$G_{mix}^{xs} = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \Omega(x_i, x_j, T) \quad (4.5)$$

Dabei ist $\Omega(x_i, x_j, T)$ der temperaturabhängige Interaktionsparameter zwischen den Elementen i und j . Beim Modell der regulären Lösung ist dieser unabhängig von den Konzentrationen.

onen. Da diese Annahme im Allgemeinen aber nicht gültig ist, kann das Modell der subregulären Lösung verwendet werden, bei dem der Interaktionsparameter konzentrations- und temperaturabhängig ist. Der generellste Ansatz ist aber die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit mit einem Potenzansatz k -ter Ordnung [Sau98]:

$$\Omega(x_i, x_j, T) = L_{ij}^0 + L_{ij}^1(x_i - x_j) + L_{ij}^2(x_i - x_j)^2 + \dots = \sum_k L_{ij}^k(x_i - x_j)^k \quad (4.6)$$

Der Interaktionsparameter L_{ij}^k gibt die Wechselwirkung der Atome untereinander an. Für $k=0$ vereinfacht sich der Potenzansatz zur regulären Lösung und für $k=1$ zur subregulären Lösung. Die Gibbs'sche Freie Enthalpie wird mit diesem Ansatz nun durch die Redlich-Kister-Gleichung beschrieben, welche für die meisten festen Lösungen gültig ist [Sau98]:

$$G^{kfz} = \sum_i x_i G_i^{0,kfz} + RT \sum_i [x_i \ln(x_i)] + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_k L_{ij}^k (x_i - x_j)^k \quad (4.7)$$

Die Gleichung berücksichtigt lediglich binäre Wechselwirkungen zwischen den Atomen, was oft eine ausreichend gute Näherung ist. Im Bedarfsfall kann aber die Gleichung (4.7) noch um einen ternären Interaktionsparameter Ω_{ijl} erweitert werden, so dass sich dann folgende Gleichung ergibt:

$$G^{kfz} = \sum_i x_i G_i^{0,kfz} + RT \sum_i [x_i \ln(x_i)] + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_k L_{ij}^k (x_i - x_j)^k + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{l>j} x_i x_j x_l \Omega_{ijl} \quad (4.8)$$

In der Praxis sind nach Saunders et al. (1998) fast nie höhere als ternäre Interaktionen zwischen den Atomen notwendig, um die Thermodynamik gut zu modellieren [Sau98]. Dies lässt sich dadurch begründen, dass nur die unmittelbaren Koordinationspartner ein bestimmtes Atom im Gitter beeinflussen und damit die Anzahl der Wechselwirkungen relativ klein ist. Multikomponentensysteme werden daher durch Extrapolationen auf Basis binärer und ternärer Wechselwirkungen fast immer hervorragend modelliert.

Extrapolation auf Multikomponentensysteme

Sämtliche Modelle zur Beschreibung von Multikomponentensystemen summieren die binären und ternären Wechselwirkungsparameter mit Hilfe geometrischer Wichtungen der Elementkonzentrationen. Es existieren verschiedene Modelle für diese Extrapolation, die wichtigsten für metallische Systeme sind die Muggianu-Gleichung und die Kohler-Gleichung. Bezüglich einer detaillierten Darstellung wird auf das Werk von Saunders et al. (1998) verwiesen [Sau98].

Untergitter

Die Darstellung von geordneten Phasen oder interstitiellen Atomen im Gitter erfordert eine Einführung des Konzeptes der Untergitter. Nach Saunders et al. (1998) werden die Enthalpien der idealen Lösung G_{mix}^{ideal} und der nicht-idealen Lösung G_{mix}^{xs} nicht von der Gesamtkonzentration, sondern vielmehr von der Besetzung der verschiedenen Untergitter bestimmt [Sau98]. Einfache Lösungsphasen wie z.B. das kfz-Gitter werden dabei als Phasen mit einem einzigen Untergitter betrachtet. Das Untergitterkonzept ist nicht auf Kristallgitter beschränkt, sondern stellt einen generellen phänomenologischen Ansatz dar. Die Besetzung eines Untergitters s mit dem Element i wird durch die Platzanteile y_i^s beschrieben, wobei N_i^s die Anzahl der Atome des Elements i auf dem Untergitter s und N^s die Gesamtanzahl der Plätze auf diesem Untergitter ist:

$$y_i^s = \frac{N_i^s}{N^s} \quad (4.9)$$

Die grundlegende Definition (4.3) der Gibbs'schen Freien Enthalpie der nicht-idealen Mischung muss dann erweitert werden. Es ergibt sich die verallgemeinerte Redlich-Kister-Gleichung:

$$G = \sum_{I0} P_{I0}(Y) \cdot G_{I0}^0 + RT \sum_s N^s \sum_i y_i^s \ln(y_i^s) + \sum_{Z>0} \sum_{IZ} P_{IZ}(Y) \cdot L_{IZ} \quad (4.10)$$

In der Gleichung wird eine Komponentenmatrix I verwendet, die alle Elemente in allen Untergittern in einer zweidimensionalen Matrix enthält. Zusätzlich wird die Platzanteilmatrix Y eingeführt, welche die Platzanteile aller Elemente in allen Untergittern enthält. Die Produktmatrix $P(Y)$ beschreibt schließlich alle Produkte $y_A^s \cdot y_B^s$, usw. Analog zur Modellierung der nicht-idealen Lösung in einem einfachen Gitter wird auch hier ein Potenzansatz der Ordnung $I0, I1, \dots, IZ$ genutzt. Die eingehende Erläuterung des Untergitterkonzeptes würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Für eine tiefgehende Abhandlung dieses Modells wird daher auf das Buch von Saunders et al. (1998) hingewiesen [Sau98].

Mit dem Untergitterkonzept wird die Thermodynamik von stöchiometrischen Strichphasen, geordneten Phasen und Phasen mit interstitiellen Atomen präzise modelliert. Die TCP-Phasen können mit dem Untergitterkonzept als geordnete Phasen beschrieben werden. Beispielweise wird die σ -Phase mit ihren 30 Atomen durch Modelle mit drei Untergittern dargestellt. Dabei werden die stöchiometrischen Formeln $(A,B)_{16}(A,B)_{10}(B)_4$ oder $(A,B)_{16}(A)_{10}(B)_4$ verwendet, bei denen unterschiedliche Annahmen zur Löslichkeit der Atomgruppen A und B in den verschiedenen Untergittern getroffen werden und die fünf tat-

sächlichen kristallographischen Untergitter der Elementarzelle unterschiedlich zusammengefasst werden. Im System Ni-Co-Mo-W lässt sich so zum Beispiel die σ -Phase mit den Untergittern $(\text{Ni,Co,Mo,W})_{16}(\text{Ni,Co})_{10}(\text{Mo,W})_4$ modellieren, wobei $A = \text{Ni, Co}$ und $B = \text{Mo, W}$ ist [Sau98].

Die γ' -Phase hat in Ni-Legierungen die Zusammensetzung A_3B und kann daher durch ein Untergittermodell in der Form $(A,B)_3(A,B)$ beschrieben werden. Ausführliche Ableitungen zu den CALPHAD-Modellen der verschiedenen Phasen finden sich in Saunders et al. (1998) und Dupin et al. (2001) [Sau98, Dup01].

4.2.3 Thermodynamische Datenbanken

Alle binären und ternären Wechselwirkungsparameter L_{ij}^k und L_{iji}^k , die im Kapitel 4.2.2 eingeführt wurden, müssen experimentell oder durch ergänzende ab-initio-Simulationen bestimmt werden. Datenbanken für komplexe Legierungssysteme wie Nickelbasis-Superlegierungen oder Stähle berücksichtigen typischerweise etwa 15 Legierungselemente. Die N_w Wechselwirkungen der Ordnung k in einem System aus n Legierungselementen berechnen sich wie folgt, wobei $n! = n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1$ die Fakultät von n ist:

$$N_w = \binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (4.11)$$

Für ein Legierungssystem mit 15 Elementen sind daher zur vollständigen Beschreibung insgesamt 105 binäre und 455 ternäre Teilsysteme zu untersuchen. Der Aufwand lässt sich aber wesentlich reduzieren, da die Summenterme $\sum \sum \sum x_i x_j x_l$ der Gleichung (4.8) in Teilsystemen mit Minorelementen oft sehr klein sind und damit der ternäre Wechselwirkungsparameter L_{iji}^k in diesen Fällen unbedeutend erscheint. In einer thermodynamischen Datenbank werden die notwendigen Wechselwirkungsparameter L_{ij}^k und L_{iji}^k für alle Phasen gespeichert, so dass die Gibbs'sche Freie Mischungsenthalpie in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung und der Temperatur aus der Datenbank berechnet werden kann. Auf dieser Grundlage werden dann die thermodynamischen Gleichgewichte ermittelt.

Die Interaktionsparameter können mit geeigneter Software, z.B. dem PARROT-Modul von ThermoCalc, aus verschiedenen thermodynamischen Größen wie Mischungsenthalpien, Aktivitäten oder Phasengrenzen bestimmt werden.

Tabelle 4.2: Alle chemischen Elemente und ausgewählte relevante Phasen der thermodynamischen Datenbank TTNi7 für Nickelbasis-Superlegierungen [Sau00]

Elemente	Ni, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Mo, Nb, Ru, Re, Si, Ta, Ti, V, W, Zr, B, C, N, O
Phasen ²	Schmelze, γ , γ' , Laves, σ , μ , R, P, π

Mit der Software werden intern aus beliebigen Eingangsdaten die Gibbs'schen Freien Enthalpien berechnet und die vorgegebenen Modelle (z.B. die Redlich-Kister-Gleichung (4.7)) zur Beschreibung der Thermodynamik der Phasen an die experimentellen Daten angepasst. Für die Simulation von Nickelbasis-Superlegierungen wird in dieser Arbeit die kommerzielle thermodynamische Datenbank TTNi Version 7 (Fa. ThermoTech, Surrey, Großbritannien) in Verbindung mit der Software ThermoCalc Version R (Fa. ThermoCalc, Stockholm, Schweden) und der Funktionsbibliothek TC-API Version 4 der gleichen Firma verwendet. Die Elemente und Phasen der Datenbank TTNi7 sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst [And02, Sau00].

4.2.4 Abschätzung der molaren Volumina der Phasen

Mit den allermeisten CALPHAD-Datenbanken kann man heute nur die Molanteile und nicht die Volumenanteile der Phasen berechnen, da die Datenbanken für die molaren Volumina, die für die Umrechnung benötigt werden, meist noch nicht vorhanden sind [Lu06]. Daher wird nun eine Abschätzung des Volumenanteils aus dem Molanteil abgeleitet. Der Volumenanteil f_V^j der Phase j kann aus dem Molanteil f_M^j wie folgt berechnet werden:

$$f_V^j = \frac{V_j}{V_{ges}} = f_M^j \cdot \frac{V_{m,j}}{V_{m,ges}} \quad (4.12)$$

Dafür müssen die molaren Volumina der Phase $V_{m,j}$ und der Gesamtlegierung $V_{m,ges}$ bekannt sein. Im Folgenden werden Gleichungen zur Berechnung der molaren Volumina hergeleitet. Die Einheit des molaren Volumens einer Phase ist $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$. Das molare Volumen der Gesamtlegierung $V_{m,ges}$ lässt sich aus den molaren Volumina ihrer Phasen $V_{m,j}$ mit der Definition des molaren Volumens ermitteln:

$$V_{m,ges} = \frac{V_{ges}}{n_{ges}} = \frac{\sum_j f_M^j \cdot n_{ges} \cdot V_{m,j}}{n_{ges}} = \sum_j f_M^j \cdot V_{m,j} \quad (4.13)$$

² nur ausgewählte Phasen, die für Ni-Basis-Superlegierungen der 3. und 4. Generation relevant sind

Dabei sind n die Stoffmenge (mol) und V das Volumen. Jetzt müssen noch die molaren Volumina der einzelnen Phasen j berechnet werden. Dafür lässt sich das molare Volumen $V_{m,j}$ zunächst mit der molaren Masse M_j und der Dichte ρ_j bestimmen:

$$V_{m,j} = \frac{M_j}{\rho_j} \quad (4.14)$$

Alle weiteren Berechnungen in diesem Kapitel werden nun der Einfachheit halber auf eine Elementarzelle bezogen. Für die molare Masse der Phase j gilt:

$$M_j = \sum_i M_i \cdot x_i^j \quad (4.15)$$

Hierbei ist M_i die molare Masse und x_i^j die Konzentration des Elements i . Die Dichte ρ ist für ideale Phasen identisch zur Dichte der Elementarzelle, wobei N_A die Avogadro-Zahl darstellt:

$$\rho_j = \frac{\sum_i \frac{N_{i,j}}{N_A} M_i}{a_{1,j} \cdot a_{2,j} \cdot a_{3,j}} \quad (4.16)$$

$a_{1,j}$, $a_{2,j}$ und $a_{3,j}$ sind die Gitterparameter der Elementarzelle und $N_{i,j}$ die Atome des Elements i pro Elementarzelle der Phase j . Für das molare Volumen der Phase j mit den Elementen i aus den Gleichungen (4.14), (4.15) und (4.16) folgt dann:

$$V_{m,j} = \frac{a_{1,j} \cdot a_{2,j} \cdot a_{3,j} \cdot \sum_i M_i \cdot x_i^j}{\sum_i \frac{N_{i,j}}{N_A} M_i} \quad (4.17)$$

Nun lassen sich die molaren Volumina der Phasen der Superlegierungen mit den Gitterparametern der γ -Matrix von Neumeier (2009) sowie der TCP-Phasen von Rae et al. (2001) ermitteln (siehe Tabelle 3.1 und Tabelle 4.3) [Neu10, Rae01].

Tabelle 4.3: Molare Volumina wichtiger Phasen in Nickelbasis-Superlegierungen im Vergleich zur γ -Matrix

Phase	Molvolumen $V_m / \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	Verhältnis zu γ -Matrix
γ	$6,6 \cdot 10^{-6}$	1,00
γ'	$7,0 \cdot 10^{-6}$	1,06
σ	$7,0 \cdot 10^{-6}$	1,06
μ	$9,0 \cdot 10^{-6}$	1,36
P	$7,9 \cdot 10^{-6}$	1,20

Offenbar unterscheiden sich die molaren Volumina der γ -Matrix und der γ' -Phase kaum. Daher können die Molanteile der γ' -Phase, die man bei thermodynamischen Berechnun-

gen erhält, in guter Näherung mit den Volumenanteilen gleichgesetzt werden. Bei den TCP-Phasen sind die Abweichungen zwischen Mol- und Volumenanteil vor allem bei der μ -Phase etwas größer.

4.3 Thermodynamische Triebkraft

Die thermodynamische Triebkraft zur Ausscheidung einer Phase ist vom Fortschritt der Ausscheidung abhängig und verschwindet, wenn die Matrix nicht mehr übersättigt ist. Daher entspricht die jeweilige Triebkraft der Keimbildung ΔG_v nicht der Triebkraft des gesamten Ausscheidungsprozesses ΔG_0 , sondern hängt vom Ausscheidungsgrad ab. In der Abbildung 4.3 sind die Gibbs'schen Enthalpien der Matrix und der Ausscheidungsphase schematisch dargestellt. Während der Ausscheidung wird die Gesamtenthalpie des Systems in jedem infinitesimalen Zeitschritt durch den Transport von Atomen aus der Matrixphase in die Ausscheidung um ΔG_1 reduziert. Aus der Definition des chemischen Potentials ergibt sich dafür Folgendes [Por09]:

$$\Delta G_1 = \mu_A^M c_A^P + \mu_B^M c_B^P \quad (4.18)$$

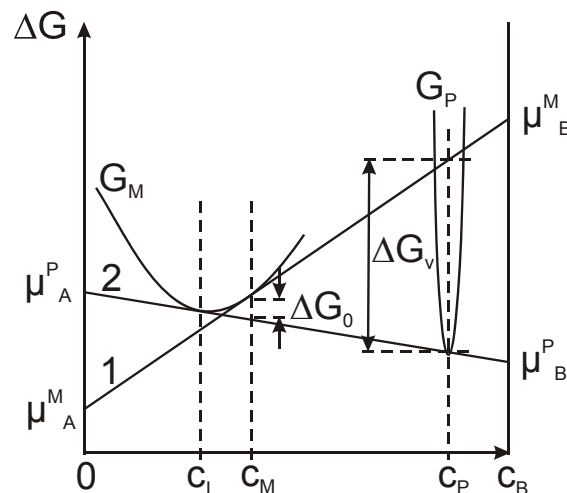


Abbildung 4.3: Triebkraft der (ersten) Keimbildung ΔG_v und Triebkraft des gesamten Ausscheidungsprozesses ΔG_0 in einem binären Legierungssystem. Dabei ist c_M die Matrixkonzentration vor Beginn der Ausscheidung, c_i die Konzentration an der Grenzfläche (auf der Matrixseite) sowie c_P die Konzentration in der Ausscheidung im thermodynamischen Gleichgewicht.

Gleichzeitig wird die Enthalpie durch die Bildung der Ausscheidungsphase um ΔG_2 erhöht:

$$\Delta G_2 = \mu_A^P c_A^P + \mu_B^P c_B^P \quad (4.19)$$

Die resultierende Gesamtenthalpieänderung ist die Triebkraft der Keimbildung ΔG_v zum jeweiligen Zeitpunkt, die sich auch graphisch darstellen lässt (siehe Abbildung 4.3):

$$\Delta G_v = \Delta G_2 - \Delta G_1 \quad (4.20)$$

Mit diesem Prinzip können mit der CALPHAD-Methode alle Triebkräfte in beliebig komplexen Systemen berechnet werden.

4.4 Kinetische Modellierung

4.4.1 Grundlagen der Multikomponentendiffusion

Diffusion in binären Systemen

Das eindimensionale 1.Fick'sche Gesetz beschreibt den Diffusionsstrom \vec{j} in einem binären System mit dem Diffusionskoeffizienten D und der Konzentration $c(x,t)$:

$$\vec{j}(t) = -D \cdot \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (4.21)$$

Die zeitliche und räumliche Entwicklung der Konzentration $c(x,t)$ wird durch das eindimensionale 2.Fick'sche Gesetz für einen konstanten Diffusionskoeffizienten beschrieben:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial \vec{j}(t)}{\partial x} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.22)$$

Der Diffusionskoeffizient D lässt sich generell durch eine Arrhenius-Beziehung mit der Aktivierungsenergie für die Diffusion ΔQ und einer temperaturunabhängigen Diffusionskonstanten D_0 angeben, wobei T die Temperatur und R die allgemeine Gaskonstante sind:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-\Delta Q}{RT}} \quad (4.23)$$

Für wichtige Legierungselemente der Superlegierungen sind die chemischen Diffusionskoeffizienten in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4: Chemische Diffusionskoeffizienten wichtiger Legierungselemente in Nickel bei 1200 °C nach [Kar00a, Kar00b, Kar03]

Element	Al	Co	Cr	Mo	Re	Ru	Ta	Ti	W
$D / 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	11,1	1,9	2,8	1,1	0,07	0,56	2,67	7,18	0,33

Fick'sches Gesetz für Multikomponentendiffusion

Bei der Diffusion in Multikomponentensystemen spielt die Kreuzdiffusion, also die Wechselwirkung mit anderen Elementen, eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund muss das 1.Fick'sche Gesetz (4.21) erweitert werden, dies wurde erstmals von Ågren (1982) abgeleitet [Fic55, Agr82a, Agr82b]:

$$\vec{j}_k = -\sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{kj}^n \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (4.24)$$

Dabei ist \vec{j}_k der Fluss des Elements k , c_j die Konzentration des Elementes j und \tilde{D}_{kj}^n die Matrix der Interdiffusionskoeffizienten der Dimension $(n-1) \times (n-1)$ mit dem Referenzelement n (hier also Ni), der diffundierenden Spezies k und der Gradientenspezies j . Die Formel berücksichtigt den Kreuzdiffusionseinfluss der Konzentrationsgradienten $\partial c_j / \partial x$ sämtlicher Elemente j auf die Diffusion des Elements k . Das hier vorgestellte Modell geht von einem Diffusionsmechanismus durch Leerstellenaustausch aus [And02].

Für die weiteren Betrachtungen ist es zunächst notwendig, Bezugssysteme einzuführen, auf welche die Diffusion bezogen werden kann (für weitere Erläuterungen zu den Bezugssystemen siehe Anhang C) [And92]. Dazu wird zunächst das volumenfixierte Bezugssystem definiert, bei dem kein Nettofluss von Volumen im System auftritt.

$$\sum_{k=1}^n \vec{j}_k V_k = 0 \quad (4.25)$$

Dieses System entspricht den Beobachtungen in Experimenten. Im Gegensatz dazu betrachtet das gitterfixierte System die Diffusion relativ zum Atomgitter. Das ist die übliche Methode für atomistische Beschreibungen der Diffusion z.B. mit Hilfe von Leerstellenmechanismen. Sie ist aber experimentell nicht zugänglich, da sich das Gitter aufgrund der Wanderung von Leerstellen selbst bewegt. Die Umrechnung zwischen dem Fluss \vec{j}_j^V in dem volumenfixierten und \vec{j}_j^G in dem gitterfixierten System ist wie folgt möglich, wobei S die substitutionellen Atome sind [And92].

$$\vec{j}_i^V = \vec{j}_i^G - u_i \cdot \sum_{j \in S} \vec{j}_j^G \quad (4.26)$$

Hierbei ist die Konzentrationsvariable u_i folgendermaßen definiert.

$$u_i = \frac{x_i}{\sum_{j \in S} x_j} \quad (4.27)$$

Mobilitäten

Der Diffusionskoeffizient ist wie in Gleichung (4.24) erkennbar der Proportionalitätsfaktor zwischen Konzentrationsgradient und Fluss. Dieses Konzept hat den Nachteil, dass für ein Multikomponentensystem der Diffusionskoeffizient zur Matrix wird und damit $(n-1) \times (n-1)$ Komponenten zu bestimmen sind. Die Diagonalelemente der Matrix nennt man Kreuzdiffusionskoeffizienten.

Als Alternative bietet sich das Konzept der Mobilität an. Dieses wird in der Physik vielfältig eingesetzt. Allgemein betrachtet ist die Mobilität der Proportionalitätsfaktor zwischen einem Potentialgradienten $\partial\mu/\partial x$ und der effektiven Wanderungsgeschwindigkeit der Atome v . Damit ist die Mobilität ebenso wie der Diffusionskoeffizient ein Maß für den „Widerstand“ gegen die Atomwanderung.

$$v = -M \cdot \frac{\partial\mu}{\partial x} \quad (4.28)$$

Durch Multiplikation mit der Konzentration der diffundierenden Spezies lässt sich aus (4.28) eine andere Form des ersten Fick'schen Gesetzes ableiten, hier dargestellt für ein binäres System [And92]:

$$\vec{j} = c \cdot v = -c \cdot M \cdot \frac{\partial\mu}{\partial x} \quad (4.29)$$

Eine Erweiterung auf Multikomponentensysteme ist möglich, hierzu wird aber aus Platzgründen auf die Literatur verwiesen [And92]. Damit liegt eine alternative Gleichung für die Berechnung des Flusses von Atomen vor. Diese beschreibt im Gegensatz zu Gleichung (4.24) den Fluss in Abhängigkeit von einem Potentialgradienten und nicht von einem Konzentrationsgradienten. Ein Vorteil ist, dass diese Gleichung unmittelbar auf der physikalischen Ursache der Diffusion, nämlich dem chemischen Potentialgradienten beruht und somit auch komplexe Phänomene wie die Bergaufdiffusion einfach modelliert werden können. Entscheidend ist aber, dass nach Andersson et al. (1992) im gitterfixierten Bezugssystem für n Elemente nur $n-1$ Mobilitäten existieren und damit der Aufwand bei der Modellentwicklung erheblich geringer ist als für die $(n-1) \times (n-1)$ Diffusionskoeffizienten. Die Kreuzdiffusionskoeffizienten werden in diesem Fall durch die Potentialgradienten ausgedrückt, welche sich einfach aus den thermodynamischen Datenbanken bestimmen lassen. Aus diesem Grund wird die Diffusion von Multikomponentensystemen üblicherweise mittels Mobilitätsdatenbanken beschrieben.

Der sogenannte intrinsische Diffusionskoeffizient ist zunächst im gitterfixierten Referenzsystem definiert und durch folgende Gleichung mit der Mobilität M_{ki}^G verknüpft [Cam02].

$$D_{kj}^G = \sum_{i=1}^n M_{ki}^G \frac{\partial\mu_i}{\partial x_j} \quad (4.30)$$

Für den Zusammenhang zwischen dem (volumenfixierten) intrinsischen Diffusionskoeffizienten D_{kj}^V und der Mobilität M_i gilt nach Andersson et al. (1992) [And92]:

$$D_{kj}^V = \sum_{i=1}^n (\delta_{ik} - x_k) x_i M_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \quad (4.31)$$

Dabei sind δ_{ik} das Kronecker-Delta mit $\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{falls } i = k \\ 0 & \text{falls } i \neq k \end{cases}$ und x_k der Stoffmengenanteil sowie M_i die Mobilität des diffundierenden Elements i .

Nun lässt sich der in Diffusionspaaren beobachtbare Interdiffusionskoeffizient \tilde{D}_{ij}^n im volumenfixierten System wie folgt berechnen (für Erläuterungen zu den Diffusionskoeffizienten siehe Anhang C).

$$\tilde{D}_{kj}^n = D_{kj}^V - D_{kn}^V \quad (4.32)$$

Das abhängige Element (in diesem Fall meist Ni) wird dabei eliminiert. Im Allgemeinen ist die Diffusionsmatrix $\tilde{D}_{kj}^n(c, T)$ konzentrations- und temperaturabhängig.

4.4.2 Kinetische Datenbanken

Analog zu den thermodynamischen Datenbanken³ müssen die Mobilitäten aus experimentellen Daten abgeleitet werden und in kinetischen Datenbanken gespeichert werden. Die Mobilitäten M_i sind konzentrations- und temperaturabhängig. Man kann die Mobilität eines Elementes nach Andersson et al. (1992) durch einen Boltzmann-Ansatz mit dem Frequenzfaktor Θ_i und der Aktivierungsenergie der Diffusion ΔQ_i beschreiben [And92]:

$$M_i = \frac{\Theta_i}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta Q_i}{RT}\right) \quad (4.33)$$

Der Frequenzfaktor Θ_i setzt sich aus dem Gitterparameter a und der Sprungfrequenz ω zusammen:

$$\Theta_i = a^2 \cdot \omega \quad (4.34)$$

Damit lässt sich die Berechnung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Mobilität auf die Abhängigkeiten des Frequenzfaktors Θ_i und der Aktivierungsenergie ΔQ_i zurückführen. Für die praktische Anwendung ist es vorteilhaft, die beiden Parameter zu einem einzigen zu verknüpfen, da Absolutwerte dieser Parameter meist nicht von Bedeutung sind. Daher beschränkt sich die Darstellung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit in der Regel auf die Aktivierungsenergie ΔQ_i , und der Frequenzfaktor wird als

³ siehe Kapitel 4.2.3

$\Theta_i = 1$ gesetzt [Cam02]. Andersson und Ågren (1992) modellieren die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit von ΔQ_i völlig analog zum CALPHAD-Ansatz durch ein Redlich-Kister-Polynom (4.7), bei dem Q_i^j und ${}^k A_i^{pj}$ meist nur linear von der Temperatur abhängig gewählt werden:

$$\Delta Q_i = \sum_j x_j Q_i^j + \sum_p \sum_{j>p} x_p x_j \sum_k {}^k A_i^{pj} (x_p - x_j)^k \quad (4.35)$$

Das bedeutet, dass die Bestimmung der Mobilitäten M_i für eine kinetische Datenbank auf die Ermittlung der linear von der Temperatur abhängigen Parameter Q_i^j und ${}^k A_i^{pj}$ zurückgeführt werden kann und diese in einer Datenbank gespeichert werden müssen. Die Parameter müssen aus experimentellen Messungen von chemischen, Tracer- oder Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt werden. Die Analogie der Methode zur klassischen thermodynamischen CALPHAD-Methode erlaubt es, dieselbe Optimierungssoftware zu verwenden. Die Tracer- bzw. Selbstdiffusionskoeffizienten D_i^* des Elements i werden durch Tracerversuche ermittelt und stehen mit der Mobilität M_i über die Einstein-Beziehung in folgendem Zusammenhang [And92]:

$$D_i^* = RTM_i \quad (4.36)$$

Alle chemischen Diffusionskoeffizienten lassen sich aus den Konzentrationsprofilen in Diffusionspaaren bestimmen. Im Folgenden werden die kommerzielle Datenbank MobNi1 der Fa. ThermoCalc (Stockholm, Schweden) sowie die für diese Arbeit entwickelte Datenbank WTMNi2 verwendet. Die verfügbaren Elemente und Phasen der Datenbanken sind in der Tabelle 4.5 dargestellt.

Tabelle 4.5: Überblick über die Phasen und chemischen Elemente der Mobilitätsdatenbanken MobNi1 und WTMNi2

Datenbank	Phasen	Elemente
MobNi1	γ , Schmelze	Al, B, C, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Mo, N, Nb, Ni, O, Re, Ru, Si, Ta, Ti, V, W, Zr
WTMNi2	γ , Schmelze	Al, Co, Cr, Hf, Mo, Ni, Re, Ru, Ta, Ti, W

Fast alle aktuell verfügbaren Datenbanken sind auf die einfachen Lösungsphasen sowie die Schmelze beschränkt, da für geordnete Phasen wie die γ' -Phase bisher nur wenige Diffusionsdaten vorliegen, wie z.B. von Campbell (2008) [Cam08].

4.4.3 Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung

Für ein eindimensionales Multikomponentensystem gilt das 2. Fick'sche Gesetz wie folgt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{kj}^n \frac{\partial c_j}{\partial x} \right) \quad (4.37)$$

Hierbei sind c_j die Konzentration des Elements j , \tilde{D}_{kj}^n die chemische Diffusionskoeffizientenmatrix und x die Raumkoordinate. Diese Differentialgleichung lässt sich z.B. mit der Finite Differenzen-Methode (FDM) lösen. Ein solcher FDM-Ansatz ist im kommerziellen Diffusionscode DICTRA implementiert und erlaubt die Berechnung von Diffusionsvorgängen bei Phasenumwandlungen.

4.5 Modellierung des Ausscheidungswachstums

Die Entstehung von Ausscheidungen kann in drei separate Schritte getrennt werden, die aber bei Betrachtung einer Vielzahl verschiedener Teilchen auch zeitlich parallel ablaufen können.

1. Keimbildung
2. Wachstum
3. Vergrößerung

In der Folge wird die Modellierung der Ausscheidungen auf Keimbildung und Wachstum beschränkt, weil die Vergrößerung nur in der Spätphase der TCP-Phasenausscheidung eine Rolle spielt und diese Effekte daher weniger entscheidend für die mechanischen Eigenschaften der Legierungen sind. Eine Erweiterung um Vergrößerungseffekte ist aber problemlos möglich.

Da die untersuchten Superlegierungen sehr viele Legierungselemente aufweisen, ist die Berechnung der thermodynamischen Größen wie z.B. der Triebkraft der TCP-Phasenausscheidung in diesen Modellen nur mit Hilfe der CALPHAD-Methode möglich. Dies gilt ebenso für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten.

Keimbildung

Ein Keimbildungsmodell berechnet die Keimbildungsraten und kritischen Keimradien. Meistens erfolgt dies heute noch immer mit den klassischen Keimbildungsgesetzen, weil die Keimbildung in Multikomponentensystemen weiterhin nicht ausreichend verstanden ist

[Svo04]. Beim Konzept der klassischen Keimbildung werden die Enthalpiefreisetzung bei der Keimbildung, der Aufwand für die Neubildung der Keimoberfläche und der Aufwand aufgrund von Verspannungen berücksichtigt. Dabei muss in jedem Fall die Abhängigkeit der Matrixzusammensetzung vom Ausscheidungsgrad der TCP-Phasen berücksichtigt werden. Auf das in dieser Arbeit gewählte Keimbildungsmodell wird im Detail im Kapitel 5.1.1 eingegangen.

Wachstum

Viele Wachstumsmodelle nähern das Konzentrationsfeld um die Ausscheidung durch ein eindimensionales Konzentrationsprofil an, wie es in der Abbildung 4.4 skizziert ist. Diese Modelle sind Varianten des numerischen Kampmann-Wagner-Modells (1984) [Kam84]. Eine vollständige Lösung der Diffusionsgleichung zur Berechnung des Konzentrationsprofils ist für ein Multikomponentensystem sehr zeitaufwändig, aber für die Berechnung der Ausscheidungskinetik muss im Prinzip nur der Gradient des Konzentrationsprofils unmittelbar an der Grenzfläche bekannt sein. Entweder berechnet man diesen durch Lösung der Diffusionsgleichung oder man wendet vereinfachte analytische Verfahren an, die direkt den Gradienten liefern. Die zweitgenannten Verfahren haben den großen Vorteil einer recht schnellen Berechnung und werden daher oft genutzt.

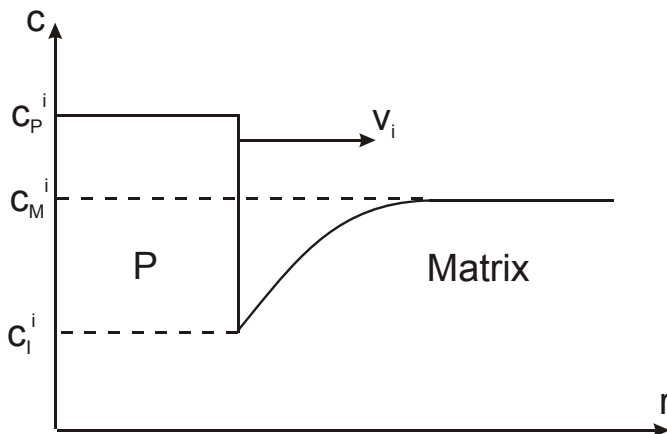


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Konzentrationsprofils des Elements i an der Grenzfläche zwischen der Matrix und einer Ausscheidungsphase P . Angegeben sind die Matrixkonzentration c_M^i , die Grenzflächenkonzentration c_l^i und die Ausscheidungskonzentration c_P^i .

Ein frühes Modell, welches bereits teilweise mit der CALPHAD-Methode arbeitet, wurde von Robson et al. (1997) entwickelt und auf Hochtemperaturstähle angewandt. Dieses Modell erlaubt zwar die simultane Berechnung von Ausscheidungssequenzen, allerdings werden die komplexen Multikomponenteneffekte vernachlässigt [Rob97a, Rob97b]. Verschiedene neuere Modelle nutzen die CALPHAD-Methode wesentlich weitergehend und

erzielen damit realistischere Ergebnisse. Sie lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Einerseits gibt es Modelle, die die Diffusionsgleichung vollständig für das gesamte System lösen. Andererseits kann man den Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche wie in der vorliegenden Arbeit aber auch mit vereinfachenden Annahmen schneller berechnen. Der Schwerpunkt der bisher veröffentlichten Arbeiten liegt bei der Modellierung von Ausscheidungen in Hochtemperaturstählen. In die erste Gruppe von Modellen fallen unter anderem die Studien von Schwind et al. (2000) und Erneman et al. (2005), welche die TCP-Phasenbildung in austenitischen Stählen modellierten, und von Schneider et al. (2005), die sich mit verschiedenen Ausscheidungen in ferritischen Stählen beschäftigten [Sch00, Ern05, Sch05]. Der Nachteil dieser Methoden liegt trotz der vollständigen Berechnung des Konzentrationsprofils in den sehr hohen Rechenzeiten und der komplexen Implementierung eines Multikomponenten-Diffusionsmodells.

Daher werden in jüngerer Zeit meist Modelle der zweiten Gruppe bevorzugt, die wie oben erläutert den Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche vereinfacht beschreiben und so die zeitaufwändige vollständige Lösung der Diffusionsgleichung vermeiden. Hier sind insbesondere die Modelle von Sourmail et al. (2003) zur Modellierung der TCP-Phasenbildung in austenitischen Stählen und von Sieurin et al. (2007) zur Beschreibung der σ -Phasenbildung in Duplexstählen zu nennen [Sou03, Sie07]. Sourmail verwendet allerdings für die Berechnung der Grenzflächenwachstumsrate und der Grenzflächenkonzentration einen iterativen Algorithmus, der aufgrund seiner Komplexität kaum auf Nickelbasis-Superlegierungen mit 10 oder mehr Elementen erweitert werden kann. Selbst in seiner Arbeit konnten nicht einmal alle Legierungselemente der wesentlich einfacher zusammengesetzten Stähle bei den Simulationen berücksichtigt werden. Dies ist für die vorliegende Arbeit nicht akzeptabel. Außerdem berechnet Sourmail die Kapillaritätseffekte an der Grenzfläche mit analytischen Methoden, die aber streng genommen auf verdünnte Lösungen beschränkt und außerdem so komplex sind, dass sie nur schwer praktisch angewandt werden können.

Die Arbeit von Sieurin et al. (2007) beschränkt sich auf eine ausschließlich quasibinäre Beschreibung der Ausscheidung, d.h. es wird ein dominierendes Element angenommen. Insbesondere wenn schnell diffundierende Elemente wie Kohlenstoff oder Bor vorliegen, ist die Annahme aufgrund der großen Unterschiede der Diffusionskoeffizienten jedoch unzureichend. Allerdings ist sie in Hinblick auf die zeitaufwändige Berechnung des Gleichgewichts an der Grenzfläche vorteilhaft. Daher wird das Modell von Sieurin et al. trotz der

Einschränkungen auch in dieser Arbeit teilweise für die Modellierung der Ausscheidungskinetik genutzt.

Das Modell von Chen et al. (2008) stellt momentan die am weitesten fortgeschrittene Methode zur Berechnung der Wachstumsrate und des Flussgleichgewichts an der Grenzfläche dar [Che08]. Das Grundprinzip wird im Kapitel 4.5.2 näher dargestellt, da es in dieser Arbeit als Grundlage für weitere Entwicklungen intensiv genutzt wird. Im Grunde lässt sich dieses Modell leicht mit einem numerischen Kampmann-Wagner-Modell zur Berechnung der Ausscheidungskinetik verschiedener Phasen koppeln.

Neben den genannten Verfahren existieren noch verschiedene weitere Ansätze wie die Phasenfeldmethode und alternative Methoden. Beispiele für den Einsatz der Phasenfeldmethode sind das Modell von Chen et al. (2004), welches das Wachstum der α -Phase in TiAlV-Legierungen beschreibt, und das MICRESS-Modell von Steinbach et al. (1996) [Ste96, Che04]. Die Phasenfeldmethode bietet das Potential für zwei- und dreidimensionale Simulationen. Ein anderes Modell auf Basis des thermodynamischen Extremum-Prinzips wurde von Kozeschnik und Svoboda entwickelt und erfolgreich für verschiedene Ausscheidungen angewandt [Koz04, Svo04].

4.5.1 Quasibinäres Modell von Sieurin et al.

Das quasibinäre Modell von Sieurin et al. (2007) stellt eine einfache Methode zur Simulation der Ausscheidungskinetik dar. Da in einem binären System die Konode eindeutig durch das Massengleichgewicht definiert ist, muss sie nicht in jedem Zeitschritt neu berechnet werden. Weil die Gleichgewichtsberechnung an der Grenzfläche den zeitaufwändigsten Schritt darstellt, ergeben sich damit große Vorteile in Hinblick auf die Rechenzeit. Allerdings wird der gesamte Ausscheidungsprozess nur mit der Diffusion des ausscheidungsdominierenden Elements simuliert, für das meistens das am langsamsten diffundierende Element gewählt wird. Dies muss in einem Multikomponentensystem aber nicht zwingend korrekt sein. Das Element muss vorgegeben werden, weil es in einem Multikomponentensystem nicht a priori bekannt ist.

Im Folgenden werden die Grundgleichungen des Modells wiedergegeben [Sie07]. Das quasibinäre Modell beschreibt die Wachstumsgeschwindigkeit sphärischer Ausscheidungen in Abhängigkeit von der dimensionslosen Übersättigung U_i des ausscheidungsdomi-

nierenden Elements i mit den Konzentrationen der Matrix c_M^i und der Grenzfläche c_I^i bzw. c_p^i [Sie07]:

$$U_i = \frac{c_M^i - c_I^i}{c_p^i - c_I^i} \quad (4.38)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit wird mit dem Diffusionskoeffizienten D_i des ausscheidungsdominierenden Elements i und dem Radius der Ausscheidung r sowie dem halben mittleren Abstand der Keimbildungsorte r_{lim} mit einem quasi-stationären Ansatz berechnet [Sie07]:

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{D_i}{r} \frac{Z(U)}{2(Z(U)-1)} \left(U - \frac{r^3}{r_{lim}^3} \right) \quad (4.39)$$

Dabei ist $Z(U)$ ein Maß für die Übersättigung und folgendermaßen definiert:

$$Z(U) = \frac{\sqrt{U^2 + 8U} - U}{2U} \quad (4.40)$$

Der halbe mittlere Abstand der Keimbildungsorte kann durch die Anzahl der Keimplätze näherungsweise folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$r_{lim} = \frac{1}{\sqrt[3]{N_0}} \quad (4.41)$$

Durch den letzten Faktor in der Gleichung (4.39) wird berücksichtigt, dass sich die Diffusionsfelder der einzelnen Ausscheidungen nach einiger Zeit überlappen und dadurch das Wachstum gebremst wird, wenn das System das thermodynamische Gleichgewicht erreicht hat. Der Volumenanteil der Ausscheidungsphase berechnet sich unter Annahme sphärischer Ausscheidungen zunächst ohne Berücksichtigung eines eventuellen Zusammenstoßens der Ausscheidungen mit dem Radius der Ausscheidungen $r(t)$ und der Anzahl der Keime $N(t)$ wie folgt:

$$V_e(t) = \frac{4}{3} \pi r^3(t) N(t) \quad (4.42)$$

Bei großen Volumenanteilen der Ausscheidungsphase muss weiterhin beachtet werden, dass nicht nur die Diffusionsfelder, sondern auch die Ausscheidungen selbst zusammenstoßen und daher in ihrem Wachstum behindert werden. Dies kann mit Hilfe des klassischen Johnson-Mehl-Avrami-Ansatzes berücksichtigt werden, wobei V_e das Volumen ohne Modellierung der Behinderung ist [Sie07]:

$$V(t) = 1 - \exp(-V_e(t)) \quad (4.43)$$

Im Allgemeinen kann dieser Effekt aber bei der Ausscheidung der TCP-Phasen in Superlegierungen vernachlässigt werden, da deren Volumenanteile meist unter 10% liegen. Für

die Anwendung des Modells muss die Gleichung (4.39) mit einem Keimbildungsmodell gekoppelt gelöst werden.

Es stellt sich heraus, dass diese Gleichungen steif und damit schwierig zu lösen sind. Die Funktion *ode23s* von MATLAB ist speziell für diese steifen Systeme geeignet und wurde daher zur Lösung der Gleichungen angewandt. Die Rechenzeiten liegen damit in der Größenordnung von Sekunden.

4.5.2 Multikomponentenmodell des Flussgleichgewichts von Chen et al.

Tatsächlich herrscht an der Grenzfläche eines Multikomponentensystems ein komplexes Flussgleichgewicht, das durch alle Elemente beeinflusst wird und im Allgemeinen nicht dem Massengleichgewicht entspricht. Für dieses Flussgleichgewicht wird in Anlehnung an die Ableitungen von Chen et al. (2008) in dem folgenden Kapitel eine Beschreibung abgeleitet [Che08]. Beim diffusionskontrollierten Wachstum bildet sich ein Konzentrationsprofil für jedes Legierungselement i aus (siehe Abbildung 4.4). Die Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung ist nach Chen et al. (2008) zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht [Che08]:

1. lokales thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Matrix mit der Zusammensetzung c_M^i und der Ausscheidung mit der Zusammensetzung c_P^i
2. Flussgleichgewicht für alle Legierungselemente i an der Grenzfläche

Lokales Gleichgewicht bedeutet, dass die Grenzfläche im thermodynamischen Gleichgewicht steht, dieses aber in einem Multikomponentensystem nicht zwangsläufig dem globalen Gleichgewicht der gesamten Legierung entsprechen muss.

Nach der Gibbs'schen Phasenregel gibt es für zwei koexistierende Festkörperphasen, also Matrix und Ausscheidung ($P = 2$), bei konstanter Temperatur im binären System ($N = 2$) nur einen einzigen Freiheitsgrad $f = 1$.

$$f = N - P + 1 \quad (4.44)$$

Das bedeutet, dass im binären System nur eine einzige eindeutige Konode existiert und somit lokales und globales Gleichgewicht an der Grenzfläche immer identisch sind. Im ternären oder Multikomponentensystem ($N \geq 3$) ist die Situation anders, da für das Zweipha-

sengleichgewicht der Freiheitsgrad $f \geq 2$ gilt. Damit existieren im isothermen System unendlich viele Konoden, die das thermodynamische Gleichgewicht (1) erfüllen (siehe Abbildung 4.5). Welche Konode in diesem Fall vom System eingestellt wird, entscheidet sich durch eine weitere Bedingung an der Grenzfläche, nämlich das Flussgleichgewicht für alle Legierungselemente (2), welches ebenfalls erfüllt sein muss. Diejenige Konode, die die globale Zusammensetzung (Matrixzusammensetzung c_M^i) des Systems enthält, wird als Massengleichgewichtskonode bezeichnet (siehe Abbildung 4.5). Mit zunehmendem Ausscheidungsgrad nähert sich das lokale Gleichgewicht an der Grenzfläche immer mehr dem globalen Gleichgewicht an, da dies der thermodynamisch günstigste Zustand ist.

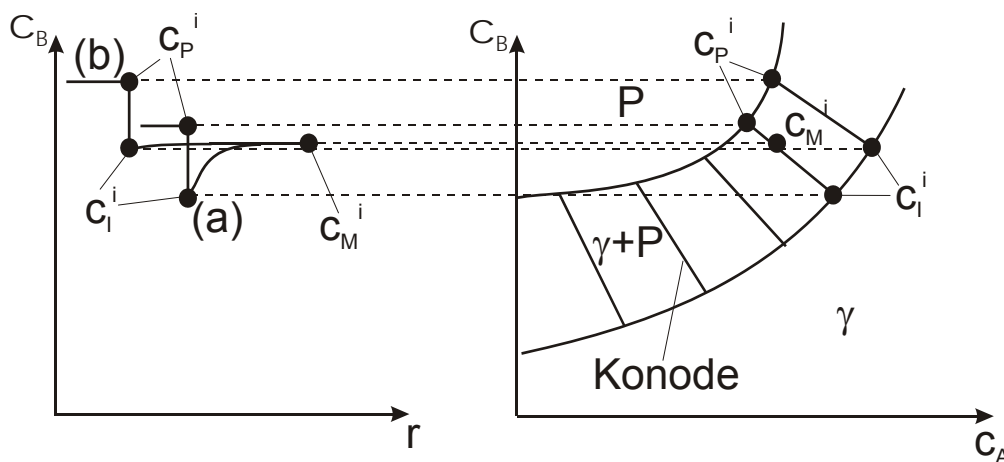


Abbildung 4.5: Resultierendes Diffusionsprofil in Abhängigkeit von der Position r (links) bei (a) globalem Gleichgewicht (Massengleichgewichtskonode) mit der Zusammensetzung P und (b) lokalem Gleichgewicht an der Grenzfläche in einem ternären System Ni-A-B.

Im Folgenden wird die Berechnung des Grenzflächengleichgewichts nach Chen et al. (2008) dargestellt [Che08]. Das lokale Gleichgewicht (1) ist für alle Elemente i unter Einbeziehung von Nickel durch die Bedingung gleicher chemischer Potentiale μ_i von Matrix- und Ausscheidungsphase an der Grenzfläche definiert.

$$\mu_P^i = \mu_I^i \quad (4.45)$$

Für n Legierungselemente (mit Nickel) ergeben sich n Gleichungen für das lokale thermodynamische Gleichgewicht.

Das Flussgleichgewicht an der Grenzfläche (2) bestimmt, welches lokale thermodynamische Gleichgewicht eingestellt wird. Der Fluss von Atomen \vec{j}_i über die Grenzfläche hängt von der Wachstumsgeschwindigkeit v und der Differenz zwischen der Konzentration der Ausscheidung c_P^i und der Konzentration in der Matrix c_I^i unmittelbar neben der Ausscheidung ab (siehe Abbildung 4.4) [Che08]:

$$\vec{J}_i = v \cdot (c_I^i - c_P^i) \quad (4.46)$$

Dieser Fluss über die Grenzfläche entsteht durch Diffusion aufgrund des Konzentrationsgradienten in der Matrix an der Grenzfläche (siehe Abbildung 4.4). Mit dem 1. Fick'schen Gesetz für Multikomponentensysteme (4.24) gilt für den Fluss \vec{J}_i (siehe Kapitel 4.4.1):

$$\vec{J}_i = - \sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{ij}^n \vec{\nabla} c_j \quad (4.47)$$

Im Gleichgewicht herrscht Massenerhaltung, und es existieren daher für jedes einzelne Legierungselement außer dem abhängigen Element Nickel folgende $n-1$ Flussgleichgewichte aus (4.46) und (4.47) [Che08]:

$$v \cdot (c_P^i - c_I^i) = \sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{ij}^n \vec{\nabla} c_j \quad (4.48)$$

Man erkennt nun, warum das lokale Gleichgewicht mit den Konzentrationen c_P^i und c_I^i nicht unbedingt dem globalen Gleichgewicht entsprechen muss. Die Grenzfläche bewegt sich mit der eindeutig definierten Wachstumsgeschwindigkeit v und diese Geschwindigkeit ist für sämtliche Legierungselemente i identisch, da die Grenzfläche nur dann eine eindeutige Phasengrenze darstellt, wenn zu jedem Zeitpunkt alle Elemente dort den Übergang von der Matrix- zur Grenzflächenkonzentration haben. Im Allgemeinen erfüllt die Massengleichgewichtskonode aber nicht das Flussgleichgewicht (4.48), sondern führt aufgrund der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten zu verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Legierungselemente. Dies ist insbesondere dann einsichtig, wenn Legierungselemente wie Bor oder Kohlenstoff mit sehr großen Diffusionskoeffizienten in der Legierung vorhanden sind. Das sich ausbildende lokale Gleichgewicht weicht so vom globalen Gleichgewicht ab, dass die veränderte Grenzflächenzusammensetzung die Unterschiede bei den Diffusionskoeffizienten ausgleicht. Die dazugehörige Konode wird als Flussgleichgewichtskonode bezeichnet. Zur Berechnung der Grenzflächeneigenschaften während des Wachstums müssen also die $2n-1$ Variablen der Wachstumsgeschwindigkeit v sowie der Grenzflächenkonzentrationen c_P^i und c_I^i für jeden Zeitschritt bestimmt werden. Dafür stehen die insgesamt $2n-1$ lokalen thermodynamischen Gleichgewichte und Flussgleichgewichte zur Verfügung und bilden ein nichtlineares Gleichungssystem. Die vollständige Lösung dieses Systems ist aufwändig, da dafür eine Vielzahl thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen notwendig ist.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Ableitung des eingesetzten Ausscheidungsmodells

In diesem Kapitel erfolgt die Ableitung des angewandten Modells, welches auf einem sogenannten numerischen Kampmann-Wagner-Algorithmus (1984) beruht [Kam84]. Nach einem Gesamtüberblick folgen die detaillierten Ableitungen der zwei wesentlichen Teile, das Keimbildungs- und das Wachstumsmodell.

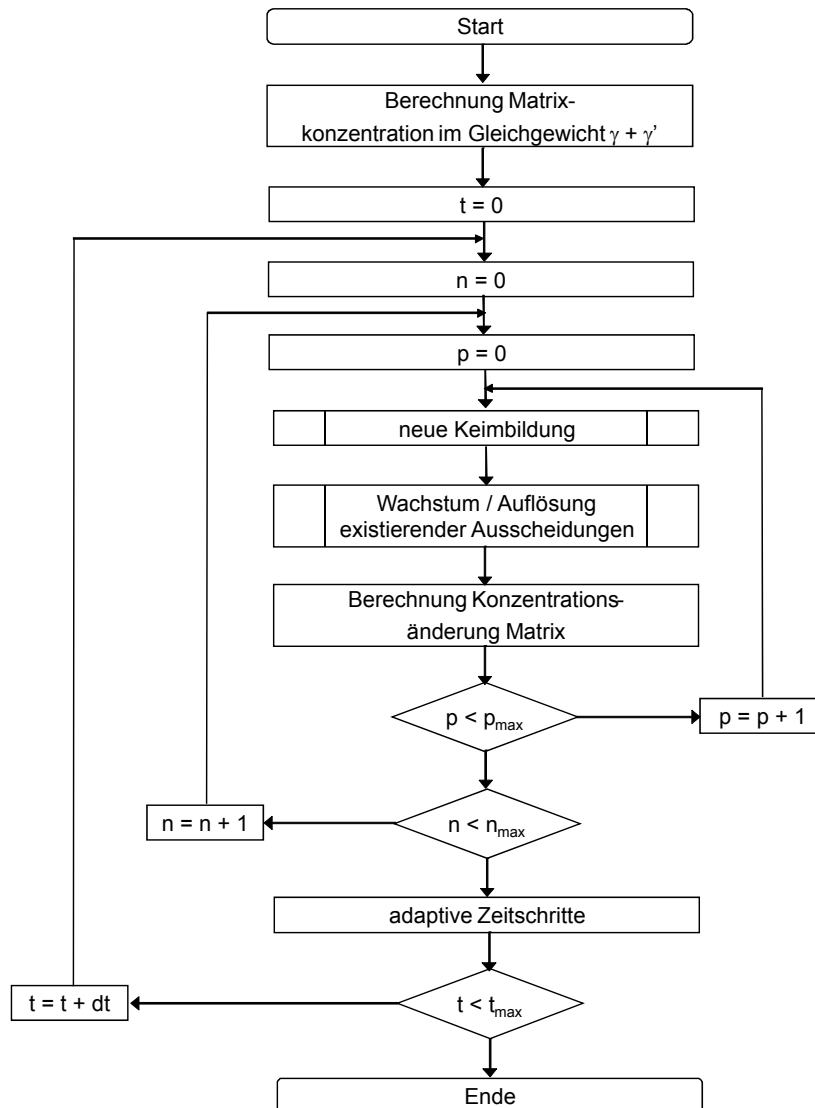


Abbildung 5.1: Überblick über das Modell zur Simulation der Ausscheidungskinetik für die p Phasen in n Ausscheidungsklassen unter vollständiger Berücksichtigung der Multikomponenteneffekte.

Das entwickelte Multikomponentenausscheidungsmodell sollte folgenden Anforderungen genügen: Es muss beliebig viele, typischerweise acht oder mehr Legierungselemente berücksichtigen. Die Berechnung von Ausscheidungssequenzen mit der parallelen Ausscheidung von verschiedenen Phasen muss simuliert werden, und die Wechselwirkung mit

der γ' -Phase muss vorhanden sein. Aus diesem Grund wurde ein numerisches Kampmann-Wagner-Modell (1984) gewählt, welches für diesen Zweck mit einem CALPHAD-Modell für die Berechnung der Thermodynamik und der Kinetik gekoppelt wurde [Kam84].

Die Abbildung 5.1 gibt einen Überblick über den Gesamtalgorithmus. Grundlegendes Prinzip der Kampmann-Wagner-Methode ist es, die Gesamtheit der Ausscheidungen einer bestimmten Phase in Klassen einzuteilen. Eine einzelne Klasse fasst sämtliche Ausscheidungen zusammen, die näherungsweise zur selben Zeit ausgeschieden wurden. Daher wird eine Klasse von Ausscheidungen durch die Anzahl der darin befindlichen Ausscheidungen N , einem aufgrund der zeitgleichen Keimbildung einheitlichen Radius der Ausscheidungen r sowie dem Zeitpunkt der Keimbildung t_k eindeutig definiert. In der Abbildung 5.2 werden drei Zeitschritte des Algorithmus exemplarisch dargestellt.

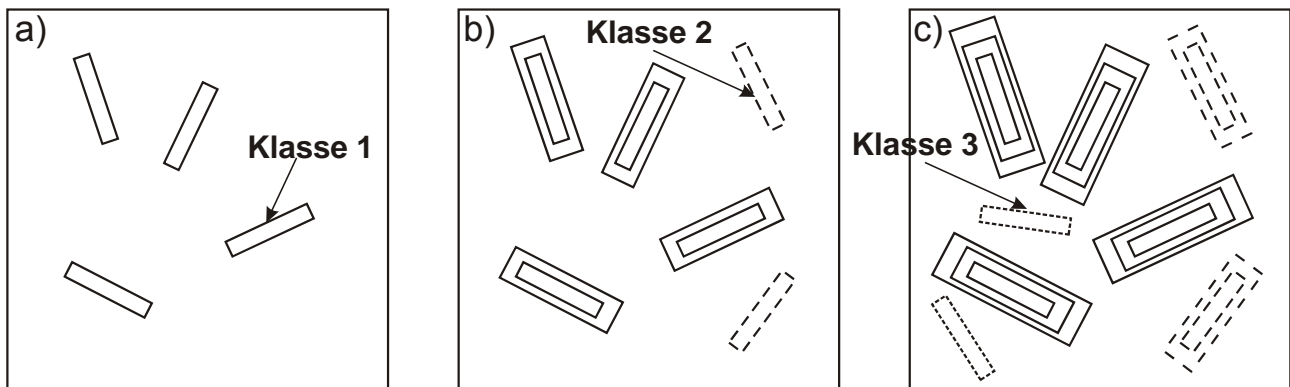


Abbildung 5.2: Prinzip der Ausscheidungsmodellierung. In jedem Zeitschritt findet neue Keimbildung aufgrund der Triebkraft statt, außerdem wachsen die vorhandenen Ausscheidungen. (a) Zeitschritt 1, (b) Zeitschritt 2 und (c) Zeitschritt 3. Sämtliche Ausscheidungen, die sich in einem bestimmten Zeitschritt bilden, werden zu einer bestimmten Keimklasse (1, 2, ..., n) zusammengefasst. Diese ist durch die Anzahl der Keime N in der Klasse, den (einheitlichen) Radius r und den Zeitpunkt der Keimbildung t_k eindeutig definiert. Die Zugehörigkeit zur jeweiligen Keimklasse wird in der Grafik durch den Stil der Linien symbolisiert (Klasse 1: durchgezogen, Klasse 2: gestrichelt, Klasse 3: gepunktet).

In dem eingesetzten Algorithmus wird in jedem Zeitschritt zunächst die aktuelle Keimbildungsrate berechnet. Überschreitet diese eine bestimmte definierbare Schwelle, so wird eine neue Keimbildungsklasse zu den bereits vorhandenen hinzugefügt. Sie umfasst alle in diesem Zeitschritt neu gebildeten Keime. Die Anzahl wird auf Grundlage der Keimbildungsrate berechnet und stellt ein Charakteristikum der Keimklasse dar. Nach diesem Schritt wird das Wachstum sämtlicher bereits im System vorhandener Keimklassen ermittelt. Dies geschieht für jede Keimklasse separat, da diese jeweils zu unterschiedlichen Zeiten gebildet wurden. Die Wachstumsrate berechnet sich unter Berücksichtigung der aktuellen Matrixkonzentration, die durch Ab- bzw. Anreicherung während des Ausscheidungs-

prozesses kontinuierlich verändert wird. Nach Berechnung der Wachstumsrate kann das neue Ausscheidungsvolumen und somit die Veränderung der Matrixkonzentration in diesem Zeitschritt ermittelt werden. Eine besondere Schwierigkeit stellen die verschiedenen Zeitskalen dar, welche die Ausscheidung charakterisieren. Während die Zeitskala der Keimbildung im Sekundenbereich liegt, wird der Gleichgewichtszustand erst nach zehntausenden von Stunden erreicht. Dem muss durch den Einsatz adaptiver Zeitschritte Rechnung getragen werden. Da die zugrundeliegende CALPHAD-Methode nicht auf bestimmte Legierungssysteme beschränkt ist, kann das Modell im Prinzip für beliebige Ausscheidungsprozesse angewendet werden.

5.1.1 Keimbildungsmodell

Das Keimbildungsmodell dient zur Berechnung der Keimbildungsrate zu einem beliebigen Zeitpunkt. Diese wird in erster Linie durch die Übersättigung der Matrixphase bestimmt und reduziert sich deshalb mit zunehmendem Ausscheidungsgrad immer stärker. Es muss beachtet werden, dass die Anzahl der Keime physikalisch durch die geeigneten Plätze für die heterogene Keimbildung, also Fehlstellen wie Korngrenzen, Stapelfehler, Versetzungen bzw. Versetzungsnetzwerke oder Leerstellen, beschränkt ist. Die heterogene ist gegenüber der homogenen Keimbildung aufgrund der reduzierten Aktivierungsenergie der Keimbildung an diesen Fehlstellen bevorzugt.

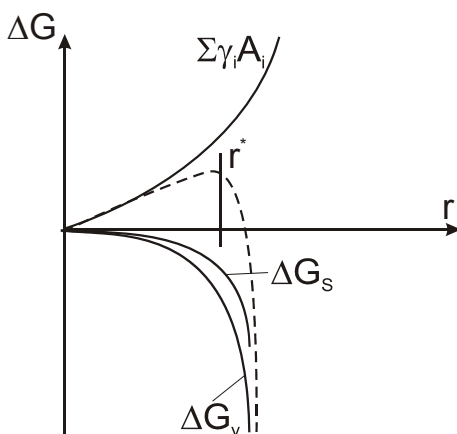


Abbildung 5.3: Qualitative Darstellung der unterschiedlichen Enthalpieterme, die bei der Keimbildung eine Rolle spielen. Die Summe aller Einflüsse ist in der gestrichelten Kurve zusammengefasst. Nur Keime, die größer als der kritische Radius r^* sind, wachsen stabil weiter.

In dieser Arbeit werden sehr komplexe Superlegierungen betrachtet. Bisher stehen aber für die Multikomponentenkeimbildung keine geeigneten Theorien zur Verfügung [Svo04]. Aus diesem Grund wird in Übereinstimmung mit der Literatur die klassische Keimbildungstheorie angewandt [Sou03, Svo04, Sie07], die ursprünglich nur für binäre Systeme entwickelt wurde.

Hierbei wird die Enthalpie eines Keims durch die thermodynamische Triebkraft ΔG_v , die Grenzflächenenergie γ sowie die Verformungsenthalpie ΔG_s aufgrund der Fehlpassung des Keims in der Matrix beschrieben:

$$\Delta G = -V \cdot \Delta G_v + \sum_i \gamma_i A_i + V \cdot \Delta G_s \cdot f_{het} \quad (5.1)$$

Diese Größen sind in der Abbildung 5.3 qualitativ abhängig vom Radius dargestellt. Man erkennt, dass ein Keim erst eine kritische Größe r^* erreichen muss, um selbständig unter Enthalpiegewinn weiter zu wachsen. Diese Größe wird durch das Maximum der Enthalpiefunktion bestimmt und lässt sich daher durch Ableitung von (5.1) für einen sphärischen Keim wie folgt berechnen:

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v - \Delta G_s \cdot f_{het}} \quad (5.2)$$

In der Gleichung (5.2) wird zusätzlich berücksichtigt, dass die Spannungsenthalpie ΔG_s bei der heterogenen Keimbildung reduziert ist. Ein Beispiel dafür ist die Keimbildung im Spannungsfeld einer Versetzung. Dieser Effekt wird über den Faktor f_{het} berücksichtigt, der von der Art der jeweiligen Fehlstelle abhängig ist.

Die zum kritischen Radius r^* gehörige freie Enthalpie ΔG^* ist die Aktivierungsenthalpie, die aufgebracht werden muss, um den Keim zu bilden:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3 \cdot (\Delta G_v - \Delta G_s \cdot f_{het})^2} \quad (5.3)$$

Ein Keim wird aufgrund der thermischen bedingten Selbstdiffusion der Atome gebildet. Dabei entstehen durch Fluktuationen der thermischen Energie zufällig Bereiche in der Matrix, in denen die Konzentration der der neuen Ausscheidungsphase entspricht. Ist der Radius dieses Bereichs zufällig größer als der kritische Radius r^* , so wächst der Keim stabil weiter. Ist der Radius kleiner, so ist der Keim instabil und löst sich sofort wieder auf. Die Keimbildungsrate hängt damit einerseits von der Aktivierungsenergie der Keimbildung ΔG^* ab, was sich mit einem Boltzmann-Term $\exp(-\Delta G^* / (kT))$ beschreiben lässt. Andererseits ist die Keimbildungsrate aber auch davon bestimmt, wie oft die Atome zufällig einen Bereich mit der richtigen Zusammensetzung bilden. Dies wird durch den Faktor B beschrieben, der die Häufigkeit solcher Ereignisse darstellt. Er wird durch die Schwingungsfrequenz der Atome ω , die Anzahl der verfügbaren Keimbildungsorte N_0 und die Aktivierungsenergie ΔG_t der Selbstdiffusion im Gitter bestimmt. Da das Modell ursprünglich für

binäre Systeme hergeleitet wurde, muss für ΔG_t das die Ausscheidung dominierende Element ausgewählt werden. Für die Häufigkeit der Keimbildungsereignisse B gilt so Folgendes [Por09]:

$$B = \omega \cdot N_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_t}{kT}\right) \quad (5.4)$$

Damit ergibt sich für die heterogene Keimbildungsrate [Por09]:

$$\frac{dN_r}{dt} = \omega \cdot N_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_t}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (5.5)$$

Sourmail (2002) beschreibt die Schwingungsfrequenz der Atome ω temperaturabhängig mit der Boltzmann-Konstante k und der Planck'schen Konstante h wie folgt [Sou02]:

$$\omega = \frac{kT}{h} \quad (5.6)$$

Die Anzahl der Fehlstellen N_0 hängt von der Art der heterogenen Keimbildung ab, beispielsweise liegt die Versetzungsdichte in Metallen zwischen 10^8 und 10^{18} m^{-2} . Wenn sämtliche verfügbaren Keimbildungsplätze mit Ausscheidungen belegt sind, muss die Keimbildung beendet sein. Die Keimbildungsrate berücksichtigt dies bisher noch nicht. Dazu wird ein zusätzlicher Faktor $(1 - N(t) / N_0)$ eingeführt [Sie07]. Damit geht die Keimbildungsrate gegen null, sobald die Anzahl der Ausscheidungen die Zahl der verfügbaren Keimbildungsplätze erreicht.

$$\frac{dN(t)}{dt} = \left(1 - \frac{N(t)}{N_0}\right) \frac{dN_r(t)}{dt} \quad (5.7)$$

Gleichung (5.7) beschreibt in Verbindung mit (5.5) die Entwicklung der Anzahl der gebildeten Keime in Abhängigkeit von der Zeit.

Einbeziehung der Kapillarität

Zur Entstehung eines Keims muss eine gekrümmte Grenzfläche gebildet werden. Die Krümmung stellt einen energetisch ungünstigen Zustand dar und führt zu einer höheren Enthalpie des Keims, als dies für eine ebene Grenzfläche der Fall ist. Vereinfachend werden sphärische Keime angenommen, obwohl dies je nach Fehlpassung und Grenzflächenenergie nicht immer zutrifft. Die zusätzliche Enthalpie durch eine gekrümmte Grenzfläche lässt sich für eine Kugel mit der Grenzflächenenergie γ , dem molaren Volumen der Ausscheidung V_m und dem Krümmungsradius r berechnen [Por09]:

$$\Delta G_{kap} = \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (5.8)$$

Die Abbildung 5.4 veranschaulicht, dass die Krümmung sowohl die Grenzflächenkonzentrationen der Matrix als auch die der Ausscheidung gegenüber einer ungekrümmten Grenzfläche verändert. Man benötigt diese veränderten Grenzflächenkonzentrationen für das Ausscheidungsmodell. Für ein binäres System lässt sich die Konzentration in der Matrix nahe der Grenzfläche aus der Konzentration an der ungekrümmten Oberfläche c_I leicht analytisch berechnen [Por09]:

$$c_{kap}(r) = c_I \cdot \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{RT r} \right) \quad (5.9)$$

Eine einfache Beispielrechnung zeigt, dass der Kapillaritätseinfluss nur für kleine Krümmungsradien eine große Rolle spielt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.1 dargestellt. Offensichtlich kann man den Kapillaritätseinfluss bei einem Radius von größer als 100 nm weitgehend vernachlässigen.

Tabelle 5.1: Beispielhafte Berechnung der Erhöhung der Konzentration an der Grenzfläche eines gekrümmten Keims in einem binären System mit einer Grenzflächenenergie von $0,5 \text{ J m}^{-2}$ bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Das Molvolumen wird als $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ angenommen.

Radius r / nm	1	10	100
Konzentrationsüberhöhung an der Grenzfläche c_{Kap} / c_I	2,12	1,10	1,01

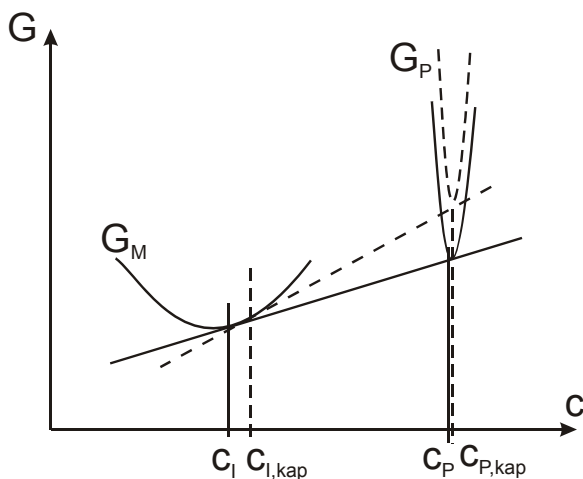


Abbildung 5.4: Gibbs'sche Freie Enthalpien der Matrixphase und der Ausscheidungsphase mit ungekrümmter (durchgezogene Linien) bzw. gekrümmter Grenzfläche (gestrichelte Linien).

Für Multikomponentensysteme lässt sich keine exakte geschlossene Lösung des Kapillaritätsproblems angeben. In der vorliegenden Arbeit wurde aber ausgenutzt, dass bei der Anwendung der CALPHAD-Methode der zusätzliche Enthalpieterm unmittelbar zu der Enthalpie der Phase in der thermodynamischen Datenbank addiert und somit das Gleichgewicht für die gekrümmte Phase direkt mit der CALPHAD-Methode berechnet werden kann:

$$\Delta G_{kap} = \Delta G_{Datenbank} + \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{r} \quad (5.10)$$

Diese Methode stellt die allgemeinst mögliche Lösung dar. Die einzige Annahme ist die der sphärischen Keimmorphologie. Ein alternatives Verfahren ist zum Beispiel das von Sourmail (2002), welcher geschlossene Näherungsgleichungen entwickelte. Diese sind aber nur für verdünnte Lösungen gültig und zudem sehr kompliziert [Sou02].

Einbeziehung von Fehlpassungsspannungen

Bei der Modellierung werden die Fehlpassungsspannungen berücksichtigt, weil sich im Allgemeinen die molaren Volumina der neu gebildeten Ausscheidungsphase und der Matrixphase unterscheiden. Da das Volumen des neuen Keims die bisherige Matrixregion einnimmt, wird Dehnung und damit eine zusätzliche Verformungsenthalpie in das System eingebracht, die bei der Keimbildung überwunden werden muss. Tatsächlich ist das Spannungsfeld um den Keim, der als kohärent angenommen wird, sehr komplex. Außerdem können in der Matrix auch Plastifizierungen auftreten, und die E-Moduli von Matrix und Ausscheidung sind nicht identisch. Diese Effekte werden hier nicht berücksichtigt, weil die verwendeten klassischen Keimbildungsmodelle selbst bereits eine erhebliche Vereinfachung darstellen und ein komplizierteres Modell der Verformungsenthalpie des Keims nicht rechtfertigen würden. Deshalb wird in der Folge angenommen, dass sich ein elastisches isotropes Spannungsfeld um den sphärischen Keim bildet und die E-Moduli von Matrix und Ausscheidung identisch sind. Unter diesen Annahmen wurde von Kato et al. (1996) ein Term für die Verformungsenthalpie ΔG_s bei der Fehlpassungsdehnung ε und der Querkontraktionszahl ν sowie dem Schubmodul G abgeleitet, welcher hier für die Berechnung der Fehlpassungsenthalpie genutzt wird [Kat96]:

$$\Delta G_s = \frac{2 \cdot (1 + \nu)}{1 - \nu} G \varepsilon^2 \quad (5.11)$$

Der Schubmodul hängt mit dem E-Modul über die Querkontraktionszahl zusammen:

$$E = 2 \cdot G \cdot (1 + \nu) \quad (5.12)$$

Die Fehlpassungsdehnung ε wird aus den Gitterkonstanten der Matrixphase a_M und der Ausscheidung a_P berechnet:

$$\varepsilon = \frac{a_M - a_P}{a_M} \quad (5.13)$$

Für nicht-kubische Kristallstrukturen unterscheidet sich die Fehlpassung in den verschiedenen Richtungen. In diesem Fall wird vereinfacht die mittlere Fehlpassung der Ausscheidung über alle Richtungen berechnet.

5.1.2 Wachstumsmodell

Da das Wachstum der Ausscheidungen diffusionsgesteuert ist, wird die Wachstumsgeschwindigkeit vor allem durch das lokale Gleichgewicht an der Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung bestimmt (siehe Kapitel 4.5.2). Zunächst wird in diesem Abschnitt die Berechnung des Grenzflächengleichgewichts und der Wachstumsrate für sphärische Ausscheidungen abgeleitet. Anschließend wird das Modell für die Berechnung der Matrixan- bzw. abreicherung während des Ausscheidungsprozesses vorgestellt. Zuletzt folgt die Verallgemeinerung auf nicht-sphärische Ausscheidungen.

Wachstumsrate und Gleichgewicht an der Grenzfläche

An der Grenzfläche in einem Multikomponentensystem herrscht wie im Kapitel 4.5.2 abgeleitet ein Flussgleichgewicht. Eine korrekte Berechnung der Ausscheidungszusammensetzung und der Wachstumsrate erfordert die Ermittlung dieses Flussgleichgewichts in jedem Zeitschritt. Die Abbildung 5.5 zeigt das typische Konzentrationsprofil an der Grenzfläche für ein beliebiges Element i .

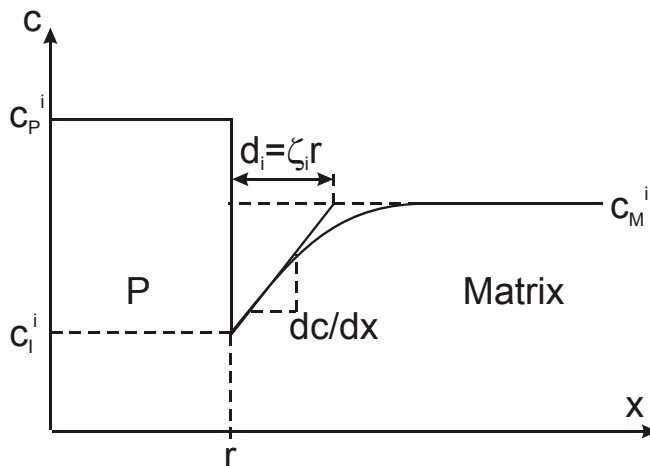


Abbildung 5.5: Analytische Beschreibung des Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche mit der effektiven Diffusionslänge d_i .

Solche Profile lassen sich für alle Elemente im System zeichnen. Die Lage der Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung muss für alle Elemente identisch sein. Im Kapitel 4.5.2 konnte gezeigt werden, dass für die Berechnung des Flussgleichgewichts nur der Konzentrationsgradient in der Matrix genau an der Grenzfläche bekannt sein muss. Daher wird im Folgenden angelehnt an die Arbeit von Chen et al. (2008) zunächst ein Verfahren zur Berechnung dieses Gradienten abgeleitet [Che08]. Zunächst wird das Konzentrationsprofil des Legierungselements i betrachtet. Wir definieren die effektive Diffusionslänge d_i ,

durch die sich der Konzentrationsgradient an der Grenzfläche mit der Matrix- c_M^i und der Grenzflächenkonzentration c_I^i beschreiben lässt.

$$\nabla c_i = \frac{c_M^i - c_I^i}{d_i} \quad (5.14)$$

Nach Chen et al. (2008) ergibt die exakte analytische Lösung des Wachstumsproblems für ein binäres System, dass die effektive Diffusionslänge d_i direkt proportional zum Radius der Ausscheidung r ist und der Proportionalitätsfaktor ξ_i durch die dimensionslose Übersättigung U_i gegeben ist. U_i wurde bereits in der Gleichung (4.38) festgelegt [Che08].

$$d_i = \frac{U_i}{2W_i^2} r = \xi_i r \quad (5.15)$$

Also gilt für den Proportionalitätsfaktor ξ_i Folgendes [Che08]:

$$\xi_i = \frac{U_i}{2W_i^2} \quad (5.16)$$

Der Faktor W_i hängt dabei auch mit der Übersättigung zusammen und wird mit der komplementären Fehlerfunktion $\operatorname{erfc}(x)$ wie folgt definiert [Che08]:

$$2W_i^2 - 2W_i^3 \sqrt{\pi} \exp(W_i^2) \operatorname{erfc}(W_i) = U_i \quad (5.17)$$

Der Proportionalitätsfaktor ξ_i geht für kleine Übersättigungen gegen eins und für große Übersättigungen gegen null, was bedeutet, dass bei großen Übersättigungen der Gradient und damit die Wachstumsrate sehr groß werden. Damit haben wir den Gradienten an der Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung für eine binäre Legierung analytisch exakt durch die Übersättigung und den jeweiligen Radius der Ausscheidung beschrieben. Nach Chen et al. (2008) gelten die abgeleiteten Gleichungen auch in einem Multikomponentensystem unabhängig für alle Elemente [Che08]. Die Flussgleichgewichte aus (4.48) können somit für alle Legierungselemente unabhängig aufgestellt werden. Sie sind sowohl für das Wachstum als auch die Auflösung in einem Multikomponentensystem gültig.

$$v(c_p^i - c_I^i) = \sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{ij}^n \frac{c_M^i - c_I^i}{\xi_i r} \quad (5.18)$$

Da damit die Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche berechenbar werden, sind sämtliche Größen des Flussgleichgewichts und des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts nun bekannt. Die Wachstumsgeschwindigkeit v sowie die Grenzflächenkonzentrationen c_I^i und c_p^i können damit bestimmt werden. Das Modell ist für beliebige große und kleine Übersättigungen gültig. Es erweist sich als vorteilhaft, die Berechnungen nicht mit Diffusionskoeffizienten, sondern mit Hilfe von Mobilitäten durchzuführen, da nur $(n-1)$ Mobilitäten anstelle von $(n-1) \times (n-1)$ Diffusionskoeffizienten notwendig sind (siehe Kapitel 4.4.1).

Außerdem beschreiben die Mobilitäten die Diffusion unmittelbar auf Grundlage der tatsächlichen physikalischen Ursache, nämlich den chemischen Potentialgradienten. Daher wird die Gleichung (5.18) entsprechend ersetzt. Die Nichtdiagonalelemente der Diffusionskoeffizientenmatrix D_{ij} werden als Kreuzdiffusionskoeffizienten bezeichnet und beschreiben die Wechselwirkung der diffundierenden Spezies mit den anderen Spezies im Gitter. Alle Diffusionskoeffizienten lassen sich durch die Mobilitäten M_i in Verbindung mit einem thermodynamischen Faktor ausdrücken, der durch den Gradienten des chemischen Potentials $\partial\mu/\partial c$ definiert wird (siehe Kapitel 4.4.1):

$$\tilde{D}_{ik}^n = c_i M_i \frac{\partial \mu_i}{\partial c_k} \quad (5.19)$$

Für den Fluss in der Matrix an der Grenzfläche ergibt sich damit:

$$\vec{j}_i = -c_i M_i \nabla \mu_i \quad (5.20)$$

Und dann gilt für das Flussgleichgewicht:

$$v(c_P^i - c_I^i) = c_I^i M_i \frac{\mu_M^i - \mu_I^i}{\xi_i R} \quad (5.21)$$

Diese Gleichung kann nun in Verbindung mit dem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht zur Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit v und der Grenzflächenkonzentrationen c_I^i sowie c_P^i verwendet werden. Mit fortschreitendem Ausscheidungsgrad verändert sich die Matrixkonzentration durch An- bzw. Abreicherung. Eine Folge davon ist, dass das Flussgleichgewicht an der Grenzfläche, welches gemäß Gleichung (5.21) auch von der Matrixkonzentration abhängt, in Richtung des globalen Gleichgewichts verschoben wird. Also nähert sich die Flussgleichgewichtskonode zunehmend der Massengleichgewichtskonode. Das nichtlineare Gleichungssystem aus lokalem thermodynamischen Gleichgewicht und Flussgleichgewicht lässt sich beispielsweise für ein System Ni-A-B-C-D wie folgt darstellen:

$$\begin{pmatrix} \mu_P^{Ni}(c_P^A, \dots, c_P^D) - \mu_I^{Ni}(c_I^A, \dots, c_I^D) \\ \mu_P^A(c_P^A, \dots, c_P^D) - \mu_I^A(c_I^A, \dots, c_I^D) \\ \vdots \\ \mu_P^D(c_P^A, \dots, c_P^D) - \mu_I^D(c_I^A, \dots, c_I^D) \\ v(c_P^A - c_I^A) - c_I^A M_A(c_M^A, \dots, c_M^D)(\mu_M^A - \mu_I^A)/(\xi_A R) \\ \vdots \\ v(c_P^D - c_I^D) - c_I^D M_D(c_M^A, \dots, c_M^D)(\mu_M^D - \mu_I^D)/(\xi_D R) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

Die insgesamt 9 Unbekannten dieses Systems sind die Wachstumsgeschwindigkeit v und die Grenzflächenkonzentrationen $c_P^A \dots c_P^D$ bzw. $c_I^A \dots c_I^D$. Die Mobilitäten M_i können unmittelbar aus Datenbanken bestimmt werden, und die chemischen Potentiale μ werden mit der CALPHAD-Methode berechnet.

In der Literatur werden zur Beschreibung des Flusgleichgewichts verschiedene Ansätze genutzt. Die Modelle von Sourmail (2002) und Robson (1997) vernachlässigen die Kreuzdiffusionsterme, was in vielen Legierungen eine schlechte Näherung darstellt, zumal mit den heutigen ausgereiften Datenbanken präzise Erkenntnisse über die Kreuzdiffusionseffekte vorliegen. Außerdem beschränken sich die Modelle auf ternäre Systeme (Robson) bzw. berücksichtigen die Multikomponenteneffekte nur näherungsweise (Sourmail). Das hier vorgestellte Modell modelliert dagegen die Multikomponenteneffekte und die Kreuzdiffusionsterme vollständig.

Änderung der Matrixkonzentration aufgrund der Massenerhaltung

Durch die Beschränkung der Beschreibung der Konzentrationsprofile auf den Gradienten an der Grenzfläche stehen für die Berechnung der An- bzw. Abreicherung der Matrix mit zunehmendem Ausscheidungsgrad die erforderlichen Konzentrationsdaten nicht unmittelbar zur Verfügung. Im Folgenden wird daher ein Verfahren abgeleitet, welches die Konzentrationsänderung in der Matrix $d\bar{c}_i$ auch ohne vollständige Lösung der Diffusionsgleichung nur unter Nutzung der Ausscheidungszusammensetzung und der Grenzflächenkonzentrationen bestimmen kann.

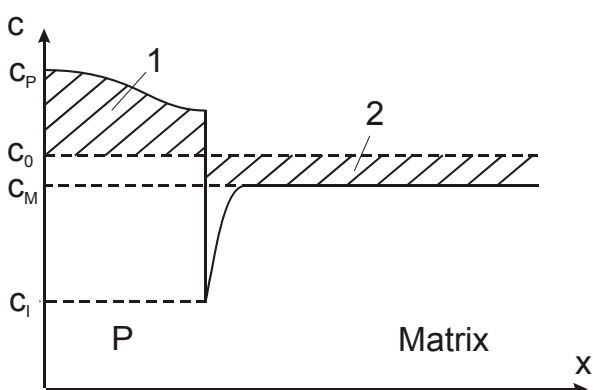


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung des Massengleichgewichts für ein Element i zwischen Ausscheidung (1) und Matrix (2). Die Verarmungszone nahe der Ausscheidung wird dabei vernachlässigt. c_0 ist die Konzentration in der Matrix vor Beginn der Ausscheidung.

Der mittlere Abstand zwischen zwei Ausscheidungen beträgt bei einer typischen Ausscheidungsdichte von $1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ca. $10 \text{ }\mu\text{m}$, und das Diffusionsfeld einer einzelnen Aus-

scheidung hat daher einen Radius von etwa 5 μm . Man kann deswegen annehmen, dass die Diffusion innerhalb dieses Bereichs relativ schnell erfolgt und die Matrixkonzentration c_M^i überall gleich ist (siehe Abbildung 5.6). Diese Annahme ist insbesondere für plättchenförmige Ausscheidungen nur eingeschränkt gültig und erfordert die Einführung von Formfaktoren. Die Massenerhaltung gilt für alle Elemente i mit den Ausscheidungsphasen j wie folgt (siehe Bereiche (1) und (2) in der Abbildung 5.6), wobei c_0^i die Konzentration in der Matrix vor Beginn der Ausscheidung ist:

$$\sum_j \left[\int_0^{V_P^j} (c_{P,j}^i(V) - c_0^i) \cdot dV \right] + \int_0^{V_M} (c_M^i - c_0^i) \cdot dV = 0 \quad (5.23)$$

Das Volumen der Matrix V_M hängt unmittelbar mit den Ausscheidungsvolumina V_P^j der Phasen j zusammen:

$$V_M = 1 - \sum_j V_P^j \quad (5.24)$$

Mit Gleichung (5.23) und unter Berücksichtigung der konstanten Matrixkonzentration c_M^i gilt:

$$(c_M^i - c_0^i) \cdot \left(1 - \sum_j V_P^j \right) = \sum_j \left[\int_0^{V_P^j} (c_0^i - c_{P,j}^i(V)) \cdot dV \right] \quad (5.25)$$

Nach einer Umformung ergibt sich nun die Gleichung (5.26), die es ermöglicht, die Matrixkonzentration $c_M^i(t)$ zu jedem Zeitpunkt t aus der Ausgangskonzentration c_0^i und dem Konzentrationsprofil $c_P^i(V)$ in den Ausscheidungsphasen zu berechnen:

$$c_M^i(t) = \frac{c_0^i - \sum_j \left[\int_0^{V_P^j} c_{P,j}^i(V(t)) \cdot dV \right]}{1 - \sum_j V_P^j(t)} \quad (5.26)$$

Mit dieser Methode kann das eingesetzte Modell auch Veränderungen in der Zusammensetzung der Ausscheidungsphase während der Ausscheidung, wie sie aufgrund der Verschiebung des lokalen Gleichgewichts in Richtung des globalen Gleichgewichts oft auftreten, ohne Näherungen exakt berücksichtigen.

Ausscheidungen mit nicht-sphärischer Geometrie

Bei der Ausscheidung der TCP-Phasen bilden sich in der Regel keine sphärischen, sondern meist plättchenförmige Ausscheidungen (siehe Kapitel 3). Dies muss bei der Modellierung berücksichtigt werden, da sich dadurch das Ausscheidungswachstum deutlich verlangsamt. Eine exakte Berechnung dieser Effekte ist lediglich mit sehr rechenintensiven

zweidimensionalen Modellen möglich, z.B. mit der Phasenfeldmethode. Im Folgenden werden daher Formfaktoren abgeleitet, die eine Berechnung der Ausscheidungskinetik mit den eindimensionalen Gesetzen für sphärische Ausscheidungen und eine anschließende Abbildung dieser Ergebnisse auf nicht-sphärische Ausscheidungen ermöglichen. Dabei werden die Formfaktoren genutzt, die von Kozeschnik et al. (2006) für Multikomponentensysteme entwickelt wurden [Koz06]. Die nicht-sphärischen Ausscheidungen werden dazu einheitlich durch Zylinder mit dem Aspektverhältnis ϕ beschrieben, wobei r der Radius und l die Höhe der Ausscheidungen ist:

$$\phi = \frac{l}{2 \cdot r} \quad (5.27)$$

Es lässt sich eine Kugel definieren, deren Volumen mit dem Volumen des jeweiligen Ausscheidungszyllinders übereinstimmt und die den Radius r_k hat (siehe Abbildung 5.7).

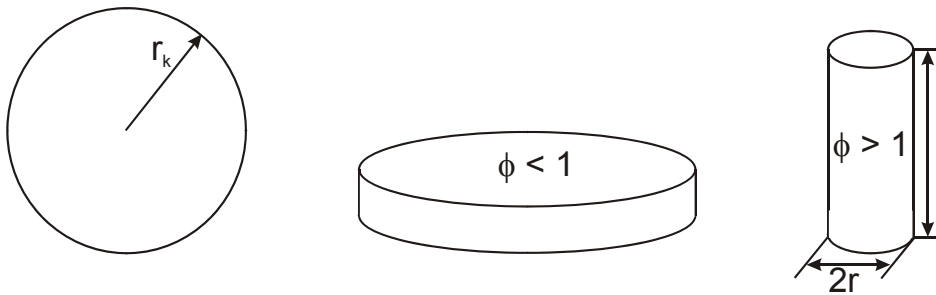


Abbildung 5.7: Modellierung nicht-sphärischer Ausscheidungen mittels Zylindern. Vergleich verschiedener Aspektverhältnisse ϕ und einer äquivalenten sphärischen Ausscheidung mit identischem Volumen.

Zunächst werden die Formfaktoren S_j für die Oberfläche der Ausscheidung der Phase k und für die Diffusion in der Matrixphase O_j abgeleitet [Koz06]:

$$S_j = 0,7631\phi^{\frac{1}{3}} + 0,3816\phi^{-\frac{2}{3}} \quad (5.28)$$

$$O_j \approx 1,0692\phi^{\frac{2}{3}} \quad (5.29)$$

Diese ermöglichen es dann, das Wachstumsgesetz von Svoboda und Kozeschnik (2004), welches ebenfalls für sphärische Ausscheidungen gilt, für nicht-sphärische Teilchen anzuwenden [Svo04]. Damit wird mit den Wachstumsgesetzen von Kozeschnik et al. ein Zusammenhang zwischen dem Formfaktor für die Wachstumsrate $F(\phi)$ und dem Aspektverhältnis ϕ für Multikomponentensysteme berechnet:

$$F_j(\phi) = \frac{1,069 \cdot (\Delta G_{v,j} \cdot r_k - 2 \cdot \gamma_j \cdot S_j(\phi))}{O_j(\phi) \cdot (\Delta G_{v,j} \cdot r_k - 2 \cdot 1,145 \cdot \gamma_j)} \quad (5.30)$$

Der Formfaktor F ist als die auf $\phi=1$ skalierte Wachstumsrate definiert:

$$v_\phi = F_j(\phi) \cdot v_{\phi=1} \quad (5.31)$$

Der Zusammenhang ist in der Abbildung 5.8 grafisch dargestellt. Die Gleichung gilt für diffusionskontrolliertes Wachstum unter Annahme konstanter Zusammensetzungen in der Ausscheidung und unter Vernachlässigung mechanischer Spannungen [Koz06]. Man erkennt, dass der Formfaktor F in der doppelt-logarithmischen Darstellung für ausreichend große Ausscheidungen, typischerweise für Ausscheidungen größer als 100 nm, linear mit dem Aspektverhältnis ϕ zusammenhängt und durch folgendes einfaches Potenzgesetz beschrieben werden kann:

$$F(\phi) = 0,976 \cdot \phi^{-0,664} \quad (5.32)$$

Im Gegensatz dazu wird die Gleichung (5.30) bei sehr kleinen Ausscheidungen vom Oberflächeneinfluss S_k dominiert, und die Wachstumsrate ist in diesem Fall bei $\phi=1$ maximal, da dann das optimale Oberflächen- zu Volumenverhältnis vorliegt [Koz06].

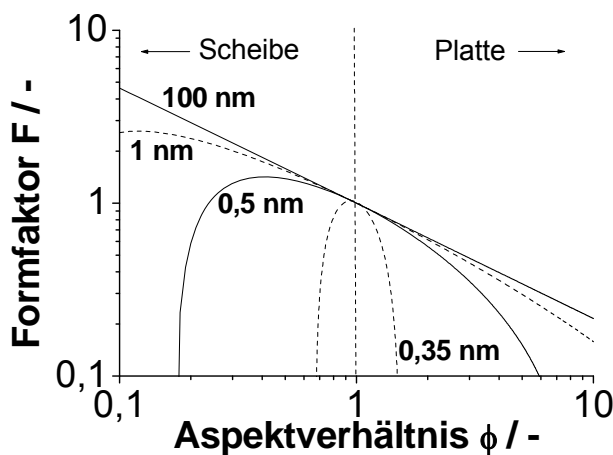


Abbildung 5.8: Formfaktor F für die Wachstumsrate nicht-sphärischer Ausscheidungen in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis der Ausscheidung ϕ und dem Radius r_k

Mit steigendem Radius reduziert sich aber dieser Einfluss rasch, und die Diffusion in der Matrix beginnt zu dominieren (siehe Abbildung 5.8). Der Übergang zum Potenzgesetz hängt von der Grenzflächenenergie und der Triebkraft ab. Da dieser Bereich von den sehr groß werdenden TCP-Ausscheidungen rasch durchlaufen wird und weil das Aspektverhältnis zu Beginn des Wachstums nicht bekannt ist, wird der Formfaktor in dieser Arbeit vereinfachend mit der Gleichung (5.32) beschrieben. In allen Simulationen in dieser Arbeit wird immer mit einer äquivalenten sphärischen Ausscheidung mit dem Radius r_k gerechnet. Zur Transformation auf die reale nicht-sphärische Ausscheidung muss also nur die Geschwindigkeit v im Gleichungssystem (5.22) durch den Formfaktor F dividiert werden:

$$F(\phi)^{-1} \cdot v(c_p^i - c_l^i) = c_l^i M_i \frac{\mu_M^i - \mu_l^i}{\xi_i R} \quad (5.33)$$

Für das gesamte Gleichungssystem gilt dann:

$$\begin{pmatrix} \mu_P^{Ni}(c_P^A, \dots, c_P^D) - \mu_I^{Ni}(c_I^A, \dots, c_I^D) \\ \mu_P^A(c_P^A, \dots, c_P^D) - \mu_I^A(c_I^A, \dots, c_I^D) \\ \vdots \\ \mu_P^D(c_P^A, \dots, c_P^D) - \mu_I^D(c_I^A, \dots, c_I^D) \\ F(\phi)^{-1} \cdot v(c_P^A - c_I^A) - c_I^A M_A(c_M^A, \dots, c_M^D)(\mu_M^A - \mu_I^A) / (\xi_A R) \\ \vdots \\ F(\phi)^{-1} \cdot v(c_P^D - c_I^D) - c_I^D M_D(c_M^A, \dots, c_M^D)(\mu_M^D - \mu_I^D) / (\xi_D R) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.34)$$

Mit Hilfe des Aspektverhältnisses ϕ lassen sich daraus die Abmaße der nicht-sphärischen Ausscheidung, die Höhe l und die Breite $2r$ unter Berücksichtigung der Identität der Volumina berechnen:

$$V = \frac{4}{3} r_k^3 \pi = r^2 \pi \cdot 2\phi r \quad (5.35)$$

Damit ergibt sich für die Länge l der Ausscheidung mit der Gleichung (5.27) das Folgende:

$$l = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V \cdot \phi^2}{\pi}} \quad (5.36)$$

Für das dargestellte Modell werden zylindrische Ausscheidungen angenommen, die nur näherungsweise der Realität entsprechen. Dabei wird in dem Modell implizit berücksichtigt, dass das Hauptwachstum an den kurzen Seiten stattfindet. Die Form der Ausscheidungen muss vorgegeben werden, sie ergibt sich nicht aus dem Modell.

5.1.3 Numerische Aspekte

Implementierung

Das dargestellte und angewandte Modell wurde mit der Standardprogrammiersprache für Simulationsentwicklung, MATLAB, implementiert. Diese bietet den Vorteil einer einfachen Kopplung mit grafischen Ausgaben und verfügt bereits über wichtige für die Arbeit notwendige Lösungsalgorithmen. Dies sind insbesondere Algorithmen zur Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme sowie gewöhnlicher Differentialgleichungen. Die integrierten Algorithmen konnten direkt zur Berechnung der Modellgleichungen angewandt werden.

Der Kern des Modells ist die Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems für das lokale thermodynamische Gleichgewicht und das Flussgleichgewicht (5.34). Da das System wegen der sehr großen zahlenmäßigen Unterschiede zwischen den Flussgleichgewichten und den thermodynamischen Gleichgewichten schlecht konditioniert ist, muss das Gleichungssystem

chungssystem in aller Regel vorkonditioniert werden. Dazu müssen einzelne Gleichungen so mit Vorfaktoren angepasst werden, dass die Zahlenwerte der verschiedenen Gleichungen in derselben Größenordnung liegen. Dadurch wird nur die numerische Stabilität, nicht aber die Lösung selbst beeinflusst. Zur Lösung wird der nichtlineare Optimierungsalgorithmus *fsolve* von MATLAB verwendet, welcher je nach konkretem Gleichungssystem verschiedene Algorithmen wie z.B. den Levenberg-Marquardt-Algorithmus automatisch auswählen kann. Trotzdem ist die Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems aufgrund der vielen notwendigen CALPHAD-Berechnungen sehr zeitaufwändig und macht mehr als 95% der gesamten Rechenzeit des Modells aus. Im Modell werden, wie im vorherigen Kapitel gezeigt, die chemischen Potentiale von Matrix und Ausscheidung benötigt. Manche Elemente wie Tantal sind aber nur in der γ -Matrix und nicht in den TCP-Phasen löslich und werden durch das Gleichgewicht von Matrix und Ausscheidung nicht berührt. Diese Elemente dürfen daher in dem Modell nicht bei den Gleichgewichtsberechnungen berücksichtigt werden. Die Anzahl der Gleichungen reduziert sich also für jedes Element, welches nicht in der Ausscheidung löslich ist, um zwei. Für ein System Ni-A-B-C-D ergibt sich beispielsweise folgendes nichtlineares Gleichungssystem, wenn das Element A nicht in der Ausscheidungsphase löslich ist:

$$\begin{pmatrix} \mu_P^{Ni}(c_P^A, \dots, c_P^D) - \mu_I^{Ni}(c_I^A, \dots, c_I^D) \\ \mu_P^B(c_P^A, \dots, c_P^D) - \mu_I^B(c_I^A, \dots, c_I^D) \\ \mu_P^C(c_P^A, \dots, c_P^D) - \mu_I^C(c_I^A, \dots, c_I^D) \\ \mu_P^D(c_P^A, \dots, c_P^D) - \mu_I^D(c_I^A, \dots, c_I^D) \\ F^{-1}(\phi) \cdot v(c_P^B - c_I^B) - c_I^B M_B(c_M^A, \dots, c_M^D) (\mu_M^B - \mu_I^B) / (\xi_B R) \\ F^{-1}(\phi) \cdot v(c_P^C - c_I^C) - c_I^C M_C(c_M^A, \dots, c_M^D) (\mu_M^C - \mu_I^C) / (\xi_C R) \\ F^{-1}(\phi) \cdot v(c_P^D - c_I^D) - c_I^D M_D(c_M^A, \dots, c_M^D) (\mu_M^D - \mu_I^D) / (\xi_D R) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.37)$$

Die Anzahl der Gleichungen hat sich also von neun auf sieben reduziert.

Adaptive Zeitschritte

Die Simulation der Ausscheidungsprozesse erfordert die Betrachtung zahlreicher Zeitskalen. Die Keimbildung spielt sich auf einer Skala von Sekunden und weniger ab, während das thermodynamische Gleichgewicht teilweise erst nach zehntausenden Stunden erfolgt ist. Insbesondere beim Erreichen der Gleichgewichtszusammensetzung sind ausreichend kleine Zeitschritte nötig, um eine gute numerische Stabilität zu erhalten. Zur Berücksichtigung dieser Effekte werden adaptive Zeitschritte in den Simulationen eingeführt, die mit zunehmendem Fortschritt der Ausscheidung größer werden. Das Modell von Sourmail

(2002) nutzt beispielsweise keine adaptiven Zeitschritte und benötigt daher sehr hohe Rechenkapazitäten, die trotz einfacherer Modellphysik einen sinnvollen Einsatz nicht möglich machten [Sou02]. Das genutzte Konzept beruht auf einem potenziellen Anstieg der Zeitschritte, welcher durch eine maximal zulässige Zunahme von Ausscheidungsvolumen und r -radius beschränkt wird. Der g -te Zeitschritt wird zunächst wie folgt berechnet ($t_0 = t_{min}$):

$$t(g) = 10^{j+\lg(t_{g-1})} \quad (5.38)$$

Falls im Verlauf der Simulation die Zunahme der Schrittweite nicht durch Ausscheidungsvolumen oder r -radius beschränkt wird, soll die Simulation die Endzeit t_{max} nach g_{ges} Schritten erreichen. Daher berechnet sich der Faktor j folgendermaßen:

$$j = \frac{\lg(t_{max}) - \lg(t_{min})}{g_{ges}} \quad (5.39)$$

Die Schrittweite wird in jedem Zeitschritt g aber nur dann erhöht, wenn die folgenden Grenzen für die Zunahme des Ausscheidungsvolumens und des r -radius eingehalten werden:

$$\frac{V_g - V_{g-1}}{V_g} \leq \Delta V_{max} \quad (5.40)$$

$$\frac{r_g - r_{g-1}}{r_g} \leq \Delta r_{max} \quad (5.41)$$

Hierbei sind ΔV_{max} und Δr_{max} die maximal zulässigen Änderungen von Volumen und Radius innerhalb eines Zeitschritts.

Thermodynamische und kinetische Berechnungen

Für die Simulationen werden zahlreiche thermodynamische und kinetische Daten wie die chemischen Potentiale und die Mobilitäten benötigt. Diese werden mit der kommerziellen Bibliothek TC-API Version 4 (ThermoCalc, Stockholm, Schweden) berechnet. Dadurch wird ein direkter Zugriff auf die thermodynamischen und kinetischen CALPHAD-Datenbanken realisiert. Eine Nutzung dieser Bibliothek ist in MATLAB grundsätzlich möglich. Die CALPHAD-Berechnungen sind für die Modelle kritisch, da eine einzelne Gleichgewichtsberechnung auf dem verwendeten Rechner mit einem Pentium 4 2,8 GHz Prozessor und 1 GB Arbeitsspeicher für neun Legierungselemente rund 40 Millisekunden dauert und für eine Simulation Millionen solcher Berechnungen nötig sind. Daher machen die thermodynamischen und kinetischen Berechnungen mehr als 95% des Aufwandes der Modelle aus und führen momentan zu Rechenzeiten von teilweise mehr als zehn Stunden für die Ausscheidungssimulation der TCP-Phasen in einer Superlegierung.

5.2 Datenbanken

5.2.1 Verifizierung der thermodynamischen Datenbank TTNi7

Für die notwendigen thermodynamischen Berechnungen wurde wie erläutert (siehe Kapitel 4.2.3) die kommerzielle Datenbank TTNi7 ausgewählt, weil diese Datenbank auch das Element Ruthenium umfasst [Sau96, Sau00]. Während die Anwendbarkeit der Datenbank TTNi7 für rheniumhaltige Superlegierungen von Copland et al. (2001) und Zhao et al. (2002) bestätigt wurde, finden sich bisher keine Verifizierungen für rutheniumhaltige Superlegierungen [Cop01, Zha02]. Daher wurden von Heckl (2010) und Rettig (2009) insgesamt 14 rhenium- und rutheniumhaltige Legierungen untersucht, um die Aussagekraft der Datenbank systematisch zu überprüfen [Ret09, Hec10a]. Außerdem wurde eine Reihe von Messungen aus der Literatur zur weiteren Vergrößerung der Datenbasis herangezogen.

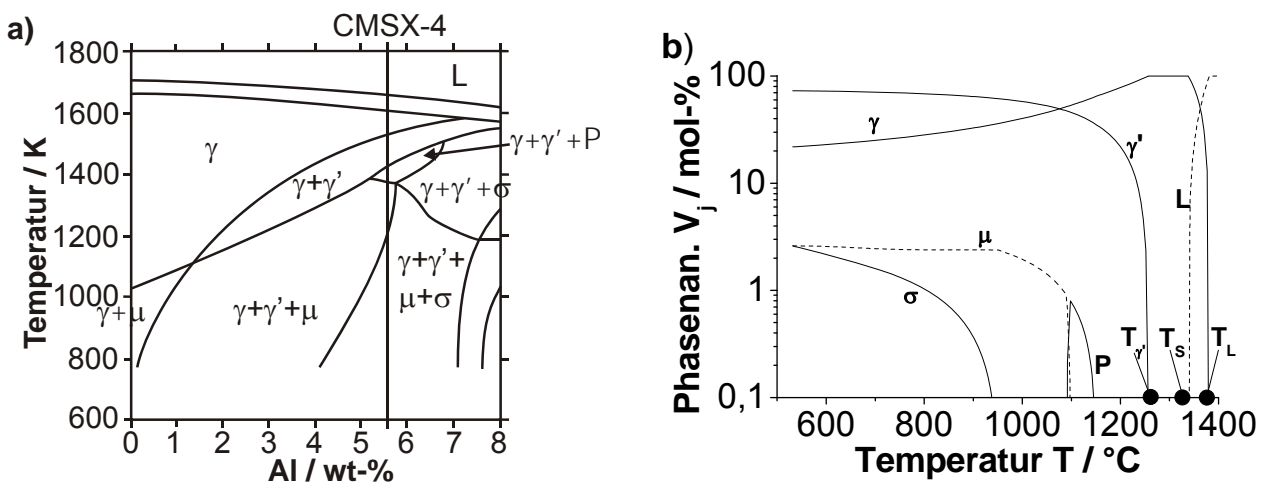


Abbildung 5.9: (a) Berechneter quasibinärer Schnitt der Legierung CMSX-4 für Al. (b) Phasenanteile der Legierung CMSX-4 in Abhängigkeit von der Temperatur, zum Vergleich sind die Messungen von [Sha05] dargestellt (schwarze Punkte). Man erkennt, dass die Legierung in Bezug auf die TCP-Phasenausscheidung instabil ist.

Aufgrund der vielen Legierungselemente können die Phasendiagramme von Superlegierungen nur in Form von quasibinären Schnitten dargestellt werden. Abbildung 5.9a zeigt einen berechneten quasibinären Schnitt der Legierung CMSX-4 für Al. Man erkennt, dass die Legierung instabil ist, da verschiedene TCP-Phasen auftreten. Weil ein quasibinärer Schnitt eine Projektion ist, können keine Konoden eingezeichnet werden und so lassen sich damit keine Phasenanteile bestimmen. Man muss sich also bei der Darstellung der Phasenanteile auf eine einzige Zusammensetzung beschränken (siehe Abbildung 5.9b).

Die Umwandlungstemperaturen lassen sich durch die Wärmefreisetzung während der Erstarrung ermitteln. In Abbildung 5.10 sind die mit der DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) gemessene und die simulierte Wärmefreisetzung bei der Erstarrung zweier Legierungen gegenüber gestellt. Die Legierung in der Abbildung 5.10b enthält Ruthenium, und die Legierung in der Abbildung 5.10a ist rutheniumfrei.

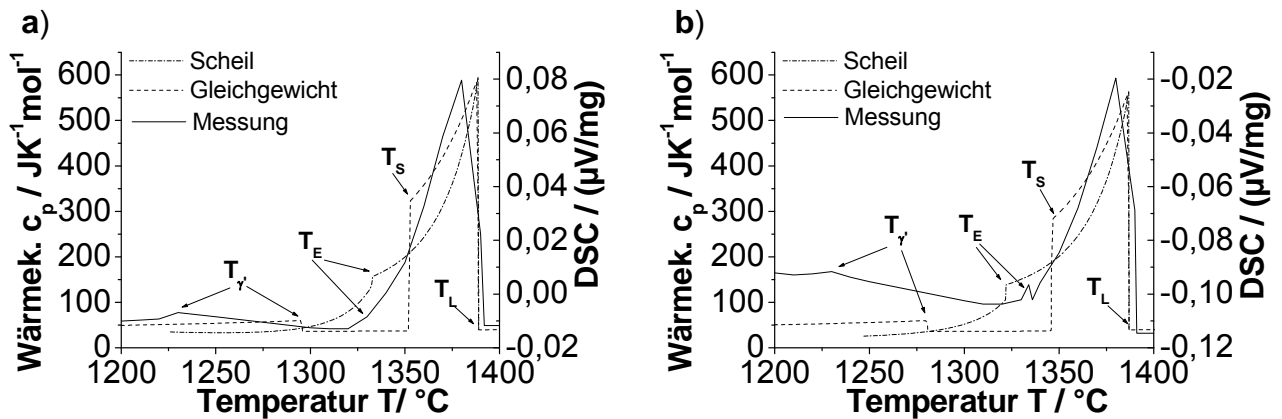


Abbildung 5.10: Wärmefreisetzung bei der Erstarrung der Superlegierungen (a) ASTRA1-00 ohne Ru und (b) ASTRA1-02 mit 2 wt-% Ru. Dargestellt sind die Messungen von [Hec10a] (durchgezogen), Gleichgewichtssimulationen (gestrichelt) und Scheil-Gulliver-Simulationen (Strichpunkte). Die Scheil-Gulliver-Erstarrung beschreibt gut die experimentellen Messungen. Lediglich die γ' -Solvustemperatur muss aus Gleichgewichtsberechnungen abgeleitet werden.

Die Wärmefreisetzung wurde einerseits mittels Gleichgewichts- und andererseits mittels der Scheil-Gulliver-Erstarrung simuliert, wobei die Scheil-Gulliver-Methode die Erstarrung im höchstmöglichen Ungleichgewicht darstellt und die gemessene Kurve wesentlich besser beschreibt [Gul13, Sch42]. Die eutektische Temperatur wird gut modelliert, zum Beispiel liegt das Eutektikum in Abbildung 5.10b bei ca. 1330 °C, was mit der Scheil-Gulliver-Simulation übereinstimmt, bei der das Eutektikum bei ca. 1325 °C liegt.

Die Ausscheidung der (sekundären) γ' -Phase ist eine reine Festkörperreaktion und kann daher mit der Scheil-Gulliver-Methode nicht dargestellt werden, weil diese nur die Erstarrung modelliert. Daher können lediglich die Gleichgewichtsberechnungen mit den Messungen der γ' -Ausscheidung verglichen werden. Diese Simulationen modellieren den Beginn der γ' -Ausscheidung bei 1280 °C. Der Wert lässt sich aber nur schwierig mit den DSC-Messungen vergleichen, weil bei diesen die γ' -Ausscheidung ein undeutliches Signal liefert. Man kann lediglich die Temperatur der maximalen Ausscheidungsrate bestimmen, die bei ca. 1230 °C liegt. Weitergehende experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass dieser Wert realistisch ist [Hec10a]. Insgesamt wurden für die Validierung der

Gleichgewichtsberechnungen 110 verschiedene Superlegierungen verwendet, um ein breites Spektrum von Legierungen mit unterschiedlichem Re- und Ru-Anteil zu berücksichtigen. Der Vergleich der Berechnungen mit der Datenbank TTNi7 und den Messungen erfolgte, wenn verfügbar, für die Liquidustemperatur T_L , die Solidustemperatur T_s und die γ' -Solvustemperatur $T_{\gamma'}$ (siehe Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Verwendete Messdaten für die Verifizierung der Datenbank TTNi7. Toleranzen sind auf Grundlage der Literaturangaben geschätzt.

Quelle	Größe	Basislegierung	Re-Anteil	Ru-Anteil	Fehler	Anzahl
[Sha05]	$T_l, T_s, T_{\gamma'}$	CMSX-4	3 wt-%	0 wt-%	$\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$	1
[Fuc02]	$T_l, T_s, T_{\gamma'}$	CMSX-10	6 wt-%	0 wt-%	$\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$	1
[Spo96]	$T_l, T_s, T_{\gamma'}$	verschiedene	0 wt-%	0 wt-%	$\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$	24
[Cop01]	$T_l, T_s, T_{\gamma'}$	René N6	1,8 – 2,1 at-%	0 at-%	$\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$	50
[Dha92]	$T_l, T_s, T_{\gamma'}$	verschiedene	0 wt-%	0 wt-%	$\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$	11
[Car00]	$T_{\gamma'}$	verschiedene	0 – 6,5 wt-%	0 – 5 wt-%	$\pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$	9
[Ret09]	$T_l, T_s, T_{\gamma'}$	ASTRA1	0 – 6 wt-%	0 – 6 wt-%	$\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$	14

In Abbildung 5.11 wird ein Vergleich der Simulationen und Messungen für die (a) Liquidus-, (b) γ' -Solvus- und (c) Solidustemperatur gezeigt. Jeder Messpunkt stellt eine Legierung dar, und die Abweichung von der Diagonale ist ein Maß für die Genauigkeit der Simulationen. Die berechneten Liquidus- wie auch Solidustemperaturen stimmen in den meisten Fällen gut mit den Messungen überein. Alle Abweichungen der Messungen der verschiedenen Autoren erscheinen klar gruppiert, was die unterschiedlichen systematischen Fehler und die Streuung der verschiedenen Messmethoden zeigt. Man kann aber keinen systematischen Effekt von Re oder Ru auf die Qualität der Simulationen feststellen. Es ist bemerkenswert, dass die mit sehr unterschiedlichen Methoden gemessenen γ' -Solvustemperaturen sämtlicher Literaturquellen konsistent sind. Die Abweichungen bei den Messungen aus Rettig et al. (2009) werden dadurch bedingt, dass die Simulationen wie bereits dargestellt allein den Beginn der γ' -Ausscheidung, die DSC-Messungen dagegen lediglich die Temperatur der maximalen Ausscheidungsrate erfassen können, da die γ' -Ausscheidung bei diesen Legierungen in den DSC-Kurven nur relativ undeutlich erkennbar ist [Ret09].

Abbildung 5.12 stellt temperaturabhängige Messungen der Zusammensetzungen der γ -Matrix und der γ' -Ausscheidungen der Legierung Ni - 4,9Al - 4,1Co - 8,2Cr - 2,5Mo - 3,0Re

- 3,0Ru - 1,6Ta - 3,9Ti (wt-%) dar, welche von Pyczak und Neumeier mittels TEM-EDS durchgeführt wurden [Ret09]. Zum Vergleich sind die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen eingetragen [Ret09]. Die Zusammensetzung der γ -Phase wird mit der Datenbank TTNi7 generell gut simuliert, insbesondere wird auch die Temperaturabhängigkeit richtig vorhergesagt. Vor allem der Anteil der Legierungselemente Mo und Re, aber auch der von Ru weicht teilweise etwas von den Messungen ab. Insgesamt sind die Abweichungen bei der Simulation der Zusammensetzung der γ' -Phase wesentlich größer, trotzdem wird die erheblich geringere Temperaturabhängigkeit als bei der γ -Phase richtig simuliert. Die quantitativen Abweichungen sind vor allem für Mo, Ta, Re und Ru groß, während sie für Al, Co, Cr und Ti relativ gering sind.

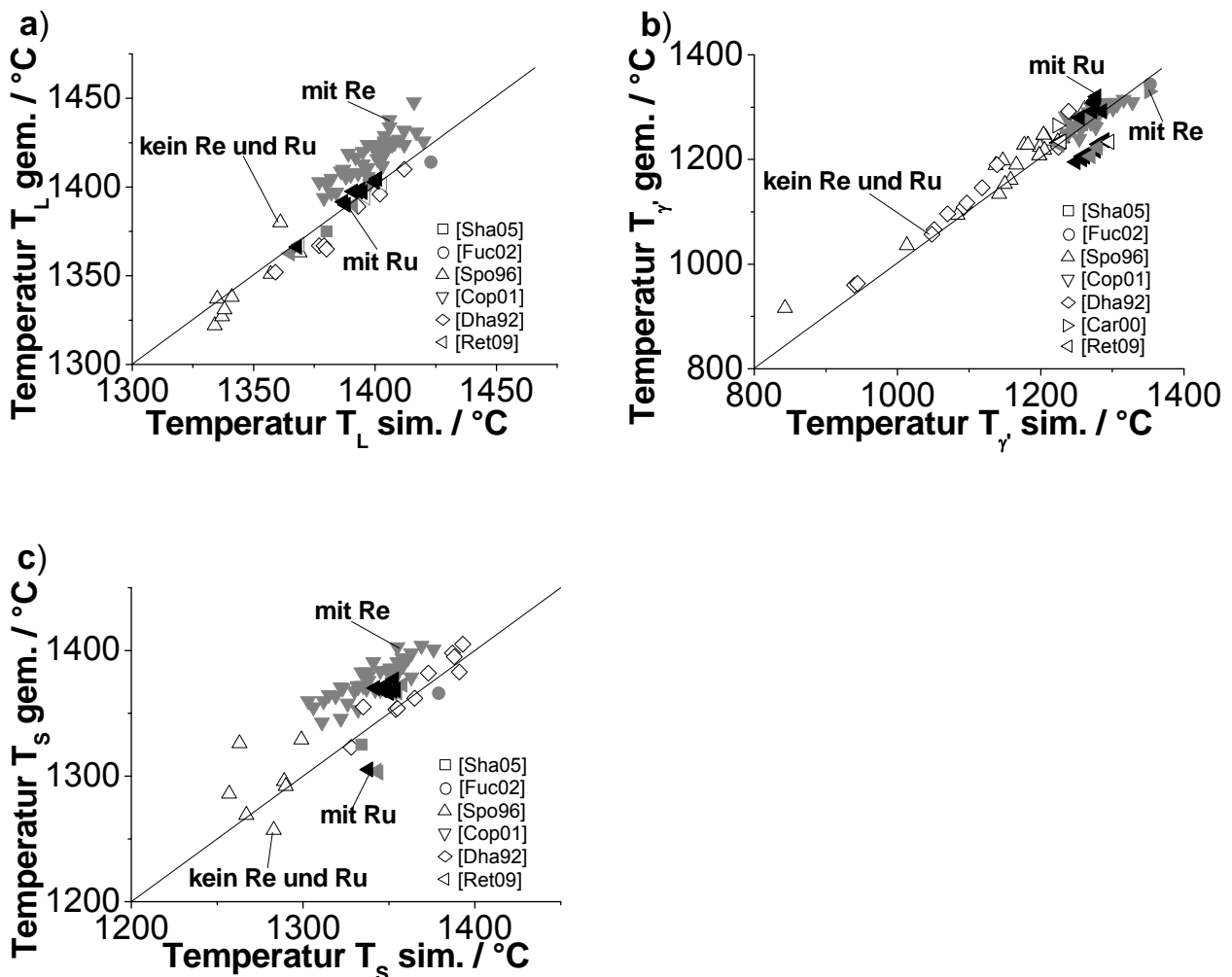


Abbildung 5.11: Vergleich von Messungen und Berechnungen mit der Datenbank TTNi7 für die (a) Liquidus-, (b) γ' -Solvus und (c) Solidustemperatur. Jeder Punkt steht für eine Legierung [Ret09]. Die Berechnungen mit der Datenbank stimmen gut mit den experimentellen Messungen überein.

Alle Messungen wurden an Proben durchgeführt, die vor dem Versuch eine Stunde bei der jeweiligen Messtemperatur gegläht wurden. Danach wurde außer bei Rhenium keine nen-

nenswerte Segregation mehr festgestellt. Zusätzlich wurde die Probe bei 850 °C für 24 Stunden gegläht, um auch jegliche Restsegregation von Re zu entfernen. Es zeigt sich, dass die Messungen bei dieser Probe mit allen anderen konsistent sind und die Restsegregation von Re daher die Messungen nicht nennenswert beeinflusst hat.

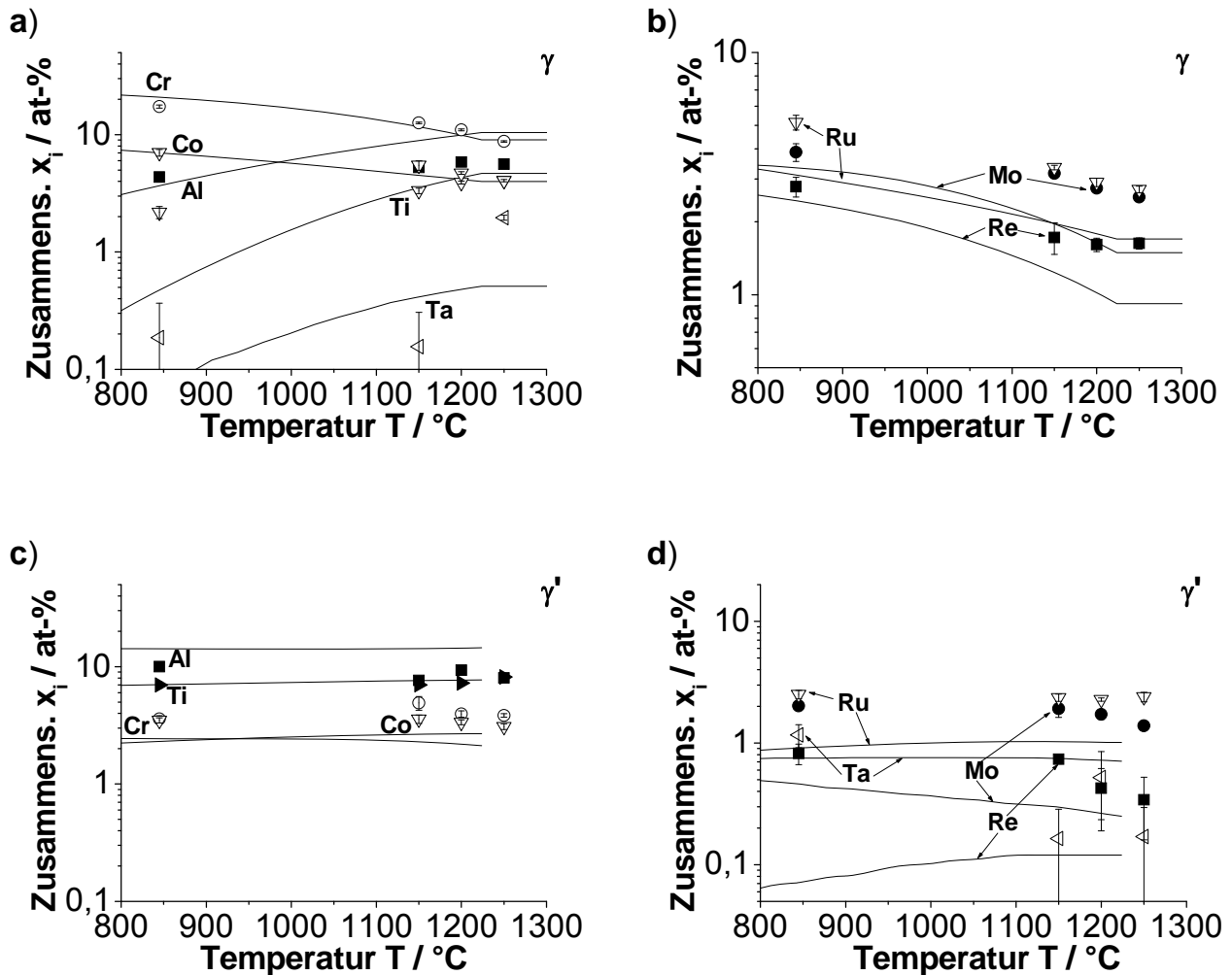


Abbildung 5.12: Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der (a,b) γ -Phase und der (c,d) γ' -Phase in der Legierung Ni - 4,9Al - 4,1Co - 8,2Cr - 2,5Mo - 3,0Re - 3,0Ru - 1,6Ta - 3,9Ti (wt-%). Simulationen sind als durchgezogene Linien und Messungen mittels TEM-EDS als Punkte dargestellt. Messungen aus Rettig et al. (2009) [Ret09]. Die Simulationen der γ -Phase sind im Allgemeinen sehr genau, während die Ergebnisse für die γ' -Phase vor allem für Mo, Ta, Re und Ru Abweichungen zeigen.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass Berechnungen mit der Datenbank TTNi7 für Superlegierungen mit Re und Ru verlässliche Aussagen ermöglichen. Lediglich die Berechnungen der γ' -Zusammensetzung müssen für einige Elemente wie Mo, Ta, Re und Ru verbessert werden, während die Temperaturabhängigkeiten trotzdem korrekt simuliert werden.

5.2.2 Entwicklung einer kinetischen Datenbank

Für die Modellierung der Diffusion wurde eine neue Mobilitätsdatenbank entwickelt, die speziell für Ru-haltige Legierungen geeignet ist. Dabei stand die veröffentlichte Mobilitätsdatenbank für Nickelbasis-Superlegierungen von Campbell et al. (2002) zur Verfügung, welche die γ -Matrix im System Ni-Al-Co-Cr-Hf-Mo-Re-Ta-Ti-W modelliert [Cam02]. Diese Datenbank musste um das Legierungselement Ru erweitert und die Beschreibung des Elements Re in der Datenbank verbessert werden. Zusätzlich wurde die Datenbank um ein Modell für die Diffusion in der Schmelze ergänzt. Für die Modellierung wurden die in Tabelle 5.3 angegebenen experimentellen Daten genutzt. Der Temperaturbereich unterhalb von 900 °C wurde aufgrund von Korngrenzendiffusion, die von Campbell et al. (2002) gefunden wurde, nicht modelliert [Cam02]. Man kann mit den Parametern für die binären Systeme Ni-X unmittelbar eine Datenbank für Multikomponentensysteme aufbauen, da ein Element X in erster Näherung nur vom Hauptlegierungselement Ni und kaum von den restlichen Legierungselementen beeinflusst wird. Dies wurde verschiedentlich, unter anderem in den Arbeiten von Andersson et al., Ågren et al. und Campbell et al. [And92, Agr92, Cam04, Cam05], nachgewiesen.

Die Beschreibung der Mobilität des Elements i erfolgt mit dem Redlich-Kister-Polynom (4.35). In der Regel reicht eine Beschränkung auf eine Potenzreihe erster Ordnung aus, und die beiden Parameter Q_i^j und ${}^0A_i^{pj}$ können analog zu Campbell et al. als linear abhängig von der Temperatur modelliert werden:

$$Q_i^j = V_{i,A}^j + V_{i,B}^j \cdot T \quad (5.42)$$

Damit ergibt sich der folgende Parametersatz, der die Mobilitäten im binären System Ni-Ru in Abhängigkeit von der Temperatur T in Verbindung mit der Gleichung (4.35) beschreibt:

$$\begin{aligned} Q_{Ru}^{Ni} &= V_{Ru,A}^{Ni} + V_{Ru,B}^{Ni} \cdot T \\ Q_{Ni}^{Ni} &= V_{Ni,A}^{Ni} + V_{Ni,B}^{Ni} \cdot T \\ Q_{Ni}^{Ru} &= V_{Ni,A}^{Ru} + V_{Ni,B}^{Ru} \cdot T \\ Q_{Ru}^{Ru} &= V_{Ru,A}^{Ru} + V_{Ru,B}^{Ru} \cdot T \\ {}^0A_{Ni}^{Ni,Ru} &= V_{Ni,A}^{Ni,Ru} + V_{Ni,B}^{Ni,Ru} \cdot T \\ {}^0A_{Ru}^{Ru,Ni} &= V_{Ru,A}^{Ru,Ni} + V_{Ru,B}^{Ru,Ni} \cdot T \end{aligned} \quad (5.43)$$

Mit Hilfe der Parameter V , welche in der Mobilitätsdatenbank gespeichert werden, können dann die Mobilitäten bzw. Diffusionskoeffizienten für beliebige Systeme berechnet werden. Dabei müssen die Parameter $V_{Ni,A}^{Ni}$ und $V_{Ni,B}^{Ni}$ für Q_{Ni}^{Ni} aus Campbell et al. (2002) übernom-

men werden, um den Datensatz konsistent mit dieser Datenbank zu machen [Cam02]. Für die restlichen Parameter V sind Startwerte für die Iterationen nötig, welche im Anhang A abgeleitet werden. Sämtliche iterative Anpassungen der experimentell gemessenen Werte an das Modell erfolgten mit dem Parrot-Modul der Software DICTRA. Die Ergebnisse der Modellierung sind in der Abbildung 5.13 dargestellt. Auch wenn die kfz-Phase teilweise metastabil ist, muss die Modellierung im gesamten Konzentrationsbereich physikalisch sinnvolle Werte ergeben, um in Multikomponentensysteme extrapolieren zu können. Die Abbildung 5.13d belegt, dass das Modell dies für Ni-Ru erfüllt, gleiches gilt auch für das nicht dargestellte Modell von Ni-Re. Eine vollständige Übersicht über die bestimmten Modellparameter findet sich im Anhang A. Für die Modellierung von Erstarrungsprozessen ist auch notwendig, die Diffusion in der Schmelze zu simulieren, allerdings sind die Interaktionen von Multikomponentensystemen in der Schmelze bisher weitgehend unerforscht. Zudem dominiert in den allermeisten technischen Prozessen die Konvektion den Stofftransport in der Schmelze, und der beobachtete Diffusionskoeffizient ist daher eher ein effektiver Transportkoeffizient. Deshalb ist es gängige Praxis, einen temperaturunabhängigen Selbstdiffusionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ in der Schmelze anzunehmen. Für den Parameter Q_i^j gilt damit die Einstein-Beziehung [Cam02]:

$$Q_{i,\text{Schmelze}}^j = RT \cdot \ln(D_{\text{Schmelze}}^*) \quad (5.44)$$

Die daraus resultierenden Parameter für die Schmelze sind ebenfalls im Anhang A angegeben. Es zeigt sich, dass die drei verfügbaren Datensätze von Jönsson et al. (1995), Karunaratne et al. (2000, 2003), Hobbs et al. (2007) und Maburi et al. (2008) konsistent sind, da sie mit demselben Modell gut beschrieben werden können. Das beweist, dass das entwickelte Modell für die Diffusion von Re und Ru zuverlässig ist.

Tabelle 5.3: Verwendete experimentelle Messungen für die Modellierung der Diffusion von Re und Ru in der γ -Matrix. Die Toleranzen wurden aus den Literaturangaben geschätzt.

Quelle	Messgröße	Fehler	Konzentration	Temperatur / °C	Fehler / °C
[Jön95]	D_{Ni}^* ¹	±10 %	in Ni	876 - 1227	± 5
[Hob07]	$\tilde{D}_{\text{Re,Re}}^{\text{Ni}}$	±10 %	0 – 8 wt-%	900 - 1000	± 5
[Kar00b]	$\tilde{D}_{\text{Re,Re}}^{\text{Ni}}$	±10 %	0 - 10 wt-%	900 - 1300	± 5
[Hob07]	$\tilde{D}_{\text{Ru,Ru}}^{\text{Ni}}$	±10 %	0 – 8 wt-%	900 - 1000	± 5
[Kar03]	$\tilde{D}_{\text{Ru,Ru}}^{\text{Ni}}$	±10 %	0 -10 wt-%	900 - 1300	± 5

¹ Zur Erläuterung der Notation siehe Verzeichnis der Formelzeichen und Abkürzungen

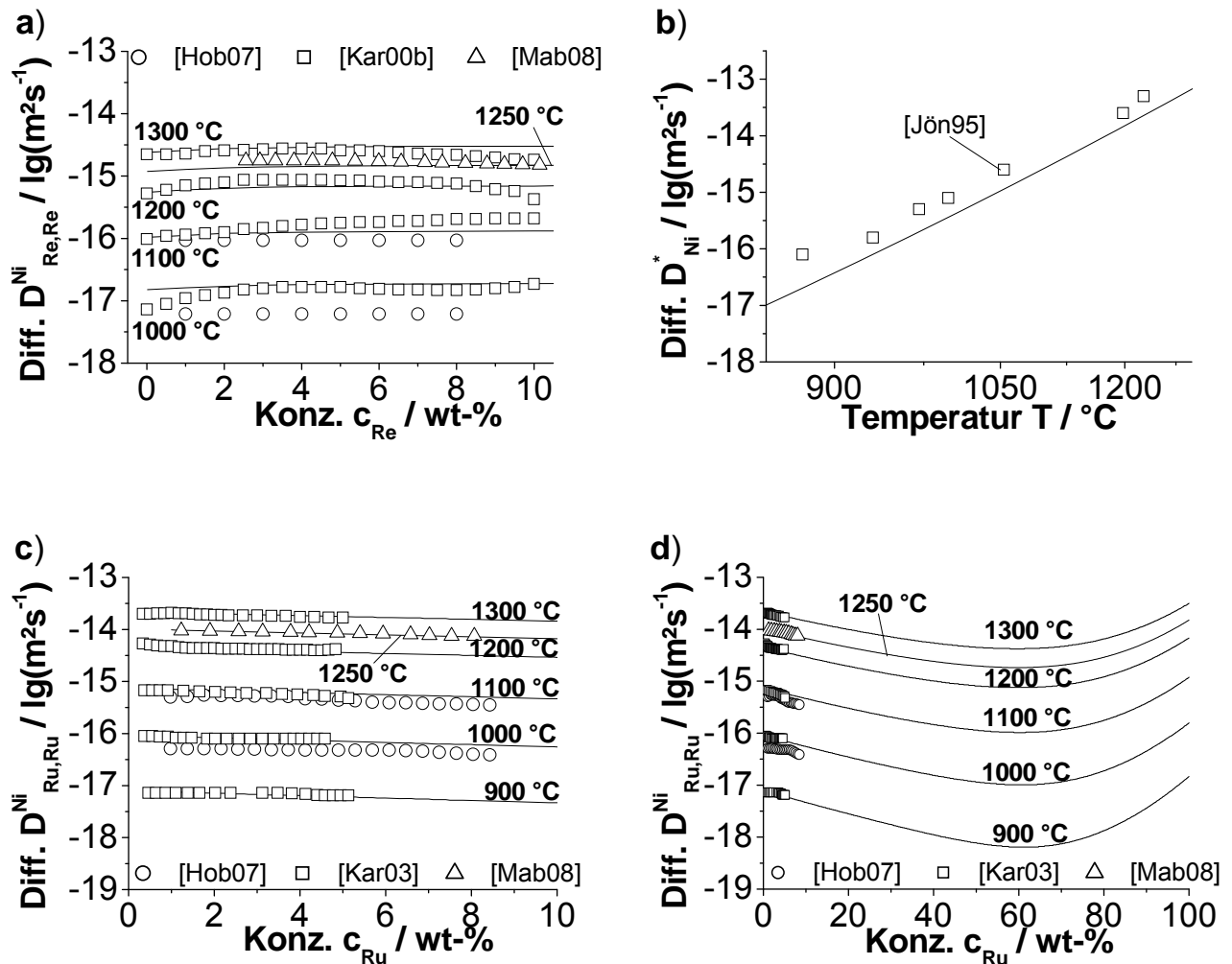


Abbildung 5.13: Modellierung der Diffusionskoeffizienten in den Systemen (a,b) Ni-Re und (c,d) Ni-Ru. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten von Jönsson (1995), Karunaratne et al. (2000, 2003), Hobbs et al. (2007) und Maburri et al. (2008) angegeben [Jön95, Kar00b, Kar03, Hob07, Mab08]. Für die Parameter siehe Anhang A. Das entwickelte Modell beschreibt die Diffusion von Re und Ru in Nickel sehr gut.

5.3 Modellierung der Segregation und Wärmebehandlung

5.3.1 Thermische Modellierung des Bridgman-Prozess

Die Abkühlrate \dot{T} muss für die Simulation der Wärmebehandlung bekannt sein. Meistens wird diese, wie z.B. von Lamm (2007), nachträglich mit Hilfe der Gleichung (2.2) abgeschätzt, da die Abzugsgeschwindigkeit v bekannt ist und der Dendritenstammabstand λ metallographisch gemessen werden kann [Lam07]. Das bedeutet, dass die Abkühlrate und der Dendritenstammabstand ohne aufwändige Temperaturmessungen im Ofen im Gegensatz zur Simulation experimentell nicht unabhängig bestimmbar sind. Daher wurden von

Opel und Franke (2009) thermische Simulationen des Erstarrungsprozesses in der am Lehrstuhl WTM vorhandenen Gießanlage DS-Unit 4 mit der Gießsimulationssoftware ProCAST durchgeführt [Ope09], um den Temperaturverlauf im Bauteil während der Erstarrung bestimmen zu können. Diese Eingangsdaten werden dann für die Wärmebehandlungssimulationen im Kapitel 5.3.3 verwendet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass verschiedene Parameter des Modells, in erster Linie die Wärmeübergangskoeffizienten, mit Hilfe der Dendritenabstände zunächst experimentell kalibriert werden müssen und so implizit Abhängigkeiten existieren können. Die Ergebnisse der Simulation für drei zylinderförmige Probestäbe finden sich in der Abbildung 5.14. In (a) ist die Erstarrungsgeschwindigkeit, in (b) der Temperaturgradient zum Zeitpunkt der Erstarrung und in (c) ist der resultierende Dendritenstammabstand bei der Erstarrung abgebildet, außerdem ist in (d) die Geometrie der Gussform dargestellt. Der Dendritenstammabstand wurde mit der Gleichung (2.2) aus dem jeweiligen berechneten Temperaturgradienten und der berechneten Erstarrungsgeschwindigkeit ermittelt. Man erkennt, dass im Bauteil drei Bereiche mit unterschiedlicher Mikrostruktur vorliegen:

1. schnell erstarrter Bereich an der Kühlplatte
2. Übergangsbereich mit inhomogenen Dendritenstammabständen
3. homogener Bereich in den oberen drei Vierteln des Bauteils

Im Bereich 1 erstarrt die Schmelze unmittelbar beim Kontakt mit der Kühlplatte mit einer sehr feinen Mikrostruktur. In der Übergangszone 2 läuft die Erstarrungsfront noch außerhalb des Baffles², da die Kühlplatte aus technischen Gründen nicht unmittelbar an das Baffle herangefahren werden kann. Dadurch ist die Erstarrung sehr schnell, und gleichzeitig schirmen sich die Probestäbe auf der Innenseite gegenseitig ab, so dass die Wärmeabstrahlung reduziert ist. Dies resultiert in einem inhomogenen Dendritenstammabstand auf der Innen- und Außenseite der Probestäbe. Im Bereich 3 befindet sich die Erstarrungsfront dann im Baffle, und die Erstarrungsgeschwindigkeit entspricht der Abzugsgeschwindigkeit. Daher entsteht dort eine homogene Mikrostruktur.

² Isolation, die die Heizzone von der Kühlzone im Ofen trennt

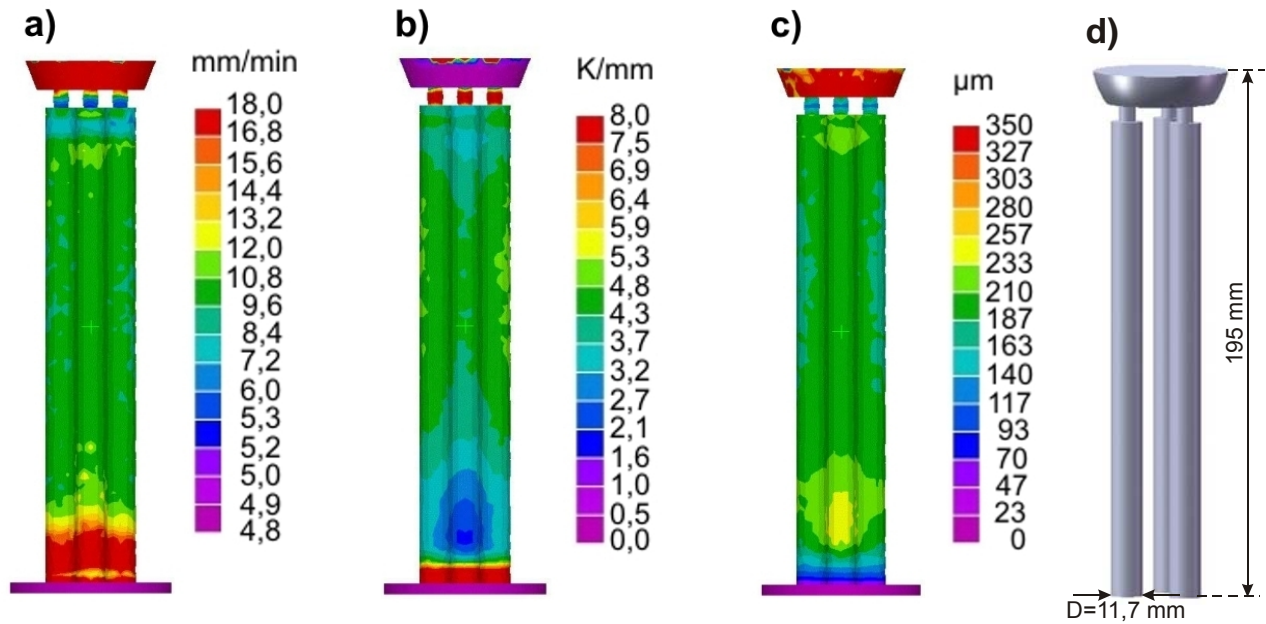


Abbildung 5.14: Simulation der Erstarrung im Laborofen DS-Unit 4 des Lehrstuhls WTM mit 10 mm/min Abzugsgeschwindigkeit im Bridgman-Prozess von Opel (2009) [Ope09]. (a) Erstarrungsgeschwindigkeit, (b) Temperaturgradient bei der Erstarrung, (c) Dendritenarmstammabstand λ jeweils an der Oberfläche, (d) 3D-Projektion der Gussform. Man kann die Erstarrung in drei Bereiche einteilen. 1. schnell erstarrter Bereich an der Kühlplatte, 2. inhomogen erstarrter Übergangsbereich und 3. die homogene Zone.

Die Simulation ergibt in den größten Teilen der Probestäbe eine Abkühlrate von ca. 0,75 K/s während der Erstarrung. Dies stimmt hervorragend mit den Werten überein, die aus den experimentell gemessenen Dendritenstammabständen mit der Gleichung (2.2) bestimmt wurden. Nur ca. 1 cm vor der Kühlplatte erhöht sich die Abkühlrate auf 1,15 K/s. Zur Einordnung fasst Tabelle 5.4 typische Abkühlraten bei der Erstarrung zusammen. Allerdings muss betont werden, dass in dem Modell zunächst einige Parameter, insbesondere die Wärmeübergangskoeffizienten, sorgfältig kalibriert werden müssen [Ope09].

Tabelle 5.4: Typische Abkühlraten bei der Erstarrung mit unterschiedlichen industriellen und Laborverfahren. HRS: High Rate Solidification = Bridgman-Verfahren, LMC: Liquid Metal Cooling, DSC: Differential Scanning Calorimetry

Verfahren	Abkühlrate \dot{T} K/s	Dendritenabstand λ / μm
industrielles HRS	0,05	600
Labor-DSC	0,1	globular
industrielles LMC	0,25	300
Labor-HRS	0,25 – 1,0	150 - 250

5.3.2 Segregation

Bei der dendritischen Erstarrung tritt unvermeidlich Segregation der Legierungselemente zwischen dem Dendritenkern und dem interdendritischen Bereich auf. Insbesondere die

Segregation von Re beeinflusst die TCP-Phasenbildung nennenswert, da das Element durch die langsame Diffusion bei der Wärmebehandlung kaum vollständig homogenisiert werden kann. Für die Simulation der Segregation werden oft eindimensionale Erstarrungsmodelle verwendet. Dabei ist das einfachste Modell der Erstarrung das Scheil-Gulliver-Modell, welches unendlich schnelle Diffusion in der Schmelze und keinerlei Diffusion im Festkörper annimmt [Gul13, Sch42]. Dies kommt der Realität bei der Erstarrung metallischer Schmelzen sehr nahe. Um den Einfluss der möglichen Multikomponentenrückdiffusion im bereits erstarrten Festkörper während der Erstarrung berücksichtigen zu können, wurden zusätzlich zu Scheil-Gulliver-Simulationen auch eindimensionale Diffusionssimulationen mit der Software DICTRA durchgeführt. Mehrdimensionale Rechnungen sind mit DICTRA nicht möglich.

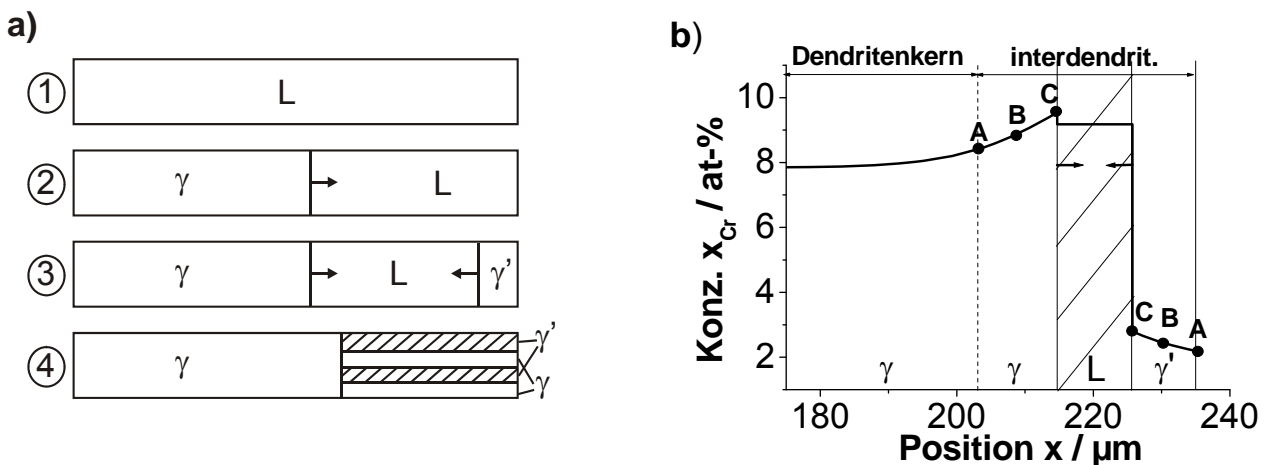


Abbildung 5.15 (a) Prinzip der Simulation der eutektischen Erstarrung, (1) $T > T_L$, (2) $T > T_E$, (3) $T < T_E$, (4) reales Eutektikum. (b) Konzentrationsprofil von Cr zum Zeitpunkt der Erstarrung des interdendritischen Bereichs von CMSX-4 (noch mit Restschmelze) wie in (3), die Punkte A, B, und C erstarren jeweils gleichzeitig.

Die Erstarrung der γ -Phase erfolgt dabei im DICTRA-Modell vom linken Rand und die Erstarrung der γ' -Phase vom rechten Rand der Schmelze nach Unterschreiten der jeweiligen Liquidustemperatur der Phase (siehe Abbildung 5.15a (1-3)). Diese Methode wurde unter anderem von Walter et al. (2005) entwickelt, da in einer eindimensionalen Simulation keine Phasen nebeneinander, sondern nur gegenüber liegen können [Wal05]. In erster Näherung spielt die Anordnung der festen Phasen keine Rolle, solange Wechselwirkungseffekte der verschiedenen festen Phasen, wie sie z.B. bei der Erstarrung mit sehr feinen Lamellen entstehen, vernachlässigt werden können. Eingangsgrößen für die DICTRA-Simulation sind neben den Diffusionskoeffizienten vor allem der Dendritenstammabstand und die Abkühlrate. Allerdings entspricht ein so berechnetes Konzentrationsprofil längs des Dendriten

noch nicht dem gemessenen, da das gemessene Konzentrationsprofil im interdendritischen Bereich aus den mittleren lokalen Konzentrationen der γ - und der γ' -Phase zusammengesetzt ist (siehe (4)). In der Literatur wird daher die Simulation bei Beginn der eutektischen Erstarrung, also beim Beginn der γ' -Ausscheidung, meist abgebrochen und das Eutektikum nicht weiter beachtet [Wal05].

Im Folgenden wird als der eutektische bzw. interdendritische Bereich der Bereich verstanden, der rechts von dem Punkt liegt, an dem sich die Erstarrungsfront des Dendriten befand, als die γ' -Ausscheidungstemperatur unterschritten wurde (also der Punkt A in Abbildung 5.15b). Die im Modell von rechts nach links wachsende γ' -Ausscheidung würde in der Realität ebenfalls von links nach rechts parallel zur γ -Phase wachsen (siehe Abbildung 5.15a (4)). Das bedeutet, dass die lokale Gesamtzusammensetzung des Eutektikums durch Abbildung der γ' -Zusammensetzung auf die γ -Phase rechts vom Punkt A und anschließende Mittelung mit der Zusammensetzung der γ -Phase berechnet werden kann. Zum Beispiel erstarren die Punkte A, B und C gleichzeitig und werden daher aufeinander abgebildet und ihre Konzentrationen gemittelt. Es ergibt sich dann das Profil, wie in der Abbildung 5.16a dargestellt, welches sich im interdendritischen Bereich deutlich von der Scheil-Gulliver-Simulation unterscheidet. Die Abbildung 5.17 zeigt die Segregationskoeffizienten k_{Re} von Re und k_{Ru} von Ru in verschiedenen Re- und Ru-haltigen Legierungen. Der Segregationskoeffizient des Elements i ist dabei wie folgt definiert:

$$k_i = \frac{x_i^{Kern}}{x_i^{ID}} \quad (5.44)$$

Man erkennt, dass die Segregationskoeffizienten der Simulation generell in der richtigen Größenordnung liegen. Die experimentell gemessene Segregation variiert aber zwischen den Legierungen mit 1 wt-% und 2 wt-% Re deutlich, was von den Simulationen nicht erfasst ist. Da die Scheil-Gulliver- und die DICTRA-Simulationen fast identische Ergebnisse liefern, kann man schlussfolgern, dass die Rückdiffusion im erstarrten Festkörper unter den gegebenen Erstarrungsbedingungen in der Achse längs des Dendriten keinen Einfluss auf die Erstarrung hat. Der Grund für die Diskrepanz zwischen simulierter und gemessener Segregation liegt daher in der Rückdiffusion quer zum Dendriten, weil in dieser Richtung die Diffusionswege wesentlich kürzer als längs des Dendriten sind (siehe Abbildung 5.16b).

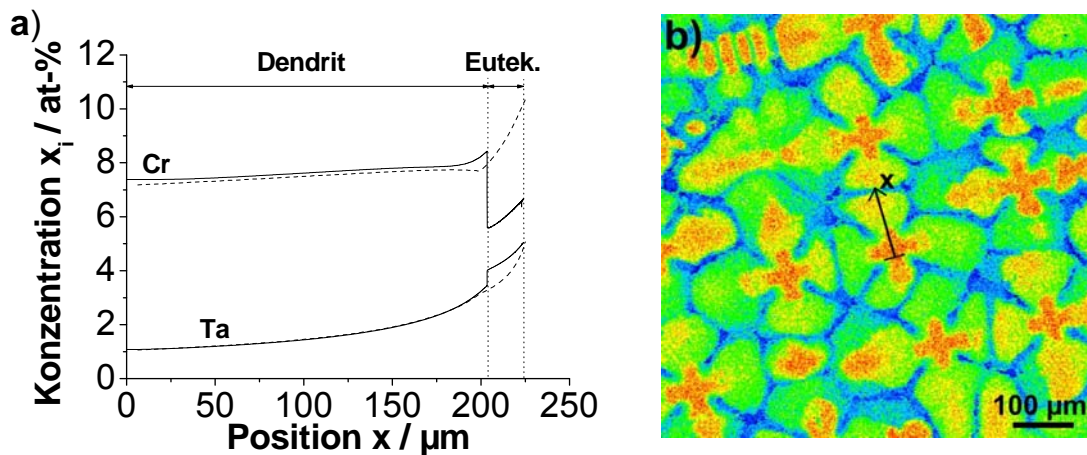


Abbildung 5.16: (a) Berechnete Konzentrationsprofile von Cr und Ta in der Legierung CMSX-4 (Abzugsgeschwindigkeit 3,5 mm/min) mit der Scheil-Gulliver-Methode (gestrichelt) und DICTRA mit der im Text beschriebenen Berechnung im interdendritischen Bereich (durchgezogen), (b) Mikrosondenmapping der Re-Segregation im Dendritenkern im Gusszustand [Neu10]. Die 1D-Modelle beschränken sich auf die Diffusion längs des schwarzen Pfeils. Es ist klar erkennbar, dass die Diffusionsgradienten senkrecht dazu nicht vernachlässigbar sind.

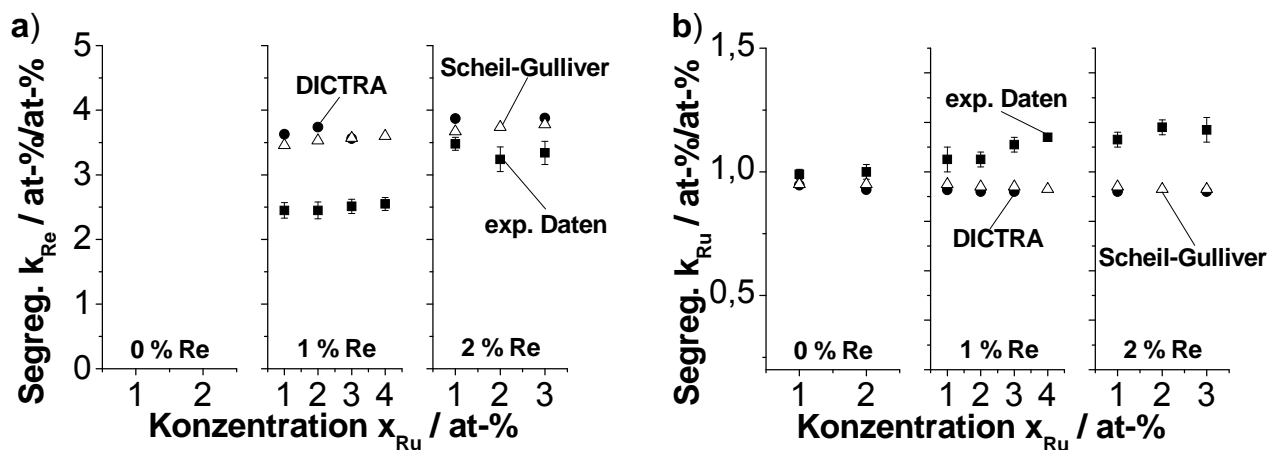


Abbildung 5.17: Mittels Scheil-Gulliver-Methode und DICTRA simulierte und gemessene Segregationskoeffizienten von (a) Re und (b) Ru in Abhängigkeit vom Re- und Ru-Gehalt, experimentelle Daten aus Heckl sowie Rettig et al. [Hec10a, Ret09]. Die beiden Methoden liefern ähnliche Ergebnisse, was darauf hindeutet, dass die Segregation nicht von Multi-komponenteneffekten beeinflusst wird. Vielmehr werden Unterschiede von Experiment und Simulation durch die vernachlässigte Diffusion quer zur Achse des Dendriten bedingt.

Eine weitere wichtige Größe ist die eutektische Temperatur. In der Abbildung 5.18 sind daher Vergleiche zwischen Simulation und Experiment für diese Größe sowie für den Eutektikumsanteil dargestellt. Die Simulationen ergeben eine richtige Größenordnung für die eutektische Temperatur. Allerdings verändert sich die eutektische Temperatur bei Veränderung des Re- bzw. Ru-Anteils in der Simulation deutlich, was nicht den Messungen entspricht. Die simulierten Eutektikumsanteile weichen ebenso deutlich von den Messungen

ab. Daraus ergibt sich, dass das eindimensionale Scheil-Gulliver-Modell für die Modellierung der Eigenschaften des Eutektikums schlecht geeignet ist, da es die vorherrschende Diffusion quer zum Dendriten vernachlässigt.

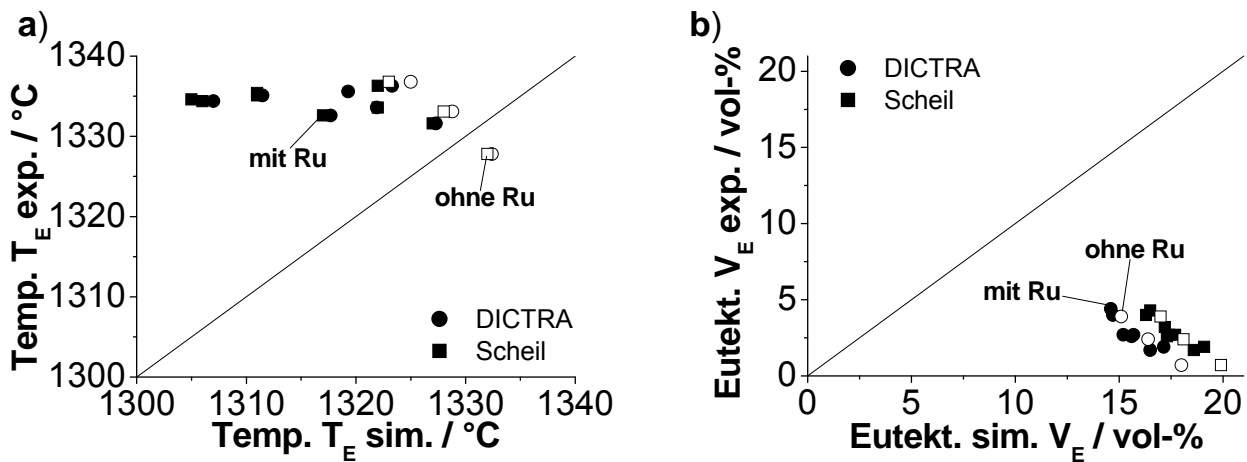


Abbildung 5.18: Vergleich der mit Scheil-Gulliver und DICTRA-Berechnungen simulierten und experimentell bestimmten Eigenschaften des Eutektikums verschiedener Re- und Ru-haltiger Superlegierungen. (a) Solvustemperatur des Eutektikums, (b) Eutektikumsanteil. Die Scheil-Gulliver-Simulation erweist sich als relativ schlecht geeignet für die Simulation des Eutektikums.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verwendung eines eindimensionalen DICTRA-Diffusionsmodells für die Simulation der Segregation gegenüber dem wesentlich einfacheren Scheil-Gulliver-Modell keine Vorteile bietet. Die Segregation kann ausreichend gut vorhergesagt werden, während das Eutektikum ungenügend simuliert wird. Folglich ist eine genaue Simulation nur mit zweidimensionalen Modellen möglich, da sonst die Diffusion quer zum Dendriten nicht berücksichtigt werden kann.

5.3.3 Wärmebehandlung

Die Modellierung der Wärmebehandlung erfolgt mit einem eindimensionalen Modell mit der Software DICTRA, welches die Multikomponentendiffusion beachtet. Dabei ist es aus Symmetrieüberlegungen ausreichend, nur die Hälfte des Dendritenarms zu betrachten. Das gewählte Modell ist in Abbildung 5.19 dargestellt, Anschmelzungen bei zu großen Aufheizraten werden vom Modell erfasst. Da die γ' -Ausscheidungsphase die Diffusion behindert, indem sie den Querschnitt der Matrix reduziert, muss deren Phasenanteil berücksichtigt werden. Dies wird durch den empirischen Labyrinthfaktor in DICTRA ermöglicht, welcher den effektiven Diffusionsquerschnitt in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Aus-

scheidungen reduziert. Hierbei werden die Diffusionskoeffizienten in der γ' -Phase nicht explizit benötigt.

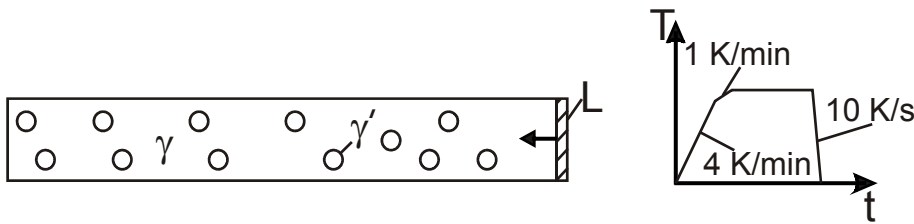


Abbildung 5.19: Eindimensionales Modell für die Simulation der Wärmebehandlung. Dabei wird der Einfluss der γ' -Phase berücksichtigt, weiterhin werden mögliche Anschmelzungen modelliert.

Eine Wärmebehandlung verfolgt drei Ziele: Zum einen sollen die eutektischen Bereiche vollständig aufgelöst werden, zum anderen soll die Segregation der Legierungselemente möglichst vollständig beseitigt werden, und zum dritten soll die γ' -Phase gänzlich in Lösung gebracht werden, um die γ' -Phase mit einer optimalen Morphologie wieder auszuscheiden zu können. Die Ergebnisse der Simulationen sind in der Abbildung 5.20 dargestellt. Dabei wird die berechnete Entwicklung der Restsegregation bei der Wärmebehandlung mit den experimentellen Messungen von Lamm (2007) verglichen [Lam07].

Der Restsegregationsindex δ ist mit den maximalen und minimalen Konzentrationen c_{max} und c_{min} im Dendriten zu den Zeiten 0 und t wie folgt definiert:

$$\delta = \frac{c_{max}^t - c_{min}^t}{c_{max}^0 - c_{min}^0} \quad (5.45)$$

Er ist zu Beginn der Wärmebehandlung gleich eins und wird bei vollständiger Homogenisierung gleich null. Setzt man die Länge der Simulationsregion (siehe Abbildung 5.19) gleich dem halben Dendritenstammabstand, also 235 μm , so stellt man fest, dass die Homogenisierung der Legierungselemente drastisch unterschätzt wird.

Erst wenn die Länge der Simulationsregion auf 80 μm reduziert wird, ergibt sich eine realistische Vorhersage der Restsegregation. Offensichtlich ist das eindimensionale Modell der Diffusion längs des Dendriten auch bei der Simulation der Homogenisierung eine zu starke Vereinfachung, da in Wirklichkeit nicht die Diffusion längs des Dendriten, sondern quer zum Dendriten die Homogenisierung dominiert. In dieser Richtung herrschen wesentlich höhere Konzentrationsgradienten (siehe Abbildung 5.16b) und damit schnellere Diffusion. Eine gute Vorhersage der Wärmebehandlung ist deswegen mit eindimensionalen Modellen nur mit einer empirisch reduzierten Länge der Simulationsregion möglich.

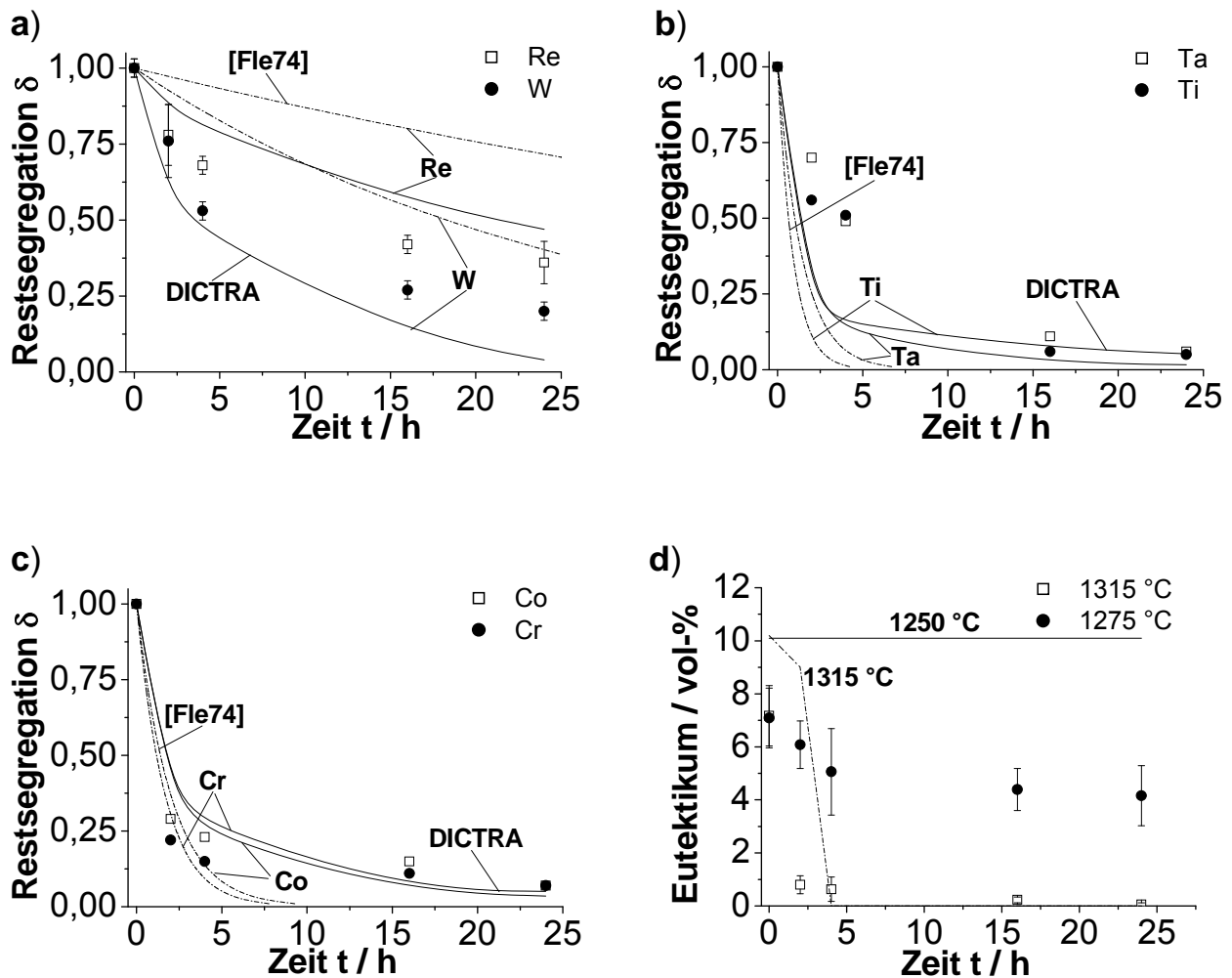


Abbildung 5.20: Simulation der Entwicklung der Restsegregation von CMSX-4 während einer Wärmebehandlung bei 1315 °C mit einem eindimensionalen DICTRA-Modell bzw. dem analytischen Modell von Flemings (1974) [Fle74]. Restsegregation von (a) Re und W, (b) Ta und Ti, (c) Co und Cr und (d) Anteil des Eutektikums bei 1275 °C und 1315 °C. Die Modellierung beschreibt die experimentellen Ergebnisse nur dann gut, wenn die Modellgröße empirisch anstelle des halben Dendritenabstandes von 235 μm auf 80 μm festgesetzt wird. Dies ist durch die Diffusion quer zur Dendritenachse zu erklären, welche in der eindimensionalen Simulation vernachlässigt werden muss.

Letztlich besteht bei den deutlich aufwändigeren eindimensionalen Diffusionsmodellen dieselbe Problematik wie bei dem klassischen analytischen Modell von Flemings (1974), welches die Homogenisierung einer binären Legierung folgendermaßen beschreibt [Fle74]:

$$\delta(t) = \exp\left(-\frac{4\pi^2 \cdot Dt}{\lambda^2}\right) \quad (5.46)$$

In Abbildung 5.20 sind die Ergebnisse mit dem Modell von Flemings ergänzend eingetragen. Die benötigten Diffusionskoeffizienten wurden dazu aus der Datenbank WTMNi2 entnommen, und für den Dendritenstammabstand wurde der gemessene Wert gewählt. Be-

reits die Arbeit von Lamm (2007) zeigte die Problematik des Modells von Flemings, konnte diesen Effekt aber noch nicht auf die Eindimensionalität des Modells zurückführen [Lam07]. Zusammenfassend gilt die Schlussfolgerung, dass die Simulation der Wärmebehandlung mit eindimensionalen Diffusionsmodellen in Multikomponentensystemen möglich ist, dazu aber empirische Annahmen zur Berücksichtigung von mehrdimensionalen Effekten erforderlich sind. Die Entwicklung von 2D-Modellen stellt eine bessere Lösung dar.

5.4 Modellierung der Rheniumverteilung zwischen γ und γ' -Phase

Das sogenannte „reverse partitioning“, also die Verschiebung von Rhenium von der γ - in die γ' -Phase durch Zugabe von Ruthenium zur Legierung, gilt als ein möglicher Mechanismus für die Reduzierung der TCP-Phasenausscheidung durch Ruthenium. Dieser Effekt ist jedoch, wie bereits im Kapitel 3.3 erläutert wurde, in der Literatur höchst umstritten. Vielmehr scheint es nicht nur eine Abhängigkeit von Ruthenium, sondern auch von anderen Legierungselementen zu geben. Das Verteilungsverhältnis zwischen der γ - und der γ' -Phase ist eine thermodynamische Größe. Dies kann man beispielhaft anhand der Abbildung 5.21 erkennen, welche einen mit ThermoCalc berechneten isothermen Schnitt des ternären Systems Ni-Al-Mo darstellt. Dabei wird das Verteilungsverhältnis durch die Konzentration in der γ -Phase c_γ und die Konzentration in der γ' -Phase $x_{\gamma'}$ (in at-%) definiert:

$$k_i^{\gamma/\gamma'} = \frac{x_i^{\gamma'}}{x_i^{\gamma}} \quad (5.47)$$

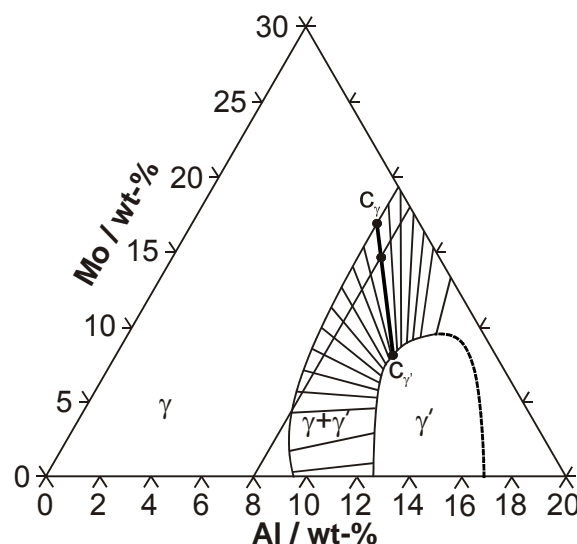


Abbildung 5.21: (a) Phasendiagramm des ternären Systems Ni-Al-Mo. Der Verteilungskoeffizient γ/γ' wird durch die Neigung der Konoden beschrieben. Man erkennt, dass auch in diesem einfachen Modellsystem der Verteilungskoeffizient konzentrationsabhängig ist.

Das bedeutet, dass der Verteilungskoeffizient $k_i^{\gamma/\gamma'}$ in einem ternären System der Neigung der Konoden entspricht. Man erkennt im System Ni-Al-Mo klar, dass die Neigung und da-

mit der Verteilungskoeffizient $k_{Mo}^{\gamma/\gamma'}$ wesentlich vom Molybdän-Anteil abhängig sind. Allerdings lässt sich dieser für Multikomponentensysteme nicht so anschaulich in einem Phasendiagramm darstellen. Daher wird der Verteilungskoeffizient von Re in der Superlegierung UM-F9 anstelle dessen in Abhängigkeit vom Ru-Anteil aufgetragen (siehe Abbildung 5.22). Dann entspricht „reverse partitioning“ einer negativen Steigung der Kurve.

Der Einfluss dritter Elemente auf das Verteilungsverhältnis wurde dazu durch Variation der Elemente Cr, Mo, Ta und Ti in thermodynamischen CALPHAD-Berechnungen mit ThermoCalc untersucht. Dabei wurden die Atomanteile der restlichen Elemente nicht verändert und der variierte Anteil von Ru und dem dritten Element nur durch die Veränderung des Nickel-Anteils ausgeglichen. Die Berechnungen zeigen deutlich, dass die Steigung der Kurve des Verteilungskoeffizienten sowohl von Cr, Mo als auch Ti abhängt.

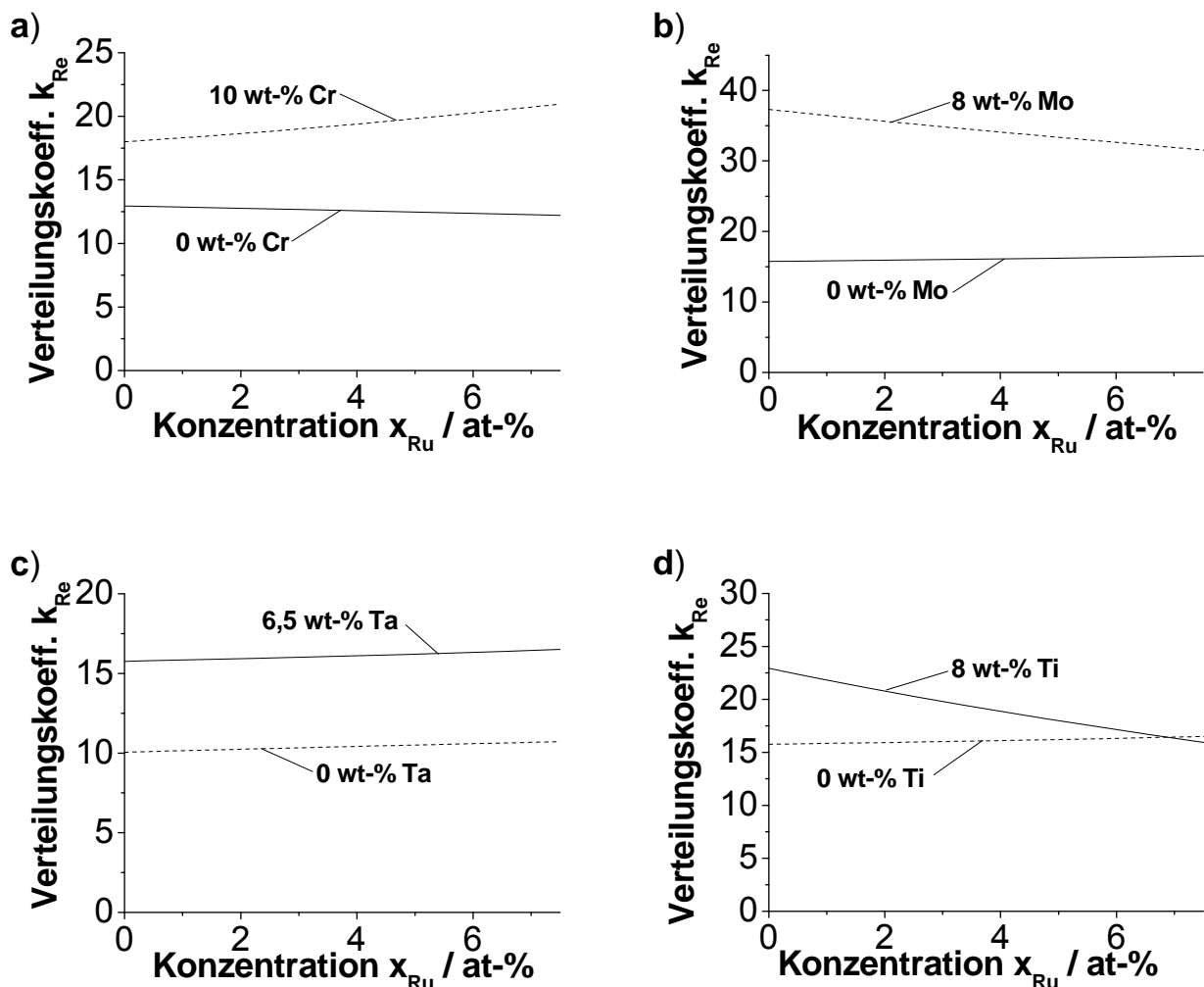


Abbildung 5.22: Verteilungskoeffizienten von Re zwischen der γ und der γ' -Phase in der Legierung UM-F9 in Abhängigkeit vom Ru-Gehalt sowie dem (a) Cr-, (b) Mo-, (c) Ta- und (d) Ti-Gehalt. Die Konzentration der Elemente Cr, Mo und Ti hat einen großen Einfluss auf das „reverse partitioning“, welches sich durch eine negative Steigung der Kurven äußert.

Bei Veränderung dieser Elemente dreht sich sogar das Vorzeichen der Steigung, was die Schlussfolgerung zulässt, dass Ru nur dann einen „reverse partitioning“-Effekt aufweisen kann, wenn auch die restlichen Legierungselemente jeweils in der richtigen Konzentration vorliegen. Weiterhin werden offensichtlich auch die Absolutwerte des Verteilungskoeffizienten von Re durch die meisten Legierungselemente beeinflusst. Carroll et al. (2006) fanden, dass „reverse partitioning“ lediglich bei einem kleinen Chrom-Anteil in der Legierung auftreten kann. Dies stimmt gut mit den Simulationsergebnissen in der Abbildung 5.22a überein [Car06]. Tendenziell liegen die simulierten Verteilungskoeffizienten im Vergleich zu den vorhandenen experimentellen Messungen relativ hoch, andererseits weisen die Messungen von Verteilungskoeffizienten eine legierungs- und messtechnisch bedingte enorme Streuung von $k^{\gamma/\gamma'} = 2 \dots 40$ auf. Es bleibt ebenfalls festzuhalten, dass die berechnete Steigung der Kurven und damit die Abhängigkeit vom Ruthenium-Anteil der Legierung in allen Fällen relativ gering ist. Die neueren Messungen u.a. von Volek (2002) und Neumeier (2009) mit Werten von $k < 10$ sind dabei als zuverlässiger einzustufen, da hier in-situ-TEM-Messungen durchgeführt wurden [Vol02, Neu10]. Im Gegensatz dazu beruhen u.a. die Arbeiten von O'Hara (1996) auf nasschemischen Trennungen und Messungen der γ - und der γ' -Phase [O'Ha96]. Zur Zuverlässigkeit der Simulationen lässt sich ausführen, dass die Verteilungskoeffizienten tendenziell überbewertet werden, weil mit der Datenbank TTNi7 die Konzentration von Re in der γ' -Phase deutlich unterschätzt wird (siehe auch Kapitel 5.2.1).

Zusammenfassend stellt man fest, dass das Verteilungsverhältnis zwischen der γ - und der γ' -Phase eine thermodynamische Größe ist. Die Simulationen zeigen, dass der „reverse partitioning“-Effekt existiert, aber nicht nur von Ru, sondern auch von verschiedenen anderen Legierungselementen, insbesondere von Cr, Mo und Ti, abhängt.

5.5 Thermodynamik und Kinetik der TCP-Phasenausscheidung

5.5.1 Thermodynamik der Ausscheidung

Die Thermodynamik bestimmt den Gleichgewichtszustand einer Legierung und damit auch den TCP-Phasenanteil. Bei der Anwendung von Werkstoffen bei hoher Temperatur wird sich dieser Zustand nach längerer Zeit einstellen. In Abbildung 5.23 sind die mit der CALPHAD-Methode simulierten Phasenanteile der Legierungen TMS-121 ohne Ru und TMS-138+ mit 2,5 wt-% Ru in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Diese beschreiben den Zustand im thermodynamischen Gleichgewicht, also nach (unendlich) lan-

ger Zeit bei der jeweiligen Temperatur. Man erkennt, dass bei Temperaturen von über 1000 °C die P-Phase die stabile TCP-Phase mit ca. 5 mol-% Anteil ist, was etwa 4 vol-% entspricht. Bei tieferen Temperaturen als 1000 °C überwiegt dann die μ -Phase mit vergleichbaren Volumenanteilen.

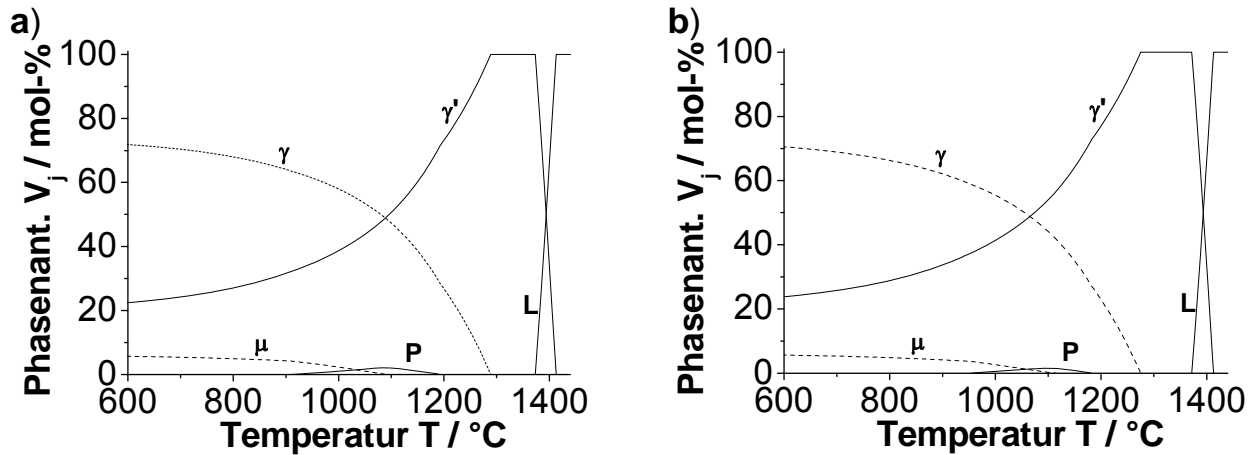


Abbildung 5.23: Phasenanteile in der Legierung (a) TMS-121 ohne Ru und (b) TMS-138+ mit 2,5 wt-% Ru. Der Ru-Gehalt beeinflusst bei diesen Legierungen offenbar die Thermodynamik nur wenig.

Eine Zugabe von Ruthenium führt nur zu einer leichten Reduzierung des TCP-Phasenanteils, da offenbar Ru die Thermodynamik kaum beeinflusst. Die Abbildung 5.24a zeigt, dass der simulierte TCP-Phasenanteil im Gleichgewicht in rutheniumfreien Legierungen generell gut mit dem experimentell beobachteten Auftreten von TCP-Phasen in rutheniumfreien Legierungen korreliert. In Abbildung 5.24a wird dargestellt, wie häufig TCP-Phasen in der Legierungsgruppe im Experiment auftraten, wenn jeweils ein bestimmter TCP-Gleichgewichtsanteil in der Simulation festgestellt wurde. Man erkennt, dass ein hoher simulierter Gleichgewichtsanteil eine hohe Wahrscheinlichkeit für das tatsächliche Auftreten von TCP-Phasen mit sich bringt. Umgekehrt ist bei einem niedrigen simulierten Anteil die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten gering. Der Schwellwert, ab dem TCP-Phasenausscheidung zu erwarten ist, kann allerdings nur empirisch für ein bestimmtes Legierungssystem angegeben werden. Weiterhin ist in der Abbildung 5.24b der simulierte TCP-Phasenanteil den experimentellen Beobachtungen von TCP-Phasen in einer anderen Legierungsreihe gegenübergestellt. Auch hier kann ein Schwellwert angegeben werden, oberhalb dessen TCP-Phasenbildung in den Legierungen beobachtet wird.

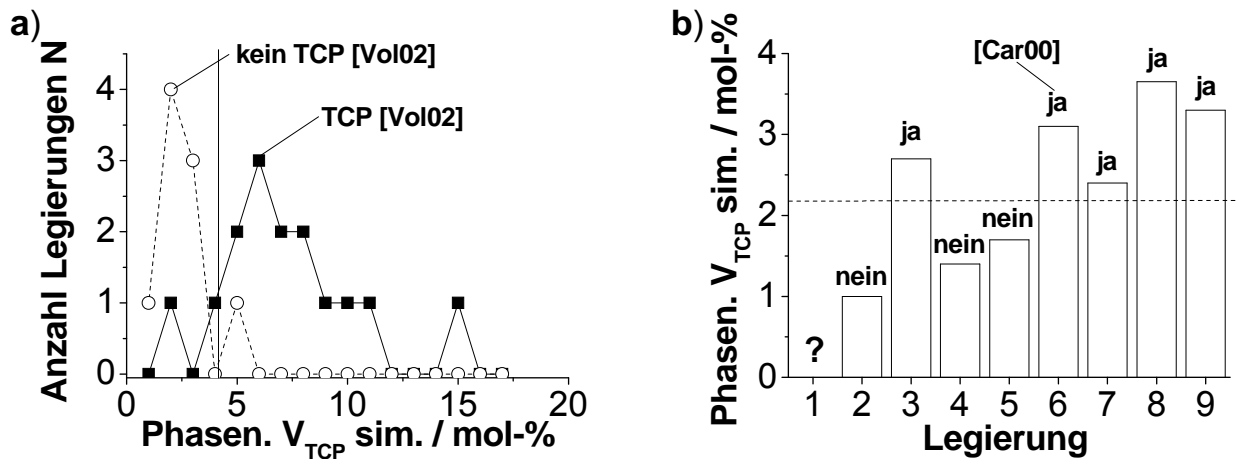


Abbildung 5.24: Simulierte TCP-Phasenanteile und Beobachtungen im Vergleich. (a) Histogramm, (b) TCP-Phasenanteile im Gleichgewicht. Experimentelle Daten: (a) Volek (2002) ($\theta = 750 - 980$ °C, $t = 500 - 5000$ h) [Vol02] und (b) Caron (2000) – für Legierungsbezeichnungen und Bedingungen siehe Anhang D [Car00]. Man stellt fest, dass die CALPHAD-Methode ein gutes Werkzeug zur einfachen Abschätzung der Legierungsinstabilität ist.

Der große Vorteil der CALPHAD-Methode gegenüber klassischen Verfahren wie der N_V - oder M_σ -Methode ist, dass nicht nur die σ -Phase, sondern auch die μ - oder P-Phase berücksichtigt werden und außerdem die Zusammensetzung der Matrix berechnet werden kann und nicht gesondert gemessen werden muss.

Tabelle 5.5: Konzentrationen der Mischkristallhärter in der Matrix der Legierung SRR300D vor und nach der TCP-Phasenausscheidung bei $\theta = 1050$ °C. Die Ausscheidung reduziert die Konzentration der mischkristallhärtenden Elemente sehr stark.

	Mo	W	Re
ohne TCP / wt-%	3,4	6,6	8,7
mit 1,5% TCP (μ +P) / wt-%	2,7	5,7	5,3

Die Tabelle 5.5 zeigt die berechneten Matrixkonzentrationen der wichtigsten Mischkristallhärter Mo, W und Re nach der Ausscheidung von ca. 1,5 vol-% TCP-Phasen. Man stellt fest, dass sich die Konzentration von Mo und W durch die TCP-Phasenausscheidung auf ca. 80% und die von Re sogar auf 60% verringert. Durch diese Verarmung der Matrix an mischkristallhärtenden Elementen sinkt die Kriechfestigkeit nach der TCP-Phasenausscheidung vermutlich erheblich ab.

5.5.2 Keimbildung

Die Keimbildungsrate wird durch die kritische Enthalpie der Keimbildung bestimmt und hängt von der Anzahl der verfügbaren Keimbildungsplätze, der thermodynamischen Triebkraft der Ausscheidung, der Grenzflächenenergie und der Verformungsenthalpie durch die Verspannung des Keims ab. Die Bestimmung dieser Parameter ist abgesehen von der thermodynamischen Triebkraft schwierig und muss teilweise durch Anpassung an experimentelle Daten erfolgen. Daher wird im Folgenden eine Sensitivitätsanalyse dieser Parameter durchgeführt³.

Sensitivitätsanalyse der Parameter der Keimbildung

Der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die zeitliche Entwicklung der gebildeten Keime ist in der Abbildung 5.25 am Beispiel der Legierung SRR300D dargestellt. Diese Berechnungen wurden abweichend von den sonstigen Simulationen in dieser Arbeit nicht mit dem Multikomponentenausscheidungsmodell, sondern mit dem vereinfachten quasibinären Modell von Sieurin et al. (siehe Kapitel 4.5.1) durchgeführt, weil das Multikomponentenmodell auf Grund der langen Rechenzeiten nur schlecht für Parameterstudien geeignet ist. Das Modell von Sieurin et al. beruht auf den gleichen Grundlagen, kann aber ohne Einschränkung zumindest zum grundlegenden Verständnis der Parametereinflüsse genutzt werden.

Wie aus der Abbildung erkennbar ist, wirkt sich die Anzahl der verfügbaren Keimbildungsplätze (a) lediglich auf die Keimzahl und nicht auf die Keimbildungsrate aus. Dagegen haben sowohl die Grenzflächenenergie (b) als auch in geringerem Maße die Triebkraft (c) einen erheblichen Einfluss auf die Keimbildungsrate und sind kritische Parameter. Auch die Verformungsenergie durch die Verspannung des Keims (d) wirkt sich auf die Triebkraft aus und hat ebenfalls einen gewissen Einfluss. Die Keimbildung verläuft im Modell praktisch instantan. Tatsächlich ist aufgrund der experimentellen Arbeiten u.a. von Karunaratne et al. (2001) davon auszugehen, dass die Keimbildung sehr schnell ist [Kar01]. Andererseits stellte Sato et al. (2006) fest, dass die Keimbildung selbst nach 1000 Stunden noch nicht abgeschlossen ist [Sat06]. Dieser Widerspruch lässt sich dadurch auflösen, dass die heterogene Keimbildung an günstigen Keimbildungsplätzen sehr rasch verläuft, in der Legierung aber auch ungünstige Plätze zur Verfügung stehen, an denen Keimbildung wesentlich langsamer ist.

³ Sämtliche detaillierte Parameter aller Simulationen sind im Anhang E aufgeführt.

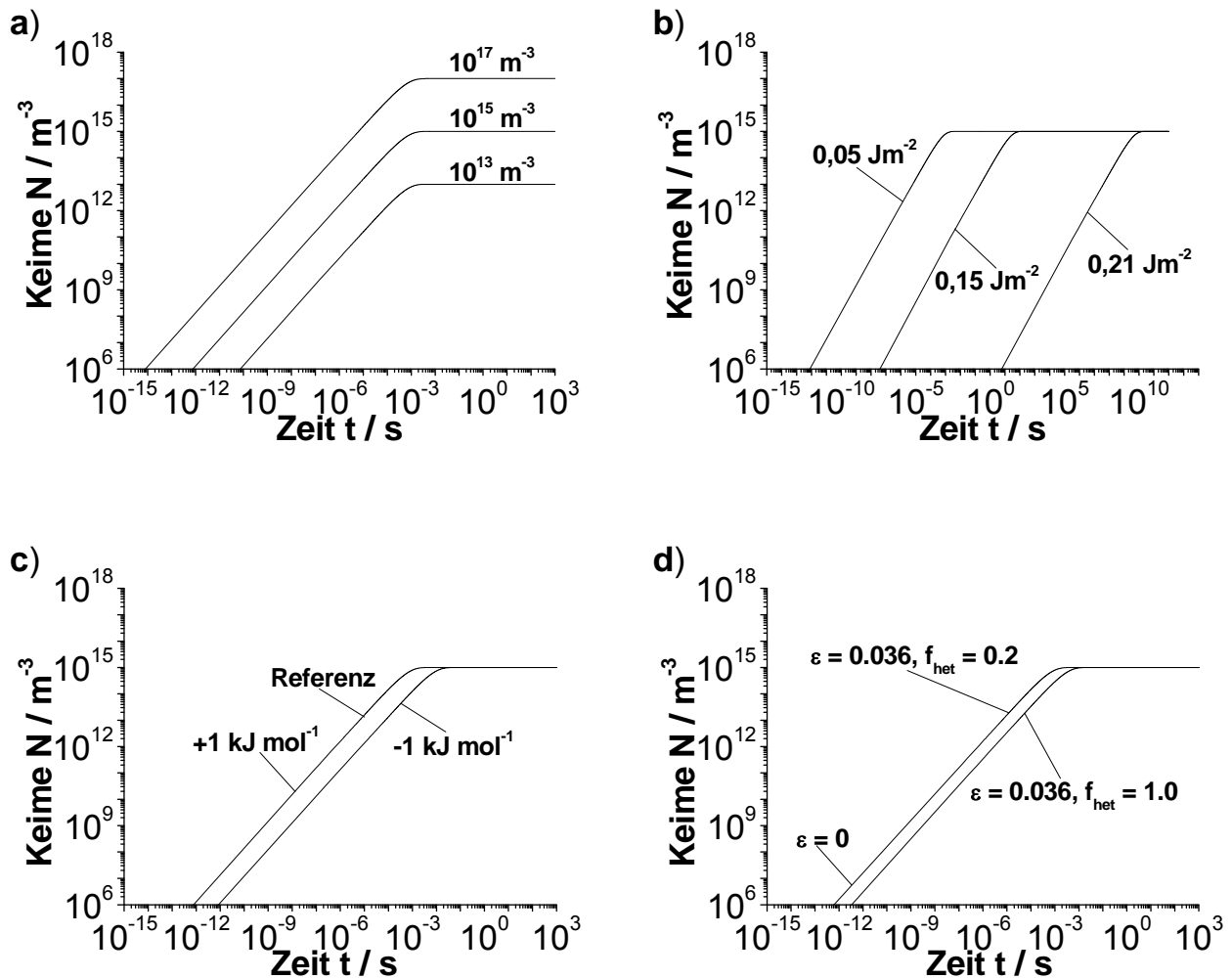


Abbildung 5.25: Einfluss der folgenden Parameter auf die modellierte Keimbildungsrate der σ -Phase in der Legierung SRR300D bei 1050 °C. (a) Anzahl der verfügbaren Keimbildungsplätze, (b) Grenzflächenenergie, (c) Triebkraft und (d) Fehlpassungsspannung. Insbesondere die Grenzflächenenergie hat einen deutlichen Einfluss auf die Keimbildungsrate, während die Keimbildungsplätze nur die Anzahl der Keime beeinflussen.

Das ZTU-Diagramm wird einerseits bei niedrigen Temperaturen durch die Diffusion und andererseits bei hohen Temperaturen durch die Grenzflächenenergie bzw. die thermodynamische Triebkraft, also durch die kritische Enthalpie der Keimbildung, dominiert. Daher wirken sich die betrachteten Parameter auch unmittelbar auf das ZTU-Diagramm aus (siehe Abbildung 5.26).

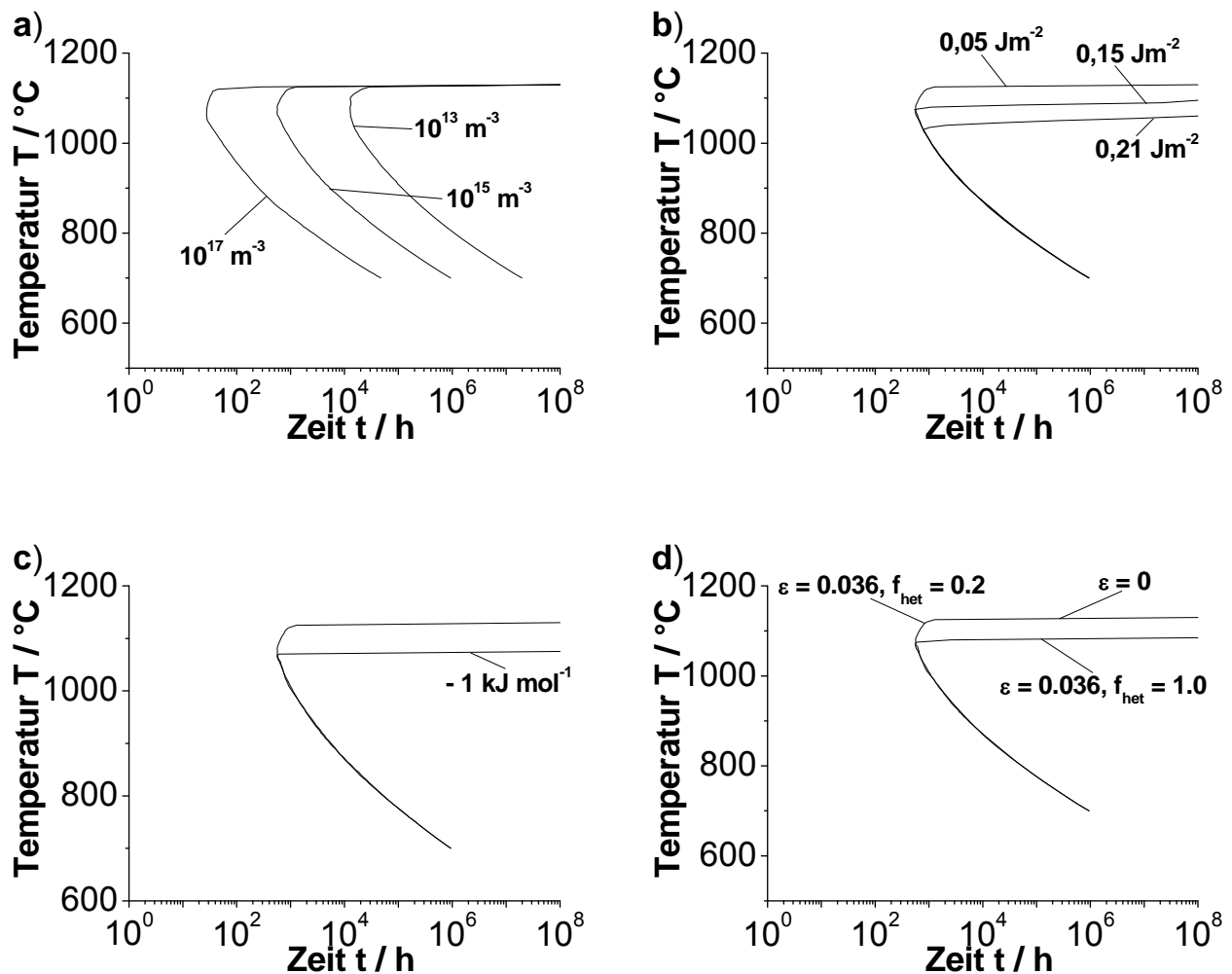


Abbildung 5.26: Einfluss der Parameter auf das ZTU-Diagramm der Legierung SRR300D (1 vol-% σ -Phase, Modell von Sieurin et al.). (a) Anzahl Keimplätze, (b) Grenzflächenenergie, (c) Triebkraft und (d) Fehlpassungsspannung. Alle Berechnungen sind für das ausscheidungsdominierende Element Ta gültig. Die Variation der Anzahl der Keimbildungsplätze verschiebt das ZTU-Diagramm vor allem auf der Zeitachse, während die restlichen Parameter die Temperatur der Nase des ZTU-Diagramms verschieben.

Eine Änderung der Zahl der verfügbaren Keimbildungsplätze (a) verschiebt das ZTU-Diagramm vor allem auf der Zeitachse, während die Grenzflächenenergie (b), die Triebkraft (c) und die Verformungsenergie (d) die Nase des ZTU-Diagramms auf der Temperaturachse verschieben. Dies gilt nur für die Betrachtung ausreichend großer Ausscheidungen. Dabei ist die Keimbildungsrate deutlich von der Grenzflächenenergie abhängig, sie wird gemäß Abbildung 5.27 bei $0,5 \text{ Jm}^{-2}$ nahezu null.

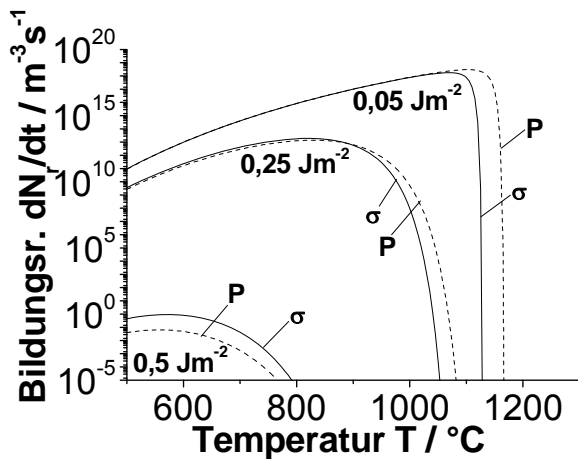


Abbildung 5.27: Keimbildungsrate der σ - und P-Phase in der Legierung SRR300D in Abhängigkeit von Temperatur und Grenzflächenenergie. Der deutliche Einfluss der Grenzflächenenergie ist klar erkennbar.

Einfluss der Kapillarität

Für die Modellierung der Kapillarität werden vereinfachend sphärische Keime angenommen. Wie in der Abbildung 5.28a dargestellt ist, wirkt sich die Krümmung an der Grenzfläche des Keims erheblich auf die Keimbildung aus, da die Freie Gibbs'sche Enthalpie der σ -Phase schon bei einer Grenzflächenenergie von $0,25 \text{ Jm}^{-2}$ enorm vergrößert wird. Dieser Effekt ist stark vom Radius des Keims abhängig und wird für mehr als 10 nm zunehmend vernachlässigbar (siehe Abbildung 5.28b). Der Einfluss auf die μ - und die P-Phase ist hier nicht dargestellt, aber vergleichbar groß.

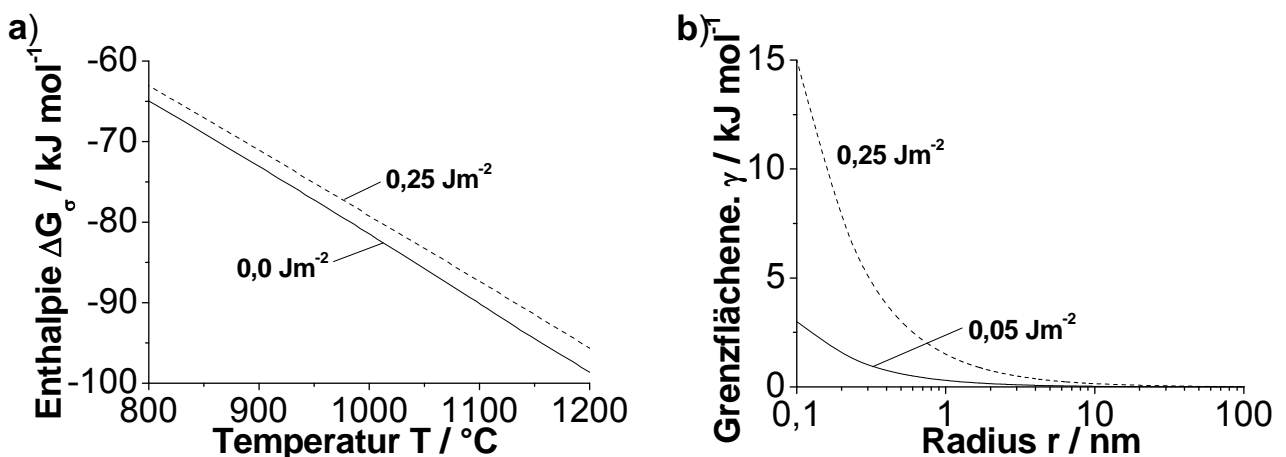


Abbildung 5.28: (a) Gibbs'sche Freie Enthalpie der σ -Phase in der Legierung SRR300D in Abhängigkeit von der Grenzflächenenergie bei einem Keimradius von $r = 0,5 \text{ nm}$, (b) Grenzflächenenergie in Abhängigkeit vom Keimradius. Bei Radien größer als 10 nm wird der Einfluss der Grenzflächenenergie gering.

Aufgrund der Grenzflächeneffekte können nur die Keime stabil wachsen, die eine bestimmte kritische Größe überschreiten (siehe Kapitel 5.1.1). Die sich ergebenden kritischen Keimradien wurden für die Legierung SRR300D auf Grundlage der CALPHAD-Methode berechnet und sind in der Tabelle 5.6 angegeben.

Tabelle 5.6: Berechnete kritische Keimradien der TCP-Phasen in der Legierung SRR300D bei 1050 °C. Die Berechnungen gelten für direkte Keimbildung in der Matrix. Alle verwendeten Werte für die Grenzflächenenergien finden sich in der Tabelle 5.7.

Phase	Triebkraft $G_V / \text{J mol}^{-1}$	kritischer Radius r^* / m	Aktivierungsenergie $\Delta G^* / \text{J}$
σ	1816	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$5,7 \cdot 10^{-21}$
μ	2251	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-18}$
P	2201	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-18}$

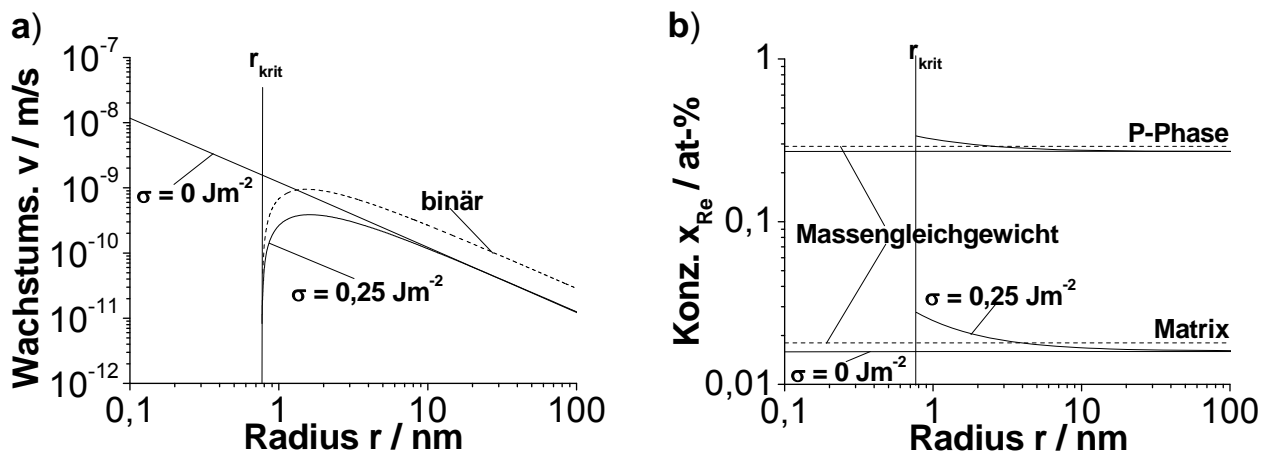


Abbildung 5.29: Wachstum der P-Phase bei 1013 °C in der Legierung SRR300D unter Annahme sphärischer Keime und Vernachlässigung der Überlappung der Diffusionsfelder im Multikomponentenmodell. (a) Wachstumsgeschwindigkeit, (b) Konzentrationen an der Grenzfläche in Abhängigkeit vom Ausscheidungsradius. Auch hier ist der Einfluss der Grenzflächenenergie deutlich erkennbar. Bei größeren Radien stellt sich dann das Flussgleichgewicht ein.

Eine zusätzliche Grenzflächenenergie führt in der ersten Phase des Keimwachstums zu einer reduzierten Wachstumsgeschwindigkeit (siehe Abbildung 5.29a). Da sich aber das Wachstum der TCP-Phasen über sehr lange Zeiten erstreckt und verhältnismäßig wenige große Ausscheidungen entstehen, spielt dieser kurze Zeitraum am Beginn des Wachstums für den gesamten Ausscheidungsprozess keine Rolle und die Kapillarität hat auf die TCP-Phasen daher insgesamt betrachtet nur einen geringen Einfluss. In der Abbildung 5.29a ist ergänzend eine binäre Modellrechnung mit dem Element Ta angefügt, welche

das Multikomponentenmodell bestätigt. Offenbar werden durch den Einfluss der Grenzflächenenergie die Konzentrationen an der Grenzfläche der TCP-Ausscheidungen und insbesondere die Löslichkeiten in der Matrix bei Radien von kleiner als 10 nm deutlich verändert (siehe Abbildung 5.29b). Außerdem erkennt man, dass das Flussgleichgewicht selbst bei großen Ausscheidungsradien aufgrund der Multikomponenteneffekte an der Grenzfläche nicht dem Massengleichgewicht entspricht. Dies gilt allerdings nur, solange sich die Diffusionszonen der Ausscheidungen nicht überlappen.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Keimbildung gegenüber mehreren Modellparametern sehr sensitiv ist und die Kapillarität lediglich einen Einfluss auf die Keimbildung, jedoch nicht auf den gesamten Wachstumsprozess der TCP-Phasen hat.

5.5.3 Dominierendes Legierungselement

Das Modell von Sieurin et al. (siehe Kapitel 4.5.1) beschreibt die Ausscheidungskinetik vereinfachend durch die Diffusion des die Ausscheidung dominierenden Elements. In der Abbildung 5.30 ist das Wachstum der σ -Phase in der Legierung SRR300D mit dem Modell von Sieurin et al. unter Annahme verschiedener dominierender Elemente im Vergleich zu dem in dieser Arbeit entwickelten Multikomponentenmodell ohne die Notwendigkeit eines dominierenden Elements berechnet. Dieser Vergleich ermöglicht es, das dominierende Element zu bestimmen.

Die Kurve des Modells von Sieurin et al., welches mit Wolfram berechnet wurde, entspricht dem Multikomponentenmodell am besten. Daher kann Wolfram als das ausscheidungsdominierende Element identifiziert werden. Es ist überraschend, dass nicht das Element Rhenium mit dem niedrigsten Diffusionskoeffizienten dominiert, aber wie im Kapitel 4.5.2 dargestellt wurde, herrscht an der Grenzfläche ein Flussgleichgewicht. Die Einstellung dieses Gleichgewichts ist ein komplexer Vorgang und führt dazu, dass nicht unbedingt das Element mit dem niedrigsten Diffusionskoeffizienten das Wachstum dominieren muss. Vielmehr stellt sich das Flussgleichgewicht so ein, dass alle Elemente die gleiche Wachstumsgeschwindigkeit haben.

Die Anwendung des Modells von Sieurin et al. stieß sowohl bei der Wahl von Wolfram als auch von Rhenium für das ausscheidungsdominierende Element auf technische Schwierigkeiten, da beide Elemente in den verfügbaren Diffusionsdatenbanken sehr große Kreuzdiffusionskoeffizienten aufweisen und der Hauptdiffusionskoeffizient sogar negativ ist. Diese Beschreibung der Diffusionskoeffizienten ist für das quasibinäre Modell von Sieurin

et al., das einen einzigen (Haupt-)Diffusionskoeffizienten erfordert (siehe Kapitel 4.5.1), nutzlos und nur in einem Multikomponentensystem sinnvoll anwendbar. Es blieb daher lediglich die Möglichkeit, das nächstliegende Element Tantal bei der Anwendung des Modells zu nutzen. Auf Grund der Ergebnisse in der Abbildung 5.30 steht es außer Frage, dass Tantal nicht dem wirklichen ausscheidungsdominierenden Element entspricht, sondern aus technischen Gründen gewählt werden muss. Wegen der zahlreich notwendigen Anpassungen von ohnehin kaum bekannten Parametern in dem Modell von Sieurin et al. erscheint dies aber nicht als kritisch. Außerdem liegt das Hauptziel der Anwendung des Modells von Sieurin et al. sowieso vor allem im qualitativen Verständnis der Parameterzusammenhänge, während für realistische Ausscheidungssimulationen das neu entwickelte Multikomponentenausscheidungsmodell genutzt werden muss.

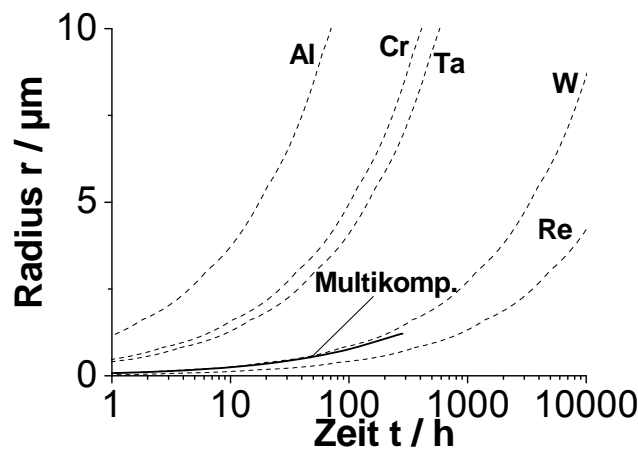


Abbildung 5.30: Wachstum der σ -Phase unter Annahme unterschiedlicher die Kinetik dominierender Elemente (Modell von Sieurin et al., gestrichelt) sowie mit dem Multikomponentenmodell bei 1050 °C in der Legierung SRR300D. Die Nadelform der Ausscheidungen sowie eine mögliche Überlappung der Diffusionsfelder der Ausscheidungen werden in allen Modellen nicht berücksichtigt. Anhand des Vergleichs mit dem Multikomponentenmodell kann man Wolfram als das ausscheidungsdominierende Element identifizieren.

5.5.4 Ausscheidungssequenzen

Im folgenden Kapitel wird die Ausscheidungssequenz der Legierung TMS-121 mit der nominellen Legierungszusammensetzung unter Berücksichtigung der σ -, μ - und P-Phase simuliert. Nachdem bisher zum qualitativen Verständnis der Parameterzusammenhänge das stark vereinfachte Modell von Sieurin et al. zum Einsatz kam, wird ab hier das neu entwickelte Multikomponentenmodell eingesetzt, bei dem keinerlei Annahmen über das ausscheidungsdominierende Element getroffen werden müssen. Thermodynamische Berechnungen ergeben, dass die P-Phase zwischen 910 °C und 1193 °C und die μ -Phase unterhalb von 1092 °C stabil ist.

Modellparameter

Für die Modellierung werden die molaren Volumina der Ausscheidungen aus dem Kapitel 4.2.4 genutzt. Die Abschätzung der Grenzflächenenergien erfolgte aufgrund der Erkenntnisse in der Literatur zur Keimbildung der TCP-Phasen, welche im Kapitel 3.2 dargestellt wurden. Typischerweise liegen die Grenzflächenenergien für kohärente Ausscheidungen bei kleiner als $0,2 \text{ J m}^{-2}$, für inkohärente Teilchen bei $0,5 \text{ J m}^{-2}$ oder größer und für semikohärente Teilchen dazwischen.

Die σ -Phase zeigt experimentell eine hohe Kohärenz mit der Matrix, und deshalb wird deren Grenzflächenenergie mit $0,05 \text{ J m}^{-2}$ als sehr klein angenommen (siehe Tabelle 5.7). Bei der μ - und P-Phase muss zwischen der direkten Keimbildung in der Matrix und an bereits gebildeten σ -Phasenausscheidungen unterschieden werden (siehe Kapitel 3.2). Im ersten Fall ist die Kohärenz mit der Matrix gering, und die Grenzflächenenergie wird daher zu $0,5 \text{ J m}^{-2}$ abgeschätzt. Im letzteren Fall liegt dagegen hohe Kohärenz und somit eine geringe Grenzflächenenergie vor, die zu $0,05 \text{ J m}^{-2}$ abgeschätzt wird. Heterogene Keimbildung reduziert die Verspannungsenergie erheblich, und deswegen wird im Kapitel 5.7.1 der Parameter als $f_{het} = 0,2$ gesetzt.

Tabelle 5.7: Gewählte Grenzflächenenergie und heterogene Keimbildung in der σ -, μ - und P-Phase in Abhängigkeit vom Keimbildungsort.

	in der Matrix		an der σ -Phase	
	$\gamma / \text{J m}^{-2}$	$f_{het} / -$	$\gamma / \text{J m}^{-2}$	$f_{het} / -$
σ	0,05	0,2	_____	_____
μ	0,5	0,2	0,05	0,2
P	0,5	0,2	0,05	0,2

Die Anzahl der verfügbaren Keimbildungsplätze kann aus der mittleren Ausscheidungsichte in dieser Legierung abgeschätzt werden. Man findet typischerweise eine TCP-Ausscheidung in einem Volumen von $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, dies entspricht $N_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ (siehe Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Gewählte Parameter des Keimbildungsmodells.

Parameter	Symbol	σ	μ	P
Keimplätze	N_0	$1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$	$1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$	$1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$
Aktivierungsenergie	G_t	255 kJ mol^{-1}	255 kJ mol^{-1}	255 kJ mol^{-1}
Fehlpassungsdehnung	ε	0,036	0,036	0,036

Außerdem lässt sich die Aktivierungsenergie der Atomwanderung über die Grenzfläche analog zu Sourmail et al. (2003) als die Aktivierungsenergie von Rhenium festlegen [Sou03], und mit Hilfe der Gitterparameter der TCP-Phasen und der Matrix kann die Verspannung der Keime gemäß Anhang B abgeschätzt werden.

Thermodynamik des mehrstufigen Ausscheidungsprozesses

Die Ausscheidung der TCP-Phasen erfolgt in der Legierung TMS-121 wie in vielen anderen Legierungen über die σ -Phase als metastabile Zwischenstufe. Dies ist durch die sehr geringe Grenzflächenenergie der σ -Phase und die hohe Grenzflächenenergie der μ - bzw. P-Phase in der Matrix begründet.

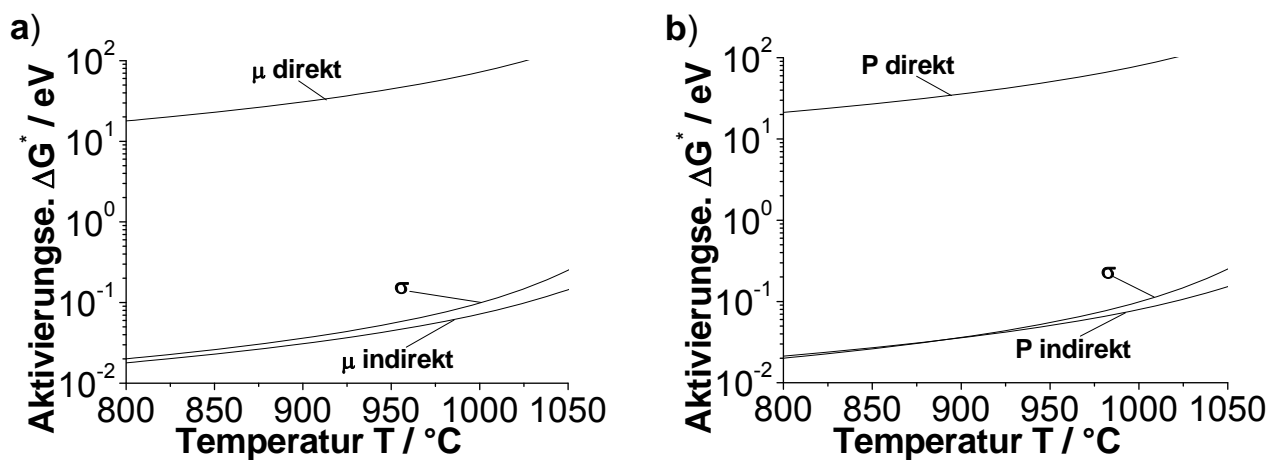


Abbildung 5.31: Aktivierungsenergie bei der Ausscheidung der TCP-Phasen in der Legierung TMS-121. (a) Ausscheidung der μ -Phase, (b) Ausscheidung der P-Phase. Die indirekte Keimbildung über die σ -Phase hat eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie.

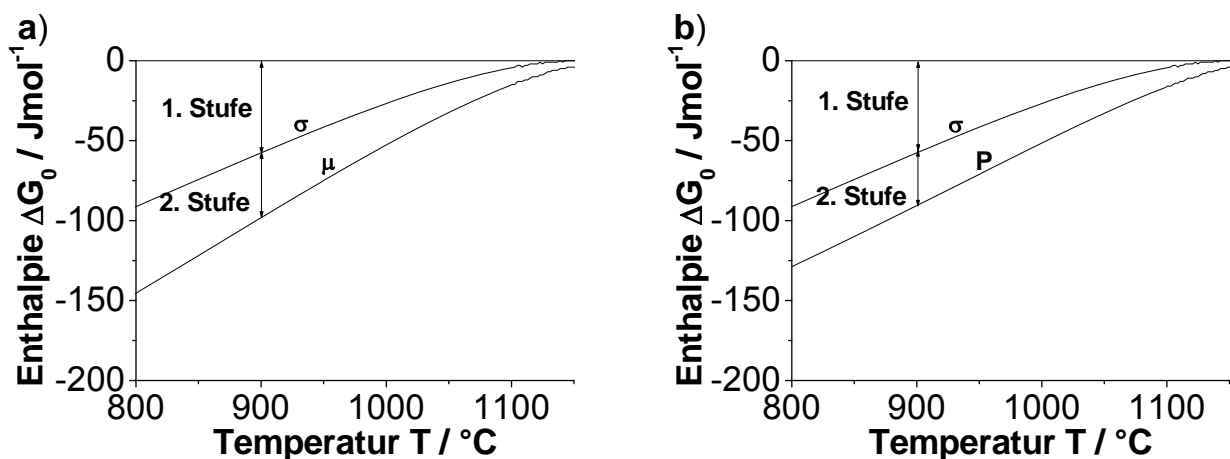


Abbildung 5.32: (a,b) Stufenweiser Enthalpiegewinn durch die Ausscheidungssequenz $\gamma \rightarrow \sigma \rightarrow \mu/P$ der TCP-Phasen in der Legierung TMS-121 bei vollständiger Umwandlung. Diese Größe entspricht der globalen Triebkraft zur Ausscheidung (siehe Kapitel 4.3). Die σ -Phase hat eine deutlich geringere Enthalpie als die μ - bzw. P-Phase und kann daher als Zwischenstufe in einer Ausscheidungssequenz existieren (CALPHAD-Methode).

Die resultierenden kritischen Aktivierungsenergien der Keimbildung in Abbildung 5.31 verdeutlichen, dass die indirekte Ausscheidung über die Zwischenstufe wesentlich leichter erfolgen kann. Weitere thermodynamische Berechnungen in der Abbildung 5.32 zeigen, dass die σ -Phase in der Legierung TMS-121 eine metastabile Zwischenstufe ist und diese eine deutlich geringere Enthalpie als die μ - bzw. P-Phase hat, welche die stabilen Endstufen der Ausscheidung sind.

Triebkräfte

Alle Triebkräfte bei Beginn der Ausscheidung der σ -, μ - und P-Phase sind in der Abbildung 5.33 dargestellt. Diese Triebkräfte sind wesentlich größer als die globale Triebkraft aus Abbildung 5.32, da sie nur bei Beginn der Ausscheidung wirken und danach durch zunehmende Veränderung der Matrixzusammensetzung in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts abnehmen. Man erkennt, dass die Triebkraft zu Beginn der Ausscheidung der metastabilen σ -Phase vergleichbar groß zu den anderen Phasen ist, obwohl sie nicht die stabile Gleichgewichtsphase ist. Die Triebkraft nimmt mit steigender Temperatur ab. Daher können mit steigender Temperatur weniger heterogene Keimbildungsplätze aktiviert werden, und die Ausscheidungen werden mit steigender Temperatur weniger, dafür aber größer.

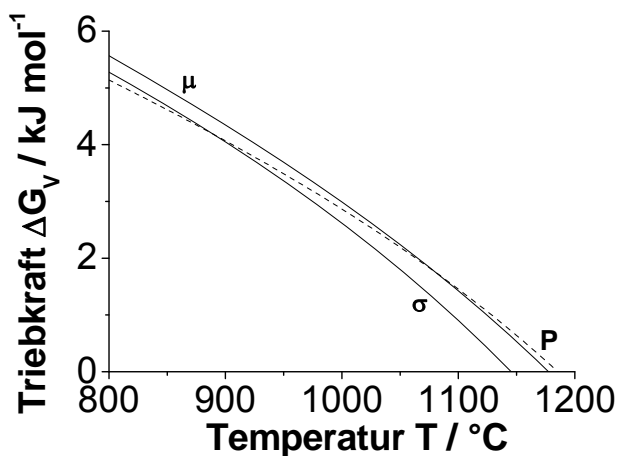


Abbildung 5.33: Mit der CALPHAD-Methode berechnete Triebkräfte jeweils bei Beginn der Ausscheidung in der Legierung TMS-121. Sie sind für alle Phasen vergleichbar groß, obwohl diese unterschiedlich stabil sind. Die dargestellten Anfangstriebkräfte ΔG_v entsprechen nicht der globalen Triebkraft ΔG_0 aus Abbildung 5.32 (siehe auch Kapitel 4.3).

Ternäres Modellsystem Ni-12Cr-16W

Zunächst wird nun das einfache ternäre Modellsystem Ni-12Cr-16W (at-%) betrachtet. Dieses ermöglicht es, die Eigenschaften des Multikomponenten-Ausscheidungsmodells ohne eine Überlagerung von störenden Einflüssen zu studieren.

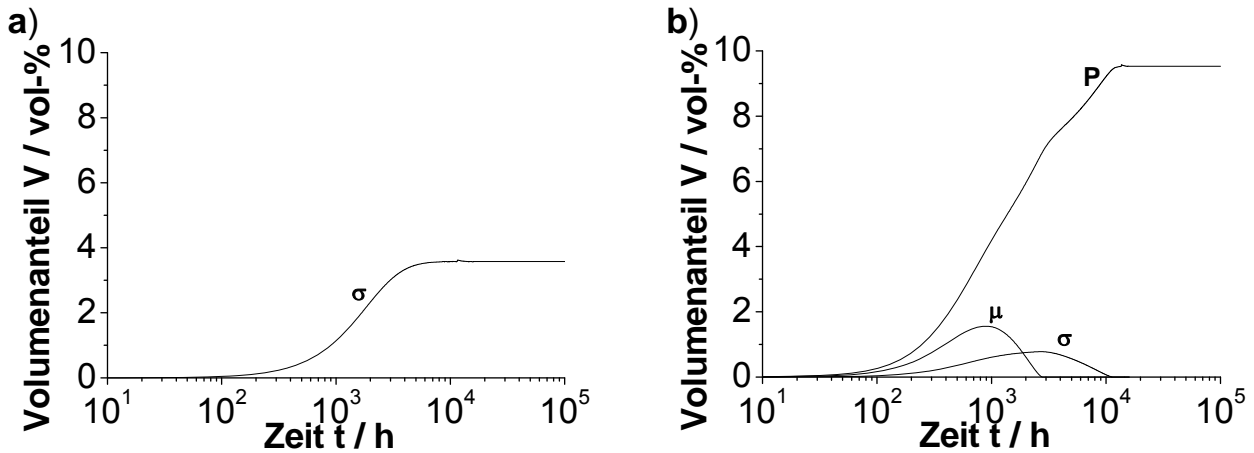


Abbildung 5.34: Phasenanteile der TCP-Phasen (sphärische Ausscheidungen) im Modellsystem Ni-12Cr-16W (at-%) bei 1050 °C. (a) Bei alleiniger Ausscheidung der σ -Phase, (b) bei der Ausscheidungssequenz mit der σ -, μ - und P -Phase. Die metastabile σ - bzw. μ -Phase lösen sich mit fortschreitender Ausscheidungssequenz wieder auf, und im thermodynamischen Gleichgewicht liegt nur noch die P -Phase vor (Multikomponentenmodell).

Eine Erschwernis stellen vor allem die γ' -Phase, die Morphologie sowie die nicht in den TCP-Phasen löslichen Elemente wie Tantal dar. Wir vergleichen jeweils zwischen der einfachen Ausscheidung der σ -Phase mit Unterdrückung sämtlicher weiterer Phasen und der kompletten Ausscheidungssequenz mit allen TCP-Phasen. In Abbildung 5.34 sind die jeweiligen Phasenanteile angegeben.

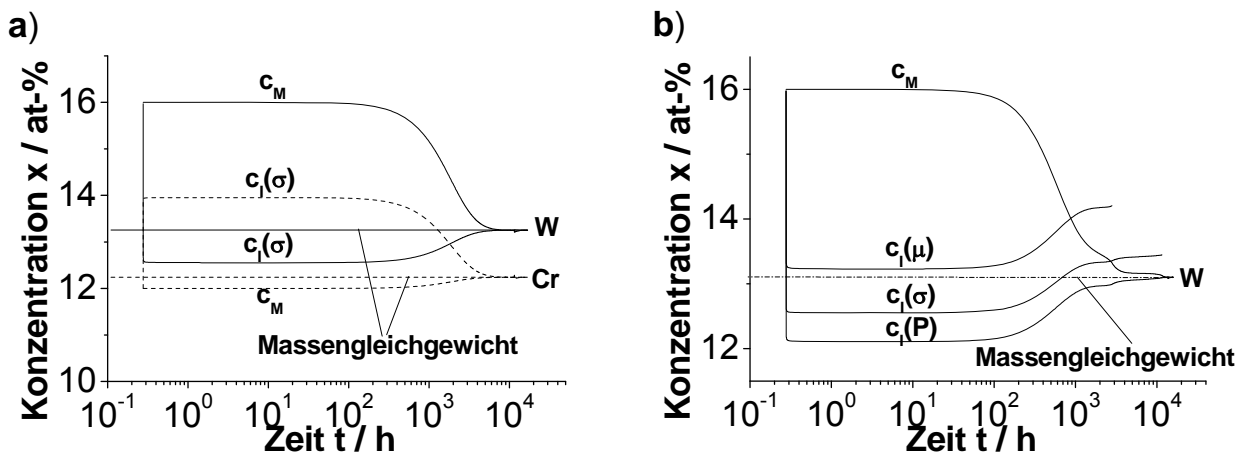


Abbildung 5.35: Konzentrationen in der Matrixphase c_M im Modellsystem Ni-12Cr-16W (at-%) sowie an der Grenzfläche c_l (auf der Matrixseite). (a) Bei alleiniger Ausscheidung der σ -Phase, (b) bei Ausscheidungssequenz mit der σ -, μ - und P -Phase (nur für W dargestellt). Die Grenzflächenkonzentration (Flussgleichgewicht) verschiebt sich bis zum Erreichen des stationären Zustandes in Richtung des Massengleichgewichts. Unterschreitet die Matrixkonzentration die Grenzflächenkonzentration einer Phase, so löst sich diese auf (Multikomponentenmodell).

Die Simulationen erreichen zum Schluss jeweils exakt das thermodynamische Gleichgewicht. Dabei liegt in Abbildung (b) eine Ausscheidungssequenz vor, welche unter Annahme einer indirekten Ausscheidung der μ - bzw. P-Phase an den σ -Ausscheidungen berechnet wurde und verdeutlicht, dass nur die P-Phase stabil ist und nicht wieder aufgelöst wird.

Wie bereits im Kapitel 4.5.2 abgeleitet wurde, stellt sich an der Grenzfläche eines Multi-komponentensystems bei der Ausscheidung ein Flussgleichgewicht ein, welches sich im Allgemeinen vom Massengleichgewicht (berechnet mit der nominellen Legierungszusammensetzung) unterscheidet. Abbildung 5.35 belegt, dass sich dieses Flussgleichgewicht mit zunehmendem Ausscheidungsgrad in Richtung des Massengleichgewichts verschiebt und beim Erreichen des Gleichgewichtszustandes in dieses übergeht. Sobald die Matrixkonzentration die Konzentration an der Grenzfläche einer Phase unterschreitet (oder überschreitet), wird diese Ausscheidung thermodynamisch instabil und beginnt, sich aufzulösen (siehe Abbildung 5.35b). Dies ist am Beispiel der σ - und μ -Phase deutlich zu erkennen. Es ist dabei zu betonen, dass die μ - und σ -Phase bereits deutlich vor Erreichen des (metastabilen) Gleichgewichtszustandes wieder aufgelöst werden und daher die P-Phase jederzeit noch über eine ausreichende Triebkraft verfügt. Weiterhin stellt man fest, dass die verschiedenen TCP-Phasen unterschiedlich zusammengesetzt sind. Die unterschiedliche Zusammensetzung sorgt auch dafür, dass die Summe der Phasenanteile in den Abbildung 5.35a und b nicht identisch ist, obwohl die Massenerhaltung gewährleistet ist.

Die in der Abbildung 5.36 dargestellten Wachstumsraten entsprechen der physikalischen Vorstellung. Bei sehr kleinen Radien überwiegt zunächst die Kapillarität. Anschließend kommt es zum Wachstum nach einem \sqrt{t} -Gesetz (entsprechend einer Gerade im Radius-Wachstumsrate-Diagramm), und mit zunehmender Überlappung der Diffusionsfelder der Ausscheidungen fällt die Wachstumsrate ab. Der Auflösungsprozess verläuft dabei analog zum Wachstum.

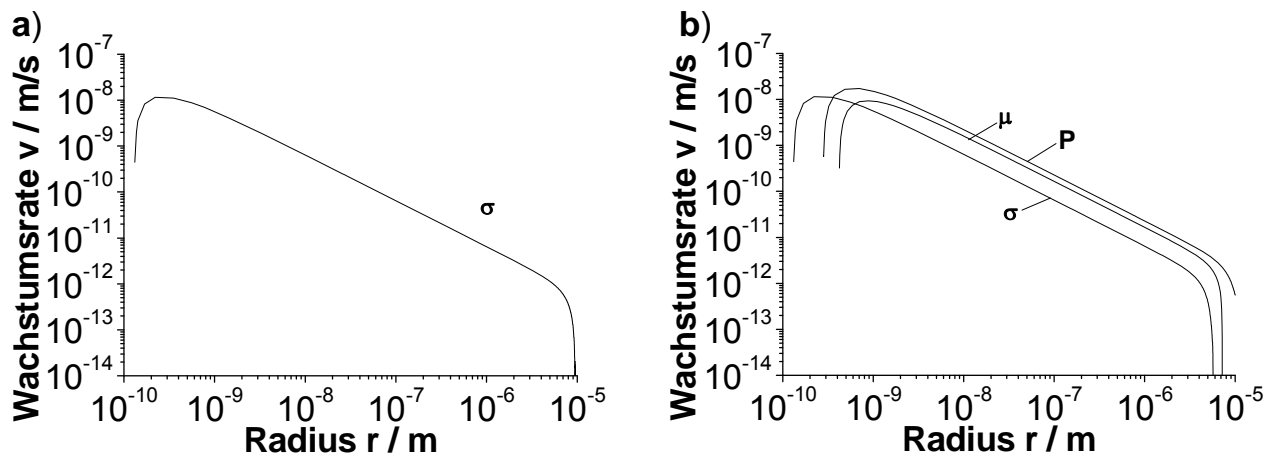


Abbildung 5.36: Wachstums-/Auflösungsraten in Abhängigkeit vom Radius im Modellsystem Ni-12Cr-16W (at-%). (a) Bei alleiniger Ausscheidung der σ -Phase, (b) bei Ausscheidungssequenz mit der σ -, μ - und P-Phase (Multikomponentenmodell).

Phasenanteile in der Superlegierung TMS-121

Nach der Betrachtung der grundlegenden Eigenschaften des Ausscheidungsmodells folgt nun die Anwendung auf die reale Superlegierung TMS-121, die neben deutlich mehr Legierungselementen auch einen zusätzlichen Einfluss des γ' -Volumenanteils, plättchenförmiger Ausscheidungen und des Elements Ta aufweist, welches nicht in den TCP-Phasen löslich ist. Diese Effekte erschweren die Modellierung erheblich, können aber ohne Einschränkungen berücksichtigt werden. Ein Effekt ist, dass der γ' -Phasenanteil in der Matrix während der Ausscheidung durch die Änderung der Konzentration der γ' -Phasenbildner verändert wird. Die Abbildung 5.37 stellt die zeitliche Entwicklung des Volumenanteils in der Ausscheidungssequenz bei zwei verschiedenen Temperaturen dar. Dabei wird die Plättchenform mit einem Aspektverhältnis von $\phi = 200$ berücksichtigt, wobei das Aspektverhältnis dem Modell vorgegeben werden muss. Wie Abbildung 5.23 ergibt, ist bei 825 °C die μ -Phase und bei 1100 °C die P-Phase im stabilen Gleichgewicht. Die Simulationen erreichen dieses Gleichgewicht jeweils nach langen Zeiten. Der Übergang ins Gleichgewicht erfolgt langsam und stetig. Es ist erwähnenswert, dass der Volumenanteil im Gleichgewicht nicht exakt dem entspricht, der sich bei der nominellen Legierungszusammensetzung einstellt, weil durch die sich verändernden Flussgleichgewichte sowie den abnehmenden Einfluss der Kapillarität längs der Ausscheidung die Zusammensetzung variabel und die Ausscheidung deswegen inhomogen ist (siehe Abbildung 5.38b). Man kann zeigen, dass das Modell die Massenerhaltung trotz dieser schwierigen Bedingungen für sämtliche Elemente mit sehr hoher Genauigkeit gewährleistet und das Gleichungssystem für die Grenzflächengleichgewichte (5.37) mit sehr hoher Genauigkeit gelöst werden kann.

Da die Unterschiede zwischen Matrix- und Grenzflächenkonzentration kurz vor Erreichen des Gleichgewichts sehr gering sind, müssen dort zur Gewährleistung stabiler Berechnungen sehr kleine Zeitschritte gewählt werden.

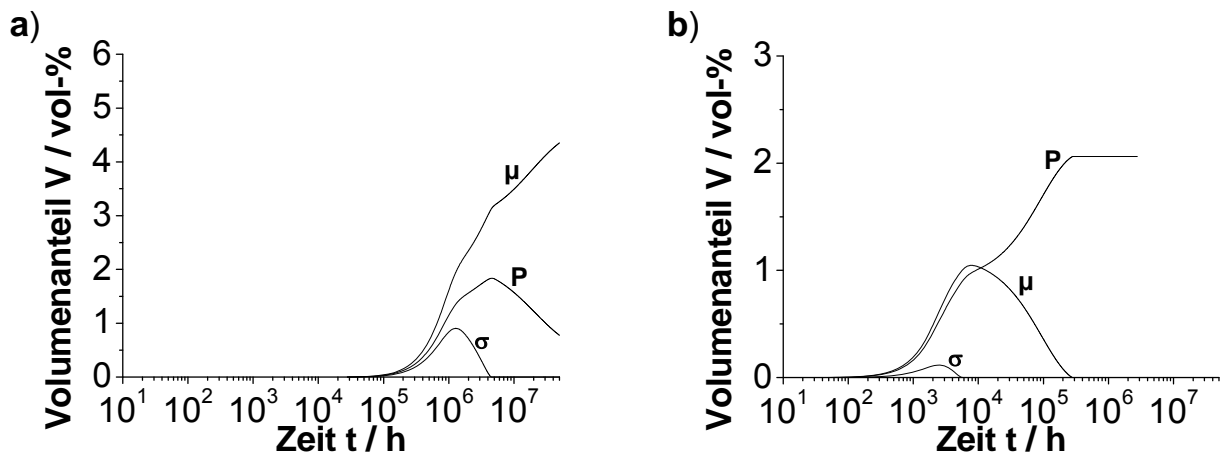


Abbildung 5.37: Volumenanteile der σ -, μ - und P-Phase in der Ausscheidungssequenz in TMS-121 mit der nominellen Zusammensetzung bei (a) 825 °C und (b) 1100 °C. Die Ausscheidungen sind plättchenförmig mit einem Aspektverhältnis von $\phi=200$. Die σ -Phase erweist sich bei beiden Temperaturen als metastabil. Bei 825 °C erreicht die Legierung in praktisch relevanten Zeiten nie das thermodynamische Gleichgewicht (Multikomponentenmodell).

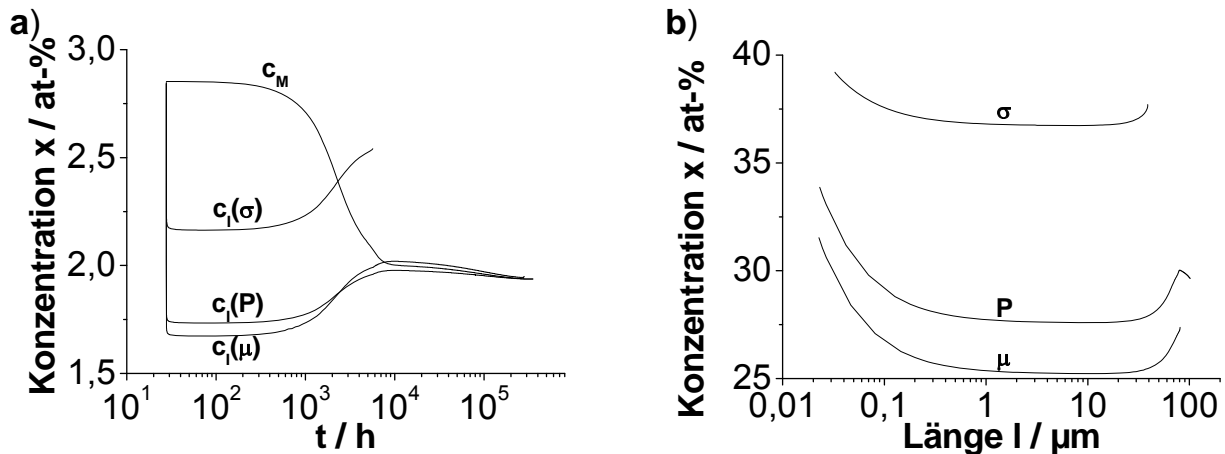


Abbildung 5.38: Ausscheidung der TCP-Phasen in TMS-121 bei 1100 °C. (a) Konzentration von Re in der Matrix c_M und in der Grenzfläche c_l (auf der Matrixseite) über der Zeit, (b) Konzentrationsprofil von Re in den TCP-Phasenausscheidungen. Es ist klar erkennbar, dass die σ -Phase rasch aufgelöst wird, da die Matrixkonzentration sehr schnell die Grenzflächenkonzentration von Re unterschreitet. Die Zusammensetzung der TCP-Phasen variiert längs der Ausscheidung aufgrund des Kapillaritätseinflusses und der Verschiebung des Flusgleichgewichts zum Massengleichgewicht (Multikomponentenmodell).

Wachstumsraten

Die Wachstumsraten werden auch für diese komplexe Superlegierung physikalisch korrekt modelliert (siehe Abbildung 5.39). Nach einer Hemmung des Wachstums durch Kapillareffekte bei kleinen Radien wachsen die Ausscheidungen zunächst nach einem \sqrt{t} -Gesetz, und in der dritten Phase wird das Wachstum durch die Überlappung der Konzentrationsfelder gebremst.

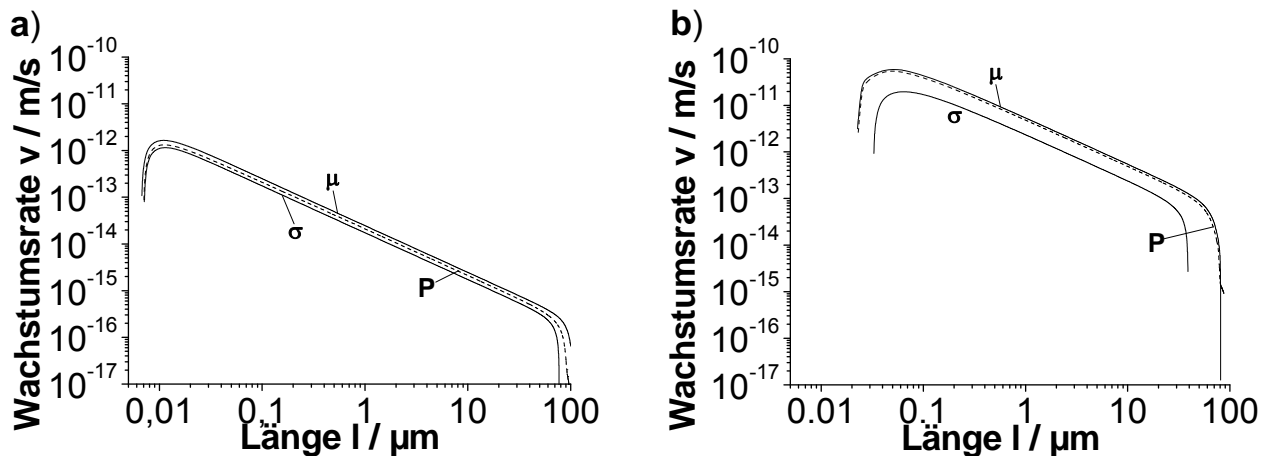


Abbildung 5.39: Wachstumsgeschwindigkeiten der TCP-Phasen in Abhängigkeit von der jeweiligen maximalen Länge der Ausscheidungen in TMS-121 bei 825 °C und 1100 °C (Multikomponentenmodell)

Die Triebkraft für die Ausscheidung der Phasen wird in dem Multikomponentenmodell zu jedem Zeitpunkt jeweils entsprechend der Matrixkonzentration neu berechnet. Es ist auffällig, dass sich die Wachstumsraten der einzelnen Phasen nur relativ wenig unterscheiden. Eine Ursache ist, dass das Wachstum jeglicher Ausscheidungsphasen durch die Diffusion in derselben Matrixphase kontrolliert wird und damit die Kinetik nicht allzu unterschiedlich sein kann. Außerdem wird der steuernde Konzentrationsgradient im Multikomponentenmodell über einen Proportionalitätsfaktor aus dem jeweiligen Ausscheidungsradius ermittelt.

Dieser Proportionalitätsfaktor berechnet sich für jedes Element i aus der Übersättigung U_i der Matrix (siehe Kapitel 5.1.2). Eine nähere Betrachtung zeigt aber, dass diese Definition der Übersättigung für ein einzelnes Element in einem Multikomponentensystem aufgrund des herrschenden Flussgleichgewichts, welches sich vom Massengleichgewicht unterscheidet, problematisch sein kann. Dies ist der zweite Grund dafür, dass sich die Wachstumsraten für die verschiedenen Phasen kaum unterscheiden. Die Änderung der Temperatur von 1100 °C auf 825 °C reduziert die Wachstumsraten um zwei Zehnerpotenzen.

Maximale Länge der Ausscheidungsplättchen

Es ist eine zentrale Aufgabe der Legierungsentwicklung, die maximale Länge der spröden Ausscheidungsphasen vorherzusagen, da diese Größe in die bruchmechanische Betrachtung des Einflusses auf die mechanische Festigkeit eingeht. Dies ist mit dem vorliegenden Modell möglich. Es zeigt sich, dass das thermodynamische Gleichgewicht bei 825 °C erst nach mehr als 20 Mio. Stunden mit μ -Phasenausscheidungen von ca. 130 μm Länge erreicht wird. Eine nennenswerte Ausscheidung beginnt nach ca. 14 000 Stunden.

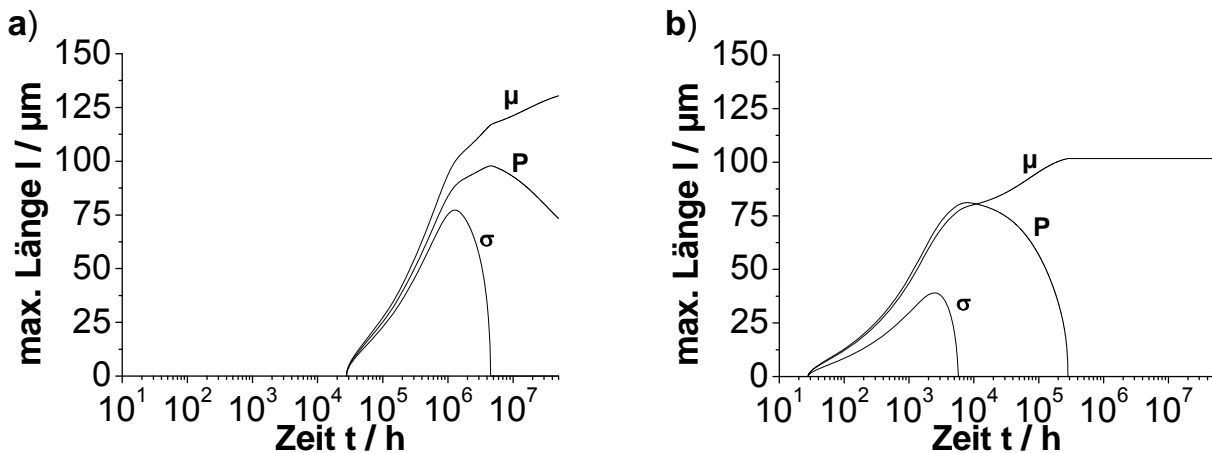


Abbildung 5.40: Maximale Länge der TCP-Phasenausscheidungen in der Legierung TMS-121 bei (a) 825 °C und (b) 1100 °C bei einem Aspektverhältnis von $\phi=200$. Die maximalen Längen der Ausscheidungen liegen um die 100 μm (Multikomponentenmodell).

Dagegen ist bei 1100 °C schon nach 30 Stunden eine nennenswerte Ausscheidung erfolgt, und die längsten Plättchen besitzen nach etwa 200 000 Stunden Längen von 100 μm . Allerdings werden bereits nach etwa einem Jahr Plättchenlängen von 80 μm erreicht. Die σ -Phase ist zu diesem Zeitpunkt schon verschwunden, während sich die ebenfalls metastabile P-Phase in technisch relevanten Zeiten nicht nennenswert auflöst.

Die Modellierung bestätigt damit klar, dass bei der Ausscheidung von TCP-Phasen in Superlegierungen aus thermodynamischen und kinetischen Gründen ganze Ausscheidungssequenzen auftreten und die σ -Phase in vielen Fällen eine metastabile Vorläuferphase ist. Man stellt aber auch fest, dass das Wachstum der stabilen TCP-Phasen aus der σ -Phase ein sehr langsamer Prozess ist und daher in realistischen Zeiträumen das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht wird.

5.6 Einfluss von Ruthenium auf die TCP-Phasenausscheidung

Ruthenium kann bei der TCP-Phasenausscheidung die Keimbildung durch eine Reduzierung der Triebkraft durch Veränderung des γ' -Anteils, „reverse partitioning“ und eine Veränderung der Grenzflächenenergie der Ausscheidung beeinflussen. Außerdem könnte die Wachstumsgeschwindigkeit durch eine Beeinflussung der Diffusionskoeffizienten in der Matrix verändert werden. Im folgenden Kapitel werden diese Einflüsse näher untersucht.

5.6.1 Keimbildung

Triebkraft

Die Triebkraft zur Ausscheidung wird durch die Konzentration der TCP-Phasenbildner, insbesondere von Re in der Matrix, bestimmt. Zum einen wirkt sich der γ' -Anteil auf die Re-Konzentration in der Matrix aus, da Re in der γ' -Phase kaum löslich ist. In der Legierung SRR300D ist zum Beispiel der γ' -Anteil im Vergleich zur Ru-haltigen Legierung geringer (siehe Abbildung 5.41), allerdings zeigen die thermodynamischen Berechnungen, dass dies nicht durch Ru, sondern durch einen leicht veränderten Atomanteil von Al und Ta in SRR300D + 3 Ru verursacht wird. Dies wird durch die Arbeit von Neumeier (2010) bestätigt, welcher keinen signifikanten Einfluss von Ru auf den γ' -Anteil in Legierungen mit identischen Atomanteilen der restlichen Elemente fand [Neu10]. Zum anderen belegt das Kapitel 5.4, dass auch das „reverse partitioning“ je nach Legierung auftreten kann, was die Re-Konzentration in der Matrix ebenfalls beeinflusst.

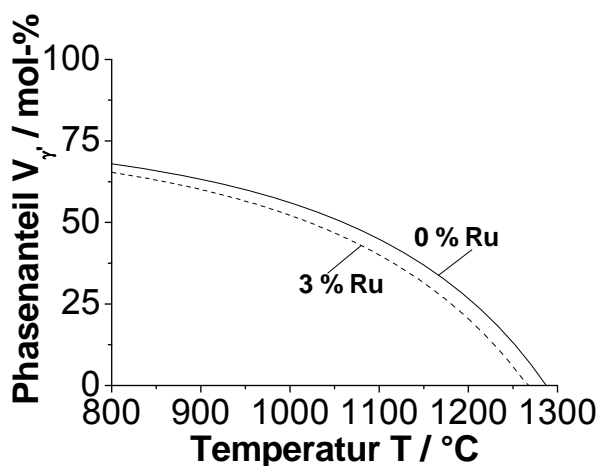


Abbildung 5.41: Mittels CALPHAD-Methode berechneter γ' -Anteil in SRR300D (0 wt-% Ru) und SRR300D + 3 Ru (3 wt-% Ru) aus [Hob08b] im Vergleich. Die Ru-haltige Legierung hat nur aufgrund der Gesamtzusammensetzung einen reduzierten γ' -Anteil.

In Abbildung 5.42 wird der Einfluss eines veränderten γ' -Anteils sowie γ/γ' -Verteilungsverhältnisses („reverse partitioning“) auf die Legierung SRR300D modelliert.

Aus Rechenzeitgründen wurde hier wieder auf das Modell von Sieurin et al. zurückgegriffen, welches für Parameterstudien ausreichend ist. Dazu wurden Berechnungen mit einem um 5 mol-% reduzierten γ' -Anteil sowie einem um den Faktor 3 reduzierten γ/γ' -Verteilungsverhältnis von Re durchgeführt. Diese Werte erscheinen aufgrund der bisherigen Ergebnisse in der Literatur als realistische maximale Einflüsse von Ru. Die Triebkraft der Ausscheidung (a) wird sowohl durch den reduzierten γ' -Anteil als auch den „reverse partitioning“-Effekt deutlich verringert. Dies führt dazu, dass die maximale Keimbildungsrate zu tieferen Temperaturen verschoben (b) und die Ausscheidungsgeschwindigkeit im ZTU-Diagramm verringert wird (c). Alle Effekte werden durch die Reduzierung der Matrixkonzentration von Re verursacht (d). Sie sind deutlich geringer als z.B. der Einfluss der Restsegregation von Re durch die dendritische Erstarrung.

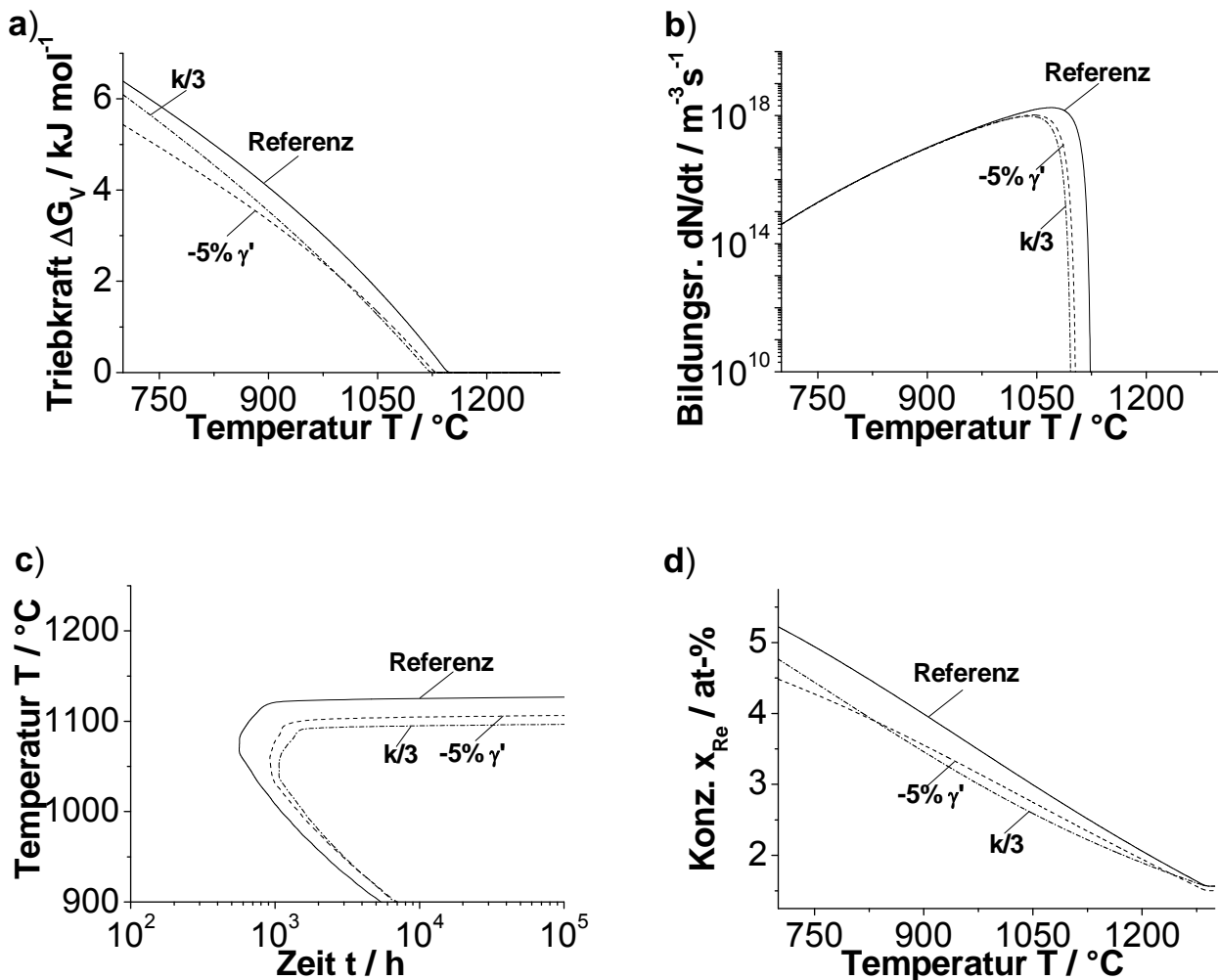


Abbildung 5.42: Einfluss eines veränderten γ' -Anteils bzw. γ/γ' -Verteilungsverhältnisses $k^{\gamma/\gamma'}$ auf die σ -Phasenausscheidung in der Legierung SRR300D. (a) Triebkraft, (b) Keimbildungsrate, (c) ZTU-Diagramm und (d) Matrixkonzentration von Re. Beide Effekte reduzieren die TCP-Ausscheidung deutlich und sind wahrscheinliche Mechanismen für die Unterdrückung der TCP-Phasen durch Ru (Modell von Sieurin et al.).

Damit belegen die Ergebnisse, dass sowohl die Reduzierung des γ' -Anteils als auch das „reverse partitioning“ in Ru-haltigen Legierungen die Triebkraft der TCP-Phasenausscheidung verringern kann. Allerdings zeigt der Vergleich des ZTU-Diagramms aus Abbildung 5.42c mit dem später experimentell bestimmten Einfluss von Ru auf das ZTU-Diagramm (siehe Abbildung 5.45), dass der Einfluss des γ' -Anteils bzw. des γ/γ' -Verteilungsverhältnisses allein nicht die experimentell beobachtete enorme Unterdrückung der TCP-Phasen durch Ru erklären kann. Diese macht sich bei 2 wt-% Ru in der Abbildung 5.45 durch eine Verlangsamung der Ausscheidung etwa um den Faktor zehn bemerkbar, während der Effekt in Abbildung 5.42c lediglich den Faktor zwei beträgt.

Grenzflächenenergie

Die Grenzflächenenergie hat bei der Erklärung des Einflusses von Ru auf die TCP-Phasenausscheidung bisher nur wenig Beachtung gefunden. Da die experimentellen Arbeiten aber übereinstimmend zeigen, dass die Keimbildung durch Ru massiv reduziert wird und die Einflüsse auf die γ' -Phase wie oben erläutert dafür nicht ausreichend sind, muss eine Auswirkung von Ru auf die Grenzflächenenergie in Betracht gezogen werden. Bisher ist über diesen Einfluss von Ru wenig bekannt. Besonders im Kapitel 5.5.2 (siehe Abbildung 5.26b) wird die Bedeutung der Grenzflächenenergie deutlich. Die Erhöhung der Grenzflächenenergie durch Ru verschiebt die Nase des ZTU-Diagramms zu niedrigeren Temperaturen, aber auch eine Veränderung der Grenzflächenenergie kann nicht allein für den Effekt von Ru auf die TCP-Phasenausscheidung verantwortlich gemacht werden.

5.6.2 Diffusion

Falls Ru die Diffusionsgeschwindigkeit in der Matrix verkleinert, verlangsamt dies auch das Ausscheidungswachstum. In Abbildung 5.43 sind experimentell gemessene Re-Diffusionsprofile von Hobbs et al. (2007) mit unterschiedlichen Ru-Konzentrationen sowie numerische Berechnungen mit DICTRA im Vergleich dargestellt [Hob07]. Man erkennt, dass der Einfluss von Ru auf die Diffusion von Re und damit auf das Wachstum der TCP-Phasen sehr gering ist. Weitere Ergebnisse von Hobbs et al. zeigen, dass umgekehrt ein kleiner Einfluss von Re auf die Diffusion von Ru existiert. Dieser Effekt spielt für die TCP-Phasenausscheidung jedoch keine große Rolle, da die Konzentrationsunterschiede von Ru zwischen Matrix und Ausscheidung geringer als bei den meisten TCP-Phasenbildnern sind. Alle Ergebnisse deuten darauf hin, dass Ru das Wachstum der TCP-Phasen nur wenig beeinflusst und die Reduzierung der Keimbildung durch Ru der dominierende Effekt ist. Weitere Ergebnisse von Maburi et al. (2008) bestätigen dies [Mab08].

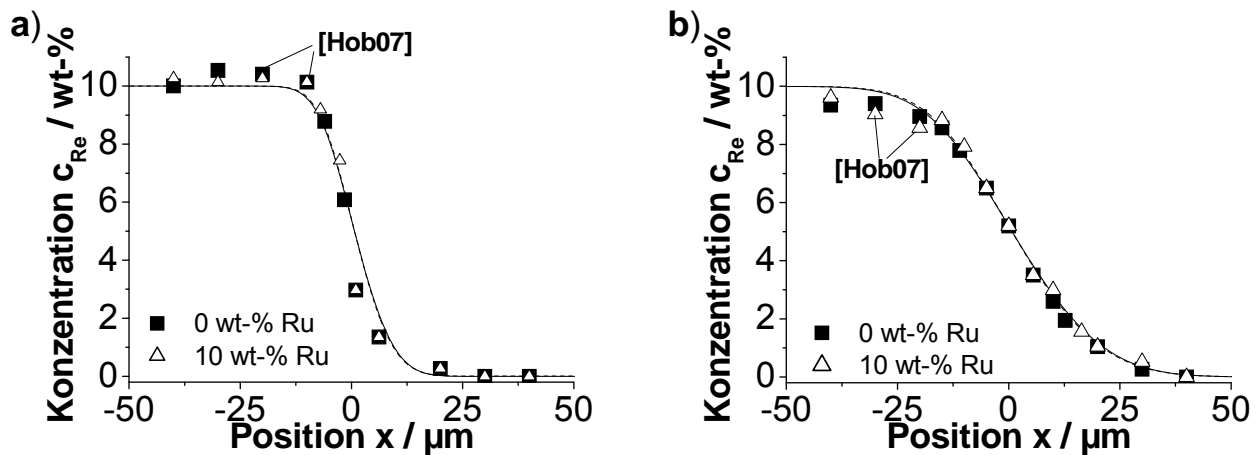


Abbildung 5.43: Berechnetes und gemessenes Diffusionsprofil [Hob07] des Diffusionspaars Ni / Ni-10Re mit konstanten 0 bzw. 10 wt-% Ru bei (a) 1000 °C und (b) 1100 °C. Offenbar hat Ru kaum einen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten von Re und beeinflusst daher auf diesem Weg die Wachstumsrate der TCP-Phasen nur wenig.

5.6.3 Fallstudie

Anhand der Legierungen TMS-121 und TMS-138+, welche auch von Sato et al. (2004, 2006) untersucht wurden, wird der Gesamteffekt von Ru auf die TCP-Phasenausscheidung analysiert [Sat04, Sat06]. Die Legierungen zeigen bei hohen Temperaturen vor allem P-Phasenausscheidung (siehe Abbildung 5.44a), und durch Ru wird die Triebkraft nur wenig reduziert (siehe Abbildung 5.44b).

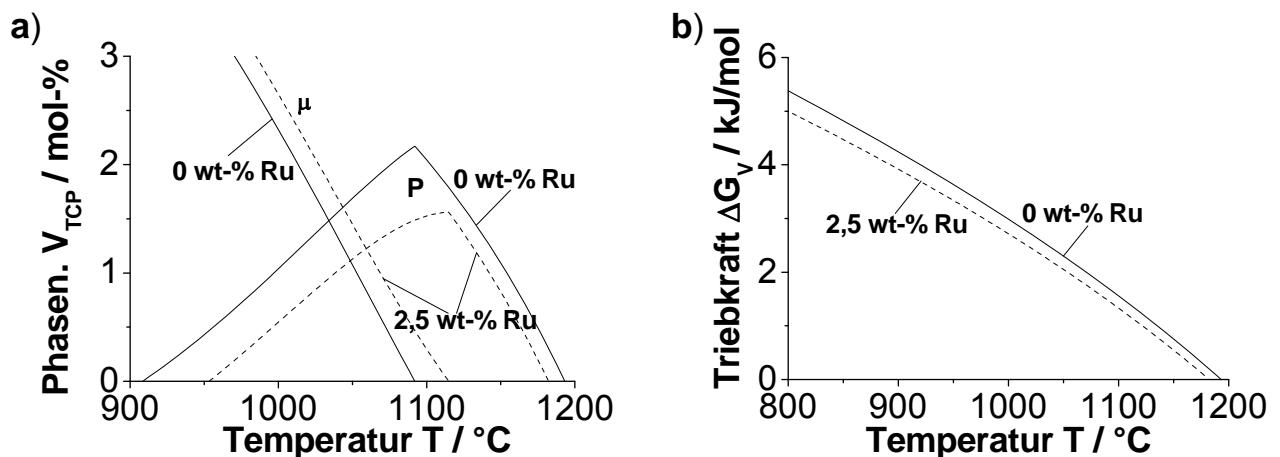


Abbildung 5.44: (a) TCP-Phasenanteile im Gleichgewicht, (b) Triebkraft zur Ausscheidung der P-Phase in Abhängigkeit vom Ru-Gehalt in TMS-121 bzw. TMS-138 (CALPHAD-Methode).

Diese Reduzierung, die mit der CALPHAD-Methode berechnet wird, reicht bei weitem nicht aus, um den experimentell beobachteten sehr deutlichen Effekt auf die Keimbildungsrate zu erklären.

Wie bereits ausgeführt wurde, muss daher zusätzlich ein deutlicher Anstieg der Grenzflächenenergie bei der Zugabe von Ruthenium auftreten (siehe Tabelle 5.9). Ein weiterer Effekt ist, dass durch die Zunahme der Aktivierungsenergie wegen der Vergrößerung der Grenzflächenenergie und die Reduzierung der Triebkraft bei Ru-Zugabe nur noch wenige günstige heterogene Keimbildungsplätze genutzt werden können, was bedeutet, dass die Zahl der nutzbaren Keimbildungsplätze N_0 abnimmt. Bei 0 wt-% Ru erzielt man eine gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment für $N_0 = 5,0 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ und mit 2,5 wt-% Ruthenium für $N_0 = 3,0 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$. Diese Werte sind mit den experimentellen Messungen der Ausscheidungszahl von Sato et al. konsistent (siehe Tabelle 5.9).

Tabelle 5.9: Anzahl der Ausscheidungen und Grenzflächenenergien nach 1000 h bei 1100 °C mit 0 % bzw. 2,5 % Ru in der Legierung TMS-121 bzw. TMS-138+. Experimentelle Ergebnisse aus Sato et al. (2006) [Sat06].

Ruthenium-Gehalt	Modell		[Sat06]
0 wt-% Ru	$5,0 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$	$0,05 \text{ J m}^{-2}$	$3 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$
2,5 wt-% Ru	$3,0 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$	$0,22 \text{ J m}^{-2}$	$9 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$

Sowohl die simulierten ZTU-Diagramme (a) als auch die maximalen Längen der Ausscheidungen (b) sind in der Abbildung 5.45 dargestellt. Die ZTU-Diagramme stimmen gut mit den experimentellen Messungen überein, und das theoretische Modell erklärt schlüssig das experimentell gemessene Absinken der Temperatur der Nase des ZTU-Diagramms durch eine größere Aktivierungsenergie. Außerdem verschiebt sich das ZTU-Diagramm bei Zugabe von Ru wie im Experiment zu längeren Ausscheidungszeiten hin.

Mit steigendem Rutheniumgehalt nimmt die Aktivierungsenergie für die Keimbildung der TCP-Phasen offenbar stark zu. Dies wurde bereits in den Parameterstudien im Kapitel 5.5.2 diskutiert. Die Verschiebung zu längeren Zeiten wird durch die geringere Anzahl an Ausscheidungen bedingt. Dadurch müssen die Ausscheidungen bis zum Erreichen des 1%-Volumenanteils eine größere Länge erreichen, was bei unveränderter Diffusion eine längere Zeit in Anspruch nimmt. Allerdings belegen die Ergebnisse der Abbildung 5.45b, dass die Unterschiede im Längenwachstum bei einer Ru-Zugabe von 2 wt-% nur unter Annahme eines um den Faktor zehn reduzierten Diffusionskoeffizienten simuliert werden könnten, was sich nicht mit den Ergebnissen aus dem Kapitel 5.6.2 deckt.

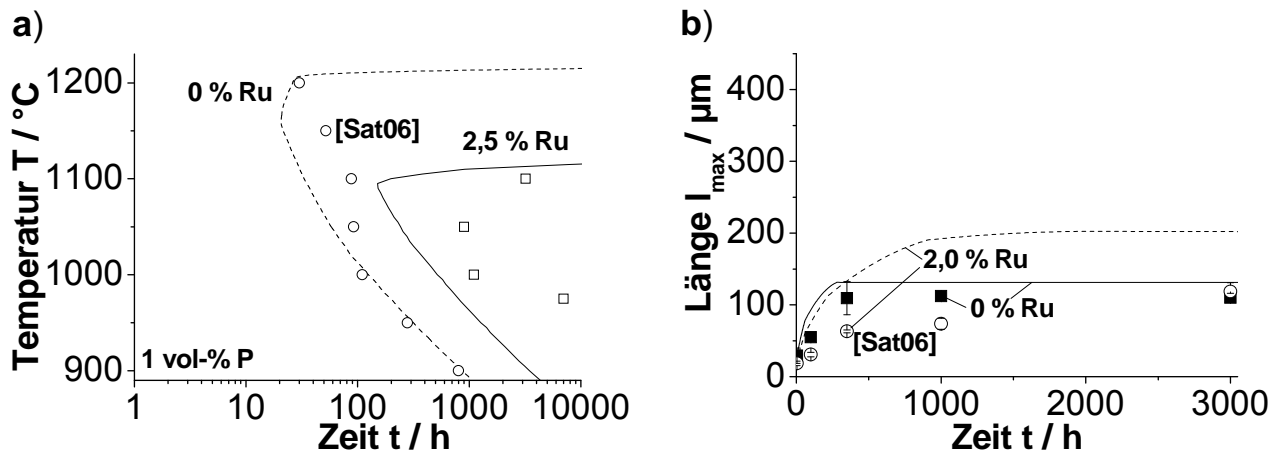


Abbildung 5.45: (a) ZTU-Diagramm der P-Phase im Dendritenkern in Abhängigkeit vom Ru-Gehalt berechnet mit dem Modell von Sieurin et al., (b) maximale Länge der Ausscheidungen bei 1100 $^{\circ}\text{C}$. Experimentelle Messungen: Sato et al. (2004, 2006) [Sat04, Sat06]. Das Modell erklärt gut die Veränderungen im ZTU-Diagramm durch Ru.

Weitere Modellrechnungen zeigen, dass der gemessene auffällige Knick im ZTU-Diagramm bei 0 % Ru (siehe Abbildung 5.45a) dadurch erklärt werden kann, dass oberhalb von ca. 1150 $^{\circ}\text{C}$ die TCP-Phasen nur noch im Kern und nicht mehr im interdendritischen Bereich stabil sind.

5.6.4 Schlussfolgerung

Die Grenzflächenenergie beeinflusst die Keimbildungsrate besonders deutlich, da sie in die Formel der kritischen Keimbildungsenthalpie (5.3) in der dritten Potenz eingeht. In der Wachstumsphase spielt die Grenzflächenenergie dagegen nach kurzer Zeit kaum noch eine Rolle (siehe Kapitel 5.5.2 und 5.5.4). Lediglich bei sehr kleinen Keimen mit Größen unter zehn Nanometern verlangsamt die Grenzflächenenergie die Wachstumsrate. Dieser Größenbereich wird aber von den großen TCP-Phasen sehr rasch durchlaufen und spielt für den Gesamtprozess keine Rolle.

Im letzten Kapitel wurden die Grenzflächenenergien für zwei Legierungen mit unterschiedlichem Ru-Gehalt durch den Vergleich mit experimentellen Messungen abgeschätzt. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird in der Abbildung 5.46 eine Abhängigkeit der Grenzflächenenergie vom Ruthenium-Gehalt postuliert.

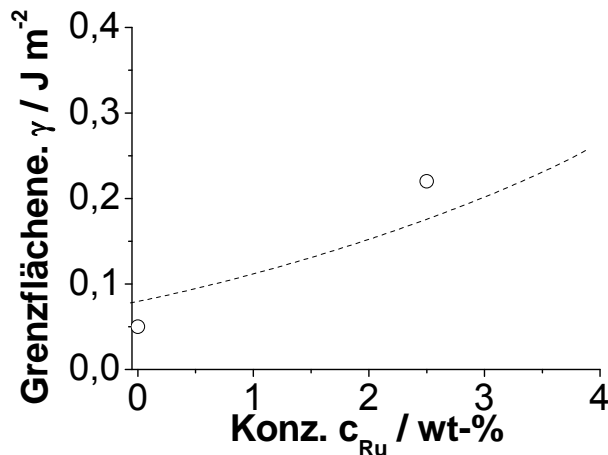


Abbildung 5.46: Grenzflächenenergie zwischen Matrix und TCP-Phase in Abhängigkeit vom Ru-Gehalt bei den Legierungen TMS-121 / TMS-138+, ermittelt durch Anpassungen mit dem Ausscheidungsmodell.

Die so bestimmten Grenzflächenenergien sind generell deutlich kleiner als die Werte, die in den Arbeiten von Robson et al. (1997) und Sourmail et al. (2003) für TCP- bzw. Laves-Phasen in austenitischen Stählen mit ähnlichen Methoden abgeleitet wurden [Rob97b, Sou03]. In diesen beiden Arbeiten wurden die Grenzflächenenergien zu 0,25 – 0,33 Jm⁻² abgeschätzt. Für die TCP-Phasen in Ni-Basis-Superlegierungen findet man im Gegensatz dazu in der Literatur bisher keine Bestimmungen von Grenzflächenenergien aus experimentellen Untersuchungen. Lediglich die Arbeiten von Rae et al. (2001) stellen mit theoretischen Überlegungen und experimentellen kristallographischen Untersuchungen einen wichtigen Ausgangspunkt dar [Rae01]. Sie schließen aus ihren Untersuchungen, dass die TCP-Phasen teilweise Kristallebenen haben, die gut mit Ebenen der γ -Matrix übereinstimmen und daher eine kohärente Keimbildung mit kleinen Grenzflächenenergien erwarten lassen (siehe auch Kapitel 3.1.1). Aus diesem Grund erscheinen die in dieser Arbeit ermittelten kleinen Grenzflächenenergien als realistisch. Es ist auch naheliegend, dass die Grenzflächenenergie von der Zusammensetzung der Legierung beeinflusst wird, weil die Grenzfläche eine Störungszone mit zusätzlicher Unordnung darstellt, die von den eingelagerten Atomen abhängig ist. Auch Ru dürfte in der Grenzfläche präsent sein und dadurch die Bindungen sowie die Grenzflächenenergie beeinflussen. Allerdings sind auf diesem Gebiet für komplexe Legierungen bisher kaum Forschungsarbeiten durchgeführt worden.

5.7 Einflüsse auf die TCP-Phasenverteilung im Gefüge

5.7.1 Heterogene Keimbildung

In der Regel findet die Keimbildung in einer technischen Legierung immer heterogen, d.h. an Fehlstellen, und nicht homogen im Gefüge statt, da dadurch ein zusätzlicher Enthalpiegewinn ΔG_{het} möglich ist. Es stehen folgende Fehlstellen, aufsteigend nach ihrem zusätzlichen Energiegewinn angegeben, zur Verfügung [Por09].

1. homogene Keimbildung
2. Leerstellen
3. Versetzungen
4. Stapelfehler
5. Korngrenzen und Phasengrenzen
6. freie Oberflächen

In einkristallinen Superlegierungen gibt es keine Korngrenzen, an denen die Keimbildung ablaufen könnte. Daher wird die Keimbildung zunächst an allen verfügbaren Kleinwinkelkorngrenzen, Stapelfehlern bzw. Versetzungen oder Versetzungsnetzwerken stattfinden. Bei sehr hoher Triebkraft können auch energetisch ungünstigere Fehlstellen zur heterogenen Keimbildung genutzt werden.

Die Abbildung 5.47a zeigt eine zusammengefasste Darstellung sämtlicher in dieser Arbeit tatsächlich bestimmter Keimdichten für alle simulierten Legierungen bei 850 °C. Man erkennt, dass offenbar die Anzahl der verfügbaren Keimbildungsplätze mit steigender Triebkraft tendenziell zunimmt. Das lässt sich dadurch begründen, dass bei einer hohen Triebkraft auch Fehlstellen, die nur eine geringe Absenkung der Aktivierungsenergie bewirken, zur Keimbildung genutzt werden können. Es ergibt sich daraus ein schematischer Zusammenhang wie in der Abbildung 5.47b dargestellt. Hierbei ist klar erkennbar, dass die Anzahl der Keimplätze N_0 nicht konstant, sondern eine Funktion der Triebkraft ist, es gilt also $N_0(\Delta G_v)$. In der Abbildung 5.47b sind ergänzend die bei der jeweiligen Triebkraft vermutlich zur Keimbildung genutzten Fehlstellen eingetragen. Diese entsprechen der obigen Aufzählung und sind nur qualitativ. Eine genauere quantitative Zuordnung ist auf dieser Basis aber nicht möglich.

Sourmail (2002) diskutierte ebenfalls einen funktionalen Zusammenhang von N_0 mit der Zusammensetzung, da die Keimbildung in Multikomponentenlegierungen gegenüber binä-

ren Legierungen erschwert ist. Er führt den Effekt aber darauf zurück, dass die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Keimes von der Fluktuation aller Legierungselemente abhängt. Je komplexer eine Legierung ist, desto unwahrscheinlicher wird es, dass alle Elemente im selben Moment die richtige Konzentration haben und einen Keim bilden können.

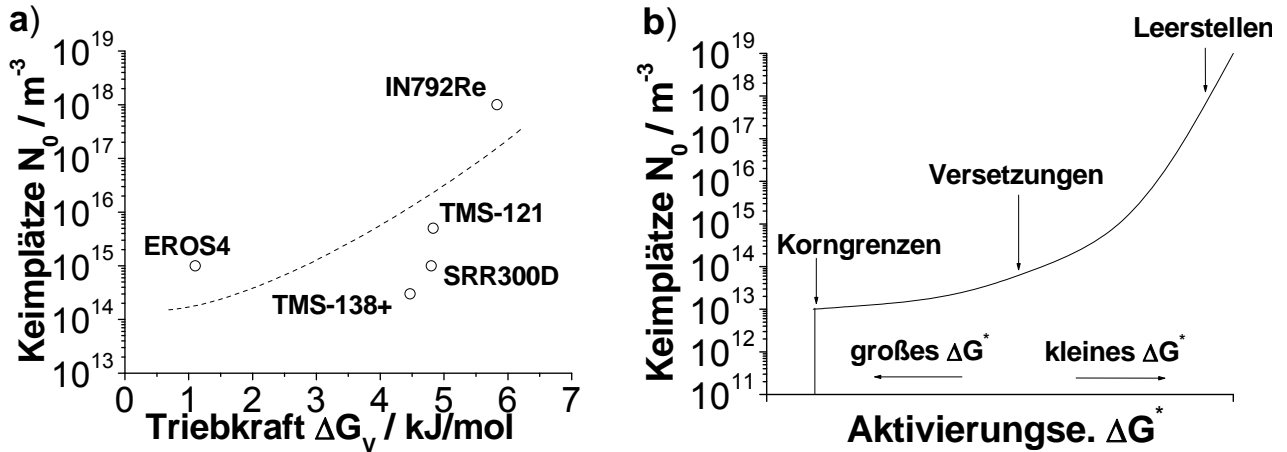


Abbildung 5.47: (a) Anzahl verfügbarer Keimbildungsplätze in Abhängigkeit von der thermodynamischen Triebkraft der TCP-Ausscheidung bei 850 °C, (b) schematische Darstellung der Anzahl der verfügbaren Keimbildungsplätze in Abhängigkeit von der verfügbaren Triebkraft zur Keimbildung.

Betrachtet man die TCP-Phasenausscheidung in einer Legierung mit einer hohen Triebkraft zur TCP-Phasenbildung, so werden im Verlauf der Ausscheidung verschieden energetisch günstige Keimbildungsplätze durch heterogene Keimbildung besetzt (siehe Abbildung 5.48a). Die Folge ist, dass für die Keime auf den verschiedenen günstigen Plätzen jeweils lokal unterschiedliche ZTU-Diagramme gelten, die sowohl auf der Zeit- als auch der Temperaturachse verschoben sind.

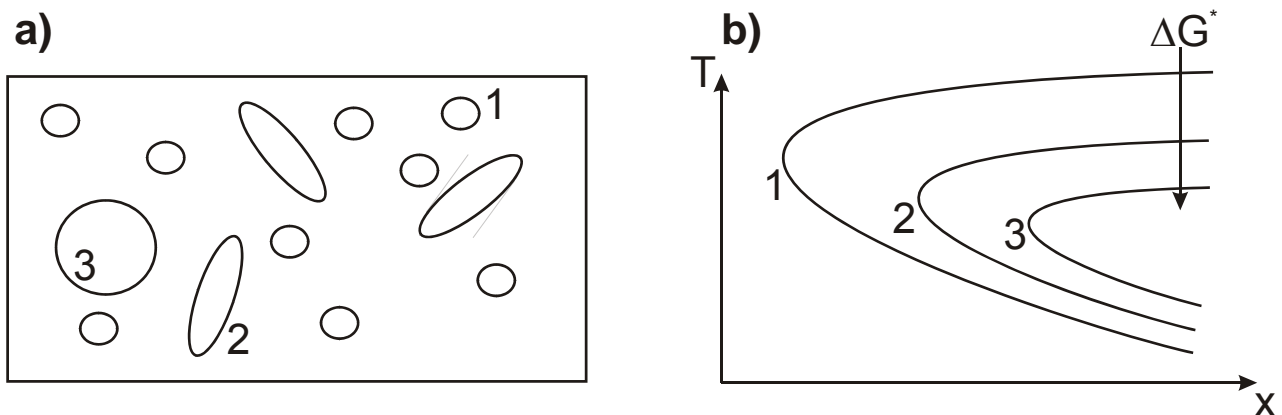


Abbildung 5.48: (a) Schematische Darstellung der Aktivierung der heterogenen Keimbildungsplätze (1-3) in einer Legierung mit hoher Triebkraft zur Ausscheidung. (b) Dazugehörige lokale ZTU-Diagramme der drei Ausscheidungen an den verschiedenen Keimbildungsplätzen. Das resultierende Diagramm ist eine Überlagerung der Einzeldiagramme.

Das beobachtbare ZTU-Diagramm des Ausscheidungsvorganges ist eine Überlagerung der verschiedenen ZTU-Diagramme der verschiedenen Ausscheidungen und kann komplex sein (siehe Abbildung 5.48b). Bei heterogener Keimbildung bestimmt sich die Anzahl der verfügbaren Keimbildungsplätze ausschließlich aus der Dichte der Fehlstellen. Allerdings hängt diese von der Vorgeschichte und den thermomechanischen Betriebsbedingungen der Bauteile ab und kann nur schwierig a priori bestimmt werden.

Eine Folge der heterogenen Keimbildung ist, dass die Keime im Spannungsfeld einer Fehlstelle so gebildet werden können, dass die effektive Verspannung des Keims bzw. der Matrix durch Fehlpassung deutlich reduziert ist. Dieser Effekt wirkt sich daher auf die effektive Verspannungsenergie und die Aktivierungsenergie aus und muss berücksichtigt werden. Das geschieht durch einen empirischen Faktor f_{het} , der die Reduzierung der Verspannungsenergie ΔG_s bei der Keimbildung beschreibt (siehe Kapitel 5.1.1). Der Faktor muss durch Anpassung des Modells an experimentelle Ergebnisse geschätzt werden. Ein Vergleich ergibt eine gute Übereinstimmung von Modell und Experiment für die untersuchten Legierungen bei $f_{het} = 0,2$.

Zusammenfassend kann konstatiert werden, dass aufgrund der heterogenen Keimbildung die Anzahl der Ausscheidungen erheblich von der Triebkraft abhängt. Mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit konnten erste Hinweise auf den quantitativen Zusammenhang gewonnen werden, welcher in der Literatur bisher noch nicht diskutiert wurde.

5.7.2 Räumliche Verteilung durch Segregation

Die Segregation zwischen dem Dendritenkern und dem interdendritischen Bereich dominiert bei rheniumhaltigen Legierungen die Ausscheidung der TCP-Phasen. Rhenium ist selbst nach langen Wärmebehandlungen noch zum Teil im Dendritenkern segregiert und fördert dort als TCP-Phasenbildner die Ausscheidung. Zur Modellierung dieses Effekts wurden zunächst die Segregation der Legierungselemente nach einer Wärmebehandlung mit Hilfe des Simulationscodes DICTRA berechnet (siehe Kapitel 5.3.3 und Anhang E) und dann die ZTU-Diagramme für die P-Phase im Dendritenkern und im interdendritischen Bereich der Legierung TMS-121 simuliert (siehe Abbildung 5.49).

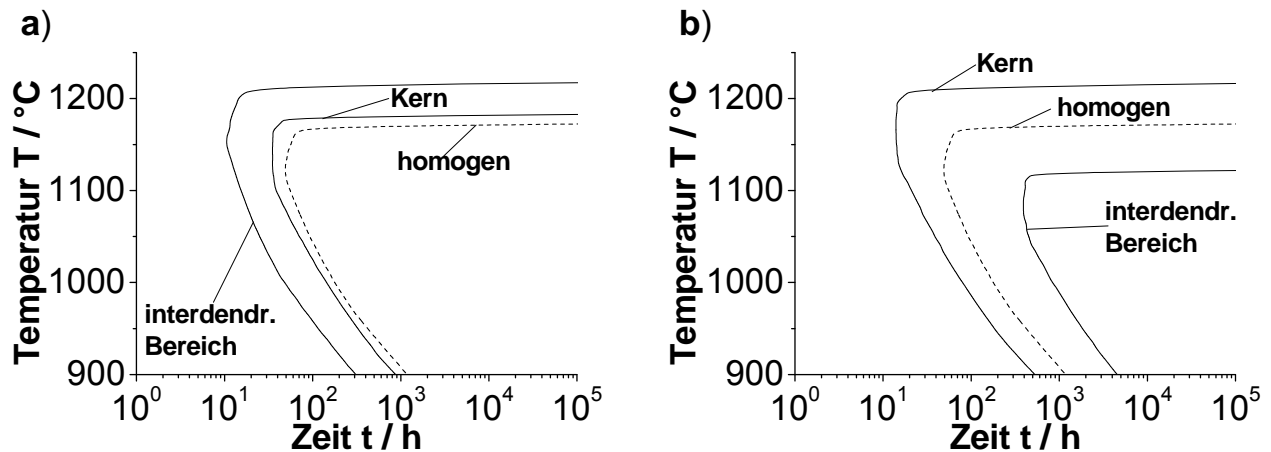


Abbildung 5.49: Einfluss der Segregation auf die P-Phasenausscheidung (1 vol-% P) in der Legierung TMS-121. (a) Gusszustand, (b) wärmebehandelter Zustand mit Restsegregation von Re und W. Im wärmebehandelten Zustand beschleunigt die Re-Segregation die TCP-Ausscheidung im Dendritenkern, während im Gusszustand die Ta-Segregation die TCP-Phasenausscheidung im interdendritischen Bereich fördert (Modell von Sieurin et al.).

Aufgrund der unterschiedlichen Triebkräfte muss die verschiedene Zahl der verfügbaren Keimbildungsplätze berücksichtigt werden. Alle Parameter sind detailliert im Anhang E angegeben. In der wärmebehandelten Legierung (b) scheiden sich die TCP-Phasen wesentlich schneller im Dendritenkern als im interdendritischen Bereich aus, wobei die Ausscheidung mit höherer Geschwindigkeit geschieht als aufgrund der nominellen Legierungszusammensetzung anzunehmen ist. Interessanterweise erfolgt umgekehrt die Ausscheidung der TCP-Phasen im Gusszustand (a) bevorzugt im interdendritischen Bereich und nicht im Dendritenkern, was durch die Ta-Segregation im interdendritischen Bereich zu erklären ist. Ta ist ein γ' -Bildner und erhöht so die Re-Konzentration in der Matrix. Weil Ta wesentlich schneller als Re diffundiert, wird die Ta-Segregation im Gegensatz zur Re-Segregation während der Wärmebehandlung komplett aufgelöst. Die Ergebnisse werden durch die experimentellen Arbeiten von Karunaratne et al. (2001) bestätigt [Kar01]. Ohne Berücksichtigung der Segregation kann die Simulation also die TCP-Phasenausscheidung unter Umständen deutlich unterschätzen.

5.7.3 Größenverteilungen

Die Größenverteilung der TCP-Phasen kann in verschiedenen Legierungen sehr unterschiedlich sein. Es gibt Hinweise, dass größere TCP-Ausscheidungen die Kriechbeständigkeit der Legierungen stärker beeinträchtigen können als kleinere Ausscheidungen. Dieser Effekt wurde von Volek et al. (2006) beschrieben [Vol06]. In Abbildung 5.50 sind zu-

nächst die Phasenanteile der Legierungen EROS4 und IN792Re dargestellt und in Abbildung 5.51a finden sich die dazugehörigen ZTU-Diagramme.

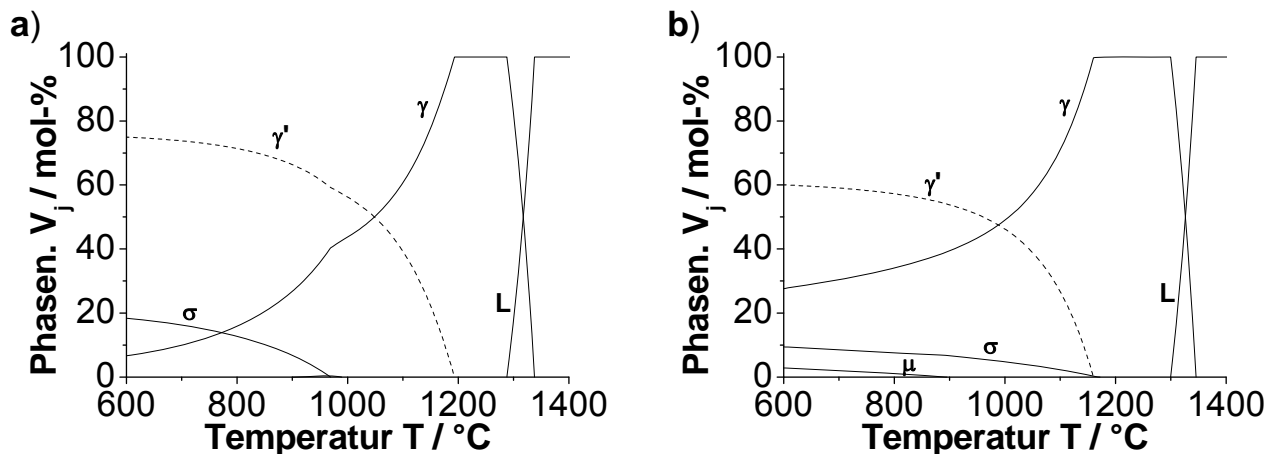


Abbildung 5.50: Mit der CALPHAD-Methode berechnete Phasenanteile der Legierungen (a) EROS4 und (b) IN792Re in Abhängigkeit von Temperatur (nominelle Zusammensetzungen). Die TCP-Solvustemperatur liegt bei der Legierung IN792Re wesentlich höher und bedingt eine größere Triebkraft zur Bildung von TCP-Phasen.

Man erkennt, dass die TCP-Solvustemperatur bei IN792Re um ca. 200 °C höher liegt als bei EROS4. Bei beiden Legierungen ist die σ -Phase die stabile Phase. Dies stimmt mit den Feststellungen von Pyczak (2002) überein, als dessen Arbeit bei IN792Re nicht eindeutig zwischen σ - und P-Phase unterscheiden konnte [Pyc02]. Die Legierung EROS4 zeigt experimentell sehr große, die Legierung IN792Re dagegen sehr kleine Ausscheidungen. In Abbildung 5.51 sind die Triebkräfte für die Ausscheidung der TCP-Phasen (c) und die berechnete Größenverteilung (d) in den beiden Legierungen vergleichend dargestellt. Für die Berechnungen wurde bei EROS4 nicht Tantal, sondern Titan mit einer etwas höheren Diffusionsgeschwindigkeit als dominierendes Element gewählt, da davon auszugehen ist, dass in dieser rheniumfreien Legierung die Wachstumsgeschwindigkeit der TCP-Phasen höher sein wird. Offenbar werden die Verschiedenheiten in der Größenverteilung nicht durch Unterschiede in der Geschwindigkeit der Keimbildung (b) verursacht, da diese bei beiden Legierungen sehr groß ist. Der Hauptgrund liegt darin, dass die Triebkraft zur Ausscheidung der TCP-Phasen in der Legierung EROS4, in welcher man experimentell große TCP-Ausscheidungen findet, drastisch kleiner als in der Legierung IN792Re ist, in der viele kleine Ausscheidungen vorherrschen (c). Bei einer großen Triebkraft werden auch energetisch ungünstigere und damit mehr Plätze für die heterogene Keimbildung aktiviert. Dieser Effekt führt zur Bildung von mehr, aber kleineren TCP-Phasen.

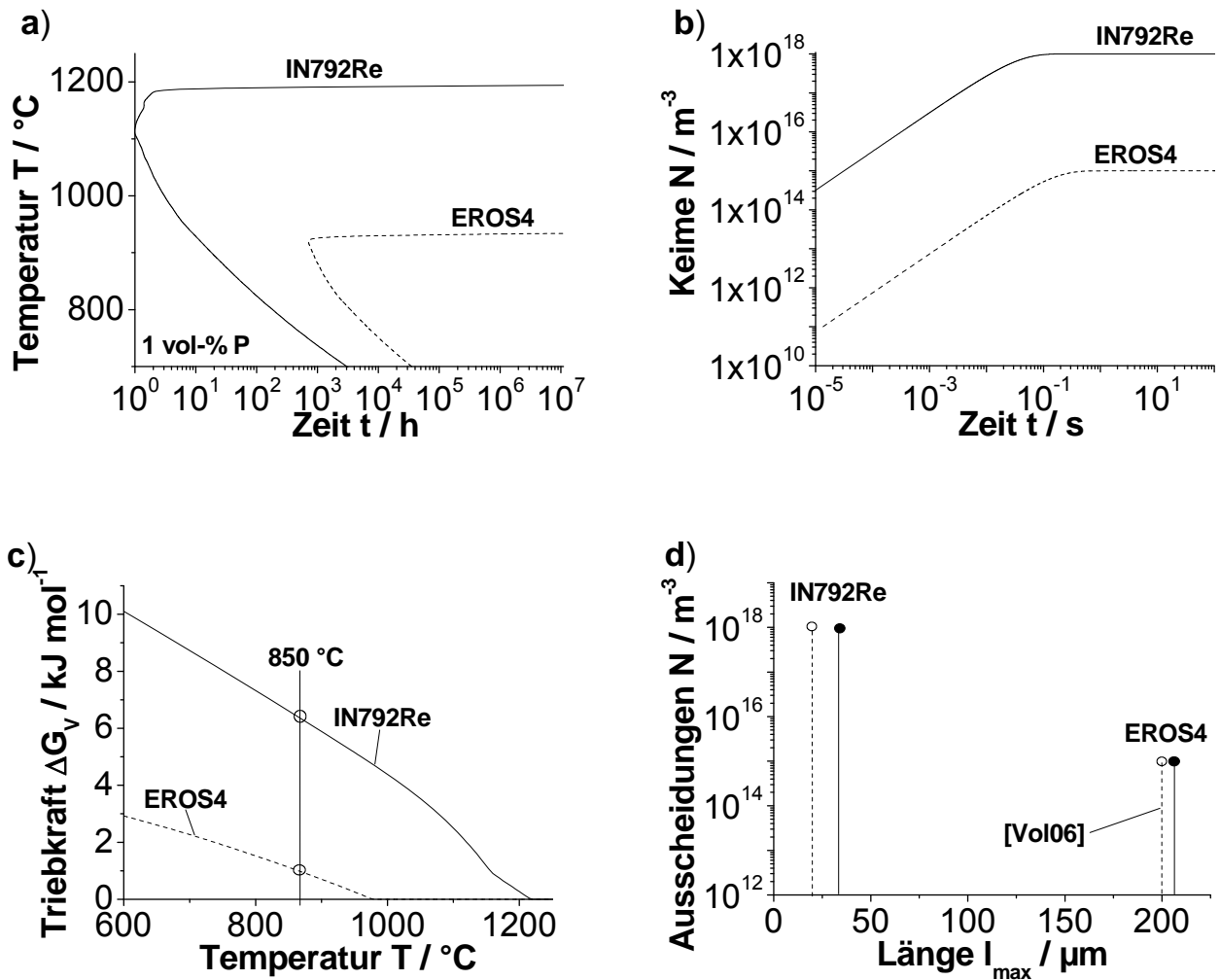


Abbildung 5.51: σ -Phasenausscheidung im Dendritenkern. (a) ZTU-Diagramm, (b) Anzahl der Keime bei 850 °C, (c) thermodynamische Triebkräfte der σ -Phase in Abhängigkeit von der Temperatur und (d) maximale Größe der Ausscheidungen nach 5000 h bei 850 °C für IN792Re und EROS4 (EROS4: $N_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ entsprechend 10 μm mittlerer Abstand, IN792Re: $N_0 = 1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$, entsprechend 1 μm mittlerer Abstand). Experimentelle Ergebnisse aus [Vol06]. Die Legierung IN792Re zeigt aufgrund der wesentlich größeren Triebkraft kleinere TCP-Ausscheidungen. Dies ist durch die Aktivierung einer erheblich größeren Anzahl von Keimbildungsplätzen bedingt.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein neues Modell zur Simulation der Ausscheidungskinetik von Sprödphasen, insbesondere von TCP-Phasen in rutheniumhaltigen Superlegierungen, entwickelt. Das Modell simuliert die Keimbildung und das Wachstum für beliebig viele Phasen simultan unter Anwendung der CALPHAD-Methode (Calculation of Phase Diagrams). Diese Methode wird zur Berechnung der thermodynamischen Größen wie z.B. der Triebkraft oder der Phasenzusammensetzung im Gleichgewicht und zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten bzw. Mobilitäten eingesetzt. Dabei werden erstmals vollständig die Effekte berücksichtigt, die durch die Vielzahl der Legierungselemente in Superlegierungen bedingt sind. Metastabile Phasen werden in dem Modell automatisch aufgelöst, sofern sie thermodynamisch instabil werden. Da das Modell auf der CALPHAD-Methode beruht, ist es allgemein ohne großen Aufwand auch auf andere Ausscheidungsvorgänge in beliebigen Legierungssystemen anwendbar, sofern die entsprechenden thermodynamischen und Mobilitätsdatenbanken vorliegen.

Die Modellierung bestätigt die experimentellen Erkenntnisse, welche Ausscheidungssequenzen bei der TCP-Phasenbildung vermuten lassen. Aufgrund der Kristallstrukturen scheidet sich zunächst meist die metastabile σ -Phase aus, weil sie die geringste Grenzflächenenergie aufweist. Nach einigen hundert Stunden kommt es dann zum Wachstum der thermodynamisch meist stabileren μ - oder P-Phase, welche aus energetischen Gründen vor allem an der σ -Phase ihre Keime bildet. Die metastabile σ -Phase wird anschließend wieder aufgelöst. Thermodynamische Berechnungen mit der CALPHAD-Methode zeigen, dass die σ -Phase eine niedrigere Gibbs'sche Freie Enthalpie als die μ - oder die P-Phase aufweist. Alle erforderlichen Modellparameter wie Grenzflächenenergie und Keimdichten wurden bestimmt.

Anhand des neu entwickelten Modells konnte untersucht werden, welche Mechanismen die experimentell beobachtete Hemmung des Wachstums der TCP-Phasen bei der Zugabe von Ruthenium erklären können. Es stellt sich heraus, dass durch Ruthenium vor allem die Keimbildung gehemmt wird, während der Einfluss auf das Wachstum der Ausscheidungen gering ist. Der Volumenanteil der TCP-Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht wird durch Ruthenium kaum verändert. Ruthenium bewirkt insbesondere eine Verringerung der Triebkraft durch Beeinflussung der γ' -Phase. Dies geschieht einerseits durch eine Verschiebung von Ruthenium in die γ' -Phase („reverse partitioning“) und andererseits

durch eine Reduzierung des γ' -Volumenanteils. Thermodynamische Rechnungen konnten das „reverse partitioning“ in bestimmten Legierungen belegen. Dies hängt aber nicht nur vom Rutheniumgehalt, sondern auch von der Konzentration der meisten anderen Legierungselemente ab, insbesondere von Cr, Mo und Ti. Weiterhin muss aufgrund der Ergebnisse eine Erhöhung der Grenzflächenenergie zwischen Matrix und TCP-Phase in rutheniumhaltigen Legierungen postuliert werden. Dieser Effekt hat offenbar einen großen Einfluss auf die Hemmung der Keimbildung durch Ruthenium. Mit Hilfe des Modells können die experimentellen Ergebnisse gut verstanden werden.

Das Modell verdeutlicht, dass die thermodynamische Triebkraft den größten Einfluss auf die Größenverteilung der Ausscheidungen hat und mit CALPHAD-Berechnungen vorhergesagt werden kann. Bei hoher Triebkraft bilden sich viele kleine Ausscheidungen, während bei niedriger Triebkraft wenige große Ausscheidungen entstehen. Weitere Simulationen zeigen eine bevorzugte TCP-Phasenbildung in den Dendritenkernen, da dort die thermodynamische Triebkraft zur TCP-Phasenausscheidung aufgrund der Restsegregation von Rhenium deutlich erhöht ist.

Eine Untersuchung der verfügbaren Datenbanken belegt die Eignung der thermodynamischen Datenbank TTNi7 auch für rutheniumhaltige Legierungen bis mindestens drei Gewichtsprozent Ruthenium. Außerdem wurde eine neue Mobilitätsdatenbank entwickelt, welche auch für rutheniumhaltige Superlegierungen anwendbar ist.

Die CALPHAD-Methode erweist sich als wesentlich allgemeineres und leistungsfähigeres Werkzeug als die herkömmliche PHACOMP-Methode (N_V -Methode) bzw. New-PHACOMP-Methode (M_G -Methode) für die einfache und schnelle Abschätzung der Instabilität einer Legierung bezüglich der TCP-Phasenbildung. Sie ist im Gegensatz zu den genannten Methoden für alle TCP-Phasentypen und auch für rheniumhaltige Legierungen anwendbar und kann direkt die Konzentrationen in der Matrixphase und die Mikrosegregation berücksichtigen. Sowohl die Simulation der Mikrosegregation als auch der Wärmebehandlung mit eindimensionalen Modellen ergibt, dass Diffusionseffekte quer zur Längsachse des Dendriten aufgrund der kurzen Diffusionswege dominieren und bei der Modellierung berücksichtigt werden müssen.

Literaturverzeichnis

- [And92] Andersson, J. O.; Ågren, J., *Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases*, Journal of Applied Physics, 72 (1992), S. 1350-1355.
- [And02] Andersson, J.; Helander, T.; Höglund, L.; Shi, P.; Sundman, B., *THERMOCALC & DICTRA, Computational tools for materials science*, CALPHAD, 26 (2002), S. 273-312.
- [AGE09] AGEB, *Energieverbrauch in Deutschland im Jahr 2008*, Bericht 1/2008, AG Energiebilanzen e.V., Berlin, 2009.
- [Agr82a] Ågren, J., *Numerical treatment of diffusional reactions in multicomponent alloys*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 43 (1982), S. 385-391.
- [Agr82b] Ågren, J., *Diffusion in phases with several components and sublattices*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 43 (1982), S. 421-430.
- [Agr92] Ågren, J., *Computer simulations of diffusional reactions in complex steels*, ISIJ International, 32 (1992), S. 291-296.
- [Agr02] Ågren, J.; Hayes, F.; Höglund, L.; Kattner, U.; Legendre, B.; Schmid-Fetzer, R., *Applications of computational thermodynamics*, Zeitschrift für Metallkunde, 93 (2002), S. 128-142.
- [Bar72] Barrows, R. G.; Newkirk, J. B., *A modified system for predicting sigma formation*, Metallurgical Transactions, 3 (1972), S. 2889-2893.
- [Bet96] Betz, U.; Hugo, F.; Kemmer, H.; Schumann, R., *Advances in directional solidification and single crystal precision casting equipment and process*, 9th World Conference on Investment Casting, 1996, S. 11:1 - 11:10.
- [Bla86] Blavette, D.; Caron, P.; Khan, T., *An atom probe investigation of the role of Rhenium additions in improving creep resistance of Ni-base superalloys*, Scripta Metallurgica, 20 (1986), S. 1395-1400.
- [Bür06] Bürgel, R., *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2006.
- [Cam02] Campbell, C. E.; Boettinger, W. J.; Kattner, U. R., *Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys*, Acta Materialia, 50 (2002), S. 775-792.
- [Cam04] Campbell, C. E.; Zhao, J. C.; Henry, M. F., *Comparison of experimental and simulated multicomponent Ni-base superalloy diffusion couples*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 25 (2004), S. 6-15.

- [Cam05] Campbell, C. E.; Zhao, J. C.; Henry, M. F., *Examination of Ni-base superalloy diffusion couples containing multiphase regions*, Materials Science and Engineering A, 407 (2005), S. 135-146.
- [Cam08] Campbell, C. E., *Assessment of the diffusion mobilities in the γ' and B2 phases in the Ni-Al-Cr system*, Acta Materialia, 56 (2008), S. 4277-4290.
- [Car98] Caron, P.; Khan, T., *Third generation superalloys for single crystal blades*, in Lecomte-Beckers, J.; Schubert, F.; Ennis, P. (Hrsg.), *Materials for Advanced Power Engineering*, Forschungszentrum Jülich, Liege, 1998, S. 897-912.
- [Car99] Caron, P.; Khan, T., *Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications*, Aerospace Science and Technology, 3 (1999), S. 513-523.
- [Car00] Caron, P., *High γ' solvus new generation Nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications*, in Pollock, T. M.; Kissinger, R. D.; Bowman, R. R.; Green, K. A.; McLean, M.; Olson, S.; Schirra, J. J. (Hrsg.), *Superalloys 2000*, TMS, Seven Springs, USA, 2000, S. 737-746.
- [Car06] Carroll, L.; Feng, Q.; Mansfield, J.; Pollock, T., *High refractory, low misfit Ru-containing single-crystal superalloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 37A (2006), S. 2927-2938.
- [Cer03] Cermak, J.; Gazda, A.; Rothova, V., *Interdiffusion in ternary Ni₃Al / Ni₃Al-X diffusion couples with X=Cr, Fe, Nb and Ti*, Intermetallics, 11 (2003), S. 939-946.
- [Che04] Chen, Q.; Ma, N.; Wu, K.; Wang, Y., *Quantitative phase field modeling of diffusion-controlled precipitate growth and dissolution in Ti-Al-V*, Scripta Materialia, 50 (2004), S. 471-476.
- [Che08] Chen, Q.; Jeppson, J.; Ågren, J., *Analytical treatment of diffusion during precipitate growth in multicomponent systems*, Acta Materialia, 56 (2008), S. 1890-1896.
- [COO03] COORETEC, *Forschungs- und Entwicklungskonzept für emissionsarme fossil befeuerte Kraftwerke*, Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, Berlin, 2003.
- [Cop01] Copland, E. H.; Jacobson, N. S.; Ritzert, F. J., *Computational thermodynamic study to predict complex phase equilibria in the Nickel-base superalloy René N6*, NASA/TM-2001-210897, NASA, Glenn Research Center, 2001.
- [Dar88] Darolia, R.; Lahrman, D.; Field, R., *Formation of topologically closed packed phases in nickel base single crystal superalloys*, in Reichman, S.; Duhl, D.; Maurer, G.; Antolovich, S.; Lund, C. (Hrsg.), *Superalloys 1988*, The Metallurgical Society, Seven Springs, USA, 1988, S. 255-264.
- [DEN05] DENA, *Energiewirtschaftliche Planung für die Netzintegration von Windenergie in Deutschland an Land und Offshore bis zum Jahr 2020*, Studie, Deutsche Energie-Agentur GmbH, Köln, 2005.

- [Dha92] Dharwadkar, S. R.; Hilpert, K.; Schubert, F.; Venugopal, V., *Determination of solidus, solvus, and liquidus temperatures for γ' -hardened Nickel base alloys*, Zeitschrift für Metallkunde, 83 (1992), S. 744-749.
- [DPG05] DPG, *Klimaschutz und Energieversorgung in Deutschland 1990 - 2020*, Studie, Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), Bad Honnef, 2005.
- [DPG09] *Stromversorgung in Deutschland*, Studie, Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), Bad Honnef, 2009.
- [Din91] Dinsdale, A., *SGTE data for pure elements*, CALPHAD, 15 (1991), S. 317-425.
- [D'So07] D'Souza, N.; Dong, H., *Solidification path in third-generation Ni-based superalloys, with an emphasis on last stage solidification*, Scripta Materialia, 56 (2007), S. 41-44.
- [Dup01] Dupin, N.; Sundman, B., *A thermodynamic database for Ni-base superalloys*, Scandinavian Journal of Metallurgy, 30 (2001), S. 184-192.
- [Ern05] Erneman, J.; Schwind, M.; Nylöf, L.; Nilsson, J.; Andren, H.; Ågren, J., *Comparison between quantitative metallography and modeling of sigma-phase particle growth in AISI 347 stainless steel*, Metallurgical and Materials Transactions A, 36A (2005), S. 2595-2600.
- [Fen04] Feng, Q.; Nandy, T. K.; Pollock, T., *The Re (Ru)-rich δ -phase in Ru-containing superalloys*, Materials Science and Engineering A, 373 (2004), S. 239-249.
- [Fic55] Fick, A., *Über Diffusion*, Annalen der Physik, 170 (1855), S. 59-86.
- [Fin71] Finkel, V. A.; Palatnik, M. I.; Kovtun, G. P., *Physics of Metals and Metallography (engl. Übersetzung)*, 32 (1971), S. 231ff.
- [Fit97] Fitzgerald, T. J.; Singer, R. F., *An analytical model for optimal directional solidification using liquid metal cooling*, Metallurgical and Materials Transactions A, 28A (1997), S. 1377-1383.
- [Fle74] Flemings, M. C., *Solidification Processing*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1974.
- [Fuc01] Fuchs, G., *Solution heat treatment response of a third generation single crystal Ni-base superalloy*, Materials Science and Engineering A, 300 (2001), S. 52-60.
- [Fuc02] Fuchs, G. E.; Boutwell, B. A., *Modeling of the partitioning and phase transformation temperatures of an as-cast third generation single crystal Ni-base superalloy*, Materials Science and Engineering A, 333 (2002), S. 72-79.

- [Gas88] Gasko, K.; Janowski, G.; Pletka, B., *The influence of γ - γ' eutectic on the mechanical properties of conventionally cast MAR-M247*, Materials Science and Engineering A, 104 (1988), S. 1-8.
- [Gol94] Goldschmidt, D., *Einkristalline Gasturbinenschaufeln aus Nickelbasis-Legierungen, Teil I: Herstellung und Mikrogefüge*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 25 (1994), S. 311-320.
- [Gul13] Gulliver, G., *The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys*, Journal of the Institute of Metals, 9 (1913), S. 120-157.
- [Har03] Harada, H., *High temperature materials for gas turbines: The present and future*, in Ito, M.; Sakai, T.; Tsuge, A. (Hrsg.), *International Gas Turbine Congress*, Tokyo, Japan, 2003, S. 1-9.
- [Hec10a] Heckl, A., *Superlegierungen - Erstarrungsverhalten, Phasenstabilität*, Dissertation, Technische Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2010.
- [Hec10b] Heckl, A.; Rettig, R.; Singer, R.F., *Solidification Characteristics and Segregation Behavior of Nickel-Base Superalloys in Dependence of Different Rhenium and Ruthenium Contents*, Metallurgical and Materials Transactions A, 41 (2010), S. 202-211.
- [Hem98] Hemmersmeier, U.; Feller-Kniepmeier, M., *Element distribution in the macro- and microstructure of nickel base superalloy CMSX-4*, Materials Science and Engineering A, 248 (1998), S. 87-97.
- [Hob07] Hobbs, R. A.; Karunaratne, M. S. A.; Tin, S.; Reed, R. C.; Rae, C. M. F., *Uphill diffusion in ternary Ni-Re-Ru alloys at 1000 and 1100 °C*, Materials Science and Engineering A, 460-461 (2007), S. 587-594.
- [Hob08a] Hobbs, R.; Zhang, L.; Rae, C.; Tin, S., *The effect of ruthenium on the intermediate to high temperature creep response of high refractory content single crystal nickel-base superalloys*, Materials Science and Engineering A, 489 (2008), S. 65-76.
- [Hob08b] Hobbs, R.; Zhang, L.; Rae, C.; Tin, S., *Mechanisms of Topologically Close-Packed Phase Suppression in an Experimental Ruthenium-bearing single-crystal Nickel-base superalloy at 1100 °C*, Metallurgical and Materials Transactions A, 39 (2008), S. 1014-1025.
- [Hou06] Hou, J. S.; Guo, J. T.; Zhou, L. Z.; Ye, H. Q., *Sigma phase formation and its effect on mechanical properties in the corrosion-resistant superalloy K44*, Zeitschrift für Metallkunde, 97 (2006), S. 174-181.
- [Hou08] Hou, J. S.; Guo, J. T.; Yang, G. X.; Zhou, L. Z.; Qin, X. Z.; Ye, H. Q., *The microstructural instability of a hot corrosion resistant superalloy during long-term exposure*, Materials Science and Engineering A, 498 (2008), S. 349-358.
- [Hut01] Hutchinson, C. R.; Fan, X.; Pennycook, S. J.; Shiflet, G. J., *On the origin of the high coarsening resistance of Ω plates in Al-Cu-Mg-Ag alloys*, Acta Materialia, 49 (2001), S. 2827-2841.

- [IPC07] IPCC, *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate change*, IPCC, Genf, 2007.
- [Jön95] Jönsson, B., *Assessment of the mobilities of Cr, Fe and Ni in fcc Cr-Fe-Ni alloys*, *Zeitschrift für Metallkunde*, 86 (1995), S. 686-692.
- [Jou08] Joubert, J. M., *Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase*, *Progress in Materials Science*, 53 (2008), S. 528-583.
- [Kam84] Kampmann, R.; Wagner, R., *Kinetics of precipitation in metastable binary alloys - theory and applications to Cu-1.9 at % Ti and Ni-14 at % Al*, in Haasen, P. et al. (Hrsg.), *Acta-Scripta Metallurgica, Conference Proceedings II*, Pergamon, Oxford, 1984, S. 91-103.
- [Kar00a] Karunaratne, M.; Cox, D.; Carter, P.; Reed, R., *Modelling of the microsegregation in CMSX-4 superalloy and its homogenisation during heat treatment*, in Pollock, T.; Kissinger, R.; Bowman, R.; Green, K.; McLean, M.; Olson, S.; Schirra, J. (Hrsg.), *Superalloys*, TMS, Seven Springs, 2000, S. 263-272.
- [Kar00b] Karunaratne, M.; Carter, P.; Reed, R., *Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni-Re, Ni-Ta and Ni-W systems between 900 and 1300 °C*, *Materials Science and Engineering A*, 281 (2000), S. 229-233.
- [Kar01] Karunaratne, M.; Rae, C.; Reed, R., *On the microstructural instability of an experimental Ni-based single-crystal superalloy*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32A (2001), S. 2409-2421.
- [Kar03] Karunaratne, M.; Reed, R., *Interdiffusion of the platinum-group metals in nickel at elevated temperatures*, *Acta Materialia*, 51 (2003), S. 2905-2919.
- [Kat96] Kato, M.; Fujii, T.; Onaka, S., *Elastic strain energies of sphere, plate and needle inclusions*, *Materials Science and Engineering A*, 211 (1996), S. 95-103.
- [Kat97] Kattner, U. R., *Thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria*, *JOM*, 49 (1997), S. 14-19.
- [Kat02] Kattner, U. R., *Construction of a thermodynamic database for Ni-base superalloys: A case study*, in Turchi, P. E. A.; Gonis, A.; R.D., S. (Hrsg.), *CALPHAD and Alloy Thermodynamics*, TMS, Seattle, USA, 2002, S. 147-164.
- [Kea62] Kear, B.; Wilsdorf, G., *Dislocation configurations in plastically deformed polycrystalline Cu₃Au alloys*, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 224 (1962), S. 382-386.
- [Kob02] Kobayashi, T.; Koizumi, Y.; Yokokawa, T.; Harada, H., *Development of a 4th generation DS superalloy*, *Journal of the Japan Institute of Metals*, 66 (2002), S. 897-900.

- [Koz04] Kozeschnik, E.; Svoboda, J.; Fratzl, P.; Fischer, F. D., *Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates II: Numerical solution and application*, Materials Science and Engineering A, 385 (2004), S. 157-165.
- [Koz06] Kozeschnik, E.; Svoboda, J.; Fischer, F. D., *Shape factors in modeling of precipitation*, Materials Science and Engineering A, 441 (2006), S. 68-72.
- [Kru98] Krug, P., *Einfluss einer Flüssigmetallkühlung auf die Mikrostruktur gerichtet erstarrter Superlegierungen*, Dissertation, Technische Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 1998.
- [Kur86] Kurz, W.; Fisher, D., *Fundamentals of Solidification*, TransTech Publications, Schweiz, 1986.
- [Lam07] Lamm, M., *Einfluss der Erstarrungsbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften von einkristallinen Superlegierungen bei großen Wandstärken*, Dissertation, Technische Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2007.
- [Liu70] Liu, L.-G.; Takahashi, T.; Bassett, W. A., *Effect of pressure and temperature on the lattice parameters of rhenium*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 31 (1970), S. 1345-1351.
- [Loh00] Lohmüller, A.; Eßer, W.; Großmann, J.; Hördler, M.; Preuhs, J.; Singer, R., *Improved quality of investment castings by liquid metal cooling - the selection of cooling media*, in Green, K.; Pollock, T.; Kissinger, R. (Hrsg.), *Superalloys 2000*, TMS, Seven Springs, USA, 2000, S. 181-188.
- [Loh02] Lohmüller, A., *Gerichtete Erstarrung mittels Flüssigmetallkühlung - Verfahrensoptimierung und Parametereinflüsse*, Dissertation, Technische Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2002.
- [Lu06] Lu, X. G.; Selleby, M.; Sundman, B., *Theoretical modeling of molar volume and thermal expansion*, Acta Materialia, 53 (2005), S. 2259-2272.
- [Mab08] Maburri, E.; Sakurai, S.; Murata, Y.; Koyama, T.; Morinaga, M., *Diffusion and gamma prime phase coarsening kinetics in ruthenium containing nickel based alloys*, Materials Transactions, 49 (2008), S. 792-799.
- [Mac78] Machlin, E.; Shao, J., *SIGMA-SAFE: A phase diagram approach to the sigma problem in Ni base superalloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 9 (1978), S. 561-568.
- [Mih68] Mihalisin, J. R.; Bieber, C. G.; Grant, R. T., *Sigma - Its Occurrence, Effect, and Control in Nickel-Base Superalloys*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 242 (1968), S. 2399-2414.
- [Moh08] Mohr, P. J.; Taylor, B. N.; Newell, D. B., *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 37 (2008), S. 1187-1284.

- [Mor84] Morinaga, M.; Yukawa, N.; Adachi, H.; Ezaki, H., *New Phacomp and its applications to alloy design*, in Gell, M.; Kortovich, C.; Bricknell, R.; Kent, W.; Radavich, J. (Hrsg.), *Superalloys 1984*, TMS, Champion, USA, 1984, S. 523-532.
- [Mot08] Mottura, A.; Wu, R. T.; Finnis, M. W.; Reed, R. C., *A critique of rhenium clustering in Ni-Re alloys using extended X-ray absorption spectroscopy*, *Acta Materialia*, 56 (2008), S. 2669-2675.
- [Mur68] Murphy, H. J.; Sims, C. T.; Beltran, A. M., *PHACOMP revisited*, in Donachie, M. J. (Hrsg.), *Superalloys*, TMS, Champion (PA), USA, 1968, S. 47-66.
- [Neu08] Neumeier, S.; Pyczak, F.; Göken, M., *The influence of ruthenium and rhenium on the local properties of the γ - and γ' -phase in nickel-base superalloys and their consequences for alloy behavior*, in Reed, R. C.; K.A., G.; Caron, P.; Gabb, T. P.; Fahrman, M. G.; Huron, E. S.; Woodard, S. A. (Hrsg.), *Superalloys*, TMS, Seven Springs, USA, 2008, S. 109-119.
- [Neu10] Neumeier, S., *Auswirkung von Rhenium und Ruthenium auf die Mikrostruktur und das Hochtemperaturverformungsverhalten von Nickelbasis-Superlegierungen der 4. Generation*, Dissertation, Technische Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2010.
- [Nit07] Nitsch, J., *Leitstudie 2007 - Aktualisierung und Neubewertung der "Ausbaustrategie Erneuerbare Energien" bis zu den Jahren 2020 und 2030 mit Ausblick bis 2050.*, Studie, im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Stuttgart, 2007.
- [Ofo04] Ofori, A. P.; Humphreys, C. J.; Tin, S.; Jones, C. N., *A TEM study of the effect of platinum group metals in advanced single crystal nickel-base superalloys*, in Green, K. A.; Pollock, T. M.; Harada, H.; Howson, T. E.; Reed, R. C.; Schirra, J. J.; Walston, S. (Hrsg.), *Superalloys*, TMS, Seven Springs, USA, 2004, S. 787-794.
- [O'Ha96] O'Hara, K.; Walston, S.; Ross, E.; Darolia, R., Nickel base superalloy and article. United States Patent Application Patent No. 5.482.789, Application No. 176.613, Jan. 9, 1996.
- [Ope09] Opel, S., *Modellierung von Wärmehaushalt und Mikrostruktur beim Gießen von Nickelbasis-Legierungen im Bridgman-Prozess*, Diplomarbeit, Technische Fakultät, Department Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2009.
- [Pes94] Pessah-Simonetti, M.; Donnadieu, P.; Caron, P., *TCP phase particles embedded in a superalloy matrix: Interpretation and prediction of the orientation relationships*, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 30 (1994), S. 1553-1558.
- [Por09] Porter, D. A.; Easterling, K. E.; Sherif, M. Y., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2009.
- [Pre05] Preußner, J.; Rudnik, Y.; Völkl, R.; Glatzel, U., *Finite-element modelling of anisotropic single-crystal superalloy creep deformation based on dislocation*

- densities of individual slip systems*, Zeitschrift für Metallkunde, 96 (2005), S. 595-601.
- [Pyc02] Pyczak, F., *Einfluss der Legierungselemente auf die Mikrostruktur und Hochtemperaturfestigkeit einiger neuer gerichtet erstarrter Nickelbasis-Superlegierungen*, Dissertation, Technische Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2002.
- [Rae00] Rae, C.; Karunaratne, M.; Small, C.; Broomfield, R.; Jones, C.; Reed, R., *Topologically close packed phases in an experimental rhenium-containing single crystal superalloys*, in Pollock, T. M.; Kissing, R.; Bowman, R.; Green, K.; McLean, M.; Olson, S.; Schirra, J. (Hrsg.), *Superalloys*, TMS, Seven Springs, USA, 2000, S. 767-776.
- [Rae01] Rae, C.; Reed, R., *The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys*, Acta Materialia, 49 (2001), S. 4113-4125.
- [Ree04] Reed, R. C.; Yeh, A. C.; Tin, S.; Babu, S. S.; Miller, M. K., *Identification of the partitioning characteristics of ruthenium in single crystal superalloys using atom probe tomography*, Scripta Materialia, 51 (2004), S. 327-331.
- [Ree07] Reed, R.; Cox, D.; Rae, C., *Damage accumulation during creep deformation of a single crystal superalloy at 1150 °C*, Materials Science and Engineering A, 448 (2007), S. 88-96.
- [Ret09] Rettig, R.; Heckl, A.; Neumeier, S.; Pyczak, F.; Göken, M.; Singer, R. F., *Verification of a commercial CALPHAD database for Re and Ru containing nickel-base superalloys*, Defect and Diffusion Forum, 289-292 (2009), S. 101-108.
- [Rid51] Rideout, S.; Manly, W. D.; Kamen, E. L.; Lement, B. S.; Beck, P. A., *Intermediate phases in ternary alloy systems of Transition Elements*, Journal of Metals, 10 (1951), S. 872-876.
- [Rit98] Ritzert, F.; Arenas, D.; Keller, D.; Vasudevan, V., *The effect of alloying on topologically close packed phase instability in advanced Nickel-base superalloy Rene N6*, NASA/TM-1998-206622, NASA, Glenn Research Center, 1998.
- [Rit99] Ritzert, F.; Keller, D.; Vasudevan, V., *Investigation of the formation of topologically close packed phase instabilities in Nickel-base superalloy Rene N6*, NASA/TM-1999-209277, NASA, Glenn Research Center, 1999.
- [Rob97a] Robson, J. D.; Bhadeshia, H. K. D. H., *Modelling precipitation sequences in power plant steels. Part 1 - Kinetic theory*, Materials Science and Technology, 13 (1997), S. 631-639.
- [Rob97b] Robson, J. D.; Bhadeshia, H. K. D. H., *Modelling precipitation sequences in power plant steels. Part 2 - Application of kinetic theory*, Materials Science and Technology, 13 (1997), S. 640-644.

- [Sat04] Sato, A.; Koizumi, Y.; Kobayashi, T.; Yokokawa, T.; Harada, H.; Imai, H., *TTT diagram for TCP phases precipitation of 4th generation Ni-base superalloys*, Journal of the Japan Institute of Metals, 68 (2004), S. 507-510.
- [Sat06] Sato, A.; Harada, H.; Yokokawa, T.; Murakumo, T.; Koizumi, Y.; Kobayashi, T.; Imai, H., *The effects of ruthenium on the phase stability of fourth generation Ni-base single crystal superalloys*, Scripta Materialia, 54 (2006), S. 1679-1684.
- [Sau96] Saunders, N., *Phase diagram calculations for Ni-based superalloys*, in Kissinger, R.; Deye, D.; Anton, D. (Hrsg.), *Superalloys*, TMS, Seven Springs, USA, 1996, S. 101-109.
- [Sau98] Saunders, N.; Miodownik, A., *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, Elsevier Science Ltd., Kidlington, 1998.
- [Sau00] Saunders, N.; Fahrman, M.; Small, C., *The application of CALPHAD calculations to Ni-based superalloys*, in Green, K.; Pollock, T.; Kissinger, R. (Hrsg.), *Superalloys*, TMS, Seven Springs, USA, 2000, S. 803-811.
- [Sch42] Scheil, E., *Bemerkungen zur Schichtkristallbildung*, Zeitschrift für Metallkunde, 34 (1942), S. 70-72.
- [Sch71] Schubert, F., *Möglichkeiten zur Vorhersage unerwünschter Phasen in technischen hochwarmfesten Nickellegierungen durch die mittlere Elektronenleerstellenzahl der Schmelzenzusammensetzung*, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 42 (1971), S. 501-507.
- [Sch00] Schwind, M.; Källqvist, J.; Nilsson, J.; Ågren, J.; Andrén, H., *Sigma-phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels*, Acta Materialia, 48 (2000), S. 2473-2481.
- [Sch05] Schneider, A.; Inden, G., *Simulation of the kinetics of precipitation reactions in ferritic steels*, Acta Materialia, 53 (2005), S. 519-531.
- [Sha05] Shao, R.; Krane, M. J. M.; Trumble, K. P., *Infiltration and directional solidification of CMSX-4 through a particulate ceramic preform*, Metallurgical and Materials Transactions A, 36A (2005), S. 2461-2469.
- [Sie07] Sieurin, H.; Sandström, R., *Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205*, Materials Science and Engineering A, 444 (2007), S. 271-276.
- [Sim87] Sims, C. T., *Prediction of phase composition*, in Sims, C. T., ed., *Superalloys II*, John Wiley & Sons, New York, 1987, S. 189-214.
- [Sim98] Simonetti, M.; Caron, P., *Role and behavior of μ phase during deformation of a Nickel-based single crystal superalloy*, Materials Science and Engineering A, 254 (1998), S. 1-12.
- [Sin72] Sinha, A. K., *Topologically close-packed structures of transition metal alloys*, Progress in Materials Science, 15 (1972), S. 81-185.

- [Sin94] Singer, R. F., *Advanced materials and processes for land-based gas turbines*, Materials for Advanced Power Engineering, 2 (1994), S. 1707-1729.
- [Sin95] Singer, R. F., *Möglichkeiten der Effizienzsteigerung von Gasturbinen durch innovative Werkstofftechnik*, VDI Berichte, 1151 (1995), S. 389-396.
- [Sou02] Sourmail, T., *Simultaneous precipitation reactions in creep-resistant austenitic stainless steels*, Dissertation, University of Cambridge, Cambridge, 2002.
- [Sou03] Sourmail, T.; Bhadeshia, H. K. D. H., *Modelling simultaneous precipitation reactions in austenitic stainless steels*, CALPHAD, 27 (2003), S. 169-175.
- [Spo96] Sponseller, D. L., *Differential thermal analysis of Nickel-base superalloys*, in Kissinger, R. D.; Deye, D. J.; Anton, D. L.; Cetel, A. D.; Nathal, M. V.; Pollock, T. M.; Woodford, D. A. (Hrsg.), *Superalloys 1996*, TMS, Seven Springs, USA, 1996, S. 259-270.
- [Ste96] Steinbach, I.; Pezzolla, F.; Nestler, B.; Seeßelberg, M.; Prieler, R.; Schmitz, G. J.; Rezende, J. L. L., *A phase field concept for multiphase systems*, Physica D, 94 (1996), S. 135-147.
- [Sun81] Sundman, B.; Ågren, J., *A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 42 (1981), S. 297-301.
- [Svo04] Svoboda, J.; Fischer, F. D.; Fratzl, P.; Kozeschnik, E., *Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates I: Theory*, Materials Science and Engineering A, 2004 (2004), S. 166-174.
- [Tay50] Taylor, A., *Lattice Parameters of Binary Nickel-Cobalt Alloys*, Journal of the Institute of Metals, 77 (1950), S. 585-594.
- [Tin04] Tin, S.; Yeh, A. C.; Ofori, A. P.; Reed, R. C.; Babu, S. S.; Miller, M. K., *Atomic partitioning of ruthenium in Ni-based superalloys*, in Green, K. A.; Pollock, T. M.; Harada, H.; Howson, T. E.; Reed, R. C.; Schirra, J. J.; Walston, S. (Hrsg.), *Superalloys*, TMS, Seven Springs, USA, 2004, S. 735-741.
- [Tin06] Tin, S.; Zhang, L.; Brewster, G.; Miller, M., *Investigation of Oxidation Characteristics and Atomic Partitioning in Platinum and Ruthenium Bearing Single-Crystal Ni-Based Superalloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 37A (2006), S. 1389-1396.
- [Vol02] Volek, A., *Erstarrungsmikrostruktur und Hochtemperatureigenschaften rheniumhaltiger, stängelkristalliner Nickel-Basis-Superlegierungen*, Dissertation, Technische Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2002.
- [Vol04] Volek, A.; Singer, R., *Effect of solidification conditions on TCP phase formation, casting porosity and mechanical properties in a recently developed Re-containing Nickel-base superalloy with columnar grain structure*, in Green, K.; Pollock, T.; Harada, H.; Howson, T.; Reed, R.; Schirra, J.; Walston, S. (Hrsg.), *Superalloys 2004*, TMS, Seven Springs, USA, 2004, S. 713-718.

- [Vol05] Volek, A.; Pyczak, F.; Singer, R. F.; Mughrabi, H., *Partitioning of Re between γ and γ' phase in Nickel-base superalloys*, Scripta Materialia, 52 (2005), S. 141-145.
- [Vol06] Volek, A.; Singer, R.; Bürgel, R.; Grossmann, J.; Wang, Y., *Influence of topologically closed packed phase formation on creep rupture life of directionally solidified Nickel-base superalloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 37A (2006), S. 405-410.
- [Wal05] Walter, C. H., B; Warnken, N, *Simulation of the solidification of CMSX-4*, Materials Science and Engineering A, 397 (2005), S. 385-390.
- [Wal91] Walston, W.; Bernstein, I.; Thompson, A., *The role of the γ/γ' eutectic and porosity on the tensile behavior of a single-crystal Nickel-base superalloy*, Metallurgical and Materials Transactions A, 22 (1991), S. 1443-1451.
- [War05] Warnken, N.; Ma, D.; Mathes, M.; Steinbach, I., *Investigation of eutectic island formation in SX superalloys*, Materials Science and Engineering A, 413-414 (2005), S. 267-271.
- [Woo66] Woodyatt, L.; Sims, C.; Beattie Jr, H., *Prediction of sigma-type phase occurrence from compositions in austenitic superalloys*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 236 (1966), S. 519-527.
- [Yan07] Yang, J. X.; Zheng, Q.; Sun, X. F.; Guan, H. R.; Hu, Z. Q., *Topologically close-packed phase precipitation in a nickel-base superalloy during thermal exposure*, Materials Science and Engineering A, 465 (2007), S. 100-108.
- [Yeh04] Yeh, A.; Rae, C.; Tin, S., *High temperature creep of Ru-bearing Ni-base single crystal superalloys*, in Green, K.; Pollock, T.; Harada, H.; Howson, T.; Reed, R.; Schirra, J.; Walston, S. (Hrsg.), *Superalloys 2004*, TMS, Seven Springs, USA, 2004, S. 677-685.
- [Yeh06] Yeh, A.; Tin, S., *Effects of Ru on the high-temperature phase stability of Ni-base single-crystal superalloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 37A (2006), S. 2621-2631.
- [Yeh08] Yeh, A. C.; Sato, A.; Kobayashi, T.; Harada, H., *On the creep and phase stability of advanced Ni-base single crystal superalloys*, Materials Science and Engineering A, 490 (2008), S. 445-451.
- [Yok03] Yokokawa, T.; Osawa, M.; Nishida, K.; Kobayashi, T.; Koizumi, Y.; Harada, H., *Partitioning behavior of platinum group metals on the γ and γ' phases of Ni-base superalloys at high temperatures*, Scripta Materialia, 49 (2003), S. 1041-1046.
- [Zha02] Zhao J.C., Henry M.F. *CALPHAD - Is it ready for superalloy design? Advanced Engineering Materials*, 4 (2002), S. 501-508.
- [Zho06] Zhou, J.; Volek, A.; Singer, R.F., *Effect of grain boundary characteristics on hot tearing in directional solidification of superalloys*, Journal of Materials Research, 21 (2006), S. 2361-2370.

Anhang A. Mobilitätsdatenbank WTMNi2

Das Modell zur Beschreibung der Mobilitäten basiert auf der Redlich-Kister-Gleichung (4.35) und wird mit Hilfe der Parameter Q_i^j und ${}^k A_i^{pj}$ definiert. Für beide Parameter wird eine lineare Temperaturabhängigkeit mit den Koeffizienten $V_{i,A}^j$ und $V_{i,B}^j$ sowie der Temperatur T berücksichtigt.

$$Q_i^j = V_{i,A}^j + V_{i,B}^j \cdot T \quad (\text{A.1})$$

Damit lässt sich der Parametersatz für die Diffusion in der γ -Phase (kfz) des binären Systems Ni-Ru wie folgt beschreiben:

$$\begin{aligned} Q_{\text{Ru}}^{\text{Ni}} &= V_{\text{Ru},A}^{\text{Ni}} + V_{\text{Ru},B}^{\text{Ni}} \cdot T \\ Q_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} &= V_{\text{Ni},A}^{\text{Ni}} + V_{\text{Ni},B}^{\text{Ni}} \cdot T \\ Q_{\text{Ni}}^{\text{Ru}} &= V_{\text{Ni},A}^{\text{Ru}} + V_{\text{Ni},B}^{\text{Ru}} \cdot T \\ Q_{\text{Ru}}^{\text{Ru}} &= V_{\text{Ru},A}^{\text{Ru}} + V_{\text{Ru},B}^{\text{Ru}} \cdot T \\ {}^0 A_{\text{Ni}}^{\text{Ni,Ru}} &= V_{\text{Ni},A}^{\text{Ni,Ru}} + V_{\text{Ni},B}^{\text{Ni,Ru}} \cdot T \\ {}^0 A_{\text{Ru}}^{\text{Ru,Ni}} &= V_{\text{Ru},A}^{\text{Ru,Ni}} + V_{\text{Ru},B}^{\text{Ru,Ni}} \cdot T \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

In Kapitel 5.2.2 wurde bereits erläutert, dass die Koeffizienten $V_{\text{Ni},A}^{\text{Ni}}$ und $V_{\text{Ni},B}^{\text{Ni}}$ mit der Datenbank von Campbell et al. (2002) konsistent sein müssen, um mit den Parametern das Element Ru in der Datenbank ergänzen zu können [Cam02]. Der Parameter Q_i^j beschreibt die Diffusion des Elements i in einer reinen Phase des Elements j und ${}^k A_i^{pj}$ den Wechselwirkungsparameter. Dieser entspricht dem Parameter MQ , der in der Datenbank gespeichert wird (siehe Kapitel 4.4.2). Das bedeutet, dass beispielsweise der Parameter Q_i^{Re} die Diffusion in der kfz-Phase des Rheniums darstellt, welche nur metastabil existiert. Es bestehen erhebliche Schwierigkeiten, solch einen Parameter zu bestimmen, da Messungen in dieser Phase nicht möglich sind. Andererseits ist er für die Beschreibung in der Datenbank erforderlich.

Daher wird in diesem Kapitel eine Abschätzung für die Parameter in den metastabilen Randphasen abgeleitet. Für die Modellierung der Mobilität gilt die Gleichung (4.33):

$$M_i = \frac{\Theta_i}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta Q_i}{RT}\right) \quad (\text{A.3})$$

Die Sprungkonstante Θ_i ergibt sich mit der Gitterkonstante a und der Sprungfrequenz ω aus der Gleichung (4.34):

$$\Theta_i = a_i^2 \cdot \omega_i \quad (\text{A.4})$$

Durch Logarithmierung der Gleichung (A.3) erhält man:

$$RT \cdot \ln(M_i \cdot RT) = -\Delta Q_i + RT \cdot \ln(\Theta_i) = \sum MQ \quad (\text{A.5})$$

Die rechte Seite wird nun durch die Redlich-Kister-Gleichung (4.35) modelliert. Ein Vergleich mit der Gleichung (A.1) ergibt damit die Parameter $V_{i,A}^j$ und $V_{i,B}^j$ für die einzelnen Terme der Redlich-Kister-Gleichung:

$$V_{i,A}^j = -\Delta Q_i^j \quad (\text{A.6})$$

$$V_{i,B}^j = R \cdot \ln(\Theta_i^j) \quad (\text{A.7})$$

Nun müssen noch die benötigten Parameter $\Delta Q_i^{\text{Re/Ru}}$ und $\Theta_i^{\text{Re/Ru}}$ abgeschätzt werden. Die Aktivierungsenergie der Diffusion $\Delta Q_i^{\text{Re/Ru}}$ kann mit der folgenden empirischen Beziehung ermittelt werden, welche auch für metastabile Phasen mit kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur gilt [Cam02]:

$$\Delta Q_i^{\text{fcc}} \approx 17 \cdot R \cdot T_{m,\text{fcc}} \quad (\text{A.8})$$

Die benötigte Schmelztemperatur $T_{m,\text{fcc}}$ der (metastabilen) kfz-Phase eines Metalls lässt sich auch für metastabile Phasen mittels CALPHAD-Berechnungen und der Datenbank TTNi7 einfach abschätzen.

Die Sprungkonstante $\Theta_i^{\text{Re/Ru}}$ kann mit der Gleichung (A.4) berechnet werden. Es lässt sich in guter Näherung annehmen, dass die Sprungfrequenz in Nickel der von Rhenium und Ruthenium entspricht. Die Sprungfrequenz ω_{Ni} für Nickel wird aus der Datenbank von Campbell et al. (2002) berechnet. Man findet dort die Werte $Q_{\text{Ni}} = 287 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Theta_{\text{Ni}} = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [Cam02]. Die Gitterkonstante von Ni ist $a_{\text{Ni}} = 352,4 \text{ pm}$ [Tay50]. Also gilt Folgendes:

$$\omega_{\text{Ni}} = \omega_{\text{Re}} = \omega_{\text{Ru}} = 1,82 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.9})$$

Damit lassen sich nun die Sprungkonstanten $\Theta_i^{\text{Re/Ru}}$ mit der Gleichung (A.4) und der Gitterkonstanten \bar{a} ermitteln, für nicht-kubische Gitter wird dafür das arithmetische Mittel genommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle A.1 dargestellt. Sämtliche erhaltenen Werte sind physikalisch sinnvoll.

Tabelle A.1: Abgeschätzte Parameter für die Aktivierungsenergie und die Sprungkonstante in der kfz-Phase von Re und Ru.

Phase	$T_{m, fcc} \text{ (TTNi7)} / \text{K}$	$\Delta Q_i / \text{kJ mol}^{-1}$	\bar{a} / pm	$\Theta_i / \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
kfz-Re	3084,5	436	323,9 [Liu70]	$1,91 \cdot 10^{-4}$
kfz-Ru	2082,4	294	315,3 [Fin71]	$1,81 \cdot 10^{-4}$

Für den Parametersatz zur Beschreibung der Diffusion im binären System Ni-Re gilt jetzt Folgendes.

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{Ni}}^{\text{Re}} &= -436000 - 71,2 \cdot T \\
 Q_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} &= -287000 - 69,8 \cdot T \\
 Q_{\text{Re}}^{\text{Re}} &= -436000 - 71,2 \cdot T \\
 Q_{\text{Re}}^{\text{Ni}} &= V_{\text{Re,A}}^{\text{Ni}} + V_{\text{Re,B}}^{\text{Ni}} \cdot T \\
 {}^0 A_{\text{Ni}}^{\text{Ni,Re}} &= V_{\text{Ni,A}}^{\text{Ni,Re}} + V_{\text{Ni,B}}^{\text{Ni,Re}} \cdot T \\
 {}^0 A_{\text{Re}}^{\text{Re,Ni}} &= V_{\text{Re,A}}^{\text{Re,Ni}} + V_{\text{Re,B}}^{\text{Re,Ni}} \cdot T
 \end{aligned} \tag{A.10}$$

Für das System Ni-Ru gilt analog:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{Ni}}^{\text{Ru}} &= -294000 - 71,6 \cdot T \\
 Q_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} &= -287000 - 69,8 \cdot T \\
 Q_{\text{Ru}}^{\text{Ru}} &= -294000 - 71,6 \cdot T \\
 Q_{\text{Ru}}^{\text{Ni}} &= V_{\text{Ru,A}}^{\text{Ni}} + V_{\text{Ru,B}}^{\text{Ni}} \cdot T \\
 {}^0 A_{\text{Ni}}^{\text{Ni,Ru}} &= V_{\text{Ni,A}}^{\text{Ni,Ru}} + V_{\text{Ni,B}}^{\text{Ni,Ru}} \cdot T \\
 {}^0 A_{\text{Ru}}^{\text{Ru,Ni}} &= V_{\text{Ru,A}}^{\text{Ru,Ni}} + V_{\text{Ru,B}}^{\text{Ru,Ni}} \cdot T
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

Die übrigen Parameter müssen durch Anpassung des Modells an experimentelle Messungen bestimmt werden.

Parameter der Phase „FCC_A1“

Tabelle A.2: Parametersatz für die Phase „FCC_A1“ der Mobilitätsdatenbank WTMNi2. Nicht angegebene Parameter $MQ(FCC\&X, Y:VA)$ werden durch $MQ(FCC\&X, Ni:VA)$, also die Wechselwirkung X-Y durch X-Ni ersetzt.

DICTRA-Nomenklatur	Mobilitätsparameter	Parameter	Quelle
Aluminium			
MQ(FCC_A1&Al,Al:VA)	Q_{Al}^{Al}	-142000 - 72,1·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Al,Cr:VA)	Q_{Al}^{Cr}	-235000 - 82·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Al,Ni:VA)	Q_{Al}^{Ni}	-284000 - 59,8·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Al,Ti:VA)	Q_{Al}^{Ti}	-284000 - 59,8·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Al,Al,Cr:VA;0)	${}^0A_{Al}^{Al,Cr}$	+335000	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Al,Al,Ni:VA;0)	${}^0A_{Al}^{Al,Ni}$	-41300 - 91,2·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Al,Cr,Ni:VA;0)	${}^0A_{Al}^{Cr,Ni}$	-53200	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Al,Al,Ti:VA;0)	${}^0A_{Al}^{Al,Ti}$	+335000	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Al,Ni,Ti:VA;0)	${}^0A_{Al}^{Ni,Ti}$	-53200	[Cam02]
Cobalt			
MQ(FCC_A1&Co,Co:VA)	Q_{Co}^{Co}	-286175 - 76,0·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Co,Ni:VA)	Q_{Co}^{Ni}	-284169 - 67,6·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Co,Co,Ni:VA;0)	${}^0A_{Co}^{Co,Ni}$	+10787 - 11,5·T	[Cam02]
Chrom			
MQ(FCC_A1&Cr,Al:VA)	Q_{Cr}^{Al}	-261700 - 3,71·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Cr,Co:VA)	Q_{Cr}^{Co}	-246904 - 110·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Cr,Cr:VA)	Q_{Cr}^{Cr}	-235000 - 82·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Cr,Ni:VA)	Q_{Cr}^{Ni}	-287000 - 64,4·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Cr,Al,Cr:VA;0)	${}^0A_{Cr}^{Al,Cr}$	-487000	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Cr,Al,Ni:VA;0)	${}^0A_{Cr}^{Al,Ni}$	-118000	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Cr,Cr,Ni:VA;0)	${}^0A_{Cr}^{Cr,Ni}$	-68000	[Cam02]
Hafnium			
MQ(FCC_A1&Hf,Hf:VA)	Q_{Hf}^{Hf}	-235350 - 123·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Hf,Ni:VA)	Q_{Hf}^{Ni}	-251956 - 71,2·T	[Cam02]

(Forts.) Tabelle A.2: Parametersatz für die Phase „FCC_A1“ der Mobilitätsdatenbank WTMNi2. Nicht angegebene Parameter $MQ(FCC\&X, Y:VA)$ werden durch $MQ(FCC\&X, Ni:VA)$, also die Wechselwirkung X-Y durch X-Ni ersetzt.

DICTRA-Nomenklatur	Mobilitätsparameter	Parameter	Quelle
Molybdän			
MQ(FCC_A1&Mo,Co:VA)	Q_{Mo}^{Co}	-256943 - 94,2·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Mo,Mo:VA)	Q_{Mo}^{Mo}	-254975 - 81,5·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Mo,Ni:VA)	Q_{Mo}^{Ni}	-267585 - 79,5·T	[Cam02]
Nickel			
MQ(FCC_A1&Ni,Al:VA)	Q_{Ni}^{Al}	-145900 - 64,3·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Co:VA)	Q_{Ni}^{Co}	-270348 - 87,3·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Cr:VA)	Q_{Ni}^{Cr}	-235000 - 82·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Hf:VA)	Q_{Ni}^{Hf}	-286182 - 84,5·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Mo:VA)	Q_{Ni}^{Mo}	-286000-82·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Ni:VA)	Q_{Ni}^{Ni}	-287000 - 69,8·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Re:VA)	Q_{Ni}^{Re}	-436000 – 71,2·T	neu
MQ(FCC_A1&Ni,Ru:VA)	Q_{Ni}^{Ru}	-294000 - 71,6·T	neu
MQ(FCC_A1&Ni,Ta:VA)	Q_{Ni}^{Ta}	-443736 - 96·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Ti:VA)	Q_{Ni}^{Ti}	-287000 - 69,8·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,W:VA)	Q_{Ni}^W	-628250 - 63,5·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Al,Cr:VA;0)	${}^0A_{Ni}^{Al,Cr}$	-211000	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Al,Ni:VA;0)	${}^0A_{Ni}^{Al,Ni}$	-11300 + 65,5·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Al,Ti:VA;0)	${}^0A_{Ni}^{Al,Ti}$	-211000	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Co,Ni:VA;0)	${}^0A_{Ni}^{Co,Ni}$	+7866 + 7,65·T	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Cr,Ni:VA;0)	${}^0A_{Ni}^{Cr,Ni}$	-81000	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Ni,Re:VA;0)	${}^0A_{Ni}^{Ni,Re}$	-649914	neu
MQ(FCC_A1&Ni,Ni,Ru:VA;0)	${}^0A_{Ni}^{Ni,Ru}$	-70669	neu
MQ(FCC_A1&Ni,Ni,Ta:VA;0)	${}^0A_{Ni}^{Ni,Ta}$	-668454	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Ni,Ti:VA;0)	${}^0A_{Ni}^{Ni,Ti}$	-81000	[Cam02]
MQ(FCC_A1&Ni,Ni,W:VA;0)	${}^0A_{Ni}^{Ni,W}$	+175736	[Cam02]

(Forts.) Tabelle A.2: Parametersatz für die Phase „FCC_A1“ der Mobilitätsdatenbank WTMNi2. Nicht angegebene Parameter $MQ(FCC\&X, Y:VA)$ werden durch $MQ(FCC\&X, Ni:VA)$, also die Wechselwirkung X-Y durch X-Ni ersetzt.

DICTRA-Nomenklatur	Mobilitätsparameter	Parameter	Quelle
Rhenium			
$MQ(FCC_A1\&Re,Ni:VA)$	Q_{Re}^{Ni}	-280864 - 101,4·T	neu
$MQ(FCC_A1\&Re,Re:VA)$	Q_{Re}^{Re}	-436000 - 71,2·T	neu
$MQ(FCC_A1\&Re,Ni,Re:VA;0)$	${}^0A_{Re}^{Ni,Re}$	218584	neu
Ruthenium			
$MQ(FCC_A1\&Ru,Ni:VA)$	Q_{Ru}^{Ni}	-303907 - 68,3·T	neu
$MQ(FCC_A1\&Ru,Ru:VA)$	Q_{Ru}^{Ru}	-294000 - 71,6·T	neu
$MQ(FCC_A1\&Ru,Ni,Ru:VA;0)$	${}^0A_{Ru}^{Ru,Ni}$	-107007	neu
Tantal			
$MQ(FCC_A1\&Ta,Ni:VA)$	Q_{Ta}^{Ni}	-267729 - 79,9·T	[Cam02]
$MQ(FCC_A1\&Ta,Ta:VA)$	Q_{Ta}^{Ta}	-268253 - 108,6·T	[Cam02]
$MQ(FCC_A1\&Ta,Ni,Ta:VA;0)$	${}^0A_{Ta}^{Ni,Ta}$	-163380 - 15,97·T	[Cam02]
Titan			
$MQ(FCC_A1\&Ti,Al:VA)$	Q_{Ti}^{Al}	-256900 - 77,8·T	[Cam02]
$MQ(FCC_A1\&Ti,Ni:VA)$	Q_{Ti}^{Ni}	-256900 - 77,4·T	[Cam02]
$MQ(FCC_A1\&Ti,Ti:VA)$	Q_{Ti}^{Ti}	-256900 - 77,8·T	[Cam02]
$MQ(FCC_A1\&Ti,Al,Ni:VA;0)$	${}^0A_{Ti}^{Al,Ni}$	-118000	[Cam02]
$MQ(FCC_A1\&Ti,Al,Ti:VA;0)$	${}^0A_{Ti}^{Al,Ti}$	+487000	[Cam02]
$MQ(FCC_A1\&Ti,Ni,Ti:VA;0)$	${}^0A_{Ti}^{Ni,Ti}$	-68000	[Cam02]
Wolfram			
$MQ(FCC_A1\&W,Ni:VA)$	Q_W^{Ni}	-282130 - 87,2·T	[Cam02]
$MQ(FCC_A1\&W,W:VA)$	Q_W^W	-311423 - 70,05·T	[Cam02]
$MQ(FCC_A1\&W,Ni,W:VA;0)$	${}^0A_W^{Ni,W}$	-97025	[Cam02]

Parameter der Phase „LIQUID“

Tabelle A.3: Parametersatz für die Phase „LIQUID“ der Mobilitätsdatenbank WTMNi2. Die nicht angegebenen Parameter sind identisch zu den jeweiligen gegebenen.

DICTRA-Nomenklatur	Mobilitätsparameter	Parameter	Quelle
MQ(LIQUID&Al,Al:VA)	Q_{Al}^{Al}	$+R \cdot T \cdot \ln(1 \cdot 10^{-9})$	neu
MQ(LIQUID&Co,Co:VA)	Q_{Co}^{Co}	$+R \cdot T \cdot \ln(1 \cdot 10^{-9})$	neu
MQ(LIQUID&Cr,Cr:VA)	Q_{Cr}^{Cr}	$+R \cdot T \cdot \ln(1 \cdot 10^{-9})$	neu
MQ(LIQUID&Hf,Hf:VA)	Q_{Hf}^{Hf}	$+R \cdot T \cdot \ln(1 \cdot 10^{-9})$	neu
MQ(LIQUID&Mo,Mo:VA)	Q_{Mo}^{Mo}	$+R \cdot T \cdot \ln(1 \cdot 10^{-9})$	neu
MQ(LIQUID&Ni,Ni:VA)	Q_{Ni}^{Ni}	$+R \cdot T \cdot \ln(1 \cdot 10^{-9})$	neu
MQ(LIQUID&Re,Re:VA)	Q_{Re}^{Re}	$+R \cdot T \cdot \ln(1 \cdot 10^{-9})$	neu
MQ(LIQUID&Ru,Ru:VA)	Q_{Ru}^{Ru}	$+R \cdot T \cdot \ln(1 \cdot 10^{-9})$	neu
MQ(LIQUID&Ta,Ta:VA)	Q_{Ta}^{Ta}	$+R \cdot T \cdot \ln(1 \cdot 10^{-9})$	neu
MQ(LIQUID&Ti,Ti:VA)	Q_{Ti}^{Ti}	$+R \cdot T \cdot \ln(1 \cdot 10^{-9})$	neu
MQ(LIQUID&W,W:VA)	Q_{W}^{W}	$+R \cdot T \cdot \ln(1 \cdot 10^{-9})$	neu

Anhang B. Abschätzung der Ausscheidungsverspannung

Die γ -Matrix ist wie von Pyczak (2002) gezeigt in der Umgebung der TCP-Phasenausscheidungen verspannt [Pyc02], da sich die Gitterparameter von Matrix und Ausscheidung unterscheiden. Diese zusätzliche Verformungsenthalpie beeinflusst die Keimbildung (siehe Kapitel 5.1.1). Daher wird die zusätzliche Enthalpie im Folgenden für die verschiedenen TCP-Phasen auf Basis des Kapitels 5.1.1 abgeschätzt. Die Berechnung erfolgt mit den Gitterparametern der Phasen, welche in der Literatur von Karunaratne et al. (2001) und Rae et al. (2001) - allerdings nur für Raumtemperatur - bestimmt wurden [Kar01, Rae01]. Dabei wird der mittlere Gitterparameter \bar{a} gewählt, da die Ausscheidungsphasen nicht kubisch sind:

$$\bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{3} \quad (\text{B.1})$$

Außerdem wird für die Abschätzung angenommen, dass es keine Plastifizierung der umgebenden Matrix gibt, die Verspannung isotrop ist und ein sphärischer Keim gebildet wird. Für die Berechnung muss weiterhin berücksichtigt werden, dass die Elementarzellen der TCP-Phasen zwar wesentlich größer sind, aber mehr Atome enthalten und daher mit dem Volumen je Atom in der Elementarzelle gerechnet werden muss. Die Volumendehnung ε_V ergibt sich aus den auf die Anzahl der Atome in der Elementarzelle normierten Volumina der Matrix V_M und der Ausscheidung V_P wie folgt:

$$\varepsilon_V = \left| \frac{V_M - V_P}{V_M} \right| \quad (\text{B.2})$$

Dabei stehen die Volumendehnung ε_V und die Richtungsdehnung ε_x bei isotroper Dehnung in folgendem Zusammenhang:

$$\varepsilon_V = 3\varepsilon_x \quad (\text{B.3})$$

Die Verspannungsenthalpie lässt sich dann mit Hilfe der Gleichung (5.11) von Kato et al. (1996) berechnen [Kat96], wobei die Poissonzahl ν für Metalle etwa $\nu = 0,33$ ist:

$$\Delta G_s = \frac{2 \cdot (1 + \nu)}{1 - \nu} G \varepsilon^2 \quad (\text{B.4})$$

Dazu werden der Schubmodul von Nickel (70 GPa) und ein typischer Gitterparameter für die γ -Phase von Superlegierungen mit 359 pm gewählt (siehe Kapitel 3.1.1).

Die Tabelle B.1 zeigt, dass die Verspannungsenthalpien in derselben Größenordnung wie die thermodynamischen Triebkräfte liegen können. Diese vereinfacht berechneten

Verspannungsenthalpien sind bei Raumtemperatur so hoch, dass sie kaum noch eine Keimbildung zulassen würden.

Tabelle B.1: Abschätzung der Verspannungsenthalpie der TCP-Keime in der γ -Matrix bei Raumtemperatur. Die benötigten Gitterparameter stammen aus Karunaratne et al. (2001) und Rae et al. (2001) [Kar01, Rae01].

Phase	EV / nm^3	Atome / EZ	$V / \text{nm}/\text{Atom}$	$\varepsilon_V / -$	$\varepsilon_x / -$	$\Delta G_s / \text{Jm}^{-3}$
γ	$46,3 \cdot 10^{-3}$	4	$11,6 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
σ	$406,7 \cdot 10^{-3}$	30	$13,6 \cdot 10^{-3}$	0,17	0,06	$1 \cdot 10^9$
μ	$572,9 \cdot 10^{-3}$	39	$14,7 \cdot 10^{-3}$	0,27	0,09	$2 \cdot 10^9$
P	$749,3 \cdot 10^{-3}$	56	$13,4 \cdot 10^{-3}$	0,16	0,05	$7 \cdot 10^8$

In der Realität tritt sehr wohl Keimbildung auf und über die tatsächlichen Verspannungsenthalpien ist mangels Messdaten bei der Einsatztemperatur nichts bekannt. Deswegen muss angenommen werden, dass die tatsächliche Verspannung bei hoher Temperatur niedriger ist. Die praktischen Berechnungen im Kapitel 5 haben gezeigt, dass die Annahme einer Verspannung von $\varepsilon_x = 0,036$ realistische Ergebnisse ergibt.

Anhang C. Definitionen der Thermodynamik und Kinetik

Tabelle C.1: Definition wichtiger Begriffe der Thermodynamik und Kinetik.

Begriff	Definition
System	offener oder geschlossener betrachteter Bereich
Element	Bestandteil einer Phase, entspricht meist den chemischen Elementen
Komponente	Bestandteil einer Phase, entspricht meist einem Molekül
Phase	Bereich in einem System mit einheitlichen Eigenschaften
Selbstdiffusionskoeffizient	D_i^* , Koeffizient der Selbstdiffusion ohne Konzentrationsgradient
Tracerdiffusionskoeffizient	D_i^* , Koeffizient der Fremdatomdiffusion ohne Konzentrationsgradient
intrinsischer Diffusionskoeffizient	D_{kj}^G , Koeffizient der Diffusion in einem Multikomponentensystem im gitterfixierten Bezugssystem. Diese ist experimentell nicht beobachtbar, da sich das Gitter aufgrund der Wanderung von Leerstellen selbst bewegt.
chemischer Diffusionskoeffizient	\tilde{D}_{ij}^n , Koeffizient der Diffusion in einem Multikomponentensystem im volumenfixierten Bezugssystem, auch als Interdiffusionskoeffizient bezeichnet, wird experimentell beobachtet
volumenfixiertes Bezugssystem	Bezugssystem für die Diffusion, welches so definiert ist, dass kein Nettofluss von Volumen im System auftritt
gitterfixiertes Bezugssystem	Bezugssystem für die Diffusion, welches sich auf das Atomgitter bezieht

Anhang D. Legierungen in der Abbildung 5.24b

Alle Legierungen aus [Car00].

Tabelle D.1: Legierungen, welche zur Untersuchung der TCP-Phasenausscheidung in Abbildung 5.24b genutzt werden. Die homogenisierten Legierungen wurden bei 950 °C, 1050 °C und 1150 °C für 200 h ausgelagert.

Nr.	Legierung
1	MC2
2	MC533
3	MC534
4	MC544
5	MC645
6	MC653
7	CMSX-10M
8	René N6
9	Alloy #11

Anhang E. Parameter der Ausscheidungssimulationen

Tabelle E.1: Parameter der durchgeführten Simulationen der Ausscheidungskinetik. Alle Berechnungen wurden mit den Datenbanken TTNi7 und WTMNi2 durchgeführt. Die molaren Volumina werden aus dem Kapitel 4.2.4 entnommen. Parametervariationen sind jeweils bei den Abbildungen angegeben. Die Legierungszusammensetzungen sind im Anhang F dargestellt.

Abbildung	Phase	N_0 [m^{-3}]	γ [$J m^{-2}$]	G_t [$kJ mol^{-1}$]	ϕ [-]	ε [%]	G [GPa]	f_{net} [-]	EI.	Leg. / Segregationsindex
Abbildung 5.25	σ	$1,0 \cdot 10^{15}$	0,05	255	200	3,6	70	0,2	Ta	SRR300D
Abbildung 5.26	σ	$1,0 \cdot 10^{15}$	0,05	255	200	3,6	70	0,2	Ta	SRR300D
Abbildung 5.27	σ	$1,0 \cdot 10^{15}$	0,05-0,5	255	200	3,6	70	0,2	Ta	SRR300D
Abbildung 5.30	σ	-	0,0 / 0,25	-	1	-	-	-	auto	SRR300D
Abbildung 5.30	σ	$1,0 \cdot 10^{15}$	0,05	255	1	3,6	70	0,2	var.	SRR300D ($r_{lim} = \infty$)
Abbildung 5.30	σ	$1,0 \cdot 10^{15}$	0,05	255	1	3,6	70	0,2	auto	SRR300D
Abbildung 5.31	σ, μ, P	$1,0 \cdot 10^{15}$	σ : 0,05 μ, P : 0,05 μ, P : 0,5	255	200	3,6	70	0,2	-	TMS-121
Abbildung 5.34ff	σ, μ, P	$1,0 \cdot 10^{15}$	σ : 0,05 μ, P : 0,05	255	1	3,6	70	0,2	auto	Ni-12Cr-16W (at-%)
Abbildung 5.37ff	σ, μ, P	$1,0 \cdot 10^{15}$	σ : 0,05 μ, P : 0,05	255	200	3,6	70	0,2	auto	TMS-121
Abbildung 5.42	σ	$1,0 \cdot 10^{15}$	0,05	255	200	3,6	70	0,2	Ta	SRR300D
Abbildung 5.45	P	$5,0 \cdot 10^{15}$	0,05	255	200	3,6	70	0,2	Ta	TMS-121 1,25 Re 1,05 W

(Forts.) Tabelle E.1: Parameter der durchgeführten Simulationen der Ausscheidungskinetik. Alle Berechnungen wurden mit den Datenbanken TTNi7 und WTMNi2 durchgeführt. Die molaren Volumina werden aus dem Kapitel 4.2.4 entnommen. Parametervariationen sind jeweils bei den Abbildungen angegeben. Die Legierungszusammensetzungen sind im Anhang F dargestellt.

Abbildung	Phase	N_0 [m ⁻³]	γ [J m ⁻²]	G_t [kJ mol ⁻¹]	ϕ [-]	ε [%]	G [GPa]	f_{het} [-]	El.	Leg. / Segregationsindex
Abbildung 5.45	P	$3,0 \cdot 10^{14}$	0,22	255	100	3,6	70	0,2	Ta	TMS-138+ 1,25 Re 1,05 W
Abbildung 5.49	P	$1,0 \cdot 10^{16}$	0,05	255	1	3,6	70	0,2	Ta	TMS121
Gußzustand										Al: 0,9, Co: 1,0
Interdendrischer Bereich (ID)										Cr: 0,9, Mo: 1,1 Re: 1,9, Ta: 0,5 W: 1,2
Abbildung 5.49	P	$5,0 \cdot 10^{15}$	0,05	255	1	3,6	70	0,2	Ta	TMS121
Gußzustand										Al: 1,1, Co: 1,0
Dendritenkern (D)										Cr: 1,6, Mo: 1,7 Re: 0,4, Ta: 1,8 W: 0,9
Abbildung 5.49	P	$1,0 \cdot 10^{15}$	0,05	255	1	3,6	70	0,2	Ta	TMS-121
wärmebeh. (ID)										W: 0,95, Re: 0,8
Abbildung 5.49	P	$1,0 \cdot 10^{16}$	0,05	255	1	3,6	70	0,2	Ta	TMS-121
wärmebeh. (D)										W: 1,05, Re: 1,25

(Forts.) Tabelle E.1: Parameter der durchgeführten Simulationen der Ausscheidungskinetik. Alle Berechnungen wurden mit den Datenbanken TTNi7 und WTMNi2 durchgeführt. Die molaren Volumina werden aus dem Kapitel 4.2.4 entnommen. Parametervariationen sind jeweils bei den Abbildungen angegeben. Die Legierungszusammensetzungen sind im Anhang F dargestellt.

Abbildung	Phase	N_0 [m ⁻³]	γ [J m ⁻²]	G_t [kJ mol ⁻¹]	ϕ [-]	ε [%]	G [GPa]	f_{het} [-]	El.	Leg. / Segregationsindex
Abbildung 5.51	σ	$1,0 \cdot 10^{15}$	0,05	255	200	3,6	70	0,2	Ti	EROS4
Abbildung 5.51	σ	$1,0 \cdot 10^{18}$	0,05	255	200	3,6	70	0,2	Ta	1,25 Re, 1,05 W IN792Re
Tabelle 5.6	σ, μ, P	$1,0 \cdot 10^{15}$	0,05-0,5	255	-	3,6	70	0,2	-	1,25 Re, 1,05 W SRR300D

Anhang F. Zusammensetzung der untersuchten Legierungen

Tabelle F.1: Zusammensetzung der untersuchten Ni-Basis-Superlegierungen in wt-%.

Legierung	Al	Co	Cr	Mo	Re	Ta	Ti	W	B ¹	C ¹	Hf	Zr ¹	and.	Quelle
CMSX-4	5,6	9,0	6,5	0,6	3,0	6,5	1,0	6,0	-	-	0,1	-	-	[Sin94]
EROS 4	5,5	9,0	12,5	1,9	-	6,0	2,0	4,0	13	80	-	8	-	[Vol02]
IN792Re	3,4	9,0	12,5	1,9	3,0	4,0	3,9	4,0	13	80	-	8	-	[Vol02]
TMS-121	6,0	6,0	3,0	3,0	5,0	5,7	-	6,0	-	-	0,1	-	-	[Sat06]
TMS-138	5,9	5,9	2,9	2,9	4,9	5,6	-	5,9	-	-	0,1	-	2 Ru	[Sat06]
TMS-138+	5,9	5,9	2,9	2,9	4,9	5,6	-	5,9	-	-	0,1	-	2,5 Ru	[Sat06]
SRR300D	5,8	8,0	4,0	2,2	4,7	7,5	-	5,2	-	-	0,1	-	-	[Hob08b]
SRR300D +3Ru	5,6	7,8	3,9	2,1	4,6	7,3	-	5,0	-	-	0,1	-	3 Ru	[Hob08b]
UM-F9	6,1	7,0	-	-	3,8	6,5	-	4,4	-	-	-	-	9,6 Ru	[Car06]
ASTRA1-00	6,1	8,9	5,3	1,0	-	6,7	-	6,2	-	-	-	-	-	[Hec10a]
ASTRA1-01	6,1	8,9	5,2	1,0	-	6,7	-	6,1	-	-	-	-	1,7 Ru	[Hec10a]
ASTRA1-02	6,0	8,8	5,2	1,0	-	6,6	-	6,1	-	-	-	-	3,4 Ru	[Hec10a]
ASTRA1-10	6,0	8,7	5,1	1,0	3,1	6,6	-	6,1	-	-	-	-	-	[Hec10a]
ASTRA1-11	6,0	8,7	5,1	0,9	3,0	6,5	-	6,0	-	-	-	-	1,7 Ru	[Hec10a]
ASTRA1-12	5,9	8,6	5,1	0,9	3,0	6,5	-	6,0	-	-	-	-	3,3 Ru	[Hec10a]
ASTRA1-13	5,9	8,6	5,0	0,9	3,0	6,4	-	5,9	-	-	-	-	4,9 Ru	[Hec10a]
ASTRA1-14	5,8	8,5	5,0	0,9	3,0	6,4	-	5,9	-	-	-	-	6,5 Ru	[Hec10a]
ASTRA1-20	5,9	8,6	5,0	0,9	6,0	6,4	-	5,9	-	-	-	-	-	[Hec10a]
ASTRA1-21	5,8	8,5	5,0	0,9	6,0	6,4	-	5,9	-	-	-	-	1,6 Ru	[Hec10a]
ASTRA1-22	5,8	8,4	5,0	0,9	5,9	6,3	-	5,9	-	-	-	-	3,2 Ru	[Hec10a]
ASTRA1-23	5,8	8,4	4,9	0,9	5,9	6,3	-	5,8	-	-	-	-	4,8 Ru	[Hec10a]

¹ in $1 \cdot 10^{-3}$ wt-%

Anhang G. Zusammensetzung wichtiger Superlegierungen

Tabelle G.1: Zusammensetzung wichtiger Ni-Basis-Superlegierungen in wt-%.

Legierung	Al	Co	Cr	Mo	Re	Ta	Ti	W	B ¹	C ¹	Hf	Zr ¹	and.	Quelle
konventionell abgegossene Legierungen														
MM246	5,5	10	9,0	2,5	-	1,5	1,5	10	15	150	-	50	-	[Sin94]
IN100	5,5	15	10	3,0	-	-	4,7	-	15	180	-	60	1 V	[Bür06]
GTD111	3,0	9,5	14	1,5	-	2,8	4,9	3,8	10	100	-	-	-	[Bür06]
IN738LC	3,4	8,5	16	1,7	-	1,7	3,4	2,6	10	110	-	50	0,9 Nb	[Bür06]
Gerichtet erstarrte Legierungen (DS-Legierungen)														
CM247LC	5,6	9,2	8,1	0,5	-	3,2	0,7	9,5	10	70	1,4	10	-	[Bür06]
MM247	5,5	10	8,4	0,6	-	3,0	1,0	10	15	150	1,5	50	-	[Bür06]
IN792LC	3,4	9,0	12,5	1,85	-	4,1	3,8	4,1	15	80	1,0	20	-	[Sin94]
CM186LC	5,7	9,0	6,0	0,5	-	3,0	0,7	8,0	15	70	1,4	50	-	[Sin94]
1. Generation Einkristalllegierungen (SX-Legierungen)														
SC 16	3,5	-	16,0	3,0	-	3,5	3,5	-	-	-	-	-	-	[Bür06]
CMSX-2	5,6	5,0	8,0	0,6	-	6,0	1,0	8,0	-	-	-	-	-	[Sin94]
CMSX-6	4,8	5,0	10,0	3,0	-	2,0	4,7	-	30	-	-	80	-	[Bür06]
PWA1483	3,6	9	12,2	1,9	-	5	4,1	3,8	-	70	-	-	-	[Bür06]
SRR99	5,5	5,0	8,5	-	-	2,8	2,2	9,5	-	20	-	-	0,7 Nb	[Bür06]
René N4	3,7	8,0	9,0	2,0	-	4,0	4,2	6,0	-	-	-	-	0,5 Nb	[Sin94]
2. Generation Einkristalllegierungen (SX-Legierungen)														
CMSX-4	5,6	9,0	6,5	0,6	3,0	6,5	1,0	6,0	-	-	0,1	-	-	[Sin94]
PWA1484	5,6	10	5	2	3,0	8,7	-	6,0	-	-	0,1	-	-	[Bür06]
René N5	6,2	7,5	7,0	1,5	3,0	6,5	-	5,0	4	50	0,15	-	0,01 Y	[Bür06]
3. Generation Einkristalllegierungen (SX-Legierungen)														
CMSX-10	5,7	3,0	2,0	0,4	6,0	8,0	0,2	5,0	-	-	0,03	-	0,1 Nb	[Bür06]
René N6	5,75	12,5	4,2	1,4	5,4	7,2	-	6	4	50	0,15	-	0,01 Y	[Bür06]
SRR300D	5,8	8,0	4,0	2,2	4,7	7,5	-	5,2	-	-	0,1	-	-	[Hob08b]
TMS-121	6,0	6,0	3,0	3,0	5,0	5,7	-	6,0	-	-	0,1	-	-	[Sat06]
4. Generation Einkristalllegierungen (SX-Legierungen)														
MC653	5,3	-	4	1	5	6,2	1	6	-	-	-	-	3 Ru 0,1 Si	[Har03]
TMS-138	5,9	5,9	2,9	2,9	4,9	5,6	-	5,9	-	-	0,1	-	2 Ru	[Sat06]
SRR300D +3Ru	5,6	7,8	3,9	2,1	4,6	7,3	-	5,0	-	-	0,1	-	3 Ru	[Hob08b]
TMS-138+	5,9	5,9	2,9	2,9	4,9	5,6	-	5,9	-	-	0,1	-	2,5 Ru	[Sat06]
5. Generation Einkristalllegierungen (SX-Legierungen)														
TMS-162	5,8	5,8	2,9	3,9	4,9	5,6	-	5,8	-	-	0,09	-	6,0 Ru	[Har03]

¹ in $1 \cdot 10^{-3}$ wt-%

Lebenslauf

Name: Dipl.-Ing. Ralf Rettig

Geburtsort: Nürnberg

Familienstand: ledig

Schulbildung:

1988 – 1992 Grundschule Eichstätter Straße in Nürnberg

1992 – 2001 Sigmund-Schuckert-Gymnasium Nürnberg

Wehrersatzdienst:

2001 – 2007 Katastrophenschutz, Bundesanstalt Technisches Hilfswerk, Schwabach

Hochschulausbildung:

2001 – 2006 Studium der Werkstoffwissenschaften an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Kernfach: Werkstoffe in der Medizin

Mai 2006 Diplom in Werkstoffwissenschaften

2008 Forschungsaufenthalt an der Königlich-Technischen Hochschule (Kungliga Tekniska högskolan, KTH) Stockholm, Schweden

2006 – 2009 Promotionsstipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Graduiertenkolleg 1229 „Stabile und metastabile Mehrphasensysteme bei hohen Anwendungstemperaturen“ an der Universität Erlangen-Nürnberg

Berufliche Tätigkeit:

seit Juli 2009 Akademischer Rat a. Z. am Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Technologie der Metalle der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Sprachkenntnisse: Englisch (fließend in Wort und Schrift)

Französisch (sehr gute Kenntnisse in Wort und Schrift)

Italienisch (gute Kenntnisse in Wort und Schrift)

Schwedisch (Kenntnisse in Wort und Schrift)