

**Kornfeinung borhaltiger
Hochtemperatur-Leichtbaulegierungen
auf Basis der intermetallischen Phase γ -TiAl**

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Daniel-Hendrik Gossler

aus
Geesthacht

2012

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Bormann
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. J. Albrecht
3. Gutachter: Prof. Dr. H. Clemens

Tag der mündlichen Prüfung: 19. 10. 2012

urn:nbn:de:gbv:830-tubdok-11756

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. R. Bormann für die Betreuung der vorliegenden Arbeit. Er hat mir die Möglichkeit gegeben, über die technologisch wichtige Legierungsgruppe der Titanaluminide zu forschen. Die interessanten Gespräche mit Ihm über heterogene Keimbildung und Thermodynamik haben zu dieser Arbeit beigetragen. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Albrecht und Herrn Prof. Dr. H. Clemens bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferats sowie bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. F. Keil für den Prüfungsvorsitz.

Meinen besonderen Dank richte ich an Herrn Dr. R. Günther. Sein wohlwollendes Interesse am Fortschritt dieser Arbeit und seine Unterstützung haben mir beim Schreiben sehr geholfen. Herr Dr.-Ing. C. Hartig hat mir den Quelltext für das sogenannte Freie Wachstumsmodell zur Verfügung gestellt. Frau U. Granz-Schnibbe hat mich in der Metallographie unterstützt. Beiden spreche ich hierfür Dank aus.

Die folgenden Personen haben mir ihre Ergebnisse im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojekts zur Verfügung gestellt: Dr.-Ing. U. Hecht, Prof. Dr. F. Pyzcak, Dr. A. Stark und Dr. M. Apel. Dafür und für die anregenden Gespräche bedanke ich mich an dieser Stelle.

Mein abschließender Dank gilt dem an der Technischen Universität Hamburg-Harburg ansässigen Institut für Werkstoffphysik und Werkstofftechnologie und seinen Mitarbeitern.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	iii
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1 γ -TiAl-Basislegierungen	4
2.2 Kornfeinung durch heterogene Keimbildung	8
2.3 Das Freie Wachstumsmodell	12
3. Motivation und Ziele	18
3.1 Motivation	18
3.2 Zielsetzung	18
4. Experimentelles	20
4.1 Experimente	20
4.1.1 Vorlegierung	20
4.1.2 Gießversuche	22
4.2 Untersuchungsmethoden	23
4.2.1 Präparation	23
4.2.2 Mikroskopische Untersuchungen	24
4.2.3 Röntgenographische Phasenanalyse	26
5. Ergebnisse	27
5.1 Kristallographische Untersuchungen zu heterogener Keimbildung	27
5.1.1 Kristallographische Daten	27
5.1.2 Prognostizierte Orientierungsbeziehungen	31
5.2 Experimentelle Ergebnisse	37
5.2.1 Chemische Zusammensetzung	37
5.2.2 Gefügecharakterisierung	38
5.2.3 Phasenanalyse	43
5.2.4 Partikelmorphologie	45
5.2.5 Partikelgrößenverteilungen	47

Inhaltsverzeichnis

5.3 Simulation der $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße	50
5.3.1 Modellparameter	50
5.3.2 Simulationsergebnisse	52
5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse	59
6. Diskussion	61
6.1 $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung	61
6.1.1 Phasenbildung	61
6.1.2 $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung in der binären Referenzlegierung	63
6.1.3 $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung in der ungeimpften Legierung	64
6.1.4 $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung in der geimpften Legierung	70
6.2 $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung	77
6.2.1 Keimbildungsflächen	77
6.2.2 Auflösung und Wachstum von TiB_2 -Partikeln	83
6.2.3 Solutale Effekte	86
6.2.4 Zusammenführung der Modellerweiterungen	89
7. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	92
Anhang	101
Literaturverzeichnis	103

Abkürzungen und Symbole

a	Breite
A	Fläche
At.-%	Atom-Prozent
a, b, c	Gitterparameter
b	Länge
B	basale Gitterebene
C	gelöster Elementgehalt
C_p	volumenspezifische Wärmekapazität
d	Durchmesser
D	Korngröße
d_{hk(i)l}	orthogonaler Abstand zwischen parallelen Gitterebenen
d_{Part}	Partikeldurchmesser
D_x	Diffusionskoeffizient des Legierungselements x in einer Schmelze
f(ϕ)	katalytischer Faktor
f_{uv(t)w}	interatomarer Abstand entlang einer Gitterrichtung
F	stereologischer und topographischer Faktor
h	Höhe
hk(i)l	Indices einer Gitterebene
hom	homogene Keimbildung
HZG	Helmholtz-Zentrum Geesthacht
i	ganzzahliger Index
I	Grenzfläche (Interface)
k	Keim
L	Schmelze (Liquidus)
N	Keimbildungssubstrat
N_a	Anzahl aktiver Partikel
OB	kristallographische Orientierungsbeziehung
P	prismatische Gitterebene
P(i)	Anordnung aus einer Anzahl von i prismatischer Gitterebenen
part	Partikel
r	Radius
r*	kritischer Radius für heterogene Keimbildung
r_{Part}	Partikelradius
REM	Rasterelektronenmikroskop

Abkürzungen und Symbole

S	sog. Übersättigungsparameter
S	Festkörper (Solidus)
t	Zeit
T	Temperatur
T_K	sog. Krümmungsunterkühlung
T_L	Liquidustemperatur
T_S	Solidustemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TiB₂	interstitielle Verbindung mit der Kristallstruktur C32
uv(t)w	Indices einer Gitterrichtung
v	Geschwindigkeit
x	kontextbezogene Variable
α(Ti), α	Titanmischkristall mit der hexagonal dichtest gepackten Kristallstruktur
α₂-Ti₃Al	intermetallische Phase mit der Kristallstruktur D0 ₁₉
β(Ti), β	Titanmischkristall mit der kubisch raumzentrierten Kristallstruktur
γ-TiAl	intermetallische Phase mit der Kristallstruktur L1 ₀
δ_{hk(il)w}	atomare Fehlpassung zwischen Gitterebenen
δ_{uv(t)w}	atomare Fehlpassung zwischen Gitterrichtungen
ΔG*	Differenz in der Freien Enthalpie zur Überwindung einer Keimbildungsbarriere
ΔH_V	volumenspezifische Schmelzenthalpie
ΔS_V	volumenspezifische Schmelzentropie
ΔT	Schmelzenunterkühlung, T-T _L
ΔT_{Krit}	kritische Unterkühlung des Keimwachstums
ΔT_S	solutale Schmelzenunterkühlung, T-T _L -T _K
κ	geometrischer Faktor
ρ, ρ(d)	Häufigkeitsdichtefunktion
σ	Grenzflächenenergie
φ	Kontaktwinkel

1. Einleitung

Um klima- und umweltschädliche Folgen des Luftverkehrs [Pen99] einzuschränken, fordert die Europäische Union laut der Forschungsagenda ACAR (Advisory Council for Aeronautical Research in Europe), dass Flugzeuge bis zum Jahr 2020 ihre Kohlendioxid- und Stickoxidemissionen um 50 % bzw. 80 % reduzieren sollten. Auf der Grundlage sogenannter Euro-Normen, werden auch an den motorisierten Individualverkehr ökologisch hohe Ansprüche gestellt, Schadstoffemissionen zu begrenzen.

Zur unmittelbaren Umsetzung der obengenannten Forderungen trägt der Einsatz von Titanaluminid-Legierungen (γ -TiAl-Basislegierungen) als Werkstoff für thermisch und mechanisch hoch beanspruchte Bauteile bei. Hierdurch wird der Wirkungsgrad von Verbrennungskraftmaschinen verbessert, sodass sich der Kraftstoffverbrauch entsprechend reduziert. Dies ist in der geringen Massendichte ($\sim 4 \text{ kg/m}^3$) von γ -TiAl-Basislegierungen begründet, die gleichzeitig mit einer massenspezifisch großen Hochtemperaturfestigkeit bis 800 °C und Steifigkeit verbunden ist [Dim99]. Ihr relativ hoher Oxidationswiderstand sowie eine geringe Neigung zur Selbstentzündung in oxidierender Atmosphäre zeichnen sie zusätzlich als attraktive Hochtemperatur-Leichtbaulegierungen aus [Dim99].

Ihr Leichtbaupotenzial wird besonders im Vergleich zu den bereits als Hochtemperaturwerkstoff etablierten Nickelbasislegierungen deutlich, die eine doppelt so große Massendichte aufweisen. So eröffnen γ -TiAl-Basislegierungen beispielweise innovative Möglichkeiten zum sogenannten Downsizing von Verbrennungsmotoren, d.h. der Hubraumverringerung ohne Leistungsverzicht, indem gegossene Turboladerräder aus diesen Hochtemperatur-Leichtbaulegierungen zum Einsatz kommen [Tet99]. Auch in Flugzeugtriebwerken der neusten Generation findet ihr Leichtbaupotenzial bereits Berücksichtigung. Hier sollen gegossene Turbinenschaufeln aus γ -TiAl-Basislegierungen in den Niederdruckturbinen eingesetzt werden [Wei08].

Die Guss Herstellung von Bauteilen aus γ -TiAl-Basislegierungen besitzt eine technologisch große Bedeutung [Aus93, Tet99]. Die Gussgefüge dieser Legierungen sind jedoch morphologisch häufig heterogen sowie grobkörnig [App11]. Infolgedessen kann sich die intrinsisch bedingte, niedrige Raumtemperaturduktilität von γ -TiAl-Basislegierungen auf 1 % oder weniger verschlechtern [Kim98]. Die Herstellung von fehlerfreien Bauteilen gestaltet sich daher als technologisch anspruchsvoll. Durch Legieren mit elementaren [Gos10] oder in Titanboriden [Bry90] gebundenen Bor, kann die Korngröße gegossener γ -TiAl-Basislegierungen um ein Faktor von etwa drei reduziert werden. Bor ist folglich eines der häufigsten Legierungselemente technisch interessanter γ -TiAl-Basislegierungen [Chr00]. Trotz der großen technologischen Bedeutung, die der Kornfeinung durch Bor zukommt, ist der zugrundeliegende Mechanismus dieser Kornfeinung noch nicht verstanden, da die Phasenbildung in γ -TiAl-Basislegierungen als sehr komplex zu betrachten ist [App11]. Erst die im Jahr 2009 veröffentlichte thermodynamische

1. Einleitung

Datenbank des Systems Ti-Al-B [Wit09] erlaubt es, mithilfe thermodynamischer Berechnungen die Phasenbildung während der Erstarrung ternärer borhaltiger γ -TiAl-Basislegierungen ausführlich zu beschreiben.

In der vorliegenden Arbeit wird die Kornfeinung borhaltiger γ -TiAl-Basislegierungen am Beispiel peritektisch erstarrender Modelllegierungen metallphysikalisch untersucht. Die nominellen Zusammensetzungen dieser Legierungen lauten: Ti-45Al-xB At.-% ($x=0, 0,5, 2$). Die Korngröße ihrer Gussgefüge – ebenso die aller gegossener γ -TiAl-Basislegierungen – stimmt aufgrund des Erstarrungspfades mit der Korngröße der α (Ti)-Titanmischkristallphase überein (vgl. Abschnitt 2.1). Die Kornfeinung durch Legieren mit Bor ist demnach direkt in einer α (Ti)-Kornfeinung begründet. Basierend auf experimentellen Ergebnissen sowie mithilfe eines kristallographischen Modells konnte die Kornfeinung der α (Ti)-Phase mit heterogener Keimbildung auf TiB_2 -Partikeln erklärt werden. Die Entwicklung grober α (Ti)-Körner ließ sich in diesem Zusammenhang auf heterogene α (Ti)-Keimbildung auf dendritischen Grenzflächen der sogenannten β (Ti)-Phase zurückführen. Die β (Ti)-Phase ist ebenfalls ein Titanmischkristall, der jedoch in einer anderen Kristallstruktur vor der α (Ti)-Phase ausgeschieden wird. β (Ti)-Keimbildung und -Wachstum bestimmt somit im Wesentlichen die Morphologie des Erstarrungsgefüges von γ -TiAl-Basislegierungen.

Daher ist auch eine β (Ti)-Kornfeinung für γ -TiAl-Basislegierungen technologisch bedeutsam, da sie offenbar zu einer homogenen Erstarrung führt und folglich das Ausmaß von Gussfehlern und Seigerungen, d.h. inhomogener Elementverteilungen, reduzieren sollte. Die β (Ti)-Korngröße ist allerdings experimentell nur schwer zugänglich; sie wird durch Festphasenumwandlung aufgezehrt. Inwiefern TiB_2 -Partikel nach einer ex-situ Zugabe, d.h. Impfung, in die Schmelze der Modelllegierung Ti-45Al-2B At.-% zur β (Ti)-Kornfeinung durch heterogene Keimbildung führen, wird deshalb mit Ergebnissen einer Korngrößensimulation nach dem – in der technischen Praxis bewährten - Freien Wachstumsmodell (vgl. Abschnitt 2.3) prognostiziert. TiB_2 -Partikel verhalten sich während dieser Impfung gegenüber der Schmelze reaktiv. Das ursprünglich für inerte Impfpartikel entwickelte Freie Wachstumsmodell wird daher im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal mit einer physikalisch sinnvollen Beschreibung heterogener Keimbildung auf reaktiven Impfpartikeln erweitert.

Diese Arbeit beginnt in Abschnitt 2 mit einer kurzen Beschreibung der Grundlagen, die für ein näheres Verständnis der dargestellten Ergebnisse erforderlich ist. In Anbetracht des umfangreichen Standes der Forschung zu γ -TiAl-Basislegierungen [App11] und heterogener Keimbildung [Kel10] kann der Inhalt des Abschnitts 2 keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Abschnitt 3 konkretisiert die Zielsetzung und Motivation dieser Arbeit. Wie die erwähnte Impfung und die Gießversuche mit den genannten Modelllegierungen durchgeführt wurden, ist Abschnitt 4 gemeinsam mit einer Beschreibung der verwendeten experimentellen Methoden zu entnehmen. In Abschnitt 5 werden die gewonnenen Ergebnisse dieser Arbeit dargelegt, indem auf prognostizierte α (Ti)- und β (Ti)-Keimbildungspotenziale von TiB_2 -Partikeln, die Kornfeinung und Gefügeentwicklung der Modelllegierungen sowie auf die Simulationsergebnisse zur β (Ti)-Korngröße

1. Einleitung

eingegangen wird. Die Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 6. Den Abschluss bildet Abschnitt 7 mit einer Zusammenfassung der Erkenntnisse dieser Arbeit, die als Ausgangspunkt für die Entwicklung neuer Kornfeinungskonzepte für gegossene γ -TiAl-Basislegierungen betrachtet werden können.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wurden während eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Gemeinschaftsprojekts am Institut für Werkstoffphysik und Werkstofftechnologie (IWW) der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH) gewonnen. Hieran waren als Projektpartner das Institut Access e.V. der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH) sowie das Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) mit der Abteilung Werkstoffphysik beteiligt. Ergebnisse der Projektpartner werden in dieser Arbeit jeweils explizit gekennzeichnet.

2. Grundlagen

Dieses Kapitel beschreibt die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit. Begonnen wird in Abschnitt 2.1 mit einem kurzen Überblick zur Konstitution und Erstarrung technisch interessanter γ -TiAl-Basislegierungen. Heterogene Keimbildung ist nicht nur in den Schmelzen dieser Legierungen, sondern systemübergreifend von großer technologischer Bedeutung [Kel10]. Abschnitt 2.2 führt ein kristallographisches Modell ein, mit dem sich das Keimbildungspotenzial eines Substrates prognostizieren lässt. Das sogenannte Freie Wachstumsmodell erlaubt es, die aus heterogener Keimbildung resultierende Korngröße zu simulieren. Die metallphysikalischen Grundlagen des Modells sind in Abschnitt 2.3 beschrieben.

2.1 γ -TiAl-Basislegierungen

Abbildung 2.1 zeigt einen Ausschnitt des binären Ti-Al-Phasendiagramms, das nach dem aktuellen Stand der Forschung thermodynamisch mit der CALPHAD-Methode berechnet wurde [Kau70]. Diesem Diagramm sind temperatur- und konzentrationsbedingte Existenzgebiete verschiedener Phasen zu entnehmen, deren kristallographische Strukturdaten in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind.

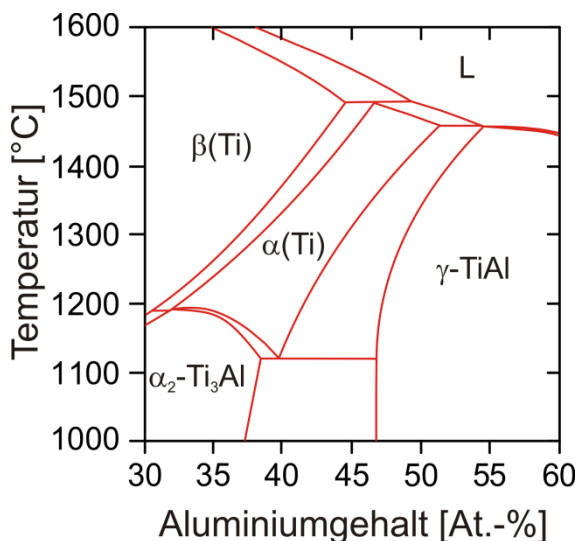


Abbildung 2.1: Ausschnitt aus dem binären Ti-Al Phasendiagramm nach einer thermodynamischen Berechnung des Projektpartners Access e.V., die auf der thermodynamischen Datenbank [Wit08] basiert.

Die Gebiete des Ti-Al-Phasendiagramms, die die intermetallischen Phasen γ -TiAl und α_2 -Ti₃Al (Abbildung 2.1) enthalten, stehen im Fokus aktueller Forschung zur Entwicklung neuer Hochtemperaturlegierungen [App11]. Technische Relevanz haben bislang Legierungen erreicht, die neben einem hohen Anteil an der γ -TiAl-Phase (~ 80 Vol.-%) auch geringe Anteile an der α_2 -Ti₃Al-Phase (~ 20 Vol.-%) aufweisen. Sie werden daher als γ -TiAl-Basislegierungen bezeichnet. Bei hohen Temperaturen, d.h. oberhalb von etwa 1120 °C, finden in γ -TiAl-Basislegierungen Festphasenumwandlungen unter Beteiligung von Mischkristallen der α (Ti)-Phase statt (Abbildung 2.1). Dies erlaubt es Wärmebehandlungen durchzuführen, mit denen sich bei entsprechender Prozessführung eine

2. Grundlagen

Vielzahl unterschiedlicher Gefüge einstellen lässt [Cle00]. Die Möglichkeit, das Gefüge gezielt zu beeinflussen, erweitert das Anwendungspotenzial von γ -TiAl-Basislegierungen signifikant, da ihre mechanischen Eigenschaften hierdurch in gewissen Grenzen gesteuert werden können.

Tabelle 2.1: Kristallographische Strukturdaten der in Abbildung 2.1 dargestellten Phasen [App11].

Phase	Pearson Symbol	Raumgruppe	Strukturberichte Symbol	Prototyp
L (Schmelze)	-	-	-	-
α (Ti)	hP2	P6 ₃ /mmc	A3	Mg
α_2 -Ti ₃ Al	hP8	P6 ₃ /mmc	D0 ₁₉	Ni ₃ Sn
β (Ti)	cI2	Im-3m	A2	W
γ -TiAl	tP4	P4/mmm	L1 ₀	AuCu

Die nominellen Aluminiumgehalte technisch interessanter γ -TiAl-Basislegierungen liegen in einem Bereich von etwa 42-49 At.-% Al. Nach Abbildung 2.2 erstarren sie unter Gleichgewichtsbedingungen folglich vollständig über die Keimbildung und das Wachstum von Mischkristallen der β (Ti)-Phase, wenn ihre Aluminiumgehalte weniger als 45 At.-% betragen. Bei höheren Aluminiumgehalten findet am Ende der Erstarrung zusätzlich eine peritektische Reaktion statt, die zur Ausscheidung von Mischkristallen der α (Ti)-Phase in der Schmelze führt. In schematischer Schreibweise lautet diese Phasenreaktion: $L + \beta(\text{Ti}) \rightarrow \alpha(\text{Ti})$. Aufgrund von Nichtgleichgewichtsbedingungen folgt auf sie meistens eine zweite peritektische Reaktion, die zur Ausscheidung der γ -TiAl-Phase in der Schmelze führt: $L + \alpha(\text{Ti}) \rightarrow \gamma\text{-TiAl}$ (Abbildung 2.1).

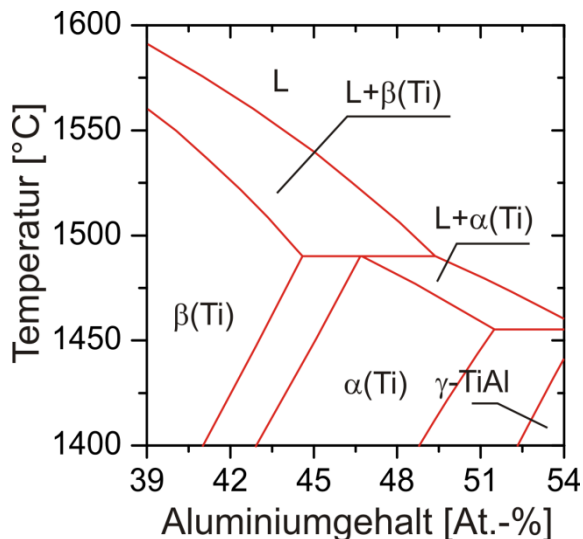


Abbildung 2.2: Ausgewählter Bereich des binären Ti-Al-Phasendiagramms (vgl. Abbildung 2.1) zur Darstellung der Phasenbildung während der Erstarrung binärer γ -TiAl-Basislegierungen.

Unabhängig vom Erstarrungspfad (s.o.) wandelt sich die β (Ti)-Phase während der Abkühlung vollständig in die α (Ti)-Phase um, wie dem α (Ti)-Einphasengebiet in Abbildung 2.1 zu entnehmen ist. In γ -TiAl-Basislegierungen, die zuvor vollständig über die β (Ti)-Phase erstarrten, erfolgt die Festphasenumwandlungen $\beta(\text{Ti}) \rightarrow \alpha(\text{Ti})$ bei moderaten

2. Grundlagen

Kühlraten - wie sie für konventionelle Gussverfahren zu erwarten sind – kristallographisch orientiert gemäß der sogenannten Burgers-Orientierungsbeziehung [Bur34, McC89]

$$\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha(\text{Ti})} / \langle 111 \rangle_{\beta(\text{Ti})} \text{ und } \{0002\}_{\alpha(\text{Ti})} / \{\bar{1}10\}_{\beta(\text{Ti})}.$$

Demnach können in einem Korn der $\beta(\text{Ti})$ -Phase $\alpha(\text{Ti})$ -Körner mit bis zu zwölf Orientierungsvarianten gebildet werden. Die vollständige Erstarrung über die $\beta(\text{Ti})$ -Phase bewirkt somit eine intrinsische $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung [Ima07]. In peritektisch erstarrenden γ -TiAl-Basislegierungen ist diese Möglichkeit der Kornfeinung nicht gegeben. Ihre $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße wird im Wesentlichen durch heterogene Keimbildung und Wachstum in der Schmelze bestimmt, d.h. durch die Dichte und Verteilung potenzieller $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren (vgl. Abschnitt 6.1).

Verfolgt man weiterhin die Festphasenumwandlungen binärer γ -TiAl-Basislegierungen in Abhängigkeit moderater Kühlraten, werden nach der Umwandlung von $\beta(\text{Ti})$ nach $\alpha(\text{Ti})$ zunächst Plättchen der γ -TiAl Phase entlang basaler $\{0001\}$ Gitterebenen der hexagonalen $\alpha(\text{Ti})$ -Phase ausgeschieden (s.u.). Morphologisch betrachtet, entstehen hierdurch $\alpha(\text{Ti}) / \gamma$ -TiAl Lamellenkolonien. Am Ende der für die Gefügeentwicklung relevanten Phasenbildungen findet eine Ordnungsreaktion statt, durch die die α_2 -Ti₃Al-Phase aus der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase gebildet wird. In der Kristallstruktur von α_2 -Ti₃Al befinden sich Aluminium und Titanatome auf definierten Gitterplätzen, während sie in der Kristallstruktur von $\alpha(\text{Ti})$ statistisch verteilt sind (s. Tabelle 2.1). Zwischen der γ -TiAl und α_2 -Ti₃Al-Phase besteht die kristallographische, sogenannte Blackburn-Orientierungsbeziehung [Bla68]:

$$\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\gamma} / \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha_2} \text{ und } \{111\}_{\gamma} / \{0001\}_{\alpha_2}.$$

Da die α / α_2 Kristallstrukturen lediglich über eine Ordnungsreaktion miteinander verknüpft sind (s.o.), verlaufen ihre basalen Gitterebenen parallel zueinander: $\{0001\}_{\alpha_2} / \{0002\}_{\alpha}$. Daher entspricht die Größe von α_2 -Ti₃Al / γ -TiAl Lamellenkolonien der Korngröße der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase, denn α_2 -Ti₃Al und $\alpha(\text{Ti})$ besitzen jeweils nur einen basalen Gitterebentyp [App11]. Folglich beschreibt die Blackburn-Orientierungsbeziehung auch die kristallographischen Verhältnisse zwischen γ -TiAl und $\alpha(\text{Ti})$.

Das durch die beschriebenen Festphasenumwandlungen gebildete Gefüge aus α_2 -Ti₃Al / γ -TiAl Lamellenkolonien resultiert in einer guten Balance zwischen Kriechfestigkeit und Bruchzähigkeit [Cle00]. Demgegenüber steht eine niedrige Raumtemperatur-Duktilität [Cle00].

In den letzten Jahrzehnten gelang es durch intensive Forschung, spezielle technologische und mechanische Eigenschaften von γ -TiAl-Basislegierungen durch Legieren mit bestimmten Elementen zu verbessern [App11]. Bor ist in diesem Zusammenhang eines der

2. Grundlagen

am häufigsten verwendeten Legierungselemente. Dies ist im Wesentlichen darin begründet, dass bereits relativ geringe Borgehalte im Bereich von 0,1-2 At.-% zu einer signifikanten Kornfeinung des Gussgefüges, d.h. der γ -TiAl / α_2 -Ti₃Al Lamellenkolonien, führen können.

Die Kornfeinung durch Zugabe von Bor wird in der Literatur bisher zum Teil kontrovers diskutiert. So wird die Kornfeinung zum einen allein (!) mit heterogener Keimbildung von Mischkristallen der β (Ti)-Phase auf Titanboriden, wie sie in fast allen borhaltigen γ -TiAl-Basislegierungen gebildet werden [Chr00], begründet [Ink93]. Zum anderen wird die Kornfeinung auf konstitutionelle Unterkühlung, d.h. lokale Schmelzpunktniedrigung durch Elementseigerungen, zurückgeführt [Che00], die die Schmelze aufgrund der marginalen Löslichkeit von Bor in der β (Ti)-Phase erfährt. Eine solche Unterkühlung bewirkt typischerweise einen Übergang in der Gefügemorphologie von stengelförmig zu feinkörnig äquiaxial.

Die beiden genannten Theorien vernachlässigen die komplexe Phasenbildung in γ -TiAl-Basislegierungen: Sie gehen von der Annahme aus, dass das während der Ausscheidung der β (Ti)-Phase gebildete Erstarrungsgefüge mit dem Gefüge übereinstimmt, wie es am Ende der Erstarrung und anschließenden Abkühlung vorliegt. Erst neuere Ergebnisse von Hecht et al. [Hec08] belegen, dass die beschriebene Kornfeinung eindeutig mit der Ausscheidung von Titanboriden vor (!) der Bildung von Mischkristallen der α (Ti)-Phase korreliert. Dieser Zusammenhang gilt unabhängig davon, ob Titanboride in der Schmelze oder während einer Festphasenumwandlung gebildet werden. Die Ergebnisse von Hecht et al. deuten daher daraufhin, dass heterogene Keimbildung der α (Ti)-Phase auf Titanboriden für die Kornfeinung borhaltiger γ -TiAl-Basislegierungen verantwortlich ist.

Abbildung 2.3 stellt einen Ausschnitt der Schmelzflächenprojektion des ternären Ti-Al-B-Phasendiagramms dar.

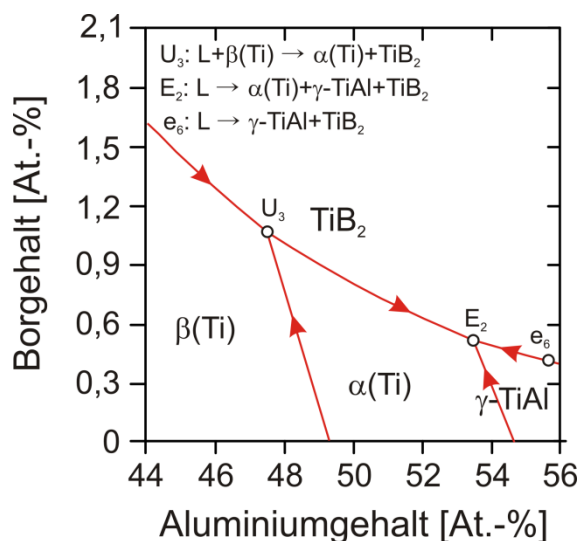


Abbildung 2.3: Ausschnitt aus der Schmelzflächenprojektion des ternären Ti-Al-B-Phasendiagramms. Nach einer thermodynamischen Berechnung des Projektpartners Access e.V., die auf der thermodynamischen Datenbank des Systems Ti-Al-B [Wit09] basiert.

Dieser Abbildung sind die Phasen zu entnehmen, die primär, d.h. zuerst, aus der Schmelze borhaltiger γ -TiAl-Basislegierungen ausgeschieden werden. Erst ab einem minimalen

2. Grundlagen

kritischen Borgehalt findet ein Übergang von primärer Ausscheidung der $\beta(\text{Ti})$ -, $\alpha(\text{Ti})$ - oder $\gamma\text{-TiAl}$ -Phase hin zu einer primären Ausscheidung von TiB_2 -Kristallen statt. TiB_2 kann daher in der Schmelze von $\gamma\text{-TiAl}$ -Basislegierungen, die im oben definierten Sinn unterkritische Borgehalte aufweisen, offensichtlich nicht als Keimbildungssubstrat für primär ausgeschiedene Phasen wirken. Diese Möglichkeit ist erst ab überkritischen Borgehalten gegeben.

2.2 Kornfeinung durch heterogene Keimbildung

In der technischen Praxis werden Legierungsschmelzen häufig mit Partikeln geimpft, um die Bildung eines feinkörnigen, morphologisch homogenen Erstarrungsgefüges zu bewirken [Kel10]. Der Mechanismus dieser Kornfeinung ist in heterogener Keimbildung der im Verlauf der Erstarrung ausgeschiedenen Phasen auf Impfpartikeln begründet. Die Erforschung heterogener Keimbildung ist zwar noch Gegenstand aktueller Forschung, ausgehend von der sogenannten klassischen Keimbildungstheorie [Kel10] lassen sich aber bereits die kritischen Bedingungen charakterisieren, die ein Impfpartikel erfüllen muss, damit es als wirksames (!) Keimbildungssubstrat in einer Schmelze vorliegt.

In diesem Zusammenhang wird zunächst die folgende Nomenklatur eingeführt, um die an der heterogenen Keimbildung beteiligten Phasen eindeutig zu kennzeichnen: S (lat. Solidus, hier Keim), N (Substrat) und L (lat. Liquidus, Schmelze). $\sigma_{S/L}$, $\sigma_{L/N}$ und $\sigma_{S/N}$ definieren folglich die Grenzflächenenergien zwischen Keim und Schmelze, Schmelze und Substrat sowie zwischen Keim und Substrat. Genügen ihre jeweiligen Beträge der Ungleichung

$$\sigma_{S/L} \geq |\sigma_{L/N} - \sigma_{S/N}|, \quad (2.1)$$

kann sowohl die Schmelze wie auch der Keim jeweils eine Grenzfläche mit dem Substrat bilden [Kel10]. Ist Ungleichung 2.1 erfüllt, kommt es daher in einer unterkühlten Schmelze zur teilweisen Benetzung eines Substrats durch einen Keim. Sind die Grenzflächenenergien isotrop, nimmt der Keim infolgedessen die Form einer Kalotte an, wie Abbildung 2.4 schematisch zeigt. Der Kontaktwinkel, ϕ , zwischen Keim und Substrat (Abbildung 2.4) ist durch die Youngsche Gleichung [Kel10] vorgegeben, die das mechanische Gleichgewicht der beteiligten Grenzflächenenergien beschreibt:

$$\sigma_{S/L} \cos(\phi) = \sigma_{L/N} - \sigma_{S/N}. \quad (2.2)$$

Aus der klassischen Keimbildungstheorie folgt, dass sich die Grenzfläche zwischen Keim, d.h. fester Phase, und Schmelze nur dann im thermodynamischen (metastabilen) Gleichgewicht befindet, wenn sie den kritischen Radius

$$r^* = \frac{2 \cdot \sigma_{S/L}}{|\Delta G_V|} \quad (2.3)$$

2. Grundlagen

besitzt. ΔG_V ist die volumenspezifische Differenz in der Freien Enthalpie, die für die Ausscheidung einer festen Phase aufgebracht werden muss. Keime, deren Radien r^* betragen, werden als kritische Keime bezeichnet, da ihr Wachstum die Freie Enthalpie des Systems Keim, Substrat und Schmelze reduziert. Findet heterogene Keimbildung in (!) festen Phasen statt, wird der kritische Radius (r^*) zusätzlich von einer elastischen Verzerrung beeinflusst, die das umgebende Kristallgitter auf ihn ausübt [Bor88].

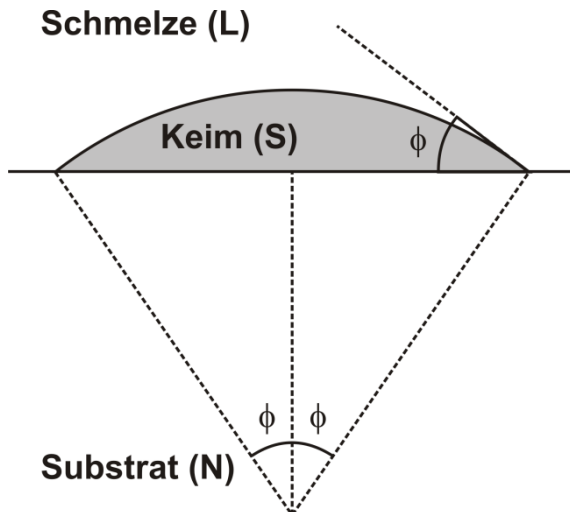


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der teilweisen Benetzung eines ebenen kreisförmigen Substrats durch einen kalottenförmigen Keim [Kel10].

Um kritische Keime nach der klassischen Keimbildungstheorie zu bilden, muss durch thermische Fluktuationen eine Keimbildungsbarriere, ΔG^* , überwunden werden. Die für die Bildung kritischer Keime in einer substratfreien Schmelze erforderliche Keimbildungsbarriere, ΔG_{hom}^* , ist mit der Keimbildungsbarriere für heterogene Keimbildung auf Substraten, ΔG_{het}^* , durch den katalytischen Faktor $f(\phi)$ [Kel10]

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot f(\phi) \quad (2.4)$$

verknüpft. Aus einer rein geometrischen Betrachtung folgt, dass dieser Faktor eine alleinige Funktion des Kontaktwinkels (ϕ) ist:

$$f(\phi) = \frac{(2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi)}{4} \quad (2.5)$$

Mit abnehmendem Kontaktwinkel (ϕ), d.h. zunehmender Benetzung, verringert sich der Betrag des katalytischen Faktors von $f(\phi) = 1$ bei $\phi = 180^\circ$ auf $f(\phi) = 0$ bei $\phi = 0^\circ$, wie Abbildung 2.5 zu entnehmen ist. In analoger Weise nimmt nach Gleichung 2.3 auch die Keimbildungsbarriere für heterogene Keimbildung ab.

Damit ein Substrat durch ein hohes Keimbildungspotenzial charakterisiert ist, sollte es daher einen kleinen Kontaktwinkel (ϕ) mit einem Keim bilden. Die Voraussetzung hierfür besteht nach Gleichung (2.2) in einer entsprechend niedrigen Grenzflächenenergie zwischen Keim und Substrat ($\sigma_{S/N}$).

2. Grundlagen

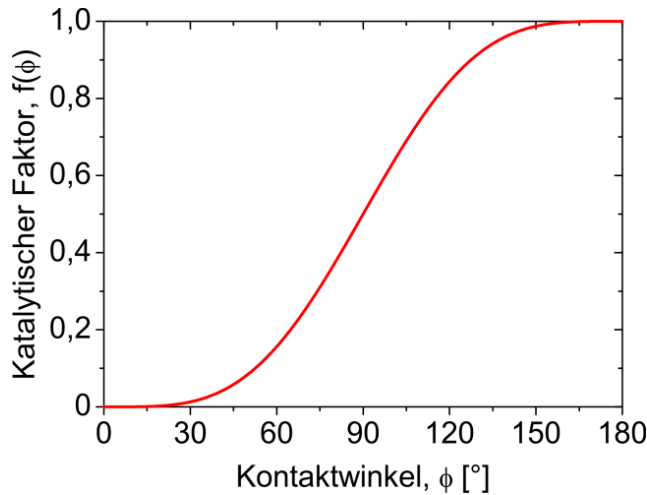


Abbildung 2.5: Verlauf des analytischen Faktors $f(\phi)$ nach Gleichung (2.5) als Funktion des Kontaktwinkels (s. Abbildung 2.4) [Kel10].

Die Grenzflächenenergie zwischen Keim und Substrat ($\sigma_{N/S}$) hängt sensitiv davon ab, inwieweit Atompositionen auf beiden Seiten ihrer gemeinsamen Phasengrenzfläche miteinander übereinstimmen [Boh10]: bei vollständiger Übereinstimmung bildet der Keim eine kohärente Grenzfläche mit dem Substrat, dessen Atompositionen in Hinblick auf die folgenden Betrachtungen als starr angenommen werden. Weichen sie voneinander ab, dehnt sich das Kristallgitter des Keims zunächst elastisch, sodass die Grenzfläche weiterhin als kohärent betrachtet werden kann. Die durch diese Dehnung verursachte elastische Verzerrungsenergie des Kristallgitters vergrößert die Grenzflächenenergie $\sigma_{S/N}$. Überschreitet die elastische Dehnung einen Betrag von etwa 5 %, erfolgt eine lokale Anpassung der Atompositionen, indem sogenannte Fehlpassungsversetzungen in dem Kristallgitter des Keims entstehen. Auch diese Versetzungen vergrößern die Energie der Grenzfläche zwischen Keim und Substrat, die nun als teilkohärent zu charakterisieren ist. Ab einer Dehnung von etwa 15 % kann selbst durch Fehlpassungsversetzungen keine Anpassung der Atompositionen mehr erreicht werden. In diesem Fall kommt es zur Bildung einer inkohärenten Grenzfläche mit einer entsprechend hohen Grenzflächenenergie.

Shiftlet und van der Merwe [Shi94] haben exemplarisch die elastische Verzerrungsenergie einer Gitterebene berechnet, die aus der Anpassung ihrer Atompositionen an ein vorgegebenes atomares Potenzialfeld resultiert. Dieses Potenzialfeld soll für die folgenden Betrachtungen die Gitterebene einer Substratphase darstellen. Ihre Ergebnisse zeigen, dass die Verzerrungsenergie nur dann minimal wird, wenn atomar dichtgepackte Gitterrichtungen in beiden Gitterebenen parallel zueinander verlaufen. Dies definiert die kritische Bedingung, die erfüllt sein muss, um eine maximale Übereinstimmung, d.h. einen hohen Kohärenzgrad, zwischen den Atompositionen auf beiden Seiten einer Grenzfläche aus zwei Gitterebenen zu erreichen.

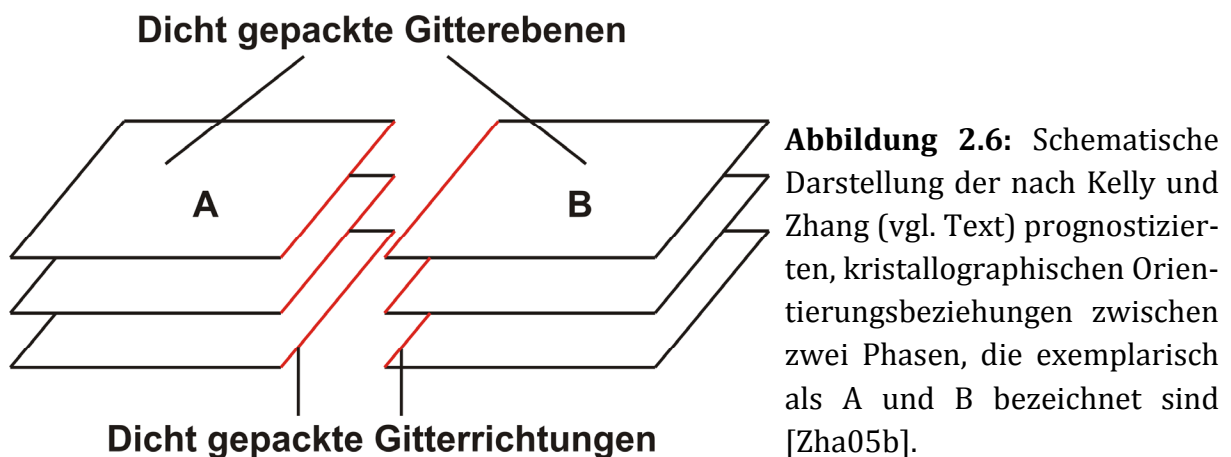
Basierend hierauf haben Kelly und Zhang [Kel99, Zha09] ein Modell entwickelt, mit dem energetisch günstige, kristallographische Orientierungsbeziehungen zwischen zwei Phasen theoretisch vorhersagt werden können. Hierfür müssen zunächst die dichtgepackten Gitterrichtungen in ihren Kristallstrukturen identifiziert werden. Diese Richtungen werden zu Paaren zusammengefasst, die jeweils eine dicht gepackte Gitterrichtung aus jeder

2. Grundlagen

Kristallstruktur enthalten. Für jedes Paar wird daraufhin die interatomare Fehlpassung anhand der Atompositionen entlang ihrer Gitterrichtungen berechnet. Beträgt diese Fehlpassung weniger als 10 %, können die entsprechenden Gitterrichtungen zu einer energetisch günstigen Orientierungsbeziehung beitragen. Dieser Betrag ist im Wesentlichen empirisch motiviert und basiert auf der kristallographischen Untersuchung von über vierzig gemessenen Orientierungsbeziehungen [Zha05a].

Um den Kohärenzgrad der Grenzfläche zu erhöhen, sollten dicht gepackte Gitterrichtungen (s.o.) in atomar ebenfalls dicht gepackten Gitterebenen enthalten sein [Zha09]. Unterschiedliche orthogonale Abstände zwischen ihnen ergeben eine weitere Fehlpassung, deren Betrag einen Wert von 6-10 % nicht verletzen darf [Zha09]. Auch diese kritische Fehlpassung basiert im Wesentlichen auf einer empirischen Untersuchung.

Abbildung 2.6 stellt schematisch die kristallographischen Verhältnisse einer Orientierungsbeziehung dar, die nach der obenstehenden Vorgehensweise prognostiziert wurde: Dicht gepackte Gitterrichtungen, die als Kanten dicht gepackter Gitterebenen zu betrachten sind, verlaufen an der durch sie definierten Phasengrenzfläche parallel zueinander.



Lässt sich nach dem Modell von Kelly und Zhang eine energetisch günstige Orientierungsbeziehung zwischen Keim und Substrat vorhersagen, weist ihre Grenzfläche den höchsten Kohärenzgrad auf, der unter Berücksichtigung der beteiligten Gitterparameter und Kristallstrukturen realisiert werden kann. Die interatomare Fehlpassung entlang der dicht gepackten, parallel verlaufenden Gitterrichtungen in einer energetisch günstigen Orientierungsbeziehung, dient als semi-quantitatives Maß für die Größe der durch sie bestimmten Grenzflächenenergie $\sigma_{S/N}$ [Zha05b].

Das Modell von Kelly und Zhang hat bereits eine Vielzahl experimentell beobachteter, kristallographischer Orientierungsbeziehungen physikalisch sinnvoll prognostiziert, die das Ergebnis von Festphasenumwandlungen waren [Kel99, Zha09]. Dies hat dazu geführt, dass es auch zur theoretischen Vorhersage von Keimbildungspotenzialen Anwendung gefunden hat, indem, wie oben beschrieben, Orientierungsbeziehungen für heterogene Keimbildung auf Substraten vorhergesagt wurden [Qui09, Zha05b].

2.3 Das Freie Wachstumsmodell

Die aus heterogener Keimbildung auf Substraten (Impfpartikeln) resultierende Korngröße einer Legierung wird durch metallurgische Prozessparameter wie der Kühlrate am Schmelzpunkt, der Menge und Größenverteilung von Impfpartikeln sowie der Legierungszusammensetzung beeinflusst [Kel10]. Ein zu hoher Gehalt an Impfpartikeln verschlechtert die mechanischen Eigenschaften korngefeinter Legierungen. In der industriellen Praxis ist man deshalb – neben wirtschaftlichen Aspekten – auch daran interessiert, die genannten Parameter so zu optimieren, dass eine vorgegebene Korngröße mit einer minimalen Menge an Impfpartikeln eingestellt werden kann. Der Zeit und Kostenaufwand einer entsprechenden experimentell basierten Prozessoptimierung kann durch eine theoretische Vorhersage der Korngröße reduziert werden.

Das Freie Wachstumsmodell von Greer et al. [Gre00], das in den Arbeiten von Maxwell und Hellawell [Max75] begründet ist, ist ein physikalisch sinnvolles Modell, mit dem sich die Korngröße einer mit Partikeln geimpften Legierung prognostizieren lässt. Die Grundannahme dieses Modells besteht darin, dass Impfpartikel ein hohes Keimbildungspotenzial aufweisen (s. Abschnitt 2.2). Im Folgenden werden die metallphysikalischen Grundlagen des Freien Wachstumsmodells am Beispiel sphärischem Keimwachstums beschrieben.

Weist ein kreisförmiges Substrat (Impfpartikel) ein hohes Keimbildungspotenzial auf, kann es durch heterogene Keimbildung von einem Keim vollständig benetzt werden. Hierbei wächst der Keim zunächst horizontal entlang der Substratfläche, bis er ihre Kante erreicht hat. Abbildung 2.7 zeigt, dass aufgrund dieser geometrischen Eingrenzung weiteres Keimwachstum nur in vertikaler Richtung erfolgen kann. Der Winkel, den die Grenzfläche zwischen Keim und Substrat umschließt, stimmt hierbei nicht mit dem durch die Youngsche Gleichung definierten Kontaktwinkel überein (s. Abschnitt 2.2), da die Substratfläche außerhalb des benetzten Bereichs offensichtlich nicht definiert ist. Nach der klassischen Keimbildungstheorie wächst der Keim solange weiter, bis er den kritischen Radius der Keimbildung, r^* , erreicht hat (s. Abschnitt 2.2).

Da sich aber die Krümmung der Grenzfläche zwischen Keim und Schmelze durch weiteres Wachstum zunächst vergrößern würde, d.h. der Keimradius nimmt ab (!), ist der Keim noch nicht wachstumsfähig. Erst wenn der Keimradius mit dem Radius der kreisförmigen Substratfläche (Radius des Impfpartikels) übereinstimmt, vergrößert er sich durch weiteres Wachstum (Abbildung 2.7), sodass Keimwachstum thermodynamisch günstig wird: Die Freie Enthalpie des Systems Keim, Schmelze und Substrat verringert sich infolge des Keimwachstums. Diese kritische Bedingung für das Keimwachstum bildet den theoretischen Kern des Freien Wachstumsmodells, das somit als Anwendung der klassischen Keimbildungstheorie auf den Fall der heterogenen Keimbildung verstanden werden kann.

Zur Bildung wachstumsfähiger Keime in dem oben definierten Sinn, muss eine Legierungsschmelze die kritische Unterkühlung, $\Delta T_{\text{krit}} = T - T_L$, erfahren:

2. Grundlagen

$$\Delta T_{krit} = \frac{2 \cdot \sigma_{S/L}}{\Delta S_V \cdot r_{part}} \quad (2.6)$$

$\sigma_{S/L}$ ist die Grenzflächenenergie zwischen Keim (hier S, lat. Solidus) und Schmelze (L, lat. Liquidus). Die Ausscheidung der Phase des Keims aus der Schmelze wird durch eine volumenspezifische Entropiedifferenz ΔS_V begleitet. r_{part} ist der Radius eines kreisförmigen Impfpunktels, das als Keimbildungssubstrat wirkt.

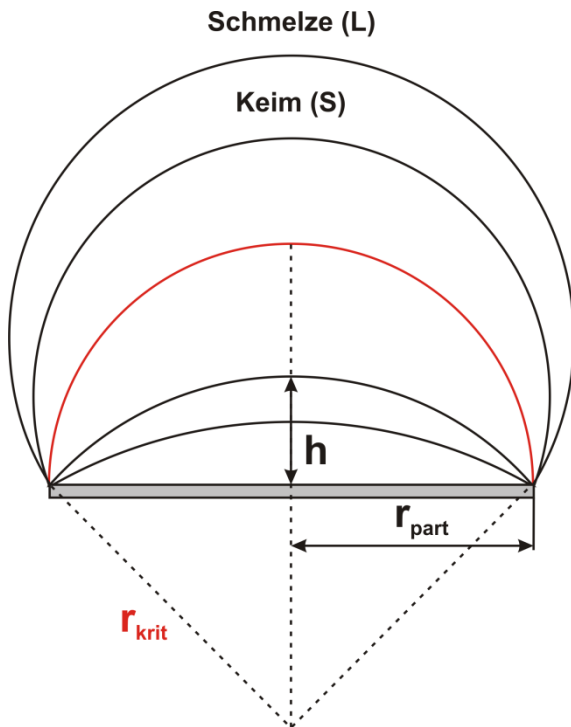


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Keimwachstums, unter dem Einfluss einer geometrischen Eingrenzung, die der Keim infolge der vollständigen Benetzung eines kreisförmigen Substrats mit dem Radius r_{part} erfährt. Der Keim wird erst dann wachstumsfähig, wenn die durch ihn definierte Grenzfläche Keim / Schmelze eine hemisphärische Form erreicht hat [Kel10].

Abbildung 2.8 stellt gemäß Gleichung 2.6 sowie unter Berücksichtigung exemplarisch gewählter Beträge von $\sigma_{S/L}$ und ΔS_V (s. Tabelle 5.10), den Verlauf von ΔT_{krit} als Funktion des Durchmessers von Impfpunkteln dar. Diese Abbildung verdeutlicht, dass in einer unterkühlten, $\Delta T = T - T_L$, und mit Impfpunkteln geimpften Schmelze zunächst die Keime wachsen, die durch heterogene Keimbildung auf den größten Partikeln entstanden sind. Erst mit zunehmender Unterkühlung werden auch Keime auf entsprechend kleineren Impfpunkteln wachstumsfähig. Nach der klassischen Keimbildungstheorie wird die Bildung wachstumsfähiger Keime allein durch thermische Fluktuation erreicht (s. Abschnitt 2.2).

Das Freie Wachstumsmodell besagt jedoch, dass unter dem Einfluss heterogener Keimbildung auf Impfpunkteln, die Bildung wachstumsfähiger Keime von der Unterkühlung der Schmelze vorgegeben wird (Abbildung 2.8). Dies ermöglicht es, die aus heterogener Keimbildung resultierende Korngröße halbanalytisch zu prognostizieren (s.u.).

Reavley und Greer [Rea08] haben mithilfe numerischer Methoden die kritische Unterkühlung (ΔT_{krit}) u.a. in Abhängigkeit der in Tabelle 2.2 angegebenen, zweidimensionalen Formen von Substratflächen bestimmt. Ihre Ergebnisse zeigen, dass bei gleichgroßen Substratflächen ΔT_{krit} von der Form dieser Flächen nur geringfügig beeinflusst wird:

2. Grundlagen

Ausgehend von einer kreisförmigen Fläche steigt ΔT_{krit} zwar mit zunehmender Abweichung von dieser Form an. Dieser Anstieg ist jedoch auf maximal 5 % begrenzt (Tabelle 2.2).

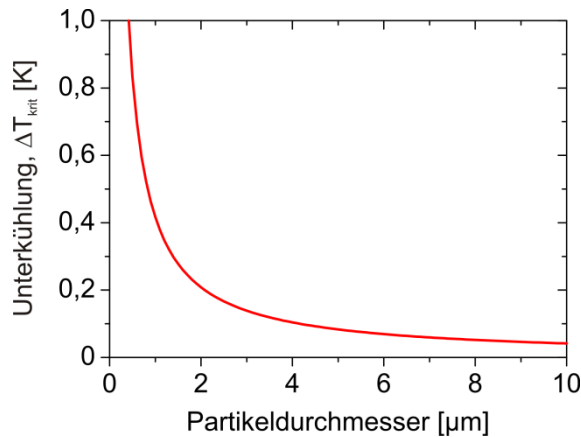


Abbildung 2.8: Verlauf der kritischen Unterkühlung ΔT_{krit} nach Gleichung (2.6) als Funktion des Partikeldurchmessers. Eine Schmelze muss diese Unterkühlung erfahren, damit durch heterogene Keimbildung entstandene Keime auf Impfparkeln wachstumsfähig werden.

Tabelle 2.2: Relationen zwischen der kritischen Unterkühlung $\Delta T_{\text{krit}}(\text{Polygon})$ infolge heterogener Keimbildung auf den dargestellten, polygonalen Substratflächen und der kritischen Unterkühlung $\Delta T_{\text{krit}}(\text{Kreis})$, die aus heterogener Keimbildung auf einem kreisförmigen Substrat resultiert [Rea08]. Die jeweiligen Substratflächen sind durch den gleichen Flächeninhalt A charakterisiert.

Form	Flächeninhalt [-]	$\frac{\Delta T_{\text{krit}}(\text{Polygon})}{\Delta T_{\text{krit}}(\text{Kreis})}$
Kreis	A	1
Hexagon	A	1,003
Quadrat	A	1,013
Gleichseitiges Dreieck	A	1,048

Ist die Form einer zweidimensionalen Keimbildungsfläche unbekannt oder experimentell nur schwer zugänglich, kann sie demzufolge im Rahmen des Freien Wachstumsmodells näherungsweise mit einer kreisförmigen Fläche approximiert werden [Rea08].

Abbildung 2.9 ist der schematische Temperaturverlauf einer Legierungsschmelze zu entnehmen, in der heterogene Keimbildung auf Substraten (Impfparkeln) stattfindet. Mit zunehmender Abkühlung beginnt das Keimwachstum auf den größten Impfparkeln (s. Abbildung 2.8). Infolgedessen wird Erstarrungswärme freigesetzt. Zum Zeitpunkt der sogenannten Rekaleszenz, ist die freigesetzte Erstarrungswärme als Folge weiteren Keimwachstums so groß geworden, dass die Temperatur der Schmelze ansteigt. Nach Abbildung 2.8 endet hiermit die Bildung neuer wachstumsfähiger Keime. Betrachtet man den mittleren Abstand zwischen wachstumsfähigen Keimen näherungsweise als Korngröße einer geimpften Legierung (s.u.), folgt hieraus, dass nur Keime, die bis zum Rekaleszenz-Zeitpunkt wachstumsfähig werden, zur Kornfeinung beitragen [Max75].

2. Grundlagen

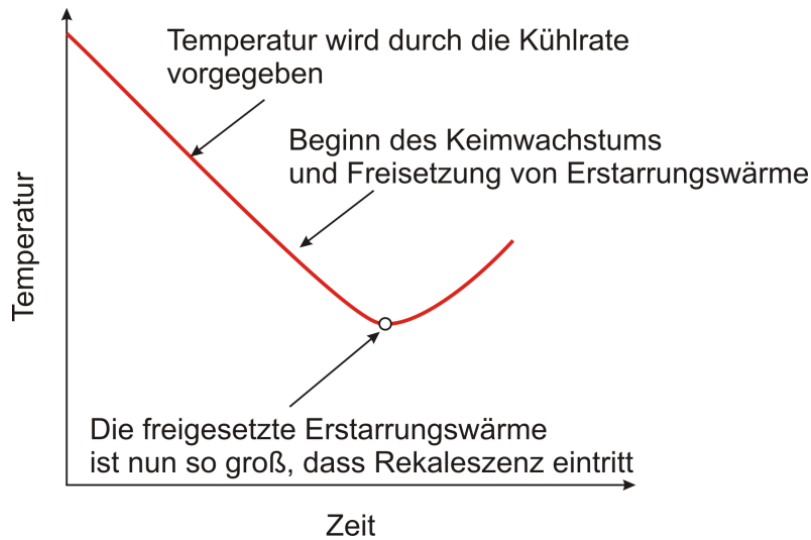


Abbildung 2.9: Schematischer Temperaturverlauf einer Legierungsschmelze, in der heterogene Keimbildung auf Impfparkeln stattfindet [Kel10].

Die Geschwindigkeit, mit der sphärische Keime in der oben beschriebenen Legierungsschmelze wachsen, wird durch den Diffusionsstrom von Legierungselementen zu ihren Grenzflächen kontrolliert. Nach einer Zeit t sind sie auf den Radius r angewachsen [Aar70]:

$$r = \lambda_s \cdot \sqrt{D_s \cdot t}. \quad (2.7)$$

D_s ist der entsprechende Diffusionskoeffizient von Legierungselementen in der Schmelze. Der Parameter λ_s folgt aus einer approximativ bestimmten Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes [Aar70]:

$$\lambda_s = \left(\frac{-S}{2 \cdot \sqrt{\pi}} \right) + \left(\frac{S^2}{4 \cdot \pi} - S \right)^{1/2}. \quad (2.8)$$

S ist der sogenannte Übersättigungsparameter

$$S = 2 \cdot \left(\frac{C_{IL} - C_0}{C_{IS} - C_{IL}} \right), \quad (2.9)$$

der die Elementverteilung an der Grenzfläche Keim / Schmelze beschreibt. An dieser Grenzfläche wird der Elementgehalt der festen Phase durch C_{IS} gekennzeichnet, während der entsprechende Elementgehalt der Schmelze als C_{IL} bezeichnet wird. C_0 ist der nominelle Elementgehalt der Schmelze, der durch die Legierungszusammensetzung vorgegeben wird. C_{IS} und C_{IL} können aus dem Phasendiagramm einer Legierung bestimmt werden, da sie durch den Verlauf der Solidus- bzw. Liquiduskurven definiert sind.

2. Grundlagen

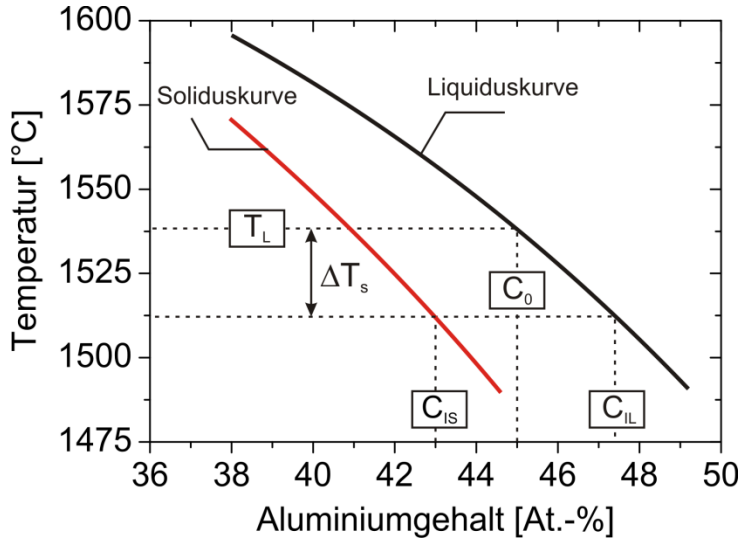


Abbildung 2.10: Verlauf der Solidus- und Liquiduskurven in einem exemplarisch gewählten Bereich des binären Ti-Al-Phasendiagramms (s. Abbildung 2.2). Die gekennzeichneten Elementgehalte geben die Elementverteilung an der Grenzfläche (I) zwischen Keim (S) und Schmelze (L) wieder (vgl. Text). Die Temperaturdifferenz ΔT_s kann Gleichung 2.11 entnommen werden.

Die Krümmung der sphärischen Grenzfläche Keim / Schmelze erniedrigt jedoch den Schmelzpunkt, T_L , um [Kur05]

$$\Delta T_k = \frac{2 \cdot \sigma_{S/L}}{\Delta S_V \cdot r} \quad (2.10)$$

Demzufolge sollten die genannten Elementgehalte zur Bestimmung des Übersättigungsparameters S in Abhängigkeit der Unterkühlung [Kur05]

$$\Delta T_S = T_L - T - \Delta T_c \quad (2.11)$$

aus einem Phasendiagramm ermittelt werden.

Das Freie Wachstumsmodell erlaubt es, die Größenverteilung potenter Keimbildungsflächen, $\rho(r_0)$, als Größenverteilung subkritischer Keime zu betrachten, die erst dann wachstumsfähig werden, wenn ihre kritische Unterkühlung erreicht wird (Abbildung 2.8). $\rho(r_0) dr$ ist die Anzahl subkritischer Keime pro Volumeneinheit zum Zeitpunkt $t = 0$, deren Radien als r_0 bezeichnet werden [Gün06]. Ausgehend von $\rho(r_0)$ kann daher die zeitliche Entwicklung wachstumsfähiger Keime mithilfe der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dr}{dt} \cdot \rho \right) = 0 \quad (2.12)$$

prognostiziert werden [Gün06]. Die Wachstumsgeschwindigkeit dr/dt folgt aus den Gleichungen (2.7-2.11). Die Temperatur der Schmelze, T , die nach Gleichung (2.6) die kritische Unterkühlung vorgibt, folgt aus Gleichung [Gün06],

$$\frac{dT}{dt} = -\dot{T}_L + \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{H_V}{C_p} \cdot \frac{d}{dt} \int_0^\infty \rho(r, t) \cdot r^3 dr, \quad (2.13)$$

2. Grundlagen

die die Differenz der Wärmeströme in der Schmelze beschreibt. \dot{T}_L ist eine konstante Kühlrate am Schmelzpunkt, H_V ist die volumenspezifische Schmelzenthalpie und C_p die volumenspezifische Wärmekapazität einer Legierung. Die Differentialgleichungen (2.12) und (2.13) können mit dem numerischen Verfahren von Günther et al. [Gün06] gelöst werden, sodass die Anzahl wachstumsfähiger Keime, N_a , zum Rekaleszenz-Zeitpunkt simuliert werden kann. Die Korngröße, D , einer geimpften Legierung folgt daraufhin aus der stereologischen Gleichung [Gre00]

$$D = \sqrt[3]{\frac{1}{2 \cdot N_a}} \quad (2.13)$$

3. Motivation und Ziele

3.1 Motivation

Im Fokus der Forschung zur Kornfeinung gegossener γ -TiAl-Basislegierungen stand bisher vor allem die Korngröße ihrer Gussgefüge, da sie einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ausübt. Sie stimmt mit der Korngröße von Mischkristallen der α (Ti)-Phase überein. Die beobachtete Kornfeinung ist daher in einer morphologisch feinen Verteilung der α (Ti)-Phase begründet. In borhaltigen γ -TiAl-Basislegierungen tritt eine Kornfeinung der α (Ti)-Phase ein, sobald ein kritischer Borgehalt überschritten wird. Inwiefern dies mit heterogener α (Ti)-Keimbildung auf Titanboriden korreliert, die in diesen Legierungen häufig beobachtet werden, konnte bislang nicht wissenschaftlich geklärt werden, da die komplexen Ausscheidungsreaktionen der α (Ti)-Phasenbildung noch nicht verstanden waren. Erst die vom Projektpartner Access e.V. entwickelte thermodynamische Datenbank des Systems Ti-Al-B erlaubt es, die Bildung der α (Ti)-Phase in borhaltigen γ -TiAl-Basislegierungen systematisch zu untersuchen.

In Analogie zu Legierungen der technischen Praxis sollte eine Kornfeinung des Erstarrungsgefüges von γ -TiAl-Basislegierungen, das im Wesentlichen durch die Ausscheidung und das Wachstum von Mischkristallen der β (Ti)-Phase bestimmt wird, die Größe und Anzahl von Gussfehlern reduzieren. Aufgrund der intrinsisch bedingten geringen Duktilität dieser Legierungen kommt auch der β (Ti)-Kornfeinung daher eine hohe technologische Bedeutung zu. Ab einem kritischen Borgehalt werden TiB_2 -Ausscheidungen primär in der Schmelze von γ -TiAl-Basislegierungen gebildet. Sie können daher als mögliche Impfpartikel, d.h. Keimbildungssubstrate, für Ausscheidungen der β (Ti)-Phase wirken. Ob hierdurch eine β (Ti)-Kornfeinung erreicht werden kann, war zu Beginn dieser Arbeit eine offene Frage. Dies ist darin begründet, dass die β (Ti)-Phase durch Festphasenumwandlung nahezu vollständig aufgezehrt wird. Die β (Ti)-Korngröße ist somit experimentell nur schwer zugänglich. Ergebnisse aus Korngrößensimulationen, die heterogene β (Ti)-Keimbildung berücksichtigen, tragen in diesem Zusammenhang zur wissenschaftlichen Untersuchung der β (Ti)-Kornfeinung bei.

3.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, am Beispiel peritektisch erstarrender γ -TiAl-Basislegierungen den Einfluss heterogener Keimbildung auf die Kornfeinung der α (Ti)- und β (Ti)-Phase zu untersuchen.

Die nominellen Zusammensetzungen der Modelllegierungen wurden so gewählt, dass heterogene α (Ti)-Keimbildung zum einen auf den Flächen in-situ ausgeschiedener (Ti-45Al-0,5B At.-%) sowie durch eine neuartige Vorlegierung ex-situ eingebrachter

3. Motivation und Ziele

TiB₂-Partikel (Ti-45Al-2B At.-%) stattfinden kann. Untersuchungen an einer binären Referenzlegierung (Ti-45Al At.-%) dienen in diesem Zusammenhang der exemplarischen Beschreibung, der für diese Legierung zu erwartenden Entwicklung grober α (Ti)-Körner.

Ziel der Impfung mit TiB₂-Partikeln ist es auch, eine β (Ti)-Kornfeinung durch heterogene Keimbildung zu bewirken. Basierend auf gemessenen TiB₂-Partikelgrößenverteilungen wird die hieraus resultierende β (Ti)-Korngröße mithilfe des Freien Wachstumsmodells prognostiziert. Das Ziel dieser Simulation ist, die technologisch bedeutsame aber experimentell schwer zugängliche β (Ti)-Kornfeinung einer γ -TiAl-Basislegierung erstmals quantitativ zu charakterisieren.

4. Experimentelles

Zur experimentellen Untersuchung der Kornfeinung borhaltiger TiAl-Basislegierungen wurden Gießversuche mit zwei Legierungen der Grundzusammensetzung Ti-45Al-0,5B At.-% durchgeführt. Die Schmelze einer dieser Legierungen wurde mit 1,1 Vol.-% TiB₂-Partikeln aus einer TiB₂-haltigen Vorlegierung der Zusammensetzung Ti-37Al At.-% + 18 Vol.-% TiB₂ geimpft. Ziel dieser Impfung ist es, heterogene Keimbildung ausgeschiedener Mischkristallphasen auf TiB₂-Partikeln zu bewirken. Im Folgenden werden zunächst die Herstellung der genannten Vorlegierung sowie die Durchführung der Gießversuche beschrieben, bevor die Präparations- und Untersuchungsmethoden dieser Arbeit dargestellt werden.

4.1 Experimente

4.1.1 Vorlegierung

Eine TiB₂-haltige Vorlegierung der Zusammensetzung Ti-37Al At.-% + 18 Vol.-% TiB₂ wurde durch Intensivmahlen eines Pulvergemisches gleicher Zusammensetzung aus den in Tabelle A.1 dargestellten Pulvern hergestellt. Der TiB₂-Gehalt des Pulvergemisches wurde so gewählt, dass durch Zugabe einer relativ geringen Menge der Vorlegierung (vgl. Abschnitt 4.1.2), der nominelle Borgehalt der zu impfenden Legierung Ti-45Al-0,5B At.-%, auf 2 At.-% gesteigert wird. Dies gewährt eine Erstarrung der geimpften Legierung über die primäre Ausscheidung von TiB₂-Partikeln. Folglich ist zu erwarten, dass die TiB₂-Partikel lediglich einer teilweisen Auflösung in der Schmelze ausgesetzt werden (vgl. Abschnitt 6.2.2). Sie können daher als Impfpartikel für heterogene β (Ti)-Keimbildung wirken (vgl. Abschnitt 6.1.1). Die restliche Zusammensetzung der Vorlegierung genügt der Bedingung, dass der nominelle Aluminium- und Titangehalt der zu impfenden Legierung von der Impfung mit TiB₂-Partikeln nahezu unbeeinflusst bleibt (vgl. Abschnitt 5.2.1).

Das Intensivmahlen des Pulvergemisches erfolgte mit einer Planetenkugelmühle (Typ P 5) der Firma Fritsch in gesinterten Al₂O₃-Mahlbechern, die mit 10 mm großen ZrO₂-Mahlkugeln gefüllt waren. Das Massenverhältnis zwischen Pulvergemisch und Mahlkegeln betrug hierbei 1:5. Um TiB₂-Partikel homogen in der Mikrostruktur der Vorlegierung zu verteilen (s.u.), wurde die Mühle für 12 h mit einer Drehzahl von 1,7 1/s betrieben. Diese optimierten Betriebsparameter konnten aus empirischen Vorversuchen übernommen werden. Ein Kaltverschweißen des Pulvergemisches mit den Mahlbecherwänden ließ sich durch Zugabe geringer Mengen des Mahladditives Cyclohexan (C₆H₁₂) der Firma Merck verhindern. Die Einstellung bestimmter TiB₂-Partikelgrößenverteilungen ist von geringer technologischer Bedeutung, wie den Simulationsergebnissen zur heterogenen Keimbildung zu entnehmen ist (vgl. Abschnitt 5.2). In diesem Zu-

4. Experimentelles

sammenhang kann daher auf eine Charakterisierung der komplexen Vorgänge während des Intensivmahls verzichtet werden.

Da sich Sauerstoffgehalte negativ auf die mechanischen Eigenschaften von Ti-Al-Basislegierungen auswirken [App11], ist insbesondere eine Oxidation des Pulvergemisches zu vermeiden. Der Betrieb der Mühle erfolgte daher in einer Handschuhbox (Typ Unilab) der Firma MBraun unter einer Gasatmosphäre aus Argon (99,996 Gew.-%). Das an die Handschuhbox angeschlossene Gasreinigungssystem (Typ MB 20G) der Firma MBraun reduzierte die mittleren Sauerstoff- und Wasserdampfgehalte in dieser Atmosphäre auf jeweils weniger als 0,0001 Gew.-%. Infolgedessen erfuhr die Vorlegierung durch den beschriebenen Mahlvorgang keine signifikante Verunreinigung durch Sauerstoff.

Nach dem Intensivmahlen wurde das Pulvergemisch kaltisostatisch mit einer elektrohydraulischen Presse (Typ PWV 200 E) der Firma Weber bei einem Druck von 940 MPa zu einer kompakten Tablette verdichtet. Die Tablette hatte gemäß der verwendeten Pressmatrize einen Durchmesser von 50 mm sowie eine Höhe von 10 mm. Das Füllen der Matrize mit dem Pulvergemisch, das zuvor in einem geschlossenen Behälter von der Handschuhbox zur Presse überführt wurde, erfolgte aus den oben genannten Grund unter einem kontinuierlichen Gasstrom aus Argon (99,996 Gew.-%).

Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch die elektrolytisch geätzte (vgl. Abschnitt 4.2.4) Mikrostruktur der gepressten Vorlegierung. Nach dieser Abbildung sind TiB_2 -Partikel sowie die im Verhältnis hierzu deutlich größeren Titanpulverteilchen in einer nahezu porenfreien Matrix aus Aluminium verteilt. Da während der Herstellung der Vorlegierung keine größeren Agglomerate aus TiB_2 -Partikeln gebildet wurden (Abbildung 4.1), sollte dies eine homogene Verteilung der Partikel in der Schmelze unterstützen (s. Abschnitt 5.2.4).

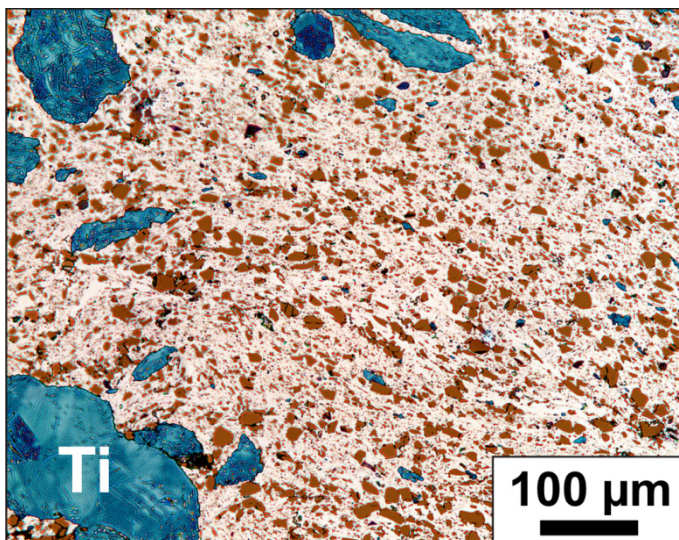


Abbildung 4.1: Lichtmikroskopische Aufnahme der elektrolytisch geätzten Mikrostruktur der Vorlegierung (vgl. Text). Titanpulverteilchen, TiB_2 -Partikel sowie die kompakte Matrix aus Aluminium sind in blau, braun bzw. beige sichtbar.

4.1.2 Gießversuche

Beim Projektpartner Access e.V. erfolgte im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes die Feingussherstellung von jeweils fünf Stäben aus einer ungeimpften sowie einer mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften TiAl-Basislegierung der Grundzusammensetzung Ti-45Al-0,5B At.-%. Für jeden Satz dieser Stäbe wurden 750 g Vormaterial, bestehend aus Ventilrohlingen sowie Elektrodenmaterial der Firma GfE, induktiv unter einem Grobvakuum (700 mbar) in der Kokille einer Schleudergussanlage (Typ Supercast-Titan) der Firma Linn aufgeschmolzen. Zur Herstellung der Stäbe aus der 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Legierung erfolgte das Aufschmelzen des Vormaterials gemeinsam mit 70 g der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Vorlegierung Ti-37Al At.-% +18 Vol.-% TiB_2 (s. Abschnitt 4.1.1).

Die Legierungsschmelzen wurden 30 s lang auf eine Temperatur erhitzt, die gemäß einer pyrometrischen Messung etwa 20 °C oberhalb der Bildungstemperatur von Mischkristallen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase lag (vgl. Abschnitt 6.1). Anschließend begann der horizontal angeordnete Schleuderarm der genannten Gussanlage mit einer Drehzahl von 4,2 1/s zu rotieren. Hierdurch gelangte die jeweilige Legierungsschmelze aus der Kokille in ein auf 800 °C vorgeheiztes keramisches Formschalensystem aus Y_2O_3 .

Die Geometrie des vom Projektpartner Access e.V. hergestellten Formschalensystems erlaubte es, mit einem Abguss fünf massive Stäbe mit Durchmessern von 8, 10, 13, 16 und 20 mm und einer Länge von jeweils 65 mm herzustellen. Abbildung 4.2 ist die Anordnung dieser Stäbe auf den Kanälen des zum Füllen der Formschalen verwendeten Anschnittsystems zu entnehmen. Die Stäbe sind mit zylindrischen Speisern versehen, deren Aufgabe es war, die durch die Erstarrung bedingte Lunkerbildung einzuschränken.

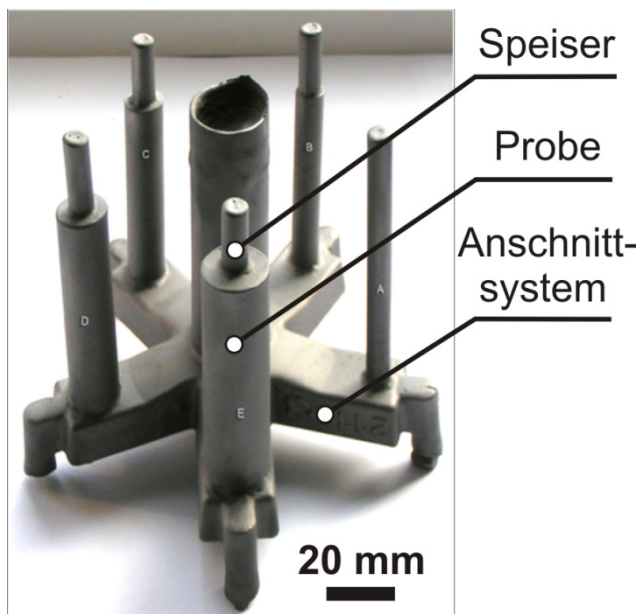


Abbildung 4.2: Anordnung der im Feinguss hergestellten zylindrischen Proben auf den Kanälen des Anschnittsystems. Die dargestellten gießtechnischen Begriffe werden im Text erläutert.

Die noch mit dem Anschnittsystem verbundenen Stäbe der geimpften Legierung wurden im Anschluss an die Erstarrung in Wasser abgeschreckt. Dies sollte den diffusiv beding-

4. Experimentelles

ten Abbau von Seigerungen, d.h. inhomogene Elementverteilungen, während der Abkühlung behindern, um mit ihrer Hilfe die Erstarrungsmorphologie in Gefügeaufnahmen zu kontrastieren (s. Abschnitt 5.2).

Tabelle 4.1 stellt die mittleren Kühlraten dar, die Schmelzen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Legierungen nach vollständigem Füllen des beschriebenen Formschalensystems erfahren haben. Da diese Kühlraten allein anhand prognostizierter Temperatur-Zeit-Kurven einer Erstarrungs- und Formfüllungssimulation mit der Software SART-Cast bestimmt wurden, sind sie zunächst als Näherungswerte zu verstehen. Ihre experimentelle Verifikation mit Thermoelementen war zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen.

Im Rahmen der beschriebenen Gießversuche erfolgte auch die Feingussherstellung von Proben aus einer binären TiAl-Basislegierung der Zusammensetzung Ti-45Al At.-%. Für den Abguss dieser Legierung stand ein Formschalensystem aus Y_2O_3 zur Verfügung, mit dem sich Stäbe von 16 mm Durchmesser und einer Länge von 60 mm herstellen ließen. Ergebnisse aus Untersuchungen an diesen Proben, die nach der Erstarrung an Luft abkühlten, dienten als Referenz, um das Gefüge und die Phasenbildung der ungeimpften sowie der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Legierung zu charakterisieren.

Tabelle 4.1: Mittlere Kühlraten die die Schmelze der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Legierungen in Abhängigkeit der aufgezeigten Stabdurchmesser des verwendeten Formschalensystems (vgl. Text) erfahren haben.

Stabdurchmesser [mm]	Kühlrate [K/s]
8	~ 8
10	~ 7
13	~ 6
16	~ 4
20	~ 3

Die Aluminiumgehalte aller hergestellten Proben wurden von dem Zentrallabor Chemische Analytik der Technischen Universität Hamburg-Harburg mit einem optischen Emissionsspektrometer (Typ Optima 7000 DV) der Firma Perkin Elmer analysiert.

4.2 Untersuchungsmethoden

4.2.1 Präparation

Für mikroskopische Untersuchungen wurden Proben aus der zu einer Tablette verdichteten Vorlegierung (s. Abschnitt 4.1.2) sowie aus gegossenen Stäben der in dieser Arbeit untersuchten γ -TiAl-Basislegierungen (s. Abschnitt 4.1.2) herausgetrennt.

4. Experimentelles

Die Mikrostruktur der Vorlegierung kann aufgrund ihrer pulvermetallurgischen Herstellung als homogen betrachtet werden. Im Zusammenhang mit mikroskopischen Untersuchungen werden Oberflächen von Proben aus der Vorlegierung daher nicht explizit nach den Symmetrieachsen der Tablette benannt. Oberflächen von Gussproben werden hingegen relativ zur Längsachse der Stäbe angegebenen, aus denen sie herausgetrennt wurden (s. Abbildung 4.2). Gefügeuntersuchungen an Gussproben erfolgten somit an Quer- und Längsschliffen.

Nach dem Trennen wurden alle Proben jeweils mit einer Warmeinbettpresse (Typ OPAL 450 E) der Firma ATM in eine Thermoplastmasse eingebettet. Ihre metallographische Präparation erfolgte daraufhin gemäß den in Tabelle A.2 gelisteten Präparationsmethoden. Hierfür stand eine modular aufgebaute Schleif- und Poliermaschine (Typ RotoPol-31/RotoForce-4/Multidoser/RotoCom) der Firma Struers zur Verfügung.

Für makroskopische Gefügaufnahmen wurden so präparierte Probenoberflächen mit einer Lösung aus 80 ml destillierten Wasser, 5 ml HF und 15 ml HNO₃ für eine Dauer von 15 bis 45 s geätzt. Mit einer Ätzlösung ähnlicher Zusammensetzung, die neben einem höheren Anteil an destillierten Wasser (95 ml) geringere Anteile an HF (2 ml) und HNO₃ (3 ml) enthielt, konnte die Auflösung metallischer Phasenanteile soweit begrenzt werden, dass TiB₂-Partikel noch mit der Probenoberfläche verankert waren. Dies erlaubte es, die dreidimensionale Morphologie von TiB₂-Partikeln elektronenmikroskopisch zu untersuchen. Die Dauer der beschriebenen Tiefätzung betrug etwa 60 s.

Zur farblichen Kontrastierung von TiB₂-Partikeln wurden metallographisch präparierte Probenoberflächen (s.o.) der elektrolytischen Ätzung nach Fenish [Hym89] unterzogen. Die Proben wurden elektrisch leitend in ein Poliergerät mit Kathodenblech (Typ Polectrol) der Firma Struers eingespannt und mit einer NH₃-haltigen Lösung (25 Vol.-%) gespült. Die Ätzung erfolgte durch Anlegen einer Spannung von 30 V zwischen Kathodenblech und Probe für eine Dauer von 5 bis 10 s. Diese sogenannte Farbätzung wurde solange wiederholt, d.h. durchschnittlich zwei bis drei Mal, bis TiB₂-Partikel in lichtmikroskopischen Aufnahmen ausreichend kontrastiert erschienen.

4.2.2 Mikroskopische Untersuchungen

Die Gefüge aller Gussproben (s. Abschnitt 4.1.2) ließen sich nach einer metallographischen Präparation (s. Abschnitt 4.2.1) in polarisiertem Licht kontrastieren. Entsprechende Gefügaufnahmen wurden mit einem Auflichtmikroskop (Typ Aristomet) der Firma Leitz und einer Graustufen-Digitalkamera (Typ C4741-95) der Firma Hamamatsu abgebildet. Diese Aufnahmen erlaubten es, mittlere Korngrößen rechnerunterstützt nach dem Linienschnittverfahren [Exn86] zu messen. So gemessene Korngrößen stimmen mit der mittleren Länge kontinuierlicher Liniensegmente überein, die durch den Schnitt von Messlinien mit Korngrenzen definiert sind. Die Abstände zwischen einzelnen Messlinien wurden so gewählt, dass jeweils nur ein Korn von einer Messlinie geschnitten wird. Nach einer Ätzung mit HF und HNO₃ (s. Abschnitt 4.2.1) wurde exemplarisch

4. Experimentelles

das Gefüge der Gussproben mit einem Makroskop (Typ Z 6) und einer Farbstufen-Digitalkamera (Typ DC 500), beide von der Firma Leica, untersucht.

Mithilfe der elektrolytischen Ätzung nach Fenish (s. Abschnitt 4.2.1) gelang es nicht nur TiB_2 -Partikel, sondern auch die Erstarrungsmorphologie in Gefügen der ungeimpften sowie der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% zu kontrastieren (s. Abschnitt 5.1.2). Auf diese Weise geätzte Gefüge und TiB_2 -Partikel konnten durch ein Auflichtmikroskop (Typ DMR) der Firma Leitz mit einer Farbstufen-Digitalkamera (Typ DFC 450) der Firma Leica zur Abbildung gebracht werden. In analoger Weise wurden TiB_2 -Partikel in der Mikrostruktur der Vorlegierung untersucht und abgebildet.

Abbildung 4.3 zeigt am Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme, dass sich TiB_2 -Partikel durch elektrolytisches Ätzen (s.o.) so stark kontrastieren ließen, dass sie rechnerunterstützt mit der Bildanalyse-Software Scandium der Firma Olympus erfasst werden konnten.

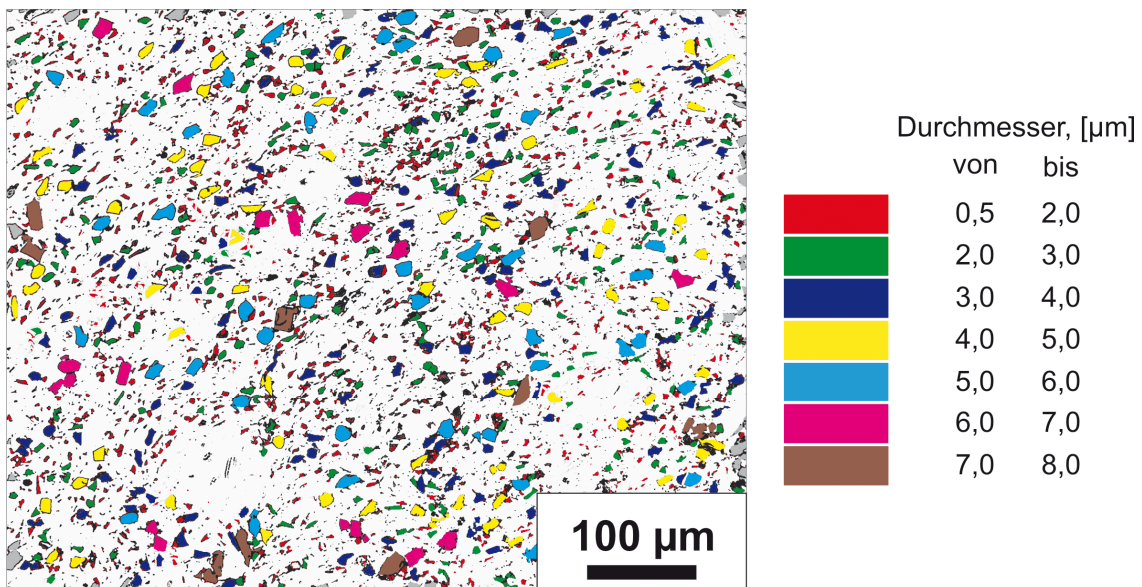


Abbildung 4.3: Lichtmikroskopische Aufnahme der elektrolytisch geätzten Mikrostruktur der Vorlegierung mit künstlich eingefärbten TiB_2 -Partikeln, wie sie mithilfe der Bildanalyse Software Scandium der Firma Olympus erfasst werden konnten. Die aufgezeigten Farben markieren einzelne Partikelgrößenklassen. Größere weiße Bereiche kennzeichnen hingegen Titanpartikel.

Dies ermöglichte es u.a. den flächenäquivalenten Durchmesser, d.h. der aus der Fläche eines Partikelanschliffs berechnete Kreisdurchmesser, von einer Vielzahl (> 1500 Partikel) von TiB_2 -Partikel zu messen. Anhand von Mikrostruktur- und Gefügeaufnahmen konnten daher TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen zur Simulation der Korngröße in der geimpften Legierung bestimmt werden. Partikel die zum Teil vom Rand einer Aufnahme verdeckt blieben, fanden in diesen Verteilungen keine Berücksichtigung. Die kleinste Partikelgröße wurde in diesem Zusammenhang auf einen flächenäquivalenten Durchmesser von 0,5 µm begrenzt. Dies ist zwar bereits die Größenordnung kleinerer Kratzer und Trocknungsflecke, wie sie typischerweise durch metallogra-

4. Experimentelles

phische Präparation von Probenoberflächen entstehen, die mit TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen simulierten Korngrößen werden jedoch durch solche fehlerhaft erfassten Partikel nicht verfälscht. Voraussetzung einer physikalisch sinnvollen Korngrößensimulation ist vor allem eine möglichst genaue Beschreibung von TiB_2 -Partikeln mit (flächenäquivalenten) Durchmessern größer als $4 \mu\text{m}$ (s. Abschnitt 5.3.2).

Durch sekundär-emittierte Elektronen erzeugte Topographiekontraste wurden ausgenutzt, um exemplarisch TiB_2 -Partikel in tiefgeätzten (s. Abschnitt 4.2.1) Proben der ungeimpften und geimpften Legierung sowie in dem zur Herstellung der Vorlegierung verwendeten Pulver zu charakterisieren. Hierfür stand ein Rasterelektronenmikroskop (Typ LEO 1530 Gemini) der Firma Leo mit einem Sekundär-Elektronendetektor zur Verfügung.

4.2.3 Röntgenographische Phasenanalyse

Zur Identifizierung kristallographischer Phasen wurden vom Projektpartner HZG Beugungsexperimente mit hochenergetischer Röntgenstrahlung an exemplarisch gewählten Gussproben durchgeführt. Diese Messung erfolgte an der High Energy Materials Science Beamline des Deutschen-Elektronen-Synchrotrons mit einer Photonen-Energie von 87 keV und einer Strahlgröße von $0,5 \cdot 0,5 \text{ mm}^2$. Die aus durchstrahlten Proben resultierenden Beugungsringe wurden durch Belichtung eines Flächendetektors (Typ Mar345) der Firma Marresearch aufgenommen. Die Belichtungszeit betrug 4 s .

Mithilfe einer Laborröntgenquelle konnte eine weitere qualitative Phasenanalyse an allen Gussproben durchgeführt werden. Hierfür stand ein Röntgendiffraktometer (Typ D8 Advance) der Firma Bruker mit Ni-gedilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und Bragg-Brentano-Geometrie zur Verfügung.

5. Ergebnisse

Im Folgenden werden die experimentellen und theoretischen Ergebnisse dieser Arbeit dargestellt. Abschnitt 5.1 beschreibt die durchgeführte kristallographische Untersuchung zu heterogener $\alpha(\text{Ti})$ - und $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung in der Schmelze einer exemplarisch gewählten borhaltigen γ -TiAl-Basislegierung. Ziel der Gießversuche dieser Arbeit ist es, experimentelle Daten über die Kornfeinung des Guss- und Erstarrungsgefüges ausgewählter γ -TiAl-Basislegierungen zu gewinnen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abschnitt 5.2 beschrieben. Auf der Grundlage des Freien Wachstumsmodells (vgl. Abschnitt 2.3) wurde am Beispiel einer Modelllegierung das Ausmaß der in heterogener Keimbildung begründeten $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung prognostiziert, sowie anhand weiterer Simulationsdaten näher charakterisiert. Abschnitt 5.3 geht auf die Ergebnisse dieser Korngrößensimulation ein.

5.1 Kristallographische Untersuchungen zu heterogener Keimbildung

Eine nähere Betrachtung des Erstarrungspfades der borhaltigen γ -TiAl-Basislegierung Ti-45Al-2B At.-% erlaubt es exemplarisch, heterogene Keimbildung von Mischkristallen der $\alpha(\text{Ti})$ - und $\beta(\text{Ti})$ -Phase in einer TiB_2 -haltigen Schmelze zu untersuchen (s. Abschnitt 6.1): Während ihrer Erstarrung erfolgt mit zunehmender Abkühlung der Schmelze die Ausscheidung der Phasen TiB_2 , $\beta(\text{Ti})$ und $\alpha(\text{Ti})$. Dieser Reihenfolge der ausgeschiedenen Phasen ist zu entnehmen, dass zuerst (primär) TiB_2 -Ausscheidungen in der Schmelze gebildet werden. Daher sind TiB_2 -Ausscheidungen als mögliche Substrate sowohl für heterogene Keimbildung von $\alpha(\text{Ti})$ wie auch von $\beta(\text{Ti})$ vorhanden.

Ausgehend von den in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen kristallographischen Daten, werden in Abschnitt 5.1.2 energetisch günstige Orientierungsbeziehungen zwischen $\alpha(\text{Ti})$ und TiB_2 sowie zwischen $\beta(\text{Ti})$ und TiB_2 prognostiziert. Anhand ihrer interatomaren Fehlpassungen ließ sich semiquantitativ bewerten, inwiefern TiB_2 -Ausscheidungen als wirksame Keimbildungszentren für Ausscheidungen der $\alpha(\text{Ti})$ - und $\beta(\text{Ti})$ -Phase zu betrachten sind (s. Abschnitt 5.1.2). Heterogene Keimbildung von $\alpha(\text{Ti})$ auf $\beta(\text{Ti})$, die gemäß dem beschriebenen Erstarrungspfad der Legierung Ti-45Al-2B At.-% in Konkurrenz zu Keimbildung auf TiB_2 stattfindet, wird in diesem Zusammenhang in Abschnitt 6.2 diskutiert.

5.1.1 Kristallographische Daten

Tabelle 5.1 stellt die aus der Literatur bekannten kristallographischen Daten der Mischkristall-Phasen $\beta(\text{Ti})$ und $\alpha(\text{Ti})$ sowie der interstitiellen Verbindung TiB_2 dar. Diese Daten verlangen eine nähere Beschreibung, da ausgehend hiervon Orientierungsbeziehungen für heterogene Keimbildung der Phasen $\alpha(\text{Ti})$ und $\beta(\text{Ti})$ auf TiB_2 nach dem Modell von Kelly und Zhang prognostiziert werden (s. Abschnitt 5.1.2).

5. Ergebnisse

Nach Tabelle 5.1 kristallisieren Mischkristalle der $\beta(\text{Ti})$ -Phase kubisch innenzentriert, während die Kristallisation von Mischkristallen der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase hexagonal dichtest gepackt erfolgt. Die Kristallstruktur der interstitiellen Verbindung TiB_2 besteht aus einer alternierenden Stapelfolge hexagonal dichtest gepackter Titanatomebenen und hexagonaler nicht dicht gepackter Boratomebenen, wie Abbildung 5.1 zeigt. Die Löslichkeit von Aluminium in TiB_2 ist zu vernachlässigen [Rag09]. Die Atomlagen in der Elementarzelle von TiB_2 sind daher im Wesentlichen mit Titan- bzw. Boratomen besetzt (Tabelle 5.1). In aluminiumhaltigen Titan- und TiAl-Basislegierungen sind die Atomlagen in den Elementarzellen der $\beta(\text{Ti})$ - und $\alpha(\text{Ti})$ -Phase hingegen statistisch mit Titan- und Aluminiumatomen besetzt.

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten der Mischkristallphasen $\alpha(\text{Ti})$ und $\beta(\text{Ti})$ sowie der interstitiellen Verbindung TiB_2 . Die angegebenen Gitterparameter gelten für Raumtemperatur (RT). Für $\beta(\text{Ti})$ wurde er aus dem bei einer Temperatur von 900 °C gemessenen Gitterparameter, $a = 0,332 \text{ nm}$ [Epp50], bestimmt.

Phase	Aluminiumgehalt [At.-%]	Raumgruppe	Gitterparameter bei RT [nm]	Atomlage	Atomkoordinaten (x, y, z)	Besetzung
$\alpha(\text{Ti})$	0	$P6_3/mmc$	$a_\alpha = 0,294$ $c_\alpha = 0,468$ [Bum52]	2d	1/3, 2/3, 3/4	Ti(Al)
$\beta(\text{Ti})$	0	$Im\text{-}3m$	$a_\beta = 0,328$	1a	0, 0, 0	Ti(Al)
TiB_2	-	$P6/mmm$	$a_{\text{TiB}_2} = 0,303$ $c_{\text{TiB}_2} = 0,323$ [Mun00]	1a 2d	0, 0, 0 1/3, 2/3, 1/2	Ti B

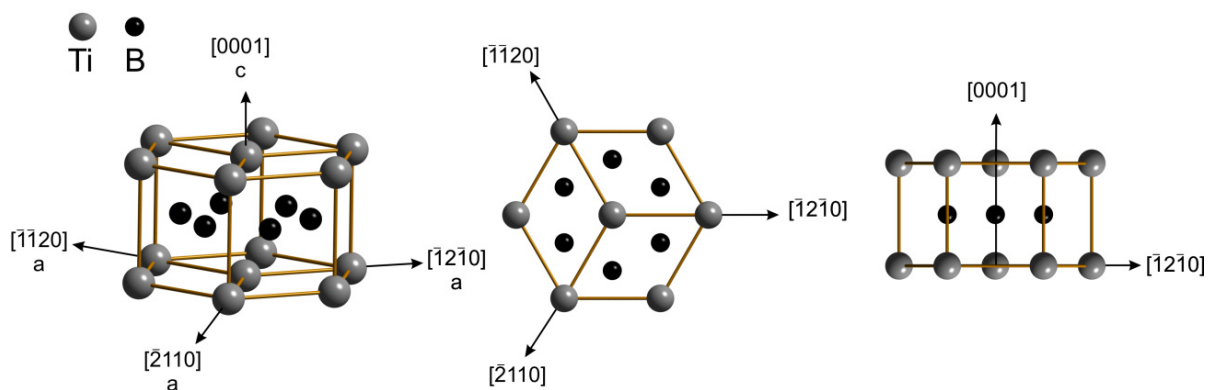


Abbildung 5.1: Anhand von drei Elementarzellen dargestellte Kristallstruktur der interstitiellen Verbindung TiB_2 in verschiedenen Ansichten und ausgewählte kristallographische Gitterrichtungen parallel zu Basisvektoren des Kristallgitters von TiB_2 . Die Atomdurchmesser von Titan und Bor sind aus Gründen der Anschaulichkeit nicht proportional gezeichnet.

Tabelle 5.2 listet thermodynamisch berechnete Bildungstemperaturen sowie Elementgehalte der Phasen $\alpha(\text{Ti})$ und $\beta(\text{Ti})$, wie sie für eine Ausscheidung dieser Phasen in der TiB_2 -haltigen Schmelze der Legierung Ti-45Al-2B At-% zu erwarten sind.

5. Ergebnisse

Tabelle 5.2: Bildungstemperaturen und Elementgehalte der Mischkristallphasen $\alpha(\text{Ti})$, $\beta(\text{Ti})$ nach einer thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung des Projektpartners Access e.V. für die Legierung Ti-45Al-2B At.-%.

Phase	Temperatur [°C], [K]	Elementgehalt [At.-%]	
$\beta(\text{Ti})$	1485, 1758	43Al	0,17B
$\alpha(\text{Ti})$	1472, 1745	46Al	0,02B

Der Einfluss, den die dargestellten Temperaturen auf die Gitterparameter von $\alpha(\text{Ti})$, $\beta(\text{Ti})$ und TiB_2 (Tabelle 5.2) ausüben, lässt sich jeweils näherungsweise mithilfe der linear approximierten thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus Tabelle 5.3 beschreiben. Aufgrund der relativ hohen Elementgehalte an Aluminium die die Phasen $\alpha(\text{Ti})$ und $\beta(\text{Ti})$ in Tabelle 5.2 aufweisen, sollten ihre Gitterparameter von denen der entsprechend reinen Titankristalle (Tabelle 5.1) abweichen. Ihre gemäß Tabelle 5.2 sehr geringen Borelementgehalte ($< 0,2$ At.-% B) können hingegen in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden.

Tabelle 5.3: Linear approximiert thermische Ausdehnungskoeffizienten, TAK, der Mischkristallphasen $\alpha(\text{Ti})$ und $\beta(\text{Ti})$ sowie der interstitiellen Verbindung TiB_2 . Die angegebenen Beträge von TAK beschreiben jeweils eine thermische Ausdehnung parallel (||) zu a- und c-Basisvektoren des Kristallgitters, dessen Symmetrien jeweils gemäß Tabelle 5.1 definiert sind.

Phase	TAK [°C ⁻¹], [K ⁻¹]	Phase	TAK [°C ⁻¹], [K ⁻¹]	Phase	TAK [°C ⁻¹], [K ⁻¹]
$\alpha(\text{Ti})$	a $5,6 \cdot 10^{-6}$ c $9,5 \cdot 10^{-6}$ [Paw68]	$\beta(\text{Ti})$	a $13,8 \cdot 10^{-6}$ [Sen01]	TiB_2	a $6,3 \cdot 10^{-6}$ c $9,3 \cdot 10^{-6}$ [Oka10]

Abbildung 5.2 zeigt, dass die bei Raumtemperatur gemessenen Gitterparameter der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase anhand von Regressionsgeraden als Funktion gelöster Aluminiumgehalte approximiert werden können. Dies erlaubt es, gemäß dem Vegardschen Gesetz für Gitterparameter idealer Mischkristalle [Boh10], d.h. atomare Bindungskräfte sind unabhängig von Elementgehalten, die dargestellten Gitterparameter durch lineare Extrapolation für die in Tabelle 5.2 gelisteten Aluminiumgehalte abzuschätzen.

In der Literatur existieren keine Angaben über den Gitterparameter aluminiumhaltiger Mischkristalle der $\beta(\text{Ti})$ -Phase, wie sie während der Ausscheidung in der Schmelze der genannten Legierung gebildet werden (s. Tabelle 5.2). Da aber das Atomvolumen, V_a , in der $\beta(\text{Ti})$ - näherungsweise mit dem in der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase überstimmt [Sha99], kann der Gitterparameter von $\beta(\text{Ti})$ approximativ wie folgt bestimmt werden: als Funktion allgemeiner Gitterparameter ergibt sich V_a in $\beta(\text{Ti})$ und $\alpha(\text{Ti})$ zu $0,5 a_\beta^3$ bzw. zu $0,25 \sqrt{3} a_\alpha^2 c_\alpha$. Unter Annahme eines konstanten Atomvolumens (s.o.) folgt hieraus für den Gitterparameter der $\beta(\text{Ti})$ -Phase:

5. Ergebnisse

$$a_{\beta} = (0,5 \cdot \sqrt{3} \cdot a_{\alpha} \cdot c_{\alpha})^{1/3} \quad (5.1)$$

In Abbildung 5.3 ist der nach Gleichung 5.1 und den gemessenen Gitterparametern der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase (s. Abbildung 5.2) ermittelte Gitterparameter von $\beta(\text{Ti})$ aufgetragen. Die dargestellte Regressionsgerade und ihre Extrapolation erlaubt es, in analoger Weise zur Bestimmung der Gitterparameter von $\alpha(\text{Ti})$ (s. Abbildung 5.2), den Gitterparameter von $\beta(\text{Ti})$ bei Raumtemperatur für die in Tabelle 5.2 gelisteten Aluminiumgehalte zu prognostizieren.

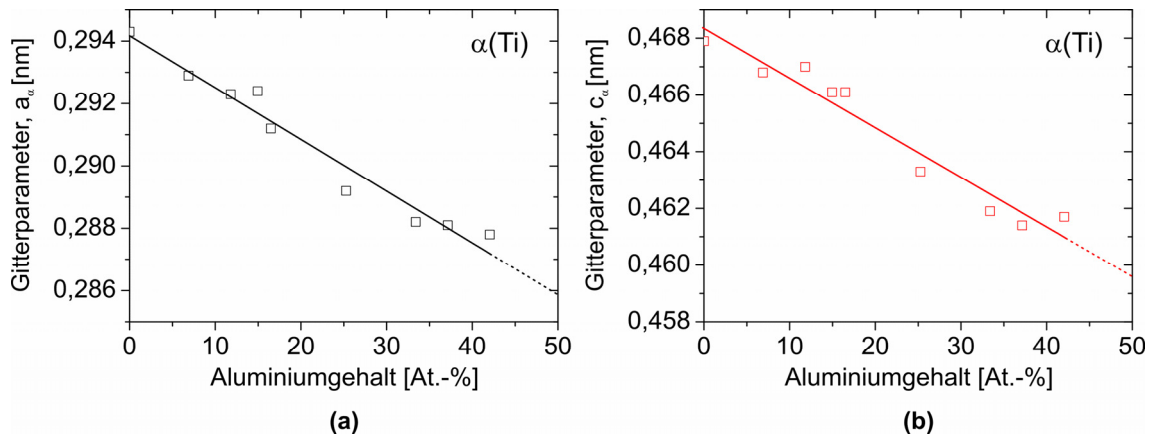


Abbildung 5.2: Durch Röntgenbeugungsexperimente von Bumps [Bum52] bei Raumtemperatur an binären Titanlegierungen und TiAl-Basislegierungen bestimmte (a) a- sowie (b) c-Gitterparameter von Mischkristallen der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase. Diese Gitterparameter sind jeweils durch lineare Regression approximiert (durchgezogene Linien) und zu höheren Aluminiumgehalten linear extrapoliert (gestrichelte Linien).

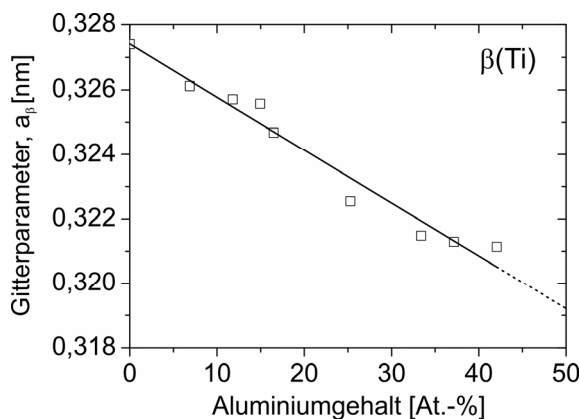


Abbildung 5.3: Anhand von Gleichung (5.1) und den Daten aus Abbildung 5.2 berechneter Gitterparameter von Mischkristallen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase bei Raumtemperatur. Dieser Gitterparameter ist durch lineare Regression approximiert (durchgezogene Linie) und zu höheren Aluminiumgehalten linear extrapoliert (gestrichelte Linie).

Tabelle 5.4 sind die theoretisch vorhergesagten Gitterparameter der Phasen $\alpha(\text{Ti})$, $\beta(\text{Ti})$ und TiB_2 gemäß den Bildungstemperaturen und Elementgehalten aus Tabelle 5.2 zu entnehmen. In Bezug auf die $\alpha(\text{Ti})$ - und $\beta(\text{Ti})$ -Phase berücksichtigen sie zum einen den beschriebenen konzentrationsbedingten Einfluss, der sich mithilfe von Abbildung 5.2 bzw. Abbildung 5.3 quantifizieren lässt. Zum anderen findet in ihnen der in den relativ hohen Bildungstemperaturen begründete Einfluss durch entsprechende thermische Ausdehnungskoeffizienten Berücksichtigung (s. Tabelle 5.3).

Tabelle 5.4: Theoretisch vorhergesagte Gitterparameter (vgl. Text) von Mischkristallen der Phasen $\alpha(\text{Ti})$ und $\beta(\text{Ti})$ sowie von der interstitiellen Verbindung TiB_2 gemäß den Bildungstemperaturen und Elementgehalten aus Tabelle 5.2.

Phase		Gitterparameter [nm]	
Keim	Substrat	Keim	Substrat
$\beta(\text{Ti})$	TiB_2	$a_\beta = 0,326$	$a_{\text{TiB}_2} = 0,306$
			$c_{\text{TiB}_2} = 0,327$
$\alpha(\text{Ti})$	TiB_2	$a_\alpha = 0,289$	$a_{\text{TiB}_2} = 0,306$
		$c_\alpha = 0,466$	$c_{\text{TiB}_2} = 0,327$

Zwar differieren die in Tabelle 5.4 gelisteten Gitterparameter lediglich im Mittel um 1 % im Vergleich zu ihren ursprünglichen Beträgen (s. Tabelle 5.1), diese Differenz entspricht jedoch der Größenordnung interatomarer Fehlpassungen, die einige der prognostizierten Orientierungsbeziehungen aufweisen (s. Abschnitt 5.1.2). Da auf ihrer Basis bewertet werden soll, ob TiB_2 -Ausscheidungen als wirksame Substrate für heterogene Keimbildung von $\alpha(\text{Ti})$ und $\beta(\text{Ti})$ zu betrachten sind, ist die beschriebene Anpassung der Gitterparameter in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen.

5.1.2 Prognostizierte Orientierungsbeziehungen

Zur theoretischen Vorhersage energetisch günstiger Orientierungsbeziehungen von Mischkristallen der $\alpha(\text{Ti})$ - und $\beta(\text{Ti})$ -Phase zu TiB_2 -Kristallen, müssen zunächst die dicht gepackten Gitterebenen sowie die in diesen Ebenen enthalten dicht gepackten Gitterrichtungen identifiziert werden.

Abbildung 5.4 zeigt in einer graphischen Darstellung die bereits von Zhang et al. [Zha05b] charakterisierten dicht gepackten Gitterebenen sowie -richtungen in der hexagonalen Kristallstruktur von TiB_2 -Kristallen. Die dargestellten atomaren Konfigurationen gelten in analoger Weise für alle symmetrisch äquivalenten Ebenen und Richtungen der kristallographischen Indizierung $\{hk(i)l\}$ bzw. $\langle uv(t)w \rangle$. Die basale Gitterebene (0001) weist nach Abbildung 5.4 eine hexagonal dichtest gepackte Symmetrie auf. Sie ist daher am dichtesten mit Atomen gepackt. Die Beträge atomarer Packungsdichten der weiteren aufgezeigten Gitterebenen sind relativ hierzu angegeben.

Die in Tabelle 5.1 dargelegten kristallographischen Daten erlauben es, den effektiven Atomdurchmesser von Titan und Bor zu bestimmen. In TiB_2 beträgt dieser Durchmesser demzufolge 0,304 nm bzw. 0,175 nm. Dies sind jeweils die Abstände zwischen nächst-benachbarten Atomen, was für die im Wesentlichen metallisch gebundenen Titan- bzw. kovalent gebundenen Boratome als physikalisch sinnvolle Näherung [Oka10] gilt. In Abbildung 5.4 werden gemäß dem Modell von Kelly und Zhang (vgl. Abschnitt 2.2) Atome einer Gitterebene zugeordnet, sobald sie weniger als einem halben Atomdurchmesser von ihr entfernt sind. Demzufolge enthält die Hälfte der dicht gepackten Gitterebenen in TiB_2 Boratome (Abbildung 5.4). Orientierungsbeziehungen, die durch diese Ebenen vorgegeben werden, definieren daher offensichtlich borhaltige Grenzflächen zu TiB_2 . Die atomaren Konfigurationen dichtgepackter Gitterrichtungen in TiB_2

5. Ergebnisse

bestehen hingegen, bis auf die der Gitterrichtung $[1\bar{2}13]$ in der Ebene $(1\bar{1}01)$, ausschließlich aus Titanatomen.

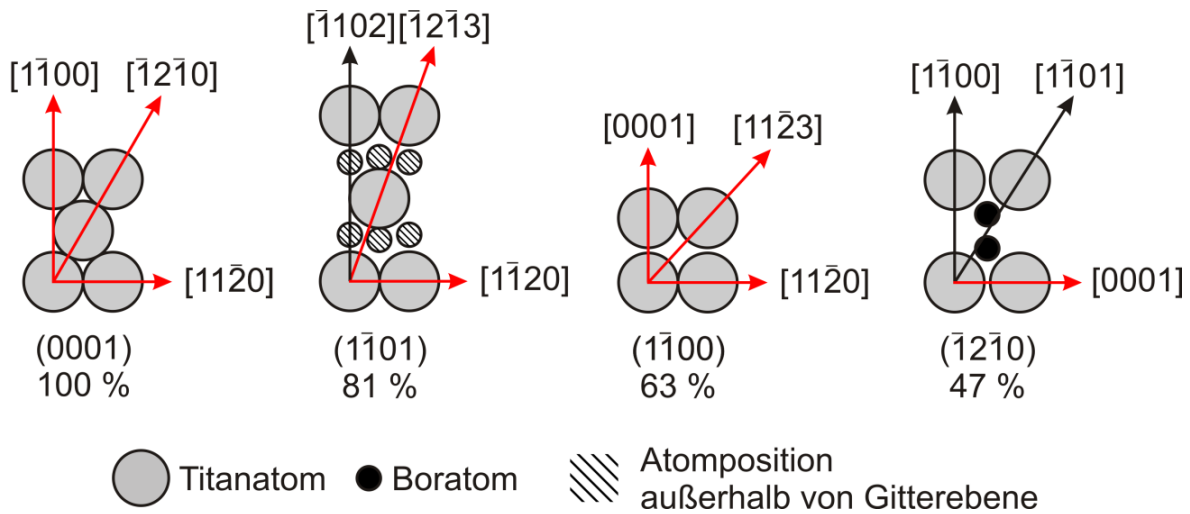


Abbildung 5.4: Atomare Konfiguration dicht gepackter Gitterebenen in der hexagonalen Kristallstruktur der interstitiellen Verbindung TiB_2 unter Angabe atomarer Packungsdichten in Prozent (%). Titan- und Boratome sind proportional zur ihren tatsächlichen Durchmessern dargestellt (vgl. Text). Dicht gepackte Gitterrichtungen sind rot markiert. Angegebene Atompositionen die außerhalb einer Gitterebene liegen, sind weniger als einen halben Atomdurchmesser von ihr entfernt.

Die $\alpha(\text{Ti})$ -Phase kristallisiert hexagonal dichtest gepackt (s. Tabelle 5.1). Die atomar dicht gepackten Gitterebenen in Kristallen von $\alpha(\text{Ti})$ lauten daher [Zha05a]: $\{0002\}$, $\{1\bar{1}01\}$ und $\{1\bar{1}00\}$. Die Gitterrichtungen $\langle 0001 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ sowie $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ sind gemäß der atomaren Konfiguration dieser Ebenen (hier nicht dargestellt), als dicht gepackt zu betrachten. Die Kristallisation der $\beta(\text{Ti})$ -Phase erfolgt kubisch raumzentriert (s. Tabelle 5.1). Infolgedessen sind die Gitterebenen $\{110\}$, $\{200\}$ und $\{111\}$ in $\beta(\text{Ti})$ -Kristallen als atomar dicht gepackt zu betrachten [Zha05a]. Diesen Ebenen (hier nicht dargestellt) sind die dicht gepackten Gitterrichtungen $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ und $\langle 113 \rangle$ zu entnehmen. Da die beschriebenen Gitterrichtungen und -ebenen am Beispiel der Kristallstrukturen hexagonal dichtest gepackten sowie kubisch raumzentrierten Phasen bereits ausführlich von Zhang et al. [Zha05a] untersucht wurden, wird auf die Darstellung der entsprechenden atomaren Konfigurationen verzichtet.

Die jeweiligen interatomaren Abstände, $f_{\text{uv}(\text{t})\text{w}}$, entlang dicht gepackter Gitterrichtungen in Kristallen sind zentrale Parameter des Modells von Kelly und Zhang (vgl. Abschnitt 2.2).

5. Ergebnisse

Tabelle 5.5 stellt jeweils $f_{uv(t)w}$ als Funktion allgemeiner Gitterparameter für die identifizierten dicht gepackter Gitterrichtungen (s.o.) in den Kristallen der Phasen $\alpha(\text{Ti})$, $\beta(\text{Ti})$ und TiB_2 dar, um ausgehend hiervon Orientierungsbeziehungen für heterogene Keimbildung von $\alpha(\text{Ti})$ und $\beta(\text{Ti})$ auf TiB_2 zu prognostizieren (s.u.).

5. Ergebnisse

Tabelle 5.5: Atomar dicht gepackte Gitterrichtungen in Kristallen der Phasen $\alpha(\text{Ti})$, $\beta(\text{Ti})$ und TiB_2 und die durch sie definierten interatomaren Abstände, $f_{uv(t)w}$, als Funktion variabler Gitterparameter (s. Tabelle 5.1). Die Gitterrichtungen sind in die Typen g und z unterteilt (s. Abbildung 5.5).

Phasen	Gitterrichtung	Typ	$f_{uv(t)w}$
$\alpha(\text{Ti})$	$\langle 0001 \rangle$	g	c_α
	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	g	a_α
	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	z	$0,5 (a_\alpha^2 + c_\alpha^2)^{0,5}$
	$\langle 1\bar{1}00 \rangle$	g	$0,5 a_\alpha \sqrt{3}$
$\beta(\text{Ti})$	$\langle 110 \rangle$	g	$a_\beta \sqrt{2}$
	$\langle 100 \rangle$	g	a_β
	$\langle 111 \rangle$	g	$0,5 a_\beta \sqrt{3}$
	$\langle 113 \rangle$	z	$0,25 a_\beta \sqrt{11}$
TiB_2	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	g	$(a_{\text{TiB}_2}^2 + c_{\text{TiB}_2}^2)^{0,5}$
	$\langle 0001 \rangle$	g	c_{TiB_2}
	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	g	a_{TiB_2}
	$\langle 1\bar{1}00 \rangle$	z	$0,5 a_{\text{TiB}_2} \sqrt{3}$

Gemäß ihrer atomaren Konfiguration werden Gitterrichtungen in Tabelle 5.5 als gerade (g) oder sogenannt „zick-zack“ (z) kategorisiert [Zha09], wie Abbildung 5.5 schematisch zeigt. So sind in TiB_2 -Kristallen beispielsweise Gitterrichtungen $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ vom Typ z, während sich Gitterrichtungen $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ dem Typ g zuordnen lassen (s. Abbildung 5.4).

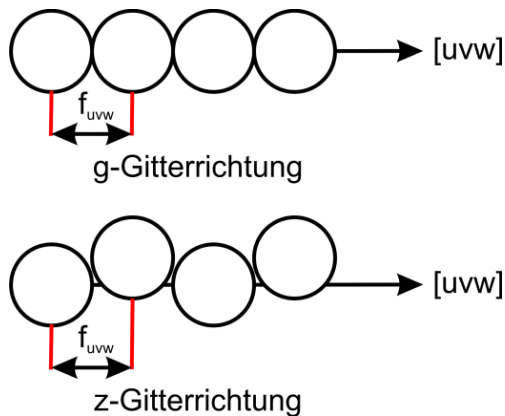


Abbildung 5.5: Atomare Konfiguration entlang einer g- bzw. z-Gitterrichtung (vgl. Text) mit der Indizierung $[uv(t)w]$ und dem interatomaren Abstand $f_{uv(t)w}$ [Zha09].

Neben den interatomaren Abständen sind auch die orthogonalen Abstände, $d_{hk(i)l}$, zwischen parallelen, dicht gepackten Gitterebenen in Kristallen zu bestimmen, um energetisch günstige Orientierungsbeziehungen zu prognostizieren. Tabelle 5.6 listet jeweils $d_{hk(i)l}$ als Funktion allgemeiner Gitterparameter für die dicht gepackten Gitterebenen in Kristallen der Phasen $\alpha(\text{Ti})$, $\beta(\text{Ti})$ und TiB_2 (s.o.) auf.

Eine energetisch günstige Orientierungsbeziehung zwischen zwei Kristallen ist nach dem kristallographischen Modell von Kelly und Zhang folgendermaßen charakterisiert (vgl. Abschnitt 2.2): Atomar dicht gepackte Gitterrichtungen, die jeweils in den Kanten

5. Ergebnisse

dicht gepackter Gitterebenen enthalten sind, verlaufen an den durch sie definierten Grenzflächen parallel zueinander. Hierbei sollte sowohl die Fehlpassung zwischen den interatomaren Abständen $f_{uv(t)w}$, d.h. $\delta_{uv(t)w}$, wie auch die Fehlpassung zwischen den Gitterebenenabständen $d_{hk(i)l}$, d.h. $\delta_{hk(i)l}$, weniger als 10 % betragen. $\delta_{uv(t)w} < 10\%$ stellt in diesem Zusammenhang eine notwendige Bedingung dar, die erfüllt sein muss, damit die Energie der Grenzflächen zwischen zwei Kristallen als entsprechend niedrig zu betrachten ist. Für die Fehlpassung $\delta_{hk(i)l}$ sind hingegen auch Beträge größer als 10 % energetisch tolerierbar, solange $\delta_{uv(t)w} < 10\%$ gilt [Zha09].

Tabelle 5.6: Orthogonale Abstände, $d_{hk(i)l}$, zwischen parallelen, dicht gepackten Gitterebenen in Kristallen der Phasen $\alpha(\text{Ti})$, $\beta(\text{Ti})$ und TiB_2 . d_{hkl} ist als Funktion variabler Gitterparameter dargestellt (s. Tabelle 5.1).

Phase	Gitterebene	d_{hkl}	Phase	Gitterebene	$d_{hk(i)l}$
$\alpha(\text{Ti})$	{0002}	$0,5 c_\alpha$	$\beta(\text{Ti})$	{111}	$a_\beta / \sqrt{3}$
	{1 $\bar{1}$ 01}	$(0,75 a_\alpha^{-2} + c_\alpha^{-2})^{-0,5}$		TiB_2	{0001}
	{1 $\bar{1}$ 00}		$0,5 a_\alpha \sqrt{3}$		{1 $\bar{1}$ 01}
$\beta(\text{Ti})$	{110}	$a_\beta / \sqrt{2}$	{1 $\bar{1}$ 01}		$0,5 a_{\text{TiB}_2} \sqrt{3}$
	{200}	$0,5 a_\beta$	{11 $\bar{2}$ 0}	$0,5 a_{\text{TiB}_2}$	

Die theoretisch vorhergesagten Gitterparameter für die Bildung von Ausscheidungen der Phasen $\alpha(\text{Ti})$ und $\beta(\text{Ti})$ in der TiB_2 -haltigen Schmelze der Legierung Ti-45Al-2B At.-% (s. Tabelle 5.2) sowie die in den Tabellen 5.5-5.6 gelisteten dichtgepackten Gitterrichtungen und -ebenen, ergeben die in Tabelle 5.7 angeführten Beträge von $\delta_{uv(t)w}$ und $\delta_{hk(i)l}$. In Hinblick auf die Bestimmung energetisch günstiger Orientierungsbeziehungen (s.o.) beschränkt sie sich auf die Darstellung kristallographischer Fehlpassungen, die weniger als 15 % betragen.

Basierend auf Tabelle 5.7 konnte unter Berücksichtigung der Bedingungen $\delta_{uv(t)w} < 10\%$ und (etwa) $\delta_{hk(i)l} < 10\%$ die in Tabelle 5.8 aufgezeigten Orientierungsbeziehungen zwischen $\alpha(\text{Ti})$ und TiB_2 sowie zwischen $\beta(\text{Ti})$ und TiB_2 prognostiziert werden. Nach dieser Tabelle kann heterogene Keimbildung von $\alpha(\text{Ti})$ und $\beta(\text{Ti})$ jeweils gemäß energetisch günstiger Orientierungsbeziehungen auf TiB_2 -Kristallen erfolgen. Sie sind daher als potenzielle $\alpha(\text{Ti})$ - und $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungssubstrate in der Schmelze der für borhaltige γ -TiAl-Basislegierungen exemplarisch gewählten Legierung Ti-45Al-2B At.-% zu betrachten.

Nach den Beträgen der aufgezeigten Fehlpassungen bewertet, die in Hinblick auf ein hohes Keimbildungspotenzial möglichst niedrig sein sollten, weisen TiB_2 -Kristalle das höchste $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungspotenzial auf, wenn heterogene Keimbildung entsprechend der Orientierungsbeziehung OB- β -1 erfolgt (Tabelle 5.8). Ihr $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungspotenzial ist im Vergleich hierzu als moderat zu charakterisieren, wie den Fehlpassungen der prognostizierten Orientierungsbeziehung OB- α -1 zu entnehmen ist (Tabelle 5.8).

5. Ergebnisse

Tabelle 5.7: Anhand der in Tabelle 5.4 angegebenen Gitterparameter ermittelten Beträge der Fehlpassungen $\delta_{uv(t)w}$, und $\delta_{hk(i)l}$ zwischen jeweils parallel orientierten, dicht gepackten Gitterrichtungen und -ebenen in Kristallen der Phasen $\alpha(\text{Ti})$, $\beta(\text{Ti})$ und TiB_2 . s: Keim, N: Substrat.

Keim / Substrat (S / N)	$\langle uv(t)w \rangle_s / \langle uv(t)w \rangle_N$	$\delta_{uv(t)w}$ [%]	$\{hk(i)l\}_s / \{hk(i)l\}_N$	$\delta_{hk(i)l}$ [%]
$\alpha(\text{Ti}) / \text{TiB}_2$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle / \langle 11\bar{2}0 \rangle$	5,9	$\{0002\} / \{1\bar{1}00\}$	13,6
	$\langle 11\bar{2}0 \rangle / \langle 0001 \rangle$	13,4	$\{1\bar{1}00\} / \{1\bar{1}01\}$	11,7
	$\langle 1\bar{1}00 \rangle / \langle 1\bar{1}00 \rangle$	5,9	$\{1\bar{1}00\} / \{1\bar{1}00\}$	5,9
	$\langle 11\bar{2}3 \rangle / \langle 1\bar{1}00 \rangle$	3,4	$\{1\bar{1}01\} / \{1\bar{1}01\}$	6,6
$\beta(\text{Ti}) / \text{TiB}_2$	$\langle 111 \rangle / \langle 11\bar{2}0 \rangle$	8,2	$\{110\} / \{1\bar{1}00\}$	14,8
	$\langle 001 \rangle / \langle 11\bar{2}0 \rangle$	6,3	$\{110\} / \{1\bar{1}01\}$	10,8
	$\langle 001 \rangle / \langle 0001 \rangle$	0,3	$\{200\} / \{11\bar{2}0\}$	6,3
	$\langle 110 \rangle / \langle 11\bar{2}3 \rangle$	3,0		
	$\langle 113 \rangle / \langle 1\bar{1}00 \rangle$	2,1		

Tabelle 5.8: Energetisch günstige Orientierungsbeziehungen (OB) (vgl. Text) für die Keimbildung von Kristallen der Phasen $\alpha(\text{Ti})$ und $\beta(\text{Ti})$ auf TiB_2 -Kristallen. s: Keim, N: Substrat.

Orientierungs- beziehung	Nomen- klatur	$\langle uvw \rangle_s / \langle uvw \rangle_N$	S / N	$\delta_{uv(t)w}$ [%]	$\delta_{hk(i)l}$ [%]
$\alpha(\text{Ti}) / \text{TiB}_2$	OB- α -1	$\langle 11\bar{2}0 \rangle / \langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{1\bar{1}00\} / \{1\bar{1}00\}$	5,9	5,9
	OB- β -1	$\langle 001 \rangle / \langle 0001 \rangle$	$\{200\} / \{11\bar{2}0\}$	0,3	6,3
$\beta(\text{Ti}) / \text{TiB}_2$	OB- β -2	$\langle 110 \rangle / \langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\{110\} / \{1\bar{1}01\}$	3,0	10,8*
	OB- β -3	$\langle 113 \rangle / \langle 1\bar{1}00 \rangle$	$\{110\} / \{1\bar{1}01\}$	2,1	10,8*
	OB- β -4	$\langle 111 \rangle / \langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{110\} / \{1\bar{1}01\}$	8,2	10,8*

*geringfügige Verletzung der für eine energetisch günstige Orientierungsbeziehung erlaubten Fehlpassung (vgl. Text).

5.2 Experimentelle Ergebnisse

Im Folgenden wird auf die Ergebnisse der Gießversuche dieser Arbeit eingegangen. Da die Erstarrung von γ -TiAl-Legierungen sensitiv von ihrer Zusammensetzung beeinflusst wird (vgl. Abschnitt 2.1), sind in Abschnitt 5.2.1 die für die abgegossenen Legierungen bestimmten Elementgehalte zusammengefasst. In Abschnitt 5.2.2 folgt eine ausführliche Charakterisierung ihrer Guss- und Erstarrungsgefüge, um den Einfluss der Impfung mit TiB_2 -Partikeln auf ihre Korngröße und Morphologie aufzuzeigen. Abschnitt 5.2.3 sind die Ergebnisse einer röntgenographischen Phasenanalyse sowie einer exemplarisch durchgeführten TEM-Untersuchung des Projektpartners HZG zu entnehmen, mit deren Hilfe sich die Partikel in der geimpften sowie ungeimpften Legierung der interstitiellen Verbindung TiB_2 zuordnen ließen. Abschnitt 5.2.4 beschreibt die Morphologie der beobachteten TiB_2 -Partikel. Die an der Vorlegierung und der geimpften Legierung gemessenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen sind Gegenstand des Abschnitts 5.2.5.

5.2.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemischen Zusammensetzungen der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 -Partikeln aus einer Vorlegierung geimpften Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% sowie der entsprechend ungeimpften Legierung (Ti-45Al-0,5B At.-%), wurden vor dem Hintergrund einer rein qualitativen Untersuchung ihrer Erstarrungspfade bestimmt (vgl. Abschnitt 6.1.1.).

Die beobachtete TiB_2 -Partikelmorphologie in den Gussgefügen der geimpften und ungeimpften Legierung deutet daraufhin, dass sie die in Hinblick auf die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit geforderten nominellen Borgehalte von 2 bzw. 0,5 At.-% näherungsweise enthalten (vgl. Abschnitt 3.2). So weist die geimpfte Legierung im Wesentlichen blockförmige TiB_2 -Partikel auf (s. Abschnitt 5.2.4), wie sie für γ -TiAl-Basislegierungen mit nominellen Borgehalten von mehr als etwa 1-2 At.-% B charakteristisch sind [Hym91]. Die bandförmigen Partikel der ungeimpften Legierung treten hingegen in γ -TiAl-Basislegierungen auf, deren nominelle Borgehalte weniger als etwa 1 At.-% betragen [Hym91].

Tabelle 5.9 listet gemeinsam mit den approximativ bestimmten nominellen Borgehalten (s.o.) die an jeweils acht Proben der ungeimpften und geimpften Legierung sowie an einer Probe der binären Referenzlegierung Ti-45Al At.-% emissionspektroskopisch gemessenen Aluminiumgehalte. Die an mehreren Proben gemessenen Aluminiumgehalte streuen in der für gegossene γ -TiAl-Basislegierungen typischen Größenordnung von 1 At.-% [Hym91, Wit09].

Die Schmelzen von γ -TiAl-Basislegierungen reagieren unter Aufnahme von Sauerstoff mit dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Formschalensystem aus Y_2O_3 [Lap11]. Es ist daher zu erwarten, dass die in Tabelle 5.9 angegebenen Legierungen mit Sauerstoff verunreinigt sind. Die entsprechenden Anteile sind nach Lapin et al. aber so gering (< 1000 Gew.-% ppm) [Lap11], dass die Erstarrungspfade dieser Legierungen weiterhin

entsprechend dem ternären Ti-Al-B-Phasendiagramm, d.h. unter Ausschluss von Sauerstoffelementgehalten, zu betrachten sind.

Tabelle 5.9: Elementgehalte der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen.

Legierung (Soll-Zusammensetzung)	Gemessene Elementgehalte [At.-%]
Ti-45Al At.-%	Al: 45,5
Ti-45Al-0,5B At.-%	Al: 44,0-45,6 B: $\sim <1^*$
Ti-45Al-0,5B At.-% + 1,1 Vol.-% TiB₂	Al: 43,3-44,6 B: $\sim 1-2^*$

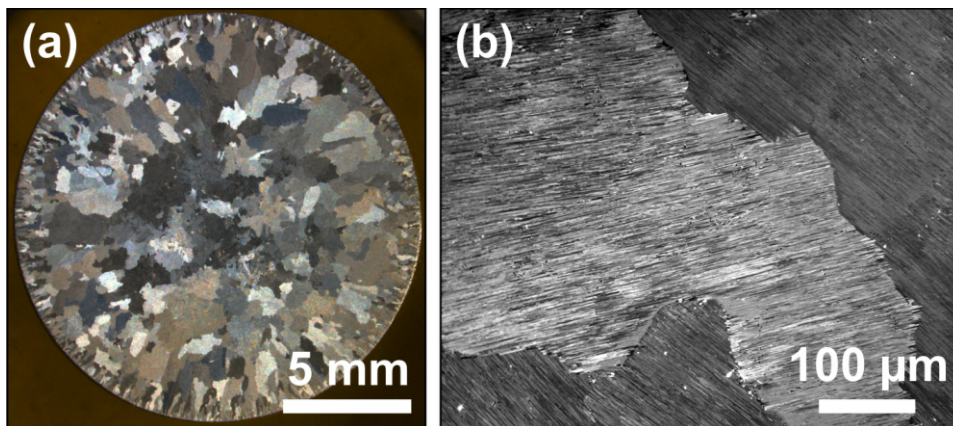
*Anhand der beobachteten TiB₂-Partikelmorphologien ermittelte Näherungswerte (vgl. Text).

5.2.2 Gefügecharakterisierung

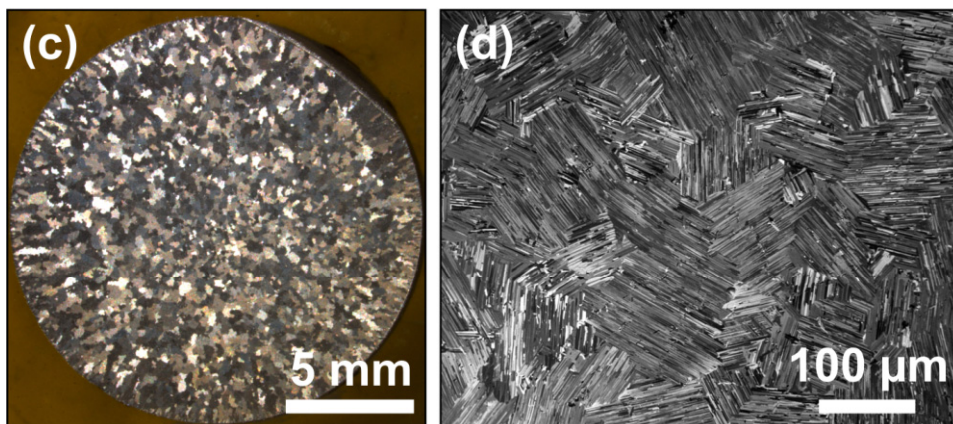
Abbildung 5.6 zeigt exemplarisch im makro- und mikroskopischen Maßstab die Gussgefüge der dargestellten Legierungen. Den makroskopischen Aufnahmen ist zu entnehmen, dass sie, bis auf Randbereiche, aus nahezu globularen Körnern bestehen. Die Probenränder weisen jeweils einen etwa 1 mm breiten, feinkörnigen Saum aus stengelförmigen Körnern auf, der im Gussgefüge der binären Legierung besonders deutlich hervortritt (Abbildung 5.6a). Feinkörnige Gefügesäume sind im Zusammenhang mit der Erstarrung metallischer Schmelzen typischerweise in heterogener Keimbildung der primär erstarrenden Phase an Formschmalen oder Kokillenwänden begründet [Kel10]. Die stengelförmige Kornmorphologie deutet daraufhin, dass Kornwachstum unter dem Einfluss eines relativ hohen Temperaturgradienten stattgefunden hat: Körner wachsen in der Schmelze bevorzugt antiparallel zum Wärmefluss [Kel10].

Bereits die makroskopischen Aufnahmen der Gefüge verdeutlichen die signifikante Kornfeinung der borhaltigen Legierungen (ungeimpft und geimpft). Für eine Messung der Korngröße sind diese Aufnahmen allerdings zu kontrastarm. Erst mikroskopische Gefügaufnahmen im polarisierten Licht zeigen (s. Abbildung 5.6), dass einzelne Körner als Lamellenkolonien zu betrachten sind, die nach Abschnitt 2.1 aus Plättchen der intermetallischen Phasen γ -TiAl und α_2 -Ti₃Al bestehen. Gemäß der Blackburn-Orientierungsbeziehung stimmt die Größe der Lamellenkolonien mit der Korngröße von Mischkristallen der α (Ti)-Phase überein (vgl. Abschnitt 2.1). Die in Abbildung 5.6 beobachtete Kornfeinung ist daher direkt in einer Kornfeinung der α (Ti)-Phase begründet.

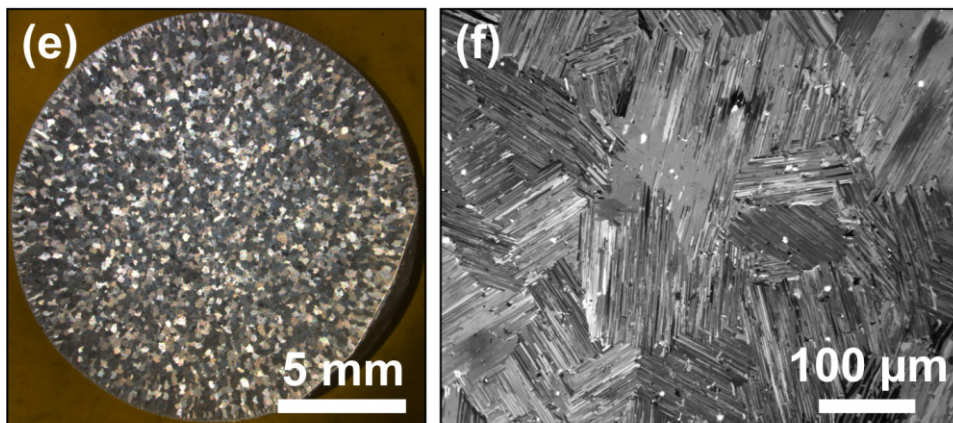
Abbildung 5.7 zeigt die anhand mikroskopischer Gefügaufnahmen (vgl. Abbildung 5.6b, d und f) gemessenen mittleren α (Ti)-Korngrößen, d.h. Korngrößen der Lamellenkolonien, der angegebenen Legierungen. Nach dieser Abbildung ist die α (Ti)-Korngröße der borhaltigen Legierungen (ungeimpft und geimpft) um einen maximalen Faktor von 2,4 kleiner als die entsprechende Korngröße der binären Legierung. Die α (Ti)-Korngröße



Ti-45Al At.-%



Ti-45Al-0,5B At.-%



**Ti-45Al-0,5B At.-%+
1,1 Vol.-% TiB₂**

Abbildung 5.6: (a, c, e) Makroskopische Aufnahmen des Gussgefüges der angegebenen Legierungen nach einer Ätzung mit HF und HNO₃ (vgl. Abschnitt 4.2.1) sowie (b, d, f) lichtmikroskopische Gefügaufnahmen im polarisierten Licht. Die aufzeigten Gefüge haben sich gemäß des (a, c, e) zu entnehmenden Probendurchmessers von 16 mm, unter dem Einfluss einer Kühlrate am Schmelzpunkt von ~4 K/s gebildet (s. Tabelle 4.1).

5. Ergebnisse

der binären Legierung ist im Längsschliff um einen Faktor 1,6 kleiner als im Querschliff (Abbildung 5.7). Da die Größenordnung der Fehlerbalken der für sie aufgezeigten Korngrößen 100 μm beträgt, ist dieser Faktor jedoch lediglich als exemplarischer Näherungswert zu verstehen. Die $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße der borhaltigen Legierungen ist hingegen im Quer- sowie im Längsschliff durch nahezu konstante Beträge gekennzeichnet. Die Kornfeinung dieser Legierungen ist folglich durch die Bildung eines relativ homogenen Gefüges aus $\alpha(\text{Ti})$ -Körnern charakterisiert.

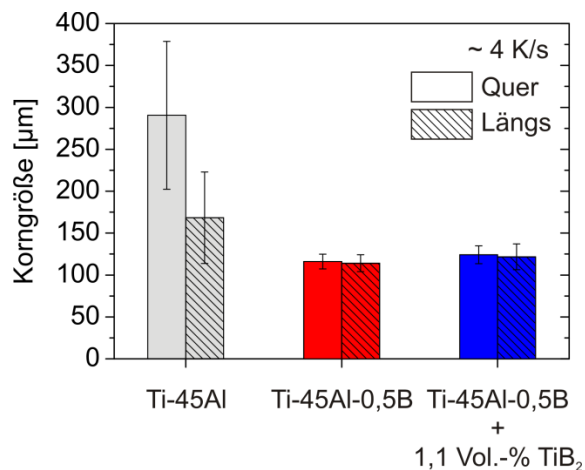


Abbildung 5.7: An Proben in Quer- und Längsschliffen gemessene mittlere $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße (vgl. Text) der angeführten Legierungen mit Elementgehalten in At.-% sowie in Abhängigkeit der dargestellten Kühlrate am Schmelzpunkt. Die aufgezeigten Fehlerbalken kennzeichnen den experimentellen Fehler des Mittelwertes als Vertrauensintervall für ein sogenanntes Signifikanzniveau von 95 % [Exn86].

Die borhaltigen Legierungen (ungeimpft und geimpft) wurden in Formschalen mit Durchmessern von 8-20 mm abgegossen. Dies erlaubte es, die Kühlrate am Schmelzpunkt zu variieren (vgl. Abschnitt 4.1). Nach Abbildung 5.7 verringert sich die mittlere $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße der genannten Legierungen durch eine Steigerung der Kühlrate am Schmelzpunkt von ~ 3 K/s bis auf 8 K/s um einen mittleren Faktor von 1,5. Bei konstanter Kühlrate differieren die $\alpha(\text{Ti})$ -Korngrößen lediglich im Bereich der aufgetragenen Fehlerbalken. Demnach scheint kein systematischer Zusammenhang zwischen den $\alpha(\text{Ti})$ -Korngrößen der ungeimpften und geimpften Legierung bestehen. Wie Abbildung 5.7 bereits zeigt, erfordert die Kornfeinung der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase, d.h. die Kornfeinung der Lamellenkolonien, daher keine zusätzliche Impfung mit TiB_2 -Partikeln.

Aus dem binären Ti-Al-Phasendiagramm folgt, dass sich Schmelzen während der Erstarrung von γ -TiAl-Basislegierungen zunehmend mit Aluminium anreichern. Gefügeuntersuchungen dieser Arbeit haben nun gezeigt, dass eine elektrolytische Ätzung mit NH_4OH (s. Abschnitt 4.2.1) nicht nur TiB_2 -Partikel (s.u.) sondern auch aluminiumreiche Seigerungen kontrastiert. Das Ausmaß solcher Seigerungen nimmt offensichtlich mit steigender Kühlrate zu, da hiermit einhergehend die Zeit für einen diffusiven Konzentrationsausgleich eingeschränkt wird. So ließen sich nur an Gefügen, die sich unter dem Einfluss einer relativ hohen Kühlrate (~ 7 -8 K/s) gebildet haben, entsprechend starke Kontraste durch die beschriebene Ätzung erzielen.

Abbildung 5.9 zeigt, dass die elektrolytisch erzeugten Ätzkontraste die dendritische Morphologie des Erstarrungsgefüges der ungeimpften und geimpften Legierung hervortreten lassen. Die Dekoration von Dendritenarmen mit fadenförmigen TiB_2 -Partikeln erleichtert insbesondere die Charakterisierung von Dendriten im Erstarrungsgefüge der

5. Ergebnisse

ungeimpften Legierung (Abbildung 5.9a und b). Abbildung 5.9a stellt exemplarisch für einen Bereich, der sich vom Probenrand ausgehend auf etwa 60 % der Fläche des untersuchten Gefügeschliffes erstreckt, eine diffuse sowie stengelförmige dendritische Struktur dar. Grob-globulare Dendriten in der Größenordnung von 100 μm dominieren hingegen das Gefüge in der Probenmitte (Abbildung 5.9b). Innerhalb der aufgezeigten Seigerungen finden sich langgestreckte TiB_2 -Partikel, auf die in Abschnitt 5.2.4 näher eingegangen wird. Aufgrund des verwendeten Schleudergussverfahrens erstarrt die Schmelze der ungeimpften Legierung unter dem Einfluss von Konvektion. Dies beeinträchtigt im Allgemeinen experimentelle Untersuchungen zum Übergang von stengelförmigen zu globularen Dendriten. In Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit (s. Abschnitt 3.2) wird dieser morphologische Übergang daher nicht weiter untersucht.

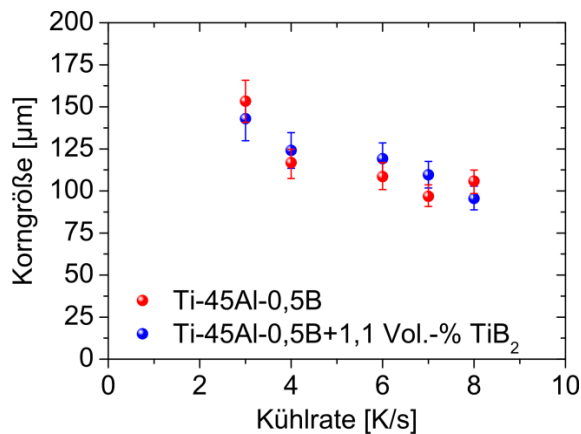


Abbildung 5.8: An Querschliffen gemessene mittlere $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße (vgl. Text) der angeführten Legierungen mit Elementgehalten in At.-% als Funktion der Kühlrate am Schmelzpunkt. Die angegebenen Fehlerbalken kennzeichnen den experimentellen Fehler des Mittelwertes als Vertrauensintervall für ein sogenanntes Signifikanzniveau von 95 % [Exn86].

Das elektrolytisch geätzte Erstarrungsgefüge der geimpften Legierung weist über den gesamten Probenbereich eine globulare dendritische Morphologie auf (Abbildung 5.9c und d). Lunker, die als schwarze Bereiche in der Probenmitte vermehrt sichtbar sind (Abbildung 5.9d), verdeutlichen dies zwar gemeinsam mit Seigerungen, die konkrete Größenordnung der Dendriten lässt sich aber mit ihrer Hilfe nicht bestimmen. Direkt am Probenrand sind Seigerungen und Lunker bereits zu schwach ausgeprägt (hier nicht gezeigt), um den nach Abbildung 5.6e zu erwartenden feinkörnigen Saum darzustellen.

Die Erstarrung der ungeimpften sowie der geimpften Legierung erfolgt im Wesentlichen über die Ausscheidung und das Wachstum von Mischkristallen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase (vgl. Abschnitt 6.1.1). Da die Impfung mit TiB_2 -Partikeln zu einem vollständig globularen Erstarrungsgefüge führt (Abbildung 5.9c und d), konnte durch die Impfung mit TiB_2 -Partikeln eine Kornfeinung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase erreicht werden. Interdendritische Bereiche lassen sich jedoch nicht soweit kontrastieren, dass sich die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der geimpften Legierung analog zu der $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße messen lässt (s.o.). Eine quantitative Untersuchung der $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung erfordert daher eine Simulation der $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße, auf die in Abschnitt 5.3 ausführlich eingegangen wird.

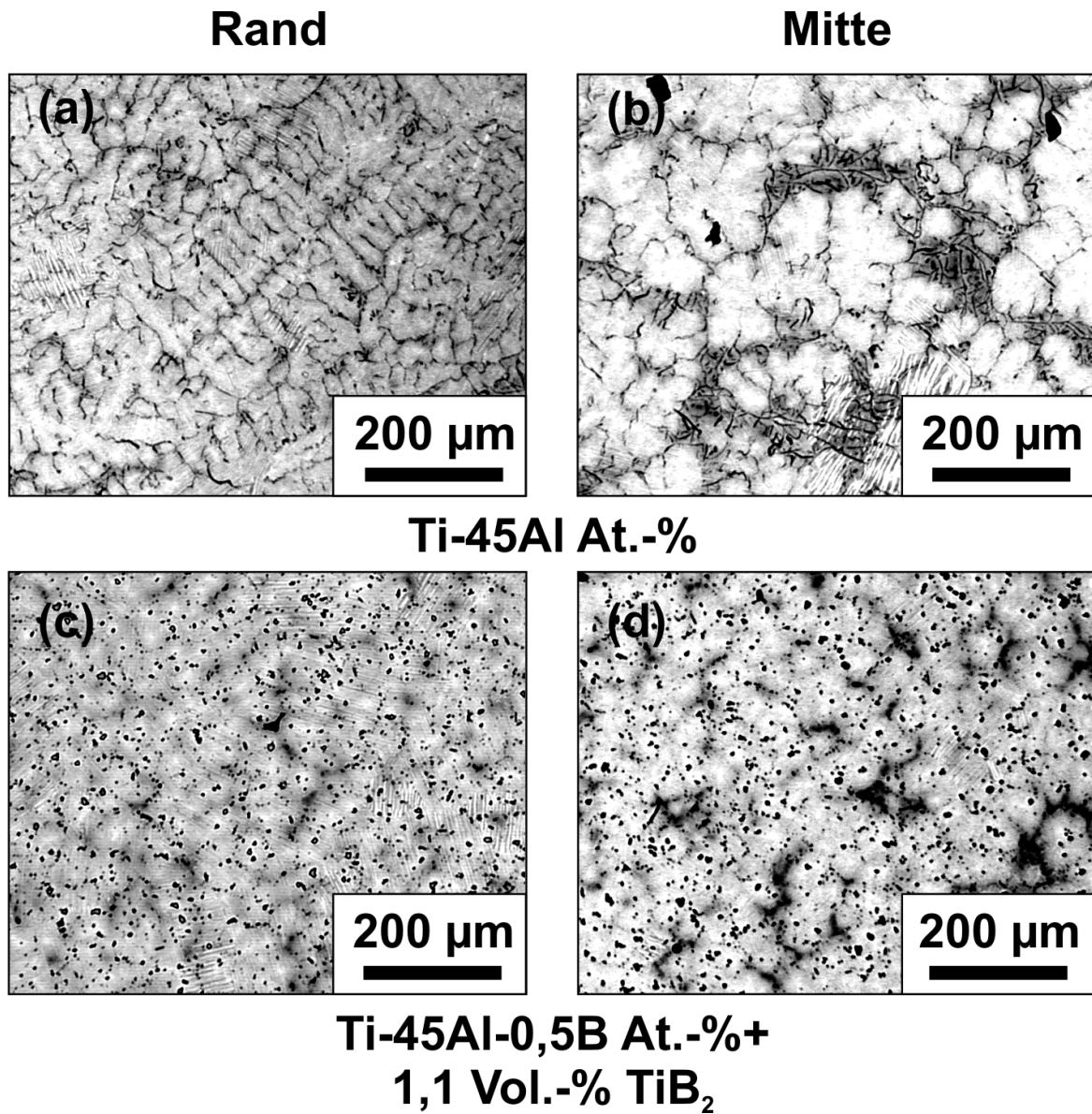


Abbildung 5.9: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen im Hellfeld der angegebenen Legierungen nach einer elektrolytischen Ätzung mit NH_4OH (vgl. Abschnitt 4.2.1). Die dargestellten Aufnahmen beziehen sich jeweils auf (a, c) Randbereiche sowie die (b, d) Mitte der untersuchten Proben im Querschliff. Kühlrate am Schmelzpunkt: $\sim 7 \text{ K/s}$.

5.2.3 Phasenanalyse

Abbildung 5.10 zeigt die vom Projektpartner HZG mithilfe von Synchrotronstrahlung gemessenen Diffraktogramme der angegebenen Legierungen. Nach dieser Abbildung weisen die Diffraktogramme der ungeimpften sowie der geimpften Legierung Beugungsreflexe von TiB_2 auf, deren Ausscheidung im Rahmen dieser Arbeit in Hinblick auf die Kornfeinung dieser Legierungen untersucht wird.

Die TiB_2 -Reflexe stimmen mit thermodynamischen Berechnungen überein (vgl. Abschnitt 6.1.1), die die Bildung von TiB_2 in diesen borhaltigen Legierungen vorhersagen. Die beobachteten Partikel in den Gefügen der ungeimpften und geimpften Legierung (s. Abschnitt 5.2.4) lassen sich demzufolge der interstitiellen Verbindung TiB_2 zuordnen. In dem Diffraktogramm der geimpften Legierung sind die TiB_2 -Beugungsreflexe intensitätsstärker als in dem Diffraktogramm der ungeimpften Legierung. Dies deutet auf einen höheren TiB_2 -Phasenanteil hin, den die geimpfte Legierung im Verhältnis zu der ungeimpften Legierung aufweist. Alle in Abbildung 5.10 dargestellten Diffraktogramme weisen Beugungsreflexe auf, die sich keiner der dargestellten Phasen zuordnen lassen. Diese Reflexe sind allerdings nicht in der Ausscheidung anderer Boridphasen als TiB_2 begründet, da sie auch im Diffraktogramm der borfreien Referenzlegierung auftreten. Erste Ergebnisse des Projektpartners HZG deuten daraufhin, dass die unbekanntenen Reflexe auf die oxidische Verbindung Y_2O_3 des für die Gießversuche verwendeten Formschalensystems (vgl. Abschnitt 4.1.2) zurückgeführt werden können.

Mithilfe einer Laborröntgenquelle konnten zusätzliche Diffraktogramme gemessen werden. Abbildung 5.11 zeigt, dass sie ein im Vergleich zu den Diffraktogrammen aus Abbildung 5.10 relativ niedriges Signal/Rausch-Verhältnis aufweisen. Die Intensität des in Abbildung 5.11 exemplarisch dargestellten TiB_2 -Beugungsreflexes steigt in den Diffraktogrammen der geimpften Legierung mit abnehmender Kühlrate am Schmelzpunkt an, die diese Legierung erfahren hat (Abbildung 5.11b). Unter der Annahme einer konstanten Kristallitgröße nimmt ihr TiB_2 -Phasenanteil demzufolge in analoger Weise zu. In der ungeimpften Legierung ist der TiB_2 -Beugungsreflex hingegen aufgrund des relativ geringen TiB_2 -Phasenanteils (s.o.) zu schwach, um ihn anhand der Diffraktogramme eindeutig darzustellen (Abbildung 5.11a).

Auch anhand der in Abbildung 5.12 dargestellten elektronenmikroskopischen Aufnahme des Projektpartners HZG konnte TiB_2 in der geimpften Legierung nachgewiesen werden: Diese Aufnahme zeigt den Randbereich eines facettierten Partikels, das sich innerhalb der γ -TiAl-Phase befindet. Der Detaildarstellung kann das Ergebnis einer Fouriertransformation (HZG) entnommen werden, die die hexagonale Anordnung von Titanatomen in diesem Partikel kontrastiert. Dies stimmt mit der atomaren Konfiguration basaler Gitterebenen in der Kristallstruktur von TiB_2 überein (s. Abbildung 5.1). Andere Titanboride des Systems Ti-Al-B besitzen hingegen keine Gitterebenen mit dieser Symmetrie, was dafür spricht, dass das in Abbildung 5.12 dargestellte Partikel die TiB_2 -Kristallstruktur aufweist.

5. Ergebnisse

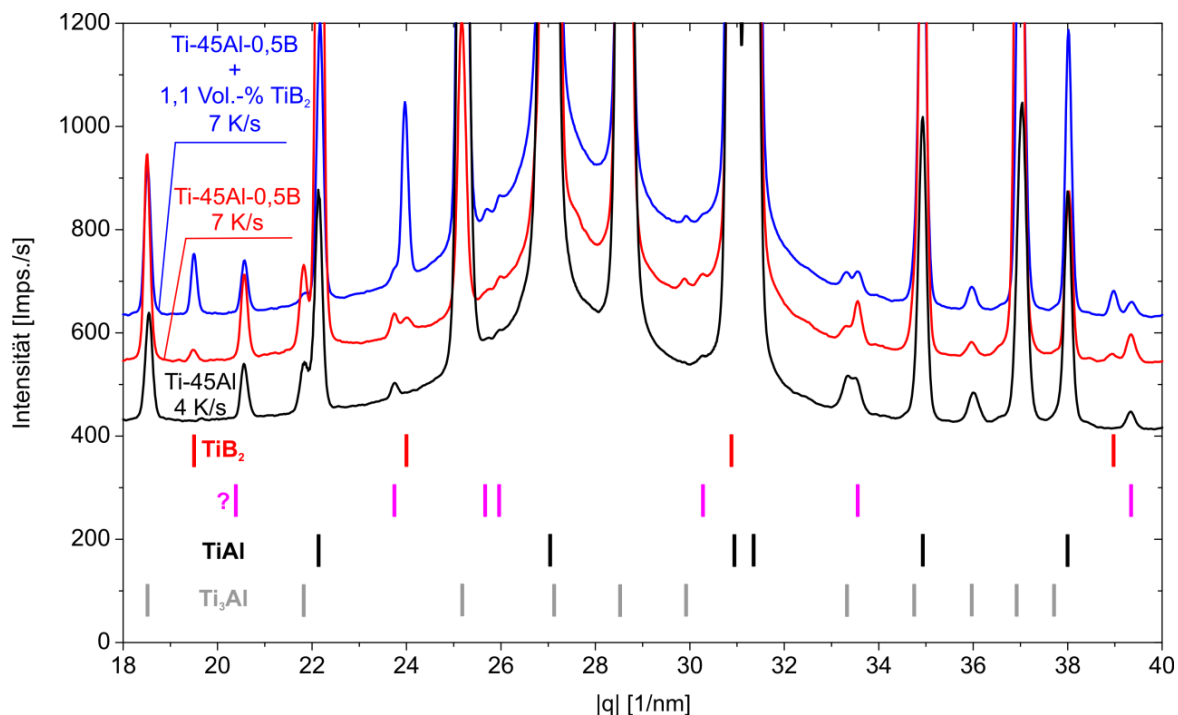


Abbildung 5.10: Mithilfe von Synchrotronstrahlung gemessene Diffraktogramme des Projektpartners HZG an Proben der angeführten Legierungen mit Elementgehalten in At.-%, die gemäß ihren Durchmessern die angegebenen Kühlraten am Schmelzpunkt erfahren haben (s. Tabelle 4.1). $|q|$ ist der Betrag des Beugungsvektors. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Diffraktogramme um konstante Beträge entlang der Ordinatennachse verschoben. Vertikale Liniensegmente kennzeichnen die Werte von $|q|$.

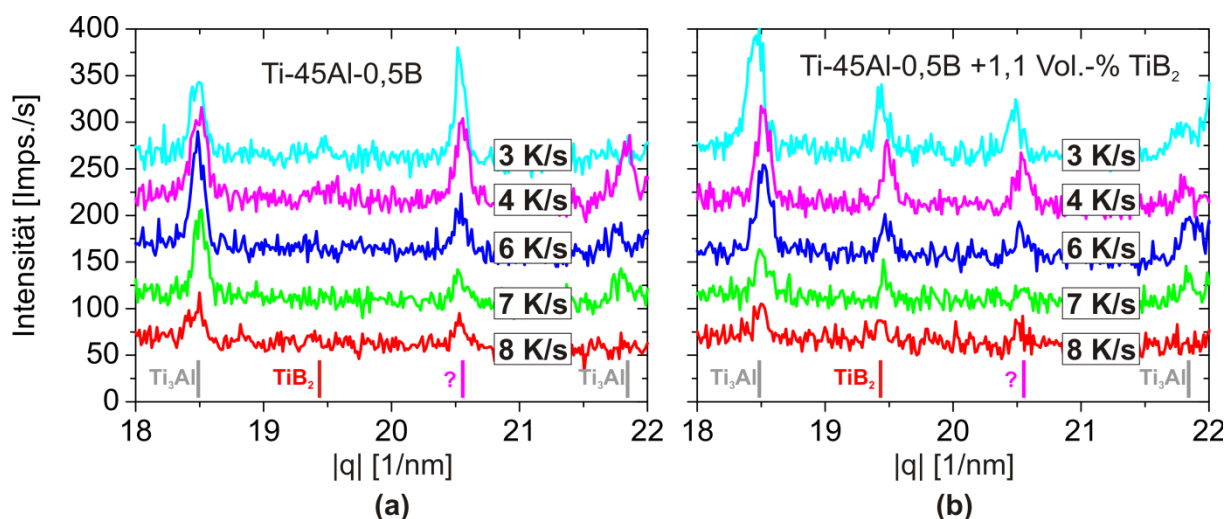


Abbildung 5.11: Auszüge aus mithilfe von CuK α Strahlung gemessener Diffraktogramme an Proben der in (a) und (b) angegebenen Legierungen mit Elementgehalten in At.-% sowie in Abhängigkeit der dargestellten Kühlraten am Schmelzpunkt. $|q|$ ist der Betrag des Beugungsvektors. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Diffraktogramme um konstante Beträge entlang der Ordinatennachse verschoben.

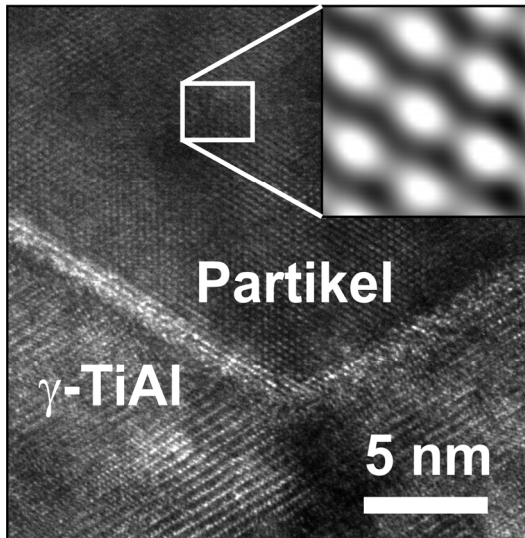
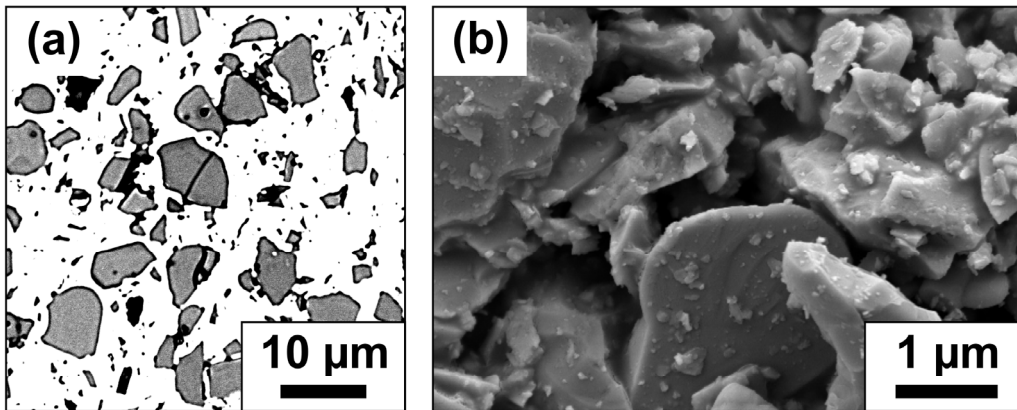


Abbildung 5.12: TEM-Aufnahme des Projektpartners HZG eines facettierten Partikels innerhalb der γ -TiAl-Phase im Gefüge der mit TiB_2 geimpften Legierung Ti-45Al-0,5 At.-% + 1,1 Vol.-% TiB_2 . Die Detaildarstellung zeigt exemplarisch das Ergebnis einer Fouriertransformation des umrahmten Bildbereiches.

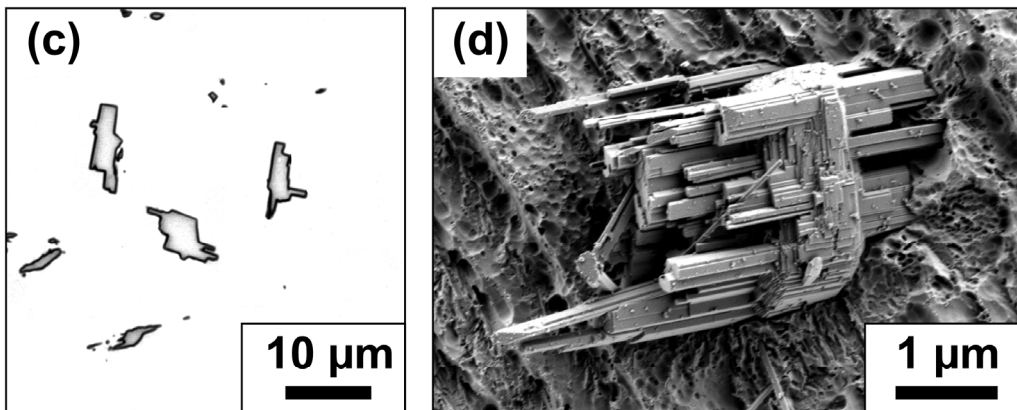
5.2.4 Partikelmorphologie

Abbildung 5.13 zeigt exemplarische Aufnahmen von TiB_2 -Partikeln in der Mikrostruktur der Vorlegierung und in den Gefügen der ungeimpften sowie der mit TiB_2 -Partikeln geimpften Legierung. Der röntgenographische Nachweis von TiB_2 in den gegossenen Legierungen (ungeimpft und geimpft) ist Abschnitt 5.2.3 zu entnehmen.

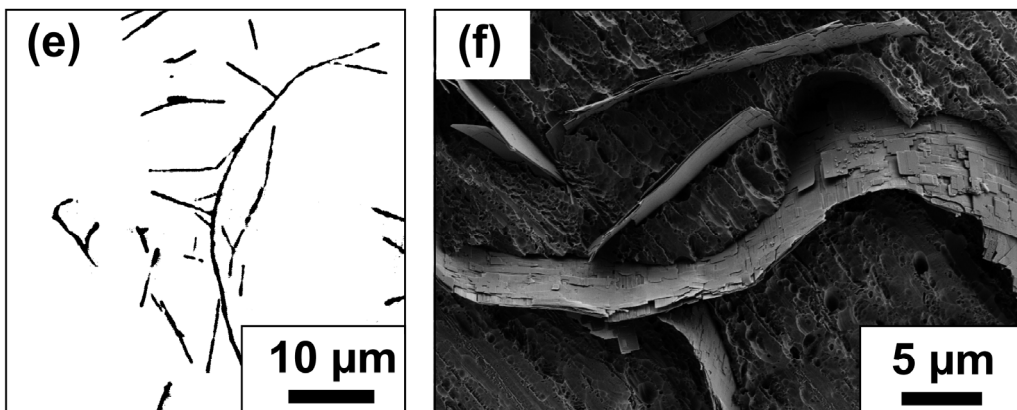
In der Vorlegierung, d.h. vor der Impfung der Schmelze, sind die TiB_2 -Partikel im Wesentlichen unregelmäßig polygonal geformt (Abbildung 5.13a), da sie durch verschieden orientierte Spaltbruchflächen begrenzt werden (Abbildung 5.13b). Die TiB_2 -Partikel in dem Gefüge der geimpften Legierung unterscheiden sich hiervon deutlich, da sie makroskopisch glatte Kristallflächen aufweisen (Abbildung 5.13d). Morphologisch betrachtet, bestehen diese Partikel aus einem blockförmigen Kern, auf dem eine Vielzahl von Flächenstufen zu erkennen sind. Typischerweise gehen von diesem Kern nadel- und plattenförmige Fortsätze aus (Abbildung 5.13c, d), die in Gefügaufnahmen als einzelne und somit als entsprechend kleine Partikel zu erkennen sind. In der ungeimpften Legierung werden hingegen gebogene TiB_2 -Partikel mit Seitenverhältnissen von etwa 10 bis 100 gebildet (Abbildung 5.13e). Das Seitenverhältnis ist als Relation von der längsten zur kürzesten lateralen Ausdehnung eines Partikels definiert. Abbildung 5.13f ist exemplarisch die dreidimensionale Form der beschriebenen TiB_2 -Partikel zu entnehmen. Nach dieser Abbildung können die Partikel der ungeimpften Legierung als Bänder mit einer Breite von mindestens 10 μm betrachtet werden. Unter Berücksichtigung der genannten Seitenverhältnisse folgt hieraus, dass die Größenordnung einzelner TiB_2 -Partikelflächen etwa 100-1000 μm^2 betragen kann. Die TiB_2 -Partikel der geimpften Legierung zeigen im Vergleich hierzu deutlich kleinere Flächen auf, die nach Abbildung 5.13c in der Größenordnung von etwa 10 μm^2 liegen. Die TiB_2 -Partikel der ungeimpften Legierung sind schuppenartig aus relativ dünnen Platten aufgebaut (Abbildung 5.13e). Dieser Aufbau erlaubt es den Partikeln scheinbar, komplexe gebogene Geometrien zu formen (Abbildung 5.13e), ohne dabei zu fragmentieren. Wie bereits in Abschnitt 5.2.4



Vorlegierung Ti-37Al + 18 Vol.-% TiB₂



Ti-45Al-0,5B + 1,1Vol.-% TiB₂



Ti-45Al-0,5B

Abbildung 5.13: Exemplarische Darstellung von TiB₂-Partikeln in der Mikrostruktur der Vorlegierung und in den Gefügen der angegebenen Legierungen mit Elementgehalten in At.-%. (a, c, e) Lichtmikroskopische Aufnahmen im Hellfeld nach einer elektrolytischen Ätzung mit NH₄OH (vgl. Abschnitt 4.2.1) sowie (b, d, f) REM-Aufnahmen mithilfe sekundär emittierter Elektronen. Poren werden in (a) durch schwarze Bereiche sichtbar. Aus präparativen Gründen sind in (b) TiB₂-Partikel des zur Herstellung der Vorlegierung verwendeten TiB₂-Pulvers aufgezeigt.

5. Ergebnisse

beschrieben, werden die dendritischen Strukturen im Gefüge der ungeimpften Legierung von TiB_2 -Partikeln dekoriert. Demnach erfolgte die Ausscheidung von TiB_2 in dieser Legierung erst, nachdem das dendritische Wachstum der $\beta(\text{Ti})$ -Phase im Wesentlichen abgeschlossen ist. Dies wird durch die hohe Dichte von TiB_2 -Partikeln innerhalb von Seigerungszone bestätigt (s. Abbildung 5.6b), da sie am Ende der Erstarrung gebildet wurden (vgl. Abschnitt 5.2.4).

5.2.5 Partikelgrößenverteilungen

Abbildung 5.14 stellt die gemessenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen aus der Vorlegierung (V) und der geimpften Legierung (Gx) als Histogramme der Häufigkeitsdichte des flächenäquivalenten Partikeldurchmessers, d , dar. Die TiB_2 -Partikel im Gefüge der ungeimpften Legierung lassen sich nicht sinnvoll durch die Angabe eines solchen Durchmessers charakterisieren (s. Abbildung 5.13e), weshalb die TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen dieser Legierung nicht bestimmt wurden. Die in Abbildung 5.14 angegebene Nomenklatur zur Kennzeichnung der Verteilungen bezieht sich auf den Durchmesser der Proben (Gx, $x = 8, 10, 13, 16, 20$ mm), an denen sie für die geimpfte Legierung gemessen wurden. Auch die diesen Durchmessern entsprechenden Kühlraten am Schmelzpunkt können Abbildung 5.14 entnommen werden.

In Bezug auf die Verteilung V hat die Impfung mit TiB_2 -Partikeln, d.h. die Zugabe der Vorlegierung zur Schmelze, eine deutlich Zunahme in der Häufigkeitsdichte für kleine Partikel ($d \leq 1 \mu\text{m}$) bewirkt, wie die Verteilungen Gx in Abbildung 5.14 aufzeigen. Mit steigender Kühlrate am Schmelzpunkt nimmt die Häufigkeitsdichte dieser Partikel geringfügig zu. Durch eine Verringerung der Kühlrate nähern sich die Verteilungen Gx hingegen im Bereich größerer TiB_2 -Partikel ($d \geq 4 \mu\text{m}$) an die Ausgangsverteilung (V) an. So wird die Differenz zwischen dem maximalen Durchmesser aus V ($d_{\text{max}} = 10,75 \mu\text{m}$) zu dem jeweils maximalen Durchmesser aus Gx auf bis zu $0-0,5 \mu\text{m}$ reduziert.

Die beschriebenen tendenziellen Zusammenhänge können, unter Vorwegnahme der in Abschnitt 6.2.2 diskutierten Ergebnisse, wie folgt begründet werden: Die TiB_2 -Partikel aus der Vorlegierung lösen sich nach der Impfung auf, da der TiB_2 -Gleichgewichtsgehalt (0,36 Vol.-%) der Schmelze niedriger ist als der TiB_2 -Gehalt, mit dem sie geimpft wurde (1,1 Vol.-%). Die hieran anschließende Abkühlung begünstigt insgesamt das Wachstum der TiB_2 -Partikel, was bei hohen Kühlraten die Keimbildung kleiner Partikel fördert; nach Abbildung 5.13b und d sind sie den beobachteten nadel- und plattenförmigen Fortsätzen der TiB_2 -Partikel zuzuordnen. Die Vergrößerung der vorhandenen TiB_2 -Partikel findet indessen bevorzugt bei niedrigen Kühlraten statt, sodass sich die entsprechenden Partikeldurchmesser denen der Ausgangsverteilungen (V) annähern (s.o.).

Zur Simulation der $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße nach dem Freien Wachstumsmodell (vgl. Abschnitt 5.3) wurden die in Abbildung 5.14 dargestellten Partikelgrößenverteilungen mit der Funktion

$$\rho_{th}(d) = a_1 \cdot \exp\left(-\left(\frac{d-a_2}{a_7}\right)^2\right) + a_3 \cdot \exp(-a_4 \cdot d) \cdot (1 + \text{erf}(a_5 \cdot d - a_6)) \quad (5.6)$$

5. Ergebnisse

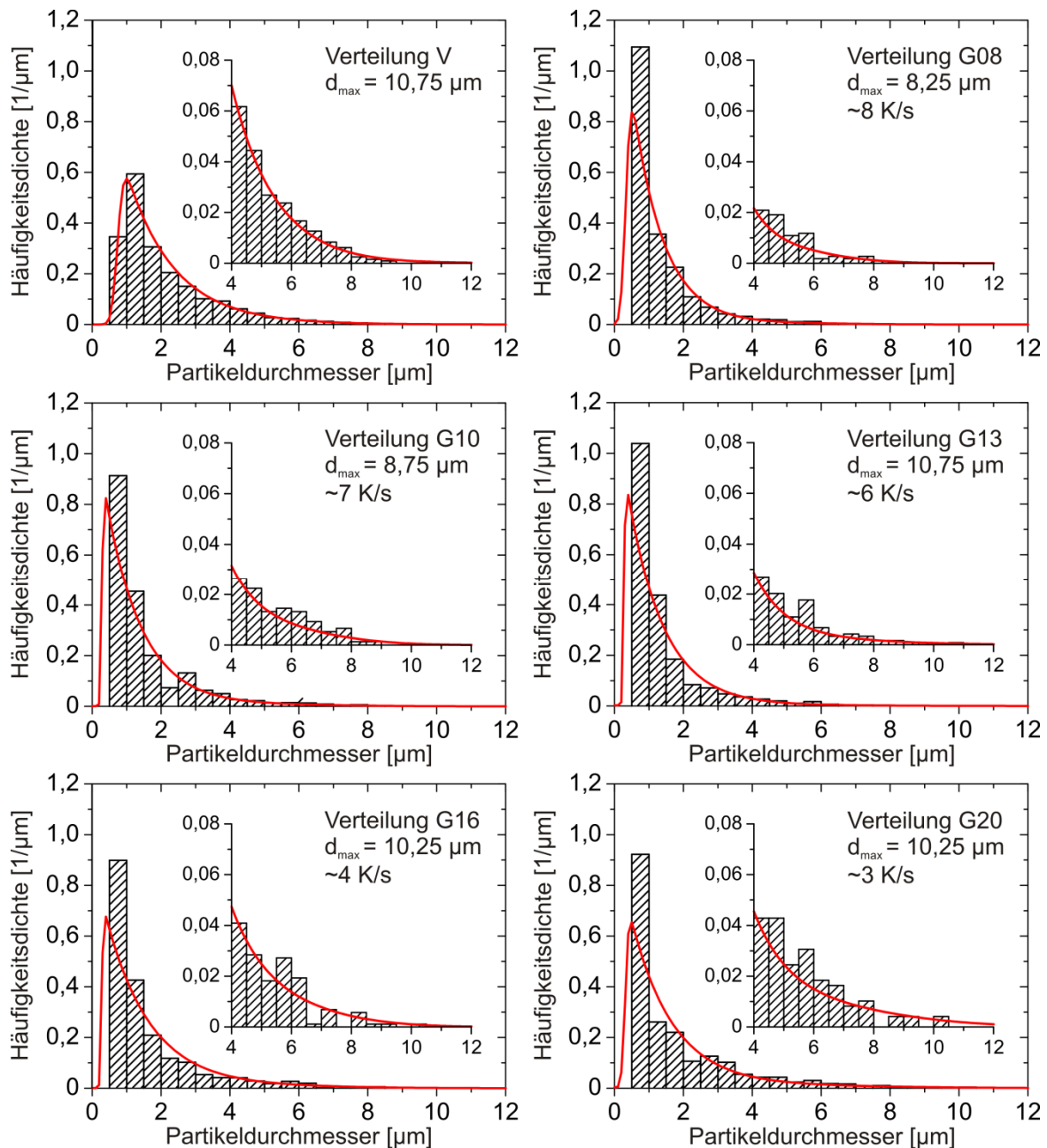


Abbildung 5.14: Darstellung gemessener TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen aus der Vorlegierung (V) Ti-37Al At.-% + 18 Vol.-% TiB_2 sowie (Gx) aus der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% als Histogramme der Häufigkeitsdichte des flächenäquivalenten Durchmessers. Die Verteilungen Gx wurden an Proben gemessen, deren Durchmesser $x = 8, 10, 13, 16$ und 20 mm betragen. Diese Durchmesser führen zu den jeweils angegebenen Kühlraten am Schmelzpunkt (vgl. Tabelle 4.1). Die Verläufe der aufgezeigten Verteilungen wurden mithilfe der in Gleichung (5.6) definierten Funktion approximiert. d_{\max} ist ihr jeweils größter gemessener Partikeldurchmesser.

5. Ergebnisse

approximiert. a_1, a_2, \dots, a_7 sind die Fitparameter dieser Funktion.

Die Parameter a_1, a_2, \dots, a_7 wurden der Form der zu approximierenden TiB_2 -Partikelgrößenverteilung entsprechend so gewählt, dass sie die sogenannte Fehlerfunktion

$$E = \sum_{i=1}^n w_i \left(\frac{\rho_{th}(d_i) - \rho_{exp}(d_i)}{\rho_{th}(d_i)} \right)^2 \quad (5.7)$$

minimieren. n ist die Gesamtanzahl der Klassen einer Verteilung, w_i sind Gewichtungsfaktoren der Indizierung i .

In Hinblick auf eine genaue Simulation der $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße sollten die gemessenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen vor allem im Bereich von Durchmessern mit $d \geq 4 \mu\text{m}$ (s. Abbildung 5.19) mit einem möglichst geringen Fehler approximiert werden. Die Beiträge von w_i wurden daher an diese Nebenbedingung angepasst.

Nach Abbildung 5.14 approximiert die Funktion aus Gleichung (5.6) den Verlauf der gemessenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilung physikalisch sinnvoll: Mit ihr lassen sich sowohl die nahezu singulären Anstiege in der Häufigkeitsdichte bei kleinen Durchmessern wie auch die zu größeren Durchmessern hin zunehmend flacheren Verläufe der Häufigkeitsdichte beschreiben. Die Verteilungen G_x der geimpften Legierung weisen zwar im Bereich $d = 0,5-1 \mu\text{m}$ einen relativ großen Approximationsfehler in Größenordnung von 20-30 % auf, dies begrenzt jedoch nicht die Genauigkeit der $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößensimulation (s.o.), sodass dieser Approximationsfehler als nicht kritisch zu betrachten ist.

5.3 Simulation der $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße

Die in heterogener Keimbildung begründete $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße einer mit TiB_2 -Partikeln geimpften Modellegierung wurde mithilfe des Freien Wachstumsmodells prognostiziert. Die verwendeten Modellparameter dieser Simulation werden in Abschnitt 5.3.1 beschrieben, bevor auf die Simulationsergebnisse in Abschnitt 5.3.2 eingegangen wird.

5.3.1 Modellparameter

Die zur Simulation der $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße ausgewählte Modellegierung Ti-45Al At.-% erstartet gemäß dem binären Ti-Al-Phasendiagramm über eine primäre Ausscheidung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase (s. Abbildung 2.2). Nach den Ergebnissen aus Abschnitt 5.1.1 weisen TiB_2 -Partikel ein hohes $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungspotenzial auf. Wird die Schmelze der Modellegierung mit gleichmäßig verteilten TiB_2 -Partikeln geimpft, sollte demnach eine Kornfeinung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase eintreten. Zur wissenschaftlichen Charakterisierung dieser $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung wurde die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße mit dem Freien Wachstumsmodell auf der Grundlage gemessener TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen (s. Abbildung 5.14) simuliert. Die komplexe Geometrie der TiB_2 -Partikel (s. Abbildung 5.13b und d) wird in diesem Zusammenhang zunächst als kreisförmig approximiert. Indem von der vereinfachenden Annahme inerte TiB_2 -Partikel ausgegangen wird, d.h. sie erfahren keine Auflösung, findet das $\beta(\text{Ti})$ -Keimwachstum in einer binären Schmelze statt, deren nominelle Zusammensetzung mit der der Modellegierung übereinstimmt.

Die in Abbildung 5.14 aufgezeigte analytische Darstellung gemessener TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen und die thermodynamischen Stoffdaten aus Tabelle 5.10 erlauben es gemeinsam mit

- dem Diffusionskoeffizienten von Aluminium in einer aluminiumhaltigen Titan-schmelze (s.u.),
- der Grenzflächenenergie zwischen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase und dieser Schmelze sowie
- dem Übersättigungsparameter S (vgl. Abschnitt 2.3),

die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der Modellegierung nach dem Freien Wachstumsmodell zu prognostizieren. Es folgt eine nähere Beschreibung der gelisteten Modellparameter, da sie im Rahmen dieser Arbeit erstmals in Hinblick auf eine Simulation der $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße bestimmt wurden.

Tabelle 5.10: Vom Projektpartner Access e.V. berechnete thermodynamische Stoffdaten der Legierung Ti-45Al At.-% [Wit08].

Bezeichnung	Symbol	Einheit	Wert
Liquidustemperatur	T_L	°C	1583,21
		K	1811,37
Spezifische Schmelzentropie	ΔS_V	K/m ³	7,2492 10 ⁵
Spezifische Schmelzenthalpie	ΔH_V	J/m ³	1,2983 10 ⁹
Spezifische Wärmekapazität	C_{pV}	J/m ³	1,6275 10 ⁶

5. Ergebnisse

Das Wachstum von Mischkristallen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase erfordert nach dem binären Ti-Al-Phasendiagramm einen Diffusionsstrom von Aluminiumatomen in der Schmelze der Modelllegierung. Der Betrag des entsprechenden Diffusionskoeffizienten von Aluminium, D_{Al} , ist zwar in der Literatur nicht vorhanden, unter vereinfachten Annahmen lässt sich D_{Al} jedoch plausibel mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten von Titan in der Schmelze, $D_{0,\text{Ti}} = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [Hor09], approximieren. Für die Radien von um- ($r_{\text{Al}} = 0,125 \text{ nm}$) und Titanatomen ($r_{\text{Ti}} = 0,140 \text{ nm}$) gilt $r_{\text{Al}} \approx r_{\text{Ti}}$. Aus der sogenannten Stokes-Einstein Gleichung [Iid93]

$$D_x = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \mu \cdot r_x} \quad (5.9)$$

folgt, dass beide Atomsorten daher näherungsweise gleich schnell in der Schmelze diffundieren. D_x ist der Diffusionskoeffizient einer Atomsorte x , k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und μ die Viskosität der Schmelze. $r_{\text{Al}} \approx r_{\text{Ti}}$ ergibt nach Gleichung 5.9 $D_{\text{Al}} \approx D_{\text{Ti}}$. Die physikalischen Eigenschaften einer reinen Titanschmelze sollten nicht wesentlich von denen der aluminiumhaltigen Titanschmelze der Modelllegierung Ti-45Al At.-% abweichen. So kristallisieren beide Schmelzen über die primäre Ausscheidung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase unterhalb von Liquidustemperaturen in der gleichen Größenordnung [Wit08]. Vernachlässigt man Wechselwirkungen zwischen Aluminium- und Titanatomen, kann demnach $D_{\text{Ti}} \approx D_{0,\text{Ti}}$ als physikalisch sinnvolle Näherung betrachtet werden. Die Approximationen $D_{\text{Al}} \approx D_{\text{Ti}}$ und $D_{\text{Ti}} \approx D_{0,\text{Ti}}$ erlauben es demzufolge D_{Al} mit $D_{0,\text{Ti}}$ zu nähern.

Ziel des erwähnten Forschungsprojektes ist auch die Bestimmung der Grenzflächenenergie, $\sigma_{\beta/L}$, zwischen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase und der Schmelze der Modelllegierung, da hierfür bisher keine belastbaren Daten in der Literatur existieren. Die folgende Approximation ermöglicht es jedoch, $\sigma_{\beta/L}$ zumindest näherungsweise zu bestimmen. Die experimentellen Ergebnisse von Turnbull [Tur50] zur homogenen Keimbildung in metallischen Schmelzen zeigen die Proportionalitätsbedingung

$$\sigma_{S/L}^M \approx 0,44 \cdot \Delta H^M \quad (5.10)$$

auf. $\sigma_{S/L}^M$ ist die molare Grenzflächenenergie zwischen einer festen metallischen Phase (S) und der entsprechenden schmelzflüssigen Phase (L), ΔH^M ist die molare Schmelzenthalpie. $\sigma_{S/L}^M$ kann als Energie einer Grenzfläche aus N_A (Avogadro-Konstante) Atomen in der Schmelze betrachtet werden [Tur50]:

$$\sigma_{S/L}^M = \sigma_{S/L} \cdot N_A^{1/3} \cdot V_M^{2/3}. \quad (5.11)$$

$\sigma_{S/L}$ ist die Grenzflächenenergie in $[\text{J}/\text{m}^2]$, V_M das molare Volumen der festen Phasen. In der Schmelze der Modelllegierung beträgt das molare Volumen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase gemäß ihrem a-Gitterparameter (s. Tabelle 5.4) $V_M = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{m}^3$. Hieraus folgt zunächst für die molare Schmelzenthalpie der Modelllegierung $\Delta H_M = 14180 \text{ J}/\text{mol}$. Einsetzen der ermittelten Beträge von V_M und ΔH_M in Gleichung (5.11) ergibt $\sigma_{\beta/L} \approx 0,150 \text{ J}/\text{m}^2$. Diese für einen aluminiumhaltigen Titanmischkristall, d.h. der $\beta(\text{Ti})$ -Phase, approximierte

5. Ergebnisse

Grenzflächenenergie ist niedriger als die Grenzflächenenergie, $\sigma_{\text{Ti/L}} = 0,202 \text{ J/m}^2$ [Kel10], von reinen Titankristallen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase. Unter der Annahme einer Mischungsregel für die Grenzflächenenergie stellt $\sigma_{\text{Ti/L}}$ einen oberen Grenzwert für $\sigma_{\beta/\text{L}}$ dar: Die Grenzflächenenergie von reinen Aluminiumkristallen zu ihrer Schmelze beträgt $\sigma_{\text{Al/L}} = 0,108 \text{ J/m}^2$ [Kel10], weshalb die Mischungsregel durch die Randbedingung $\sigma_{\text{Al/L}} < \sigma_{\beta/\text{L}} < \sigma_{\text{Ti/L}}$ beschrieben wird.

Der sogenannte Übersättigungsparameter S beschreibt in Abhängigkeit der um Krümmungseffekte korrigierten Schmelzenunterkühlung ΔT_s die Elementverteilung an der Grenzfläche $\beta(\text{Ti}) / \text{Schmelze (L)}$ (vgl. Abschnitt 2.3). Die in Abbildung 5.15 dargestellten Funktionswerte von S wurden gemäß Gleichung (2.9) aus (1) dem nominellen Aluminiumgehalt $C_0 = 45 \text{ At.-%}$ der Modelllegierung und (2) den Verläufen der Solidus- und Liquiduskurven des binären Ti-Al-Phasendiagrammes berechnet. Zur Simulation der $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße wurde S durch lineare Regression ihrer Funktionswerte im Bereich von $\Delta T_s = 0$ bis $-1,36 \text{ K}$ approximiert. Simulationsergebnisse zur Beschreibung des Frühstadiums des Keimwachstums belegen (s. Abbildung 5.18), dass größere Unterkühlungen bei moderaten Kühlraten am Schmelzpunkt, d.h. kleiner als etwa 10 K/s , nicht überschritten werden.

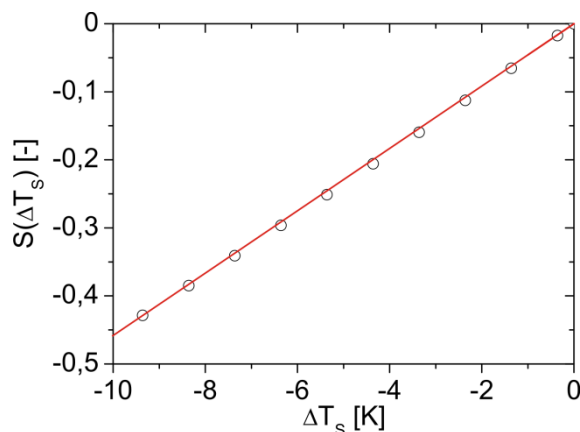


Abbildung 5.15: Nach Gleichung (2.9) auf der Grundlage des binären Ti-Al-Phasendiagramms berechnete (\circ) Funktionswerte des Übersättigungsparameters S (vgl. Text) als Funktion der in Gleichung (2.11) definierten Schmelzenunterkühlung ΔT_s sowie ihr durch lineare Regression approximierter Verlauf.

5.3.2 Simulationsergebnisse

Heterogene $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung auf inerten TiB_2 -Partikeln in der Schmelze der Modelllegierung Ti-45Al At.-% führt gemäß dem Freien Wachstumsmodell zu dem in Abbildung 5.16 prognostizierten Verlauf der $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße als Funktion des TiB_2 -Gehalts. Da TiB_2 -Partikel als $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren wirken, reduziert sich die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße offenbar mit steigenden TiB_2 -Gehalten. Sie durchläuft hierbei zwei charakteristische Bereiche: von niedrigen TiB_2 -Gehalten kommend, erstreckt sich der erste Bereich bis zu etwa $0,1 \text{ Vol.-%}$ TiB_2 . Innerhalb dieses Bereiches erfährt die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße eine deutliche Reduzierung mit steigenden TiB_2 -Gehalten bis zu $35 \mu\text{m}$. Innerhalb des zweiten Bereichs, den TiB_2 -Gehalte oberhalb von etwa $0,1 \text{ Vol.-%}$ definieren, verläuft sie nahezu konstant bei dem Betrag dieser Korngröße. Um eine signifikante $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung für die Modelllegierung zu erzielen, sollte ihre Schmelze folglich mit einem TiB_2 -Gehalt geimpft werden, der deutlich mehr als $0,1 \text{ Vol.-%}$ beträgt.

5. Ergebnisse

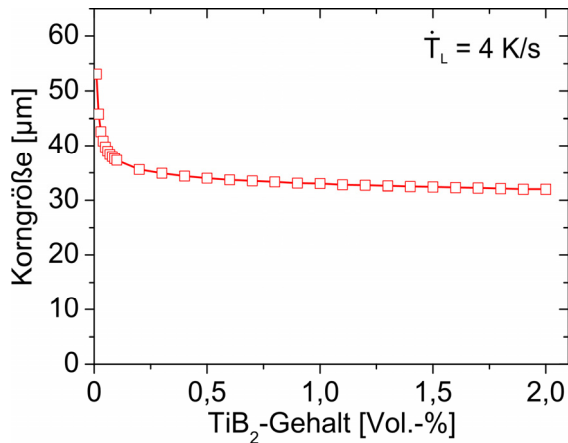


Abbildung 5.16: Nach dem Freien Wachstumsmodell simulierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der mit TiB_2 -Partikeln geimpften Modelllegierung Ti-45Al At.-% als Funktion des TiB_2 -Gehaltes in Abhängigkeit der angegebenen Kühlrate am Schmelzpunkt. Diese Simulation basiert auf der TiB_2 -Partikel-größenverteilung V (s. Abbildung 5.14) und den in Abschnitt 5.3.1 angeführten Modellparametern.

Im Folgenden wird anhand weiterer Simulationsergebnisse zur $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der Modelllegierung, ihre aus einer Impfung mit 1,1 Vol.-% TiB_2 resultierende $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung (s. Abbildung 5.16) ausführlich charakterisiert. Dieser exemplarisch gewählte TiB_2 -Gehalt stimmt mit dem TiB_2 -Gehalt überein, der der Schmelze der borhaltigen Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% im Rahmen der Gießversuche (vgl. Abschnitt 4.1.2) ex situ zugegeben wurde.

Abbildung 5.17 ist die für eine Impfung der Modelllegierung mit 1,1 Vol.-% TiB_2 nach dem Freien Wachstumsmodell simulierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße als Funktion der Kühlrate am Schmelzpunkt zu entnehmen. Die dargestellten Kühlraten decken den für die durchgeführten Gießversuche relevanten Bereich von 3-8 K/s ab (s. Tabelle 4.1). Wie es physikalisch sinnvoll zu erwarten ist, verringert sich die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße mit steigender Kühlrate am Schmelzpunkt. So kann der Umfang der in heterogener Keimbildung begründeten $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung beispielsweise um einen Faktor 2,4 gesteigert werden, wenn diese Kühlrate durch eine entsprechende Prozessführung von 0,5 K/s auf 10 K/s gesteigert wird (Abbildung 5.17).

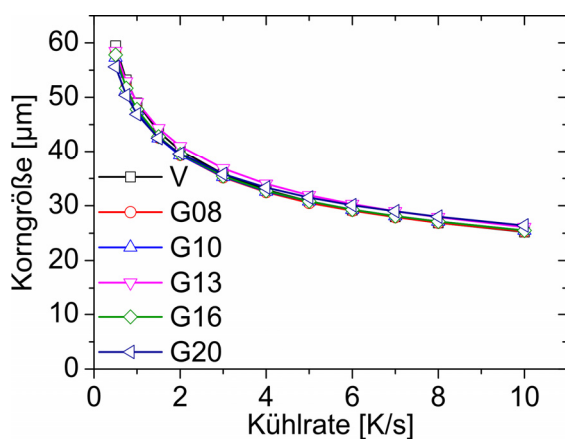


Abbildung 5.17: Nach dem Freien Wachstumsmodell simulierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Modelllegierung Ti-45Al At.-% als Funktion der dargestellten Kühlraten am Schmelzpunkt sowie in Abhängigkeit der angegebenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen (s. Abbildung 5.14). V und Gx: an der Vorlegierung bzw. an Gussgefügen gemessen. Weitere Modellparameter sind Abschnitt 5.3.1 zu entnehmen.

Über die gesamten Bereiche der in Abbildung 5.14 dargestellten Partikeldurchmesser betrachtet, unterscheiden sich die an Gussgefügen gemessenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen Gx von der an der Vorlegierung gemessenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilung V deutlich (s. Abschnitt 5.2.3). Die maximale Differenz zwischen den mit diesen Verteilungen simulierten $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößen beträgt aber lediglich

5. Ergebnisse

7 %, wie Abbildung 5.17 bei näherer Betrachtung zeigt. Die prognostizierte $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung der Modelllegierung verhält sich demzufolge sehr robust gegenüber den beobachteten Unterschieden zwischen diesen Verteilungen.

Um diesen Zusammenhang zu begründen, zeigt Abbildung 5.17 den simulierten Verlauf der Schmelzenunterkühlung ΔT im Bereich der Rekaleszenz, d.h. der betragsmäßig größten Unterkühlung $\Delta T = \Delta T_{\max}$, deren Eintreten nach dem Freien Wachstumsmodell die Anzahl wachstumsfähiger (!) $\beta(\text{Ti})$ -Keime begrenzt (vgl. Abschnitt 2.3). Das Frühstadium des $\beta(\text{Ti})$ -Keimwachstums, das offenbar mit dem Rekaleszenzbeginn endet, findet nach Abbildung 5.17 bei geringer Unterkühlung statt, da ΔT_{\max} sogar bei einer relativ hohen Kühlrate von 10 K/s am Schmelzpunkt einen Betrag von -0,2 K nicht unterschreitet.

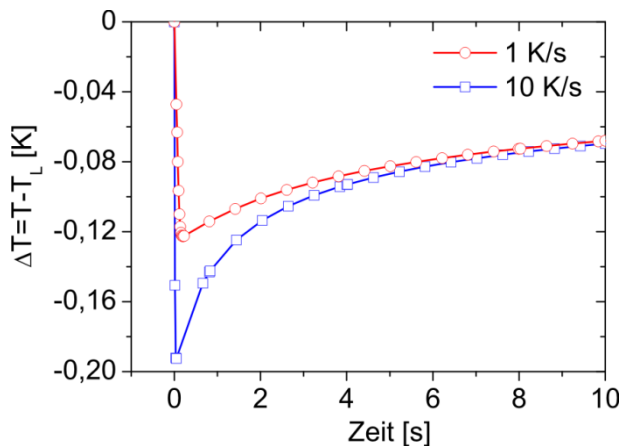


Abbildung 5.18: Für die mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpfte Modelllegierung Ti-45Al At.-% prognostizierter Verlauf der Schmelzenunterkühlung ΔT in Abhängigkeit der angegebenen Kühlraten am Schmelzpunkt. T und T_L ist die Schmelzentemperatur bzw. die Liquidustemperatur. Diese Simulation nach dem Freien Wachstumsmodell basiert auf der TiB_2 -Partikelgrößenverteilung V (s. Abbildung 5.14) und den in Abschnitt 5.3.1 angeführten Modellparametern.

Greer et al. [Gre00] bezeichnen Partikel als aktiv, wenn sie von wachstumsfähigen Keimen benetzt werden. Mithilfe der $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößen simulation ließ sich der Durchmesser, d_{\min} , der kleinsten aktiven TiB_2 -Partikel in der geimpften Schmelze der Modelllegierung prognostizieren. Abbildung 5.19 stellt das Ergebnis dieser Simulation dar. Mit ansteigender Kühlrate am Schmelzpunkt werden zunehmend kleinere TiB_2 -Partikel aktiv. Heterogene Keimbildung in der Schmelze der Modelllegierung ist für Kühlraten am Schmelzpunkt von bis zu 10 K/s durch $d_{\min} \geq 4 \mu\text{m}$ charakterisiert (Abbildung 5.17). Demnach können lediglich die größten TiB_2 -Partikel der angegebenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen als aktiv (s.o.) betrachtet werden. Da sich die TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen im Bereich von Durchmessern mit $d \geq 4 \mu\text{m}$ nur geringfügig voneinander unterscheiden, begründet dies den geringen Einfluss, den diese Verteilungen auf die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der Modelllegierung ausüben (s. Abbildung 5.17).

In Abbildung 5.20a ist die Anzahl aktiver TiB_2 -Partikel, N_a , in der Schmelze der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Modelllegierung sowie die Gesamtanzahl von TiB_2 -Partikeln, N_{tot} , aufgetragen. Die Beträge von N_{tot} wurden im Rahmen der Korngrößen simulation durch eine einfache numerische Integration der angegebenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen, d.h. ihrer Häufigkeitsdichten, bestimmt. Die prognostizier-

5. Ergebnisse

ten Beträge von N_a berücksichtigen eine Kühlrate am Schmelzpunkt von 4 K/s. Die Anzahl aktiver Partikel (N_a) ist durchschnittlich um einen Faktor 130 kleiner als die Gesamtanzahl von TiB_2 -Partikeln (N_{tot}) in der Schmelze (s. Abbildung 5.20a).

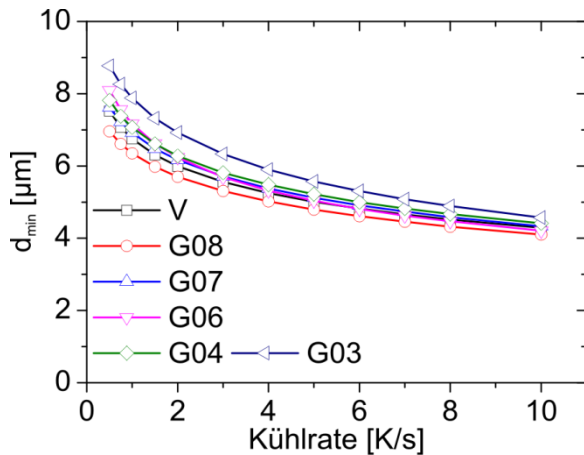


Abbildung 5.19: Nach dem Freien Wachstumsmodell simulierter Durchmesser der kleinsten aktiven TiB_2 -Partikel, d_{min} , (vgl. Text), für heterogene Keimbildung in der Schmelze der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Modelllegierung Ti-45Al At.-%. d_{min} ist als Funktion der aufgezeigten Kühlraten am Schmelzpunkt sowie in Abhängigkeit der angegebenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen (s. Abbildung 5.14) dargestellt. Weitere Modellparameter sind Abschnitt 5.3.1 zu entnehmen.

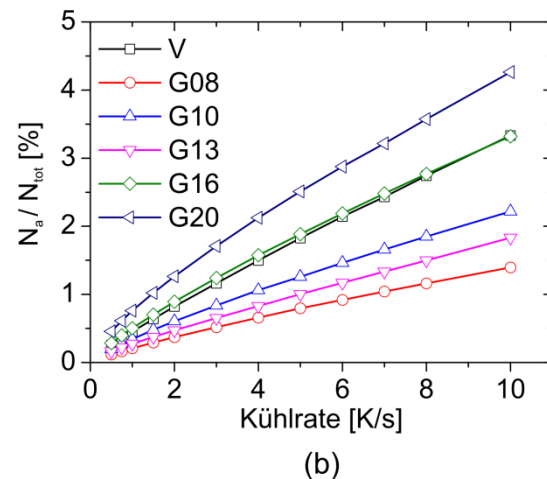
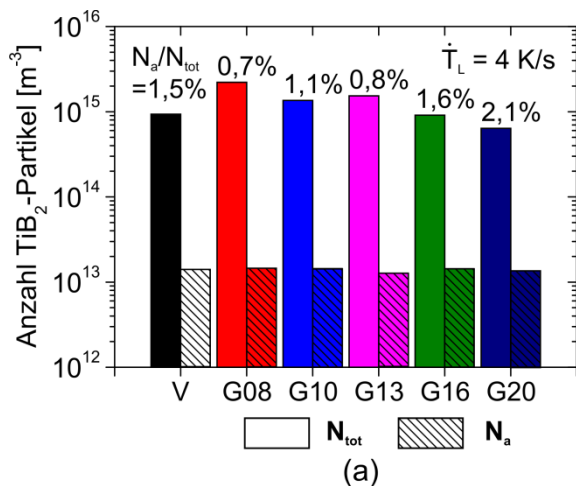


Abbildung 5.20: (a) Nach dem Freien Wachstumsmodell prognostizierte Beträge von N_a (vgl. Text) pro Volumeneinheit für die angegebene Kühlrate am Schmelzpunkt sowie berechnete Beträge von N_{tot} (vgl. Text). (b) Beträge der Relation N_a/N_{tot} als Funktion der aufgezeigten Kühlrate am Schmelzpunkt. Die in (a) und (b) angegebenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen sind Abbildung 5.14 zu entnehmen. Weitere Modellparameter sind Abschnitt 5.3.1 zu entnehmen.

Die Relation N_a/N_{tot} dient nach Quested und Greer [Que04] als allgemeines Maß dafür, wie effizient sich die Korngröße einer Legierung durch heterogene Keimbildung auf Impfparkeln reduzieren lässt. Die Impfung der Modelllegierung mit den TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen V (an der Vorlegierung gemessen), G16 und G20 (jeweils an Gussgefügen gemessen) führt gemäß dieser Definition zu einer relativ hohen Effizienz (s. Prozentangaben in Abbildung 5.20a). Alle in Abbildung 5.20a angegebenen TiB_2 -

5. Ergebnisse

Partikelgrößenverteilungen sind durch nahezu konstante Beträge von N_a charakterisiert. Der positive Einfluss, den die genannten TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen auf die Effizienz der $\beta(Ti)$ -Kornfeinung ausüben, beruht daher im Wesentlichen auf den relativ niedrigen Beträgen von N_{tot} , die für diese Verteilungen berechnet wurden. Mit zunehmender Kühlrate am Schmelzpunkt steigen die prognostizierten Beträge der Relation N_a/N_{tot} nahezu linear an, wie Abbildung 5.20b zu entnehmen ist. Da N_a/N_{tot} aber selbst bei einer relativ hohen Kühlrate am Schmelzpunkt von 10 K/s unterhalb von 5 % verläuft, ist die Effizienz der exemplarisch untersuchten Impfung als generell niedrig zu betrachten. Vergleicht man das Volumen der prognostizierten aktiven Partikel mit dem Volumen aller Partikel, ergibt sich für eine so definierte volumetrische Effektivität ein Betrag von im Mittel 50 % bei einer Kühlrate von 4 K/s.

In Abbildung 5.21a sind die Verläufe des Übersättigungsparameters S im Bereich technologisch interessanter Aluminiumgehalte, C_0 , dargestellt (vgl. Abbildung 5.15). Abbildung 5.21b zeigt die hierauf basierten simulierten $\beta(Ti)$ -Korngrößen der Modelllegierung. Die $\beta(Ti)$ -Korngröße reduziert sich um einem Faktor 1,3, wenn der nominelle Aluminiumgehalt von $C_0 = 40$ At.-% Al auf $C_0 = 47$ At.-% Al zunimmt.

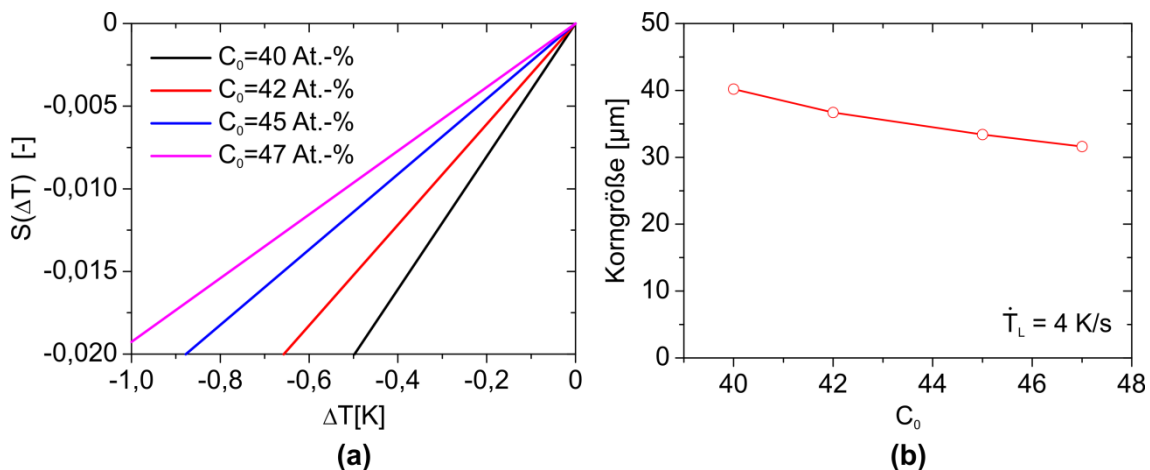


Abbildung 5.21: (a) Analog zu Abbildung 5.15 ermittelte Verläufe des Übersättigungsparameters S als Funktion der um Krümmungseffekte korrigierten Schmelzenunterkühlung ΔT_s sowie in Abhängigkeit der angegebenen nominellen Aluminiumgehalte C_0 (vgl. Abschnitt 2.3 und Abbildung 5.15). (b) Basierend auf (a) simulierte $\beta(Ti)$ -Korngröße für eine Impfung der Modelllegierung $Ti-45Al$ At.-% mit 1,1 Vol.-% TiB_2 . Diese Simulation nach dem Freien Wachstumsmodell basiert auf der TiB_2 -Partikelgrößenverteilung V (s. Abbildung 5.14) und den in Abschnitt 5.3.1 angeführten Modellparametern.

Die approximative Bestimmung der (1) Grenzflächenenergie, $\sigma_{\beta/L}$, zwischen der $\beta(Ti)$ -Phase und der Schmelze der Modelllegierung sowie des (2) Diffusionskoeffizienten, D_{Al} , von Aluminium in dieser Schmelze schränkt die Genauigkeit der $\beta(Ti)$ -Korngrößensimulation nach dem Freien Wachstumsmodell offenbar ein. Abbildung 5.22 stellt die prognostizierte $\beta(Ti)$ -Korngröße ausgehend von einer entsprechenden Parametervariation dar, die jeweils den Einfluss von $\sigma_{\beta/L}$ und D_{Al} auf die $\beta(Ti)$ -Korngröße der

5. Ergebnisse

geimpften Modelllegierung aufzeigt. Nach dieser Abbildung vergrößert sich die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße kontinuierlich mit zunehmenden Beträgen von $\sigma_{\beta/L}$ und D_{Al} .

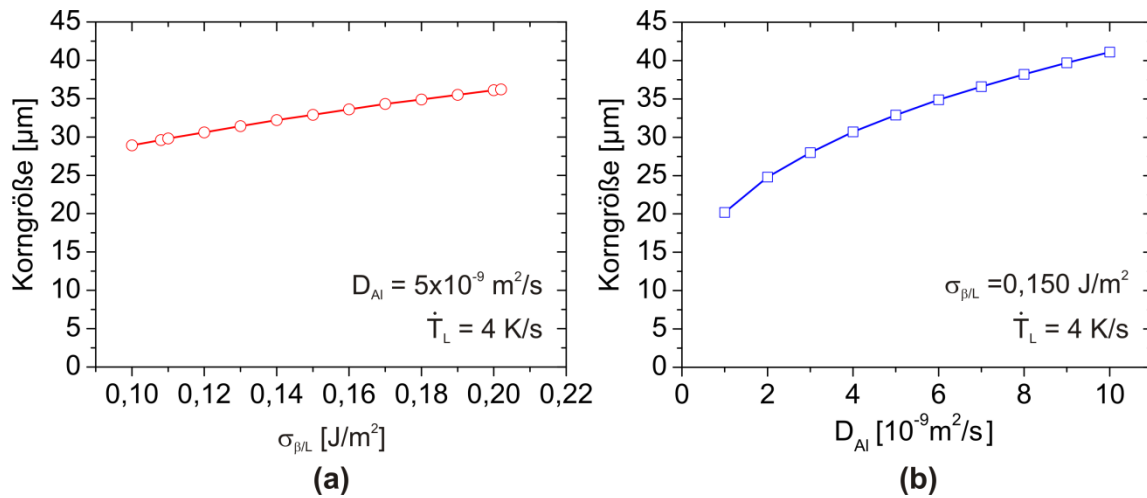


Abbildung 5.22: Simulierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Modelllegierung Ti-45Al At.-% als Funktion der (a) Grenzflächenenergie $\sigma_{\beta/L}$ (vgl. Text) sowie des (b) Diffusionskoeffizienten D_{Al} (vgl. Text), jeweils in Abhängigkeit der angegebenen Modellparameter. Diese Simulation nach dem Freien Wachstumsmodell basiert auf der TiB_2 -Partikelgrößenverteilung V (s. Abbildung 5.14) und den in Abschnitt 5.3.1 angeführten Modellparametern.

Die Grenzflächenenergie $\sigma_{\text{Ti}/L} = 0,202 \text{ J/m}^2$, reiner Titankristalle der $\beta(\text{Ti})$ -Phase zu einer reinen Titanschmelze definiert eine physikalisch sinnvolle obere Grenze für $\sigma_{\beta/L}$ (s. Abschnitt 5.3.1). Bisher wurde $\sigma_{\beta/L}$ mit dem Wert $0,150 \text{ J/m}^2$ genähert (s. Abschnitt 5.3.1). Aus den für $\sigma_{\beta/L} = 0,202 \text{ J/m}^2$ sowie für $\sigma_{\beta/L} = 0,150 \text{ J/m}^2$ simulierten $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößen folgt demnach, dass die bisher dargestellten Simulationsergebnisse zur $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße den Umfang der $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung höchstens um einen Faktor 1,1 überschätzen (s. Abbildung 5.162a). Ein analoger Faktor lässt sich auch für die Approximation von D_{Al} mit $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmen (s. Abschnitt 5.3.1), da Diffusionskoeffizienten metallischer Schmelzen typischerweise einen Wert von $10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ nicht überschreiten [Sah01]. Nach Abbildung 5.16b ist diese Näherung in Bezug auf die bislang prognostizierte $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung durch einen Faktor 1,2 charakterisiert. Abbildung 5.23 sind die mit den so definierten oberen Grenzwerten für $\sigma_{\beta/L}$ und D_{Al} (s.o.) sowie die mit den bisherigen Näherungswerten dieser Modellparameter simulierten $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößen der geimpften Modelllegierung zu entnehmen. Nach den Beträgen der dargestellten Korngrößen bewertet, ergibt sich der gesamte Faktor zu höchstens 1,4, um den die prognostizierte $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung bisher überschätzt wurde.

Aus der vereinfachenden Annahme kreisförmiger TiB_2 -Partikel folgt, dass $\beta(\text{Ti})$ -Keime mit sphärischen Grenzflächen zur Schmelze der Modelllegierung wachsen. Sphärische Grenzflächen werden jedoch instabil und bilden infolgedessen eine dendritische Morphologie aus, sobald ihr Radius, r , über den siebenfachen kritischen Keimbildungsradius, r_{instab} , hinauswächst [Mul63]. Abbildung 5.24 zeigt die aus der Schmelzenunterkühlung

5. Ergebnisse

berechneten Verläufe von r_{instab} sowie die prognostizierten zeitlichen Verläufe des jeweils größten $\beta(\text{Ti})$ -Keimradius, r_{max} .

Mit zunehmender Kühlrate am Schmelzpunkt erweitert sich die durch r_{instab} definierte Instabilitätsgrenze von 28 μm bei 4 K/s auf bis zu 15 μm bei 10 K/s. Betrachtet man allein die Beträge der dargestellten Radien, wird der Verlauf von r_{max} von der aufgezeigten Variation der Kühlrate hingegen deutlich schwächer beeinflusst: nach einem nahezu singulären Anstieg verläuft r_{max} näherungsweise konstant bei 11 μm . Die Bedingung $r_{\text{max}} < r_{\text{instab}}$ ist sogar für eine relativ hohe Kühlrate am Schmelzpunkt von 10 K/s erfüllt. Demzufolge wachsen $\beta(\text{Ti})$ -Keime mit Radien $r < r_{\text{max}}$, d.h. alle $\beta(\text{Ti})$ -Keime einer Population, im Bereich der bislang untersuchten Kühlraten (s. Abbildung 5.17) zunächst mit sphärischen Grenzflächen. Folglich bilden $\beta(\text{Ti})$ -Keime zunächst keine dendritische Morphologie aus. Ihr Wachstum kann daher physikalisch sinnvoll mithilfe der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Geschwindigkeitsfunktion beschrieben werden.

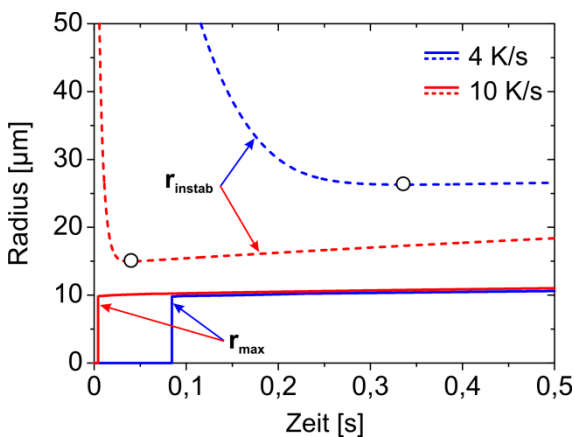
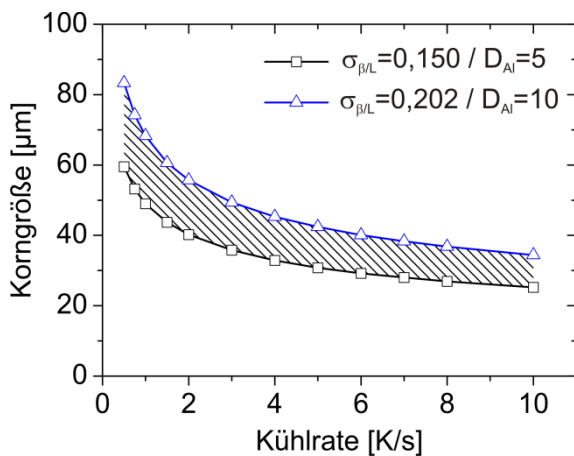


Abbildung 5.23: Nach dem Freien Wachstumsmodell simulierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Modelllegierung Ti-45Al At.-% als Funktion der dargestellten Kühlraten am Schmelzpunkt sowie in Abhängigkeit der angegebenen Beträge der Grenzflächenenergie $\sigma_{\beta/L}$ in J/m^2 (vgl. Text) und des Diffusionskoeffizienten D_{Al} (vgl. Text) in $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Diese Simulation nach dem Freien Wachstumsmodell basiert auf der TiB_2 -Partikelgrößenverteilung V (s. Abbildung 5.14) und den in Abschnitt 5.3.1 angeführten Modellparametern.

Abbildung 5.24: Für das Wachstum der $\beta(\text{Ti})$ -Keime in der Schmelze der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Modelllegierung Ti-45Al At.-% berechnete Verläufe von r_{instab} (vgl. Text) sowie die entsprechend prognostizierten Verläufe von r_{max} (vgl. Text) in Abhängigkeit der angegebenen Kühlraten am Schmelzpunkt.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die kristallographischen Untersuchungen dieser Arbeit zur heterogenen Keimbildung basieren auf einer näheren Betrachtung des Erstarrungspfades der für borhaltige γ -TiAl-Basislegierungen exemplarisch gewählten Legierung Ti-45Al-2B At.-%. In der Schmelze dieser Legierung scheiden sich primär TiB_2 -Partikel sowie sekundär Mischkristalle der β (Ti)-Phase aus. Am Ende ihrer Erstarrung findet eine Ausscheidung von Mischkristallen der α (Ti)-Phase statt. Die Anwendung des kristallographischen Modells von Kelly und Zhang zeigt, dass heterogene Keimbildung von α (Ti) wie auch von β (Ti) in diesem Zusammenhang gemäß energetisch günstiger Orientierungsbeziehungen auf TiB_2 erfolgen sollte. Demzufolge können TiB_2 -Ausscheidungen als potenzielle α (Ti)- und β (Ti)-Keimbildungssubstrate wirken. Nach den Beiträgen kristallographischer Fehlpasungen bewertet, weist TiB_2 hierbei ein höheres β (Ti)- als α (Ti)-Keimbildungspotenzial auf.

Die Ergebnisse der Gießversuche zeigen, dass die ungeimpfte sowie die mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpfte γ -TiAl-Basislegierung, deren Basiszusammensetzung jeweils Ti-45Al-0,5 B At.-% beträgt, eine Kornfeinung der α (Ti)-Phase aufweist: in beiden borhaltigen Legierungen ist die α (Ti)-Korngröße um einen maximalen Faktor 2,4 kleiner als in der binären Referenzlegierung Ti-45Al At.-%. Die α (Ti)-Korngröße der ungeimpften und geimpften Legierung ist durch nahezu identische Beträge gekennzeichnet. Dem geätzten Gefüge der geimpften Legierung ist im Gegensatz zu dem der ungeimpften Legierung eine deutliche Kornfeinung der β (Ti)-Phase zu entnehmen. Da sich die β (Ti)-Kornfeinung lediglich anhand von Seigerungen nachweisen lässt, kann ihr konkretes Ausmaß experimentell nicht näher quantifiziert werden. Ergebnisse röntgenographischer Phasenanalysen erlauben es, Partikel in dem Gefüge der ungeimpften sowie der geimpften Legierung der interstitiellen Verbindung TiB_2 zuzuordnen. Durch die ex-situ Zugabe von TiB_2 -Partikel in die Schmelze der zu impfenden Legierung hat sich ihre Form signifikant verändert: Vor der Impfung werden TiB_2 -Partikel durch Bruchflächen begrenzt, während sie nach der Impfung, d.h. im Gefüge der geimpften Legierung, eine facettierte, blockförmige Morphologie mit nadel- und plattenförmigen Fortsätzen aufzeigen. Die TiB_2 -Partikel der ungeimpften Legierung sind hingegen durch eine bandförmige Morphologie charakterisiert. Die zur Simulation der β (Ti)-Korngröße gemessenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen (s.u.) lassen auf eine geringfügige Auflösung der TiB_2 -Partikel während der Impfung schließen.

Am Beispiel der Modelllegierung Ti-45Al At.-% konnte die in heterogener Keimbildung auf TiB_2 -Partikeln begründete β (Ti)-Kornfeinung nach dem Freien Wachstumsmodell prognostiziert werden. Der so prognostizierten β (Ti)-Korngröße ist zu entnehmen, dass die β (Ti)-Kornfeinung der Modelllegierung einen kritischen TiB_2 -Gehalt von mindestens 0,1 Vol.-% erfordert. Der Umfang dieser Kornfeinung ist nahezu unabhängig von den Unterschieden, die die experimentell ermittelten TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen aufweisen. Lediglich die größten TiB_2 -Partikel ($d > 4 \mu m$) einer Verteilung werden von wachstumsfähigen β (Ti)-Keimen benetzt. Bezogen auf die Gesamtanzahl von

5. Ergebnisse

TiB₂-Partikeln in der Schmelze der Modelllegierung ist daher die prognostizierte $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung nur in heterogener Keimbildung auf relativ wenigen TiB₂-Partikeln (< 5 %) begründet. Der Umfang der $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung nimmt um einen Faktor von 1,3 zu, wenn der nominelle Aluminiumgehalt der Modelllegierung von 40 At.-% auf 47 At.-% vergrößert wird. Die approximative Bestimmung einiger Modellparameter begrenzt die Genauigkeit der $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößensimulation. Das prognostizierte Ausmaß der $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung wird hierdurch um einen maximalen Faktor 1,4 überschätzt. Nach einer Stabilitätsanalyse wachsen $\beta(\text{Ti})$ -Keime mit sphärischen Grenzflächen zur Schmelze der Modelllegierung, d.h. sie bilden zunächst keine dendritische Morphologie aus.

6. Diskussion

6.1 $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung

Die mittlere Größe von $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ / $\gamma\text{-TiAl}$ Lamellenkolonien ist in der ungeimpften sowie in der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Legierung um einen Faktor 2,4 kleiner als im Gussgefüge der borfreien Referenzlegierung Ti-45Al At.-% (vgl. Abschnitt 5.2.2). Der kristallographischen Blackburn-Orientierungsbeziehung entsprechend, stimmt die Größe der Lamellenkolonien mit der Korngröße von Mischkristallen der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase überein (vgl. Abschnitt 2.1). Zur Aufklärung der so beobachteten $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung wird sie auf der Grundlage heterogener Keimbildung diskutiert.

Abschnitt 6.1.1 geht in diesem Zusammenhang zunächst auf die Thermodynamik der Phasenbildung in der Schmelze der oben genannten Legierungen ein, um die Ausscheidung möglicher $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren zu prognostizieren. Ausgehend hiervon wird in den Abschnitten 6.1.2-6.1.4 heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung in den Schmelzen dieser Legierungen diskutiert.

6.1.1 Phasenbildung

Die Thermodynamik der Phasenbildung einer Legierung kann anschaulich mithilfe von Phasendiagrammen beschrieben werden, die in Hinblick auf die metallurgische Praxis die Existenzgebiete thermodynamisch stabiler Phasen und Phasengemische als Funktion von Temperatur und Elementgehalten darstellen. Zur exemplarischen Beschreibung der Phasenbildung in den experimentell untersuchten $\gamma\text{-TiAl}$ -Basislegierungen zeigt Abbildung 6.1 einen Ausschnitt des binären Ti-Al-Phasendiagramms (a) sowie Isokonzentrationsschnitte im ternären Ti-Al-B-Phasendiagramm bei Borgehalten von 0,5 (b) und 2 At.-% B (c).

Die binäre Referenzlegierung erstarrt nach Abbildung 6.1a über eine primäre Ausscheidung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase, an die eine peritektische Phasenreaktion gemäß $L + \beta(\text{Ti}) \rightarrow \alpha(\text{Ti})$ anschließt (vgl. Abschnitt 2.1). Die $\alpha(\text{Ti})$ -Phase wird demzufolge bereits in der Schmelze und somit nicht erst während der Festphasenumwandlung $\beta(\text{Ti}) \rightarrow \alpha(\text{Ti})$ gebildet. In einer im Übrigen substratfreien Schmelze kann ihre heterogene Keimbildung somit auf den Grenzflächen der pro-peritektisch gebildeten $\beta(\text{Ti})$ -Phase erfolgen.

Die ungeimpfte Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% erstarrt in Analogie zur binären Referenzlegierung zunächst über die Bildung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase (Abbildung 6.1b). Im Verlauf der Erstarrung findet zusätzlich eine sekundäre Bildung von TiB_2 -Ausscheidungen in der Schmelze statt, bevor (!) die peritektische Phasenreaktion $L + \beta(\text{Ti}) \rightarrow \alpha(\text{Ti}) + \text{TiB}_2$ einsetzt. Der $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung stehen demzufolge die Flächen sekundär gebildeter TiB_2 -Ausscheidungen sowie die Grenzflächen der pro-peritektischen $\beta(\text{Ti})$ -Phase zur Verfügung. Dem Phasendiagramm in Abbildung 6.1b ist zu entnehmen, dass ab einem Alumi-

6. Diskussion

Aluminiumgehalt von etwa 43 At.-% das Temperaturintervall der sekundären TiB_2 -Bildung auf wenige Grad Celsius schrumpft. Ab einem kritischen Gehalt von 45,5 At.-% endet die TiB_2 -Bildung in der Schmelze sogar zugunsten einer sekundären Ausscheidung von Mischkristallen der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase. Infolgedessen ist heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf den Flächen von TiB_2 -Ausscheidungen nicht mehr möglich. Die lokal gemessenen Abweichungen zu höheren Aluminiumgehalten (> 45 At.-%), die die ungeimpfte Legierung im Vergleich zu ihrer Sollzusammensetzung aufweist, sind in diesem Zusammenhang als kritisch zu betrachten (vgl. Abschnitt 5.2.1).

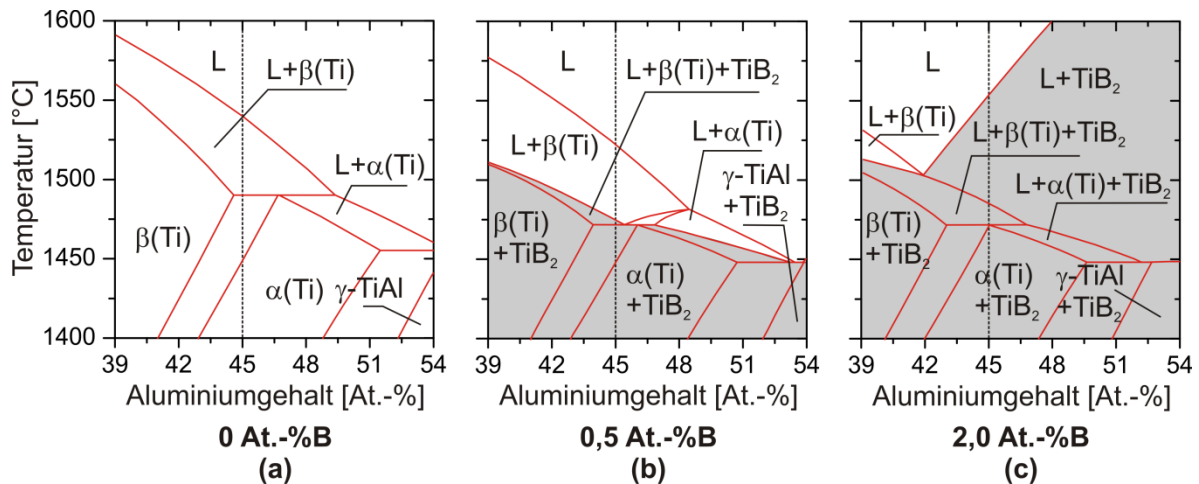


Abbildung 6.1: Phasendiagramme in Abhängigkeit der angegebenen Borgehalte nach einer thermodynamischen Berechnung des Projektpartners Access e.V. [Wit09]. Phasengebiete, die die interstitielle Verbindung TiB_2 enthalten, sind grau unterlegt. Gestrichelte Linien kennzeichnen die nominellen Zusammensetzungen der experimentell relevanten Legierungen.

Die TiB_2 -Partikel, mit denen die Schmelze der Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% geimpft wurde, haben sich eindeutig nicht inert verhalten (vgl. Abschnitt 5.2.3). Die Phasenbildung dieser geimpften Legierung sollte daher in Abhängigkeit ihres durch die Impfung auf 2 At.-% B gesteigerten nominellen Borgehaltes betrachtet werden. Die geimpfte Legierung erstarrt folglich über die primäre Bildung von TiB_2 -Ausscheidungen in der Schmelze sowie über eine sekundäre TiB_2 - und $\beta(\text{Ti})$ -Ausscheidung (Abbildung 6.1c). Die Erstarrung endet mit der bereits genannten peritektischen Phasenreaktion $L + \beta(\text{Ti}) \rightarrow \alpha(\text{Ti}) + \text{TiB}_2$. Folglich konkurrieren auch in der geimpften Legierung TiB_2 -Flächen mit den Flächen der pro-peritektischen $\beta(\text{Ti})$ -Phase um heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung.

Das primäre TiB_2 -Bildungsintervall vergrößert sich mit steigendem Aluminiumgehalt (Abbildung 6.1c). Im Gegensatz zur Phasenbildung in der Schmelze der ungeimpften Legierung (s.o.) wird somit die Ausscheidung von TiB_2 vor (!) der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase nicht durch einen kritischen Aluminiumgehalt beschränkt. Da konventionelle Gusslegierungen selten einer exakten Sollzusammensetzung genügen, kann dies in Bezug auf die Ausscheidung von TiB_2 als potenzielles $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungssubstrat als technologischer Vorteil betrachtet werden. Demgegenüber steht der hohe TiB_2 -Gehalt von 1,1 Vol.-% mit

dem die Schmelze geimpft werden musste, um eine primäre TiB₂-Ausscheidung zu erzielen: Hohe Partikelgehalte wirken sich negativ auf die Duktilität gegossener γ -TiAl-Basislegierungen aus [Hu02].

6.1.2 α (Ti)-Keimbildung in der binären Referenzlegierung

Goslar et al. [Gos10] haben mithilfe des Modells von Kelly und Zhang (vgl. Abschnitt 2.2) gezeigt, dass infolge der peritektischen Reaktion $L + \beta(\text{Ti}) \rightarrow \alpha(\text{Ti}) (+\text{TiB}_2)$ (s. Abschnitt 6.1.1) heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung gemäß der kristallographischen Orientierungsbeziehung (OB)

$$\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha(\text{Ti})} / \langle 111 \rangle_{\beta(\text{Ti})} \text{ und } \{0002\}_{\alpha(\text{Ti})} / \{\bar{1}10\}_{\beta(\text{Ti})}$$

auf den Grenzflächen der pro-peritektischen $\beta(\text{Ti})$ -Phase erfolgen sollte. Dies ist die sogenannte Burgers-Orientierungsbeziehung (vgl. Abschnitt 2.1), die auch während der Festphasenumwandlung von $\beta(\text{Ti})$ nach $\alpha(\text{Ti})$ in Titan- und γ -TiAl-Basislegierungen erfüllt wird. Sie ist durch relativ niedrige kristallographische Fehlpassungen charakterisiert, die die kritischen Bedingungen $\delta_{uv(t)w} < 10\%$ und $\delta_{hk(i)l} < 10\%$ einer energetisch günstigen Orientierungsbeziehung erfüllen. So beträgt - unter Berücksichtigung approximativ bestimmter Gitterparameter - die Fehlpassung zwischen den durch sie definierten Gitterrichtungen und -ebenen lediglich $\delta_{uv(t)w} = 2,2\%$ bzw. $\delta_{hk(i)l} = 0,4\%$. Die $\beta(\text{Ti})$ -Phase kann demnach als wirksames $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungssubstrat betrachtet werden (vgl. Abschnitt 2.2).

Hecht et al. [Hec08] gelang es, die theoretische Vorhersage zur $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf $\beta(\text{Ti})$ -Grenzflächen experimentell zu bestätigen, da sie durch Elektronenrückstreuung die Burgers-Orientierungsbeziehung (s.o.) zwischen peritektisch gebildeten $\alpha(\text{Ti})$ -Körnern und pro-peritektischen $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten in dem Gefüge der gerichtet erstarrten Legierung Ti-43Al-5Nb-0,2C-0,2B At.-% nachweisen konnten. Die von Küstner [Küs03] gemessene Elementverteilung in dem Gussgefüge der peritektisch erstarrenden Legierung Ti-47Al-5Nb At.-% deutet daraufhin, dass die $\alpha(\text{Ti})$ -Phase im Anschluss an die peritektische Reaktion von außen in die pro-peritektischen $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten hineinwächst. Für eine zusätzliche Bildung neuer $\alpha(\text{Ti})$ -Körner während dieser Transformation konnten von ihr keine experimentellen Hinweise gefunden werden. Ausgehend hiervon, kann die Entstehung des grobkörnigen Gefüges der binären, peritektisch erstarrenden Referenzlegierung Ti-45Al At.-% wie folgt verstanden werden:

Gefügeuntersuchungen an der ungeimpften Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% lassen darauf schließen (vgl. Abschnitt 5.2.2), dass auch in der Schmelze der Referenzlegierung keine Kornfeinung der pro-peritektischen $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten stattgefunden hat. Der heterogenen $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung stehen daher $\beta(\text{Ti})$ -Grenzflächen in der Größenordnung von mehreren hundert μm zur Verfügung. Sie erfährt daher keine geometrische Eingrenzung. Demzufolge kann die Keimbildungsbarriere anhand des Kontaktwinkels zwischen Keim, d.h.

der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase, und Substrat, d.h. der pro-peritektischen $\beta(\text{Ti})$ -Phase, beschrieben werden (vgl. Abschnitt 2.2).

Dieser Winkel ist der Youngschen Gleichung entsprechend (Gleichung (2.2)) eine Funktion der Grenzflächenenergie zwischen Keim und Substrat, Substrat und Schmelze (L) sowie zwischen Keim und Schmelze (vgl. Abschnitt 2.2). Aus der niedrigen interatomaren Fehlpassung ($\delta_{\text{uv}(\text{t})\text{w}} = 2,2 \%$) der Burgers-Orientierungsbeziehungen folgt, dass die Energie, $\sigma_{\beta/\alpha}$, der Grenzflächen zwischen $\beta(\text{Ti})$ und $\alpha(\text{Ti})$ niedrig ist, da sie einen hohen Kohärenzgrad aufweist (vgl. Abschnitt 2.2). Die Grenzflächenenergie zwischen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase und der Schmelze, $\sigma_{\beta/L}$, sollte mit der Grenzflächenenergie zwischen der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase und der Schmelze, $\sigma_{\alpha/L}$, näherungsweise übereinstimmen. Diese Approximation ist darin begründet, dass die $\beta(\text{Ti})$ - und $\alpha(\text{Ti})$ -Phase vergleichbare Aluminiumgehalte und Bildungsenthalpien aufweisen [Wit08]. Nach der Youngschen Gleichung bedingt $\sigma_{\alpha/L} \approx \sigma_{\beta/L}$ gemeinsam mit der zu erwartenden niedrigen Grenzflächenenergie zwischen $\beta(\text{Ti})$ und $\alpha(\text{Ti})$ einen kleinen Kontaktwinkel in der Größenordnung von $\phi \approx 0^\circ$. D.h. die Grenzflächen pro-peritektischer $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten sollten in der Schmelze der Referenzlegierung als nahezu intrinsische $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungssubstrate wirken, die aufgrund des kleinen Kontaktwinkels lokal vollständig von Keimen der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase benetzt werden. Die $\alpha(\text{Ti})$ -Kornmorphologie entwickelt sich somit während der Festphasenumwandlung von $\beta(\text{Ti})$ nach $\alpha(\text{Ti})$ aus relativ großen $\alpha(\text{Ti})$ -Keimen. Dies resultiert in dem experimentell beobachteten groben Gussgefüge der Referenzlegierung (vgl. Abschnitt 5.2.2).

6.1.3 $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung in der ungeimpften Legierung

Die $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung erfordert offenbar keine $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung: Die ungeimpfte γ -TiAl-Basislegierung Ti-45Al-0,5B At.-% erstarrte unter Bildung grobkörniger $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten (vgl. Abschnitt 5.2.2), während ihr Gussgefüge eine signifikante Reduzierung der $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße im Vergleich zur binären Referenzlegierung Ti-45Al At.-% aufweist (vgl. Abschnitt 5.2.2). Da dieser Effekt mit einer TiB_2 -Ausscheidung vor der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase korreliert (vgl. Abbildung 6.1b), ist es naheliegend, die beobachtete $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung zunächst mit heterogener $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf den so gebildeten TiB_2 -Partikelflächen zu begründen. Heterogener $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf der $\beta(\text{Ti})$ -Phase (vgl. Abschnitt 6.1.2) wird in Bezug auf die ungeimpfte Legierung weiter unten diskutiert.

Die ausschließlich sekundäre TiB_2 -Ausscheidung, d.h. sie erfolgt allein durch die Phasenreaktion $L \rightarrow \beta(\text{Ti}) + \text{TiB}_2$, führt in der ungeimpften Legierung zur Bildung plattenförmiger TiB_2 -Partikel (vgl. Abschnitt 6.1.2). Da zwischen TiB_2 und den Grenzflächen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase eine energetisch sehr günstige Orientierungsbeziehung besteht (vgl. Abschnitt 6.2.1), kann die Ausscheidung von TiB_2 mit heterogener Keimbildung auf den $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten begründet werden; die Grenzfläche $\text{TiB}_2 / \beta(\text{Ti})$ ist durch einen entsprechend hohen Kohärenzgrad charakterisiert. Die präferierte Orientierungsbeziehung begünstigt grundsätzlich auch das TiB_2 -Wachstum entlang der Grenzfläche $\beta(\text{Ti}) / \text{Schmelze}$, weshalb sich einzelne TiB_2 -Platten teilweise zu der beobachteten bandförmigen Morphologie angeordnet haben (vgl. Abschnitt 5.2.4). Das auf wenige Grad Celsius bzw. Kelvin begrenzte TiB_2 -Bildungsintervall (vgl. Abschnitt 6.1.1) in der

6. Diskussion

Schmelze der ungeimpften Legierung, erlaubt es offenbar aufgrund der damit verbundenen schnellen Ausscheidungskinetik nicht, dass die TiB_2 -Wachstumsform wesentlich durch die energetische Potenzialbarriere bestimmt wird, d.h. es werden keine blockförmigen TiB_2 -Partikel wie in der geimpften Legierung gebildet (vgl. Abschnitt 6.1.4).

Die nähere Charakterisierung der sekundär gebildeten TiB_2 -Partikelflächen ist zwar noch Gegenstand elektronenmikroskopischer Untersuchungen des Projektpartners HZG. Berechnungen nach der Dichte-Funktional-Theorie sagen jedoch voraus, dass TiB_2 -Partikelflächen in titanhaltigen Schmelzen nicht mit Bor- sondern mit Titanatomen zur Schmelze hin terminieren [Han06]. Da die $\alpha(\text{Ti})$ -Phase ein Titanmischkristall ist, kann ihre heterogene Keimbildung somit auf Flächen mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung erfolgen. Der Beitrag chemischer Wechselwirkungen zur Energie der Grenzfläche zwischen $\alpha(\text{Ti})$ und TiB_2 ist daher zu vernachlässigen. Der Kohärenzgrad dieser Grenzfläche sollte demzufolge das $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungspotenzial der TiB_2 -Partikelflächen im Wesentlichen bestimmen.

Aus der Literatur ist zu ersehen, dass Ausscheidungen von – morphologisch betrachtet - TiB_2 -Platten in ternären borhaltigen γ -TiAl-Basislegierungen typischerweise durch prismatische Gitterebenen vom Typ $\{1\bar{1}00\}$ begrenzt werden [God96]. Diese Gitterebenen enthalten Gitterrichtungen des Typs $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Infolgedessen kann sich zwischen der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase und TiB_2 die energetisch günstige kristallographische Orientierungsbeziehung (OB)

$$\langle 11\bar{2}0 \rangle \alpha(\text{Ti}) / \langle 11\bar{2}0 \rangle \text{TiB}_2 \text{ und } \{1\bar{1}00\} \alpha(\text{Ti}) / \{1\bar{1}00\} \text{TiB}_2$$

einstellen (vgl. Abschnitt 5.2). Würden sich hingegen TiB_2 -Ausscheidungen mit prismatischen Gitterebenen des Typs $\{11\bar{2}0\}$ bilden, könnte heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung nicht gemäß dieser Orientierungsbeziehung, d.h. mit einem hohen Kohärenzgrad zu TiB_2 , erfolgen, da diese Gitterebenen keine $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ Gitterrichtungen enthalten. Dieses Gegenbeispiel verdeutlicht, dass heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung sensitiv von der TiB_2 -Wachstumsanisotropie beeinflusst werden kann.

Die aus der oben angeführten Orientierungsbeziehung resultierende Fehlpassung zwischen Gitterrichtungen, $\delta_{uv(t)w} = 5,8 \%$, und Gitterebenen, $\delta_{hk(i)l} = 5,8 \%$, genügt der kritischen Bedingung $\delta_{uv(t)w} < 10 \%$ bzw. $\delta_{hk(i)l} < 10 \%$ (vgl. Abschnitt 2.2). Die Ausscheidung von TiB_2 -Platten in der Schmelze der ungeimpften Legierung führt somit zur Bildung wirksamer $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungssubstrate.

Die Flächenkanten der diskutierten TiB_2 -Ausscheidungen begrenzen offenbar das Wachstum von $\alpha(\text{Ti})$ -Keimen; die Bildung makroskopischer Flächenstufen wird für diese Ausscheidungen nicht beobachtet (vgl. Abschnitt 5.2.4). Heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung und das hieran anschließende Keimwachstum ist daher nach dem Freien Wachstumsmodell zu betrachten (vgl. Abschnitt 2.2): Aufgrund der in den Flächenkanten begründeten geometrischen Eingrenzung überwinden $\alpha(\text{Ti})$ -Keime die Keimbil-

6. Diskussion

dungsbarriere erst dann, wenn die Schmelze eine kritische Unterkühlung, ΔT_{krit} , erfährt. ΔT_{krit} verhält sich umgekehrt proportional zur Größe einer Keimbildungsfläche (vgl. Abschnitt 2.2), sodass sich große Keimbildungsflächen generell positiv auf das Ausmaß einer Kornfeinung auswirken.

Im Zusammenhang mit dem Freien Wachstumsmodell wurden bislang Werte von ΔT_{krit} für zwei- und dreidimensionale Keimbildungsflächen bestimmt, deren Seitenverhältnis, d.h. die Relation zwischen der längsten linearen Abmessung zur kürzesten linearen Abmessung, eins beträgt (vgl. Tabelle 2.2). Das Seitenverhältnis der experimentell beobachteten TiB_2 -Flächen in der ungeimpften Legierung überschreitet diesen Betrag jedoch deutlich (vgl. Abschnitt 5.2.4). Es folgt daher eine nähere Beschreibung, wie ΔT_{krit} für diese potenziellen $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen bestimmt werden kann.

Numerische Oberflächenminimierung mit dem Finite-Elemente-Programm Surface Evolver [Bra92] ergibt die in Abbildung 6.2 exemplarisch dargestellte Form eines $\alpha(\text{Ti})$ -Keims, der sich infolge heterogener Keimbildung auf einer rechteckigen Fläche gebildet hat. Die gewählte Form der Keimbildungsfläche approximiert die Morphologie TiB_2 -Platten der ungeimpften Legierung.

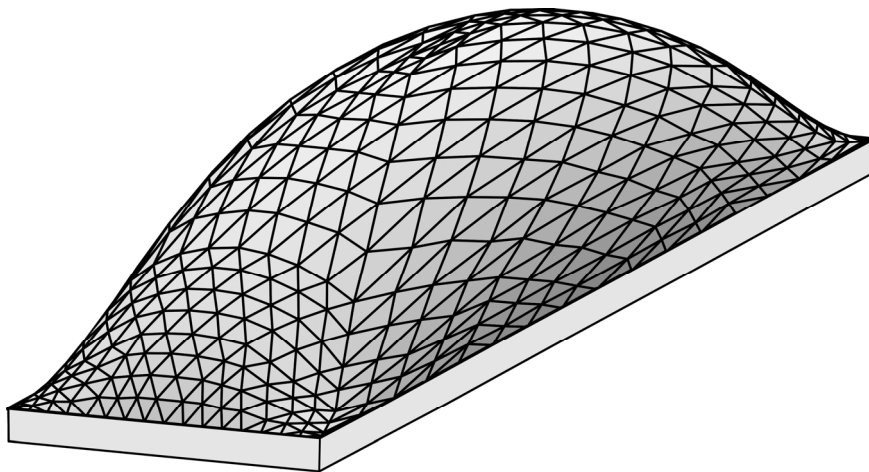


Abbildung 6.2: Mithilfe des Finite-Elemente-Programms Surface Evolver [Bra92] exemplarisch simulierte Oberfläche eines $\alpha(\text{Ti})$ -Keims, der die dargestellte zweidimensional rechteckige Keimbildungsfläche benetzt. Das Verhältnis zwischen der langen (a) und der kurzen Seite (b) dieser Fläche beträgt $a/b=4$. Die mittlere Oberflächenkrümmung des aufgezeigten Keims ist maximal und in allen Flächenpunkten konstant (vgl. Text). Nach dem freien Wachstumsmodell hat er demzufolge die kritische Keimbildungsbarriere erreicht.

Das Volumen wurde iterativ so gewählt, dass die mittlere Oberflächenkrümmung des in Abbildung 6.2 aufgezeigten $\alpha(\text{Ti})$ -Keims

$$H = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (6.1)$$

6. Diskussion

maximal ist, $H = H_{\max}$. R_1 und R_2 sind die lokal definierten Hauptkrümmungsradien [Kur05]. Für sphärische Oberflächen gilt $R_1 = R_2$. Nichtsphärische Oberflächen, wie sie beispielsweise durch heterogene Keimbildung auf polygonalen Flächen gebildet werden (Abbildung 6.2), sind hingegen durch $R_1 \neq R_2$ charakterisiert. Unter Gleichgewichtsbedingungen ist H und somit H_{\max} in allen Flächenpunkten konstant [Lan91]. Zur Bildung gekrümmter Oberflächen, d.h. Grenzflächen zwischen Keim und Schmelze, muss die Schmelze jedoch um [Kur05]

$$\Delta T_k = \frac{\sigma_{S/L}}{\Delta S_V} \cdot H \quad (6.2)$$

unterkühlt werden. $\sigma_{S/L}$ ist die Grenzflächenenergie zwischen fester Phase (S) und Schmelze (L), ΔS_V ist die volumenspezifische Schmelzentropie. Die gesuchte kritische Unterkühlung für heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf rechteckigen Flächen, d.h. $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen in der Schmelze der ungeimpften Legierung, kann nun durch Einsetzen entsprechend ermittelter Beträge von H_{\max} in Gleichung 6.1 bestimmt werden:

$$\Delta T_{\text{krit}}(\text{Polygonal}) = \frac{\sigma_{S/L}}{\Delta S_V} \cdot H_{\max}. \quad (6.3)$$

H_{\max} lässt sich numerisch simulierter Oberflächen entnehmen, deren Flächeninhalt unter Berücksichtigung topologischer Randbedingungen, die beispielsweise die Form der genannten $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen wiedergeben, minimiert wurde (Abbildung 6.2).

Um allein den geometrischen Einfluss zu beschreiben, den das Seitenverhältnis rechteckiger $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen auf die kritische Unterkühlung ausübt, wird im Folgenden die von Reavley et al. [Rea08] eingeführte Relation

$$\left(\frac{\Delta T_{\text{krit}}(\text{Polygonal})}{\Delta T_{\text{krit}}(\text{Kreis})} \right)_A \quad (6.4)$$

betrachtet. $\Delta T_{\text{krit}}(\text{Kreis})$ ist die kritische Unterkühlung, die aus heterogener Keimbildung auf einer kreisförmigen Fläche resultiert (vgl. Abschnitt 2.3), deren Flächeninhalt A mit dem einer vorgegebenen rechteckigen Fläche übereinstimmt. Ist der Betrag der in Gleichung (6.4) dargelegten Relation größer als eins, bedeutet dies, dass eine vorgegebene Keimbildungsfläche aufgrund ihrer Geometrie die kritische Unterkühlung im Vergleich zu einer flächenäquivalenten Keimbildungsfläche vergrößert. Ein analoger Zusammenhang tritt ein, wenn ihr Betrag einen Wert von eins unterschreitet.

Abbildung 6.3 zeigt den Verlauf der in Gleichung 6.4 angegebenen Relation als Funktion des Seitenverhältnisses rechteckiger $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen. Die lange und kurze

6. Diskussion

Seite dieser Flächen wird als a bzw. b gekennzeichnet. Nach dieser Abbildung verringert sich die Wirksamkeit der untersuchten $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen mit zunehmenden Beträgen von a/b, da die kritische Unterkühlung (ΔT_{krit}) und somit die Keimbildungsbarriere monoton mit diesem Seitenverhältnis ansteigt. So führen beispielweise rechteckige $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen mit $a/b = 7$ zu einer um einen Faktor 1,5 größeren kritischen Unterkühlung (ΔT_{krit}), als es für quadratische Flächen ($a/b = 1$) zu erwarten ist.

In der Schmelze der ungeimpften Legierung werden zwar TiB_2 -Partikelflächen gebildet, die im Mittel Seitenverhältnisse von $a/b \gg 7$ aufweisen (Abbildung 5.13e), heterogene Keimbildung auf ihnen sollte aber dazu führen, dass das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen eines $\alpha(\text{Ti})$ -Keims energetisch so ungünstig wird, dass er gemäß der sogenannten Rayleigh-Instabilität in kleinere sphärische Bestandteile zerfällt [Mar80].

Nach dem Freien Wachstumsmodell wirkt sich das diskutierte plattenförmige Wachstum von TiB_2 -Partikeln positiv auf die $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung der ungeimpften Legierung aus, da der heterogenen $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung hierdurch relativ große Keimbildungsflächen zur Verfügung stehen. Der mit dieser Wachstumsmorphologie verbundene geometrische Einfluss auf die kritische Unterkühlung (Abbildung 6.3) reduziert jedoch das Ausmaß der Kornfeinung. Nach Abbildung 6.3 ist in diesem Zusammenhang die Bildung quadratischer TiB_2 -Partikelflächen technologisch zu bevorzugen. Bei konstant gehaltenem TiB_2 -Volumengehalt erhöht sich hiermit einhergehend die Anzahl der $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen, wodurch das Ausmaß der $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung zusätzlich vergrößert werden könnte. Zusammenfassend bedeutet dies, dass während der Erstarrung der ungeimpften Legierung relativ große sowie quadratische TiB_2 -Partikelflächen in ausreichender Menge gebildet werden sollten, um eine optimale $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung zu erzielen.

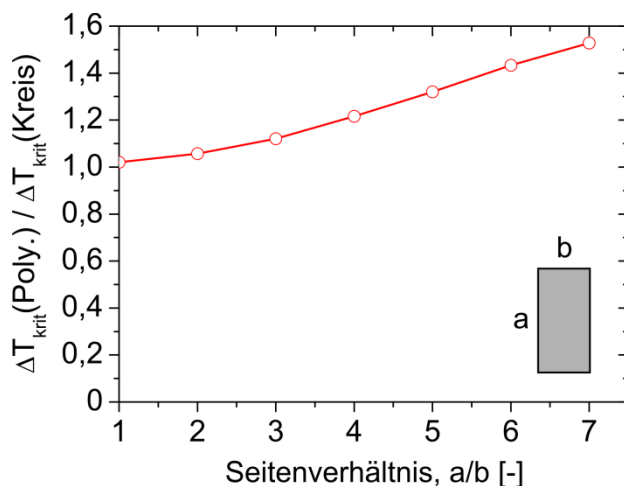


Abbildung 6.3: Anhand numerisch simulierter Oberflächen ermittelter Verlauf der in Gleichung (6.4) angegebenen Relation. Hierdurch wird der geometrische Effekt beschrieben, den rechteckige Flächen auf die kritische Unterkühlung der $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung ausüben (vgl. Text). Dazu wurden die Seitenverhältnisse (a/b) dieser Flächen im dargestellten Bereich variiert. Abbildung 6.2 ist die mit dem Programm Surface Evolver numerisch simulierte Oberfläche eines $\alpha(\text{Ti})$ -Keims für $a/b = 4$ zu entnehmen.

Im Vergleich zu pro-peritektisch gewachsenen $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten weisen TiB_2 -Ausscheidungen lediglich ein moderates $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungspotenzial auf: Die Fehlpassung der energetisch präferierten Orientierungsbeziehung zwischen $\alpha(\text{Ti})$ und $\beta(\text{Ti})$ ist

6. Diskussion

deutlich niedriger ($\delta_{uv(t)w} = 2,2 \%$, $\delta_{hk(i)l} = 0,4 \%$), als die entsprechende der prognostizierten Orientierungsbeziehung zwischen $\alpha(\text{Ti})$ und TiB_2 ($\delta_{uv(t)w} = 5,9\%$, $\delta_{hk(i)l} = 5,9 \%$). Infolgedessen sollte heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung bevorzugt auf den Grenzflächen der grobkörnigen $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten stattfinden, was zunächst keine $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung bewirken kann (vgl. Abschnitt 6.1.2).

Diese Diskrepanz lässt sich für die ungeimpfte Legierung, d.h. spezifisch (!) für die sekundäre TiB_2 -Ausscheidung, am Beispiel der schematischen Darstellung in Abbildung 6.4 begründen. Die aufgezeigten TiB_2 -Platten veranschaulichen den Effekt, den die beschriebene heterogene TiB_2 -Keimbildung auf der $\beta(\text{Ti})$ -Phase auf die Keimbildung der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase ausübt: Es ist zu erwarten, dass hierdurch die für die $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung energetisch sehr günstige Grenzfläche $\beta(\text{Ti})$ / Schmelze geometrisch eingegrenzt wird, d.h. sie wird lokal durch die Grenzfläche TiB_2 / $\beta(\text{Ti})$ ersetzt. Im Gegensatz hierzu kann die heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf den relativ großen Flächen der TiB_2 -Ausscheidungen stattfinden. Nach dem Freien Wachstumsmodell bewertet, bedeutet dies, dass die kritische Unterkühlung für heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf den energetisch etwas ungünstigeren TiB_2 -Flächen niedriger werden kann als jene, die für heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf den eingegrenzten $\beta(\text{Ti})$ -Flächen erforderlich ist. Folglich sind die TiB_2 -Ausscheidungen der ungeimpften Legierung als wirksame $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren zu betrachten, sodass ihre Dichte das Ausmaß der $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung im Wesentlichen bestimmen kann.

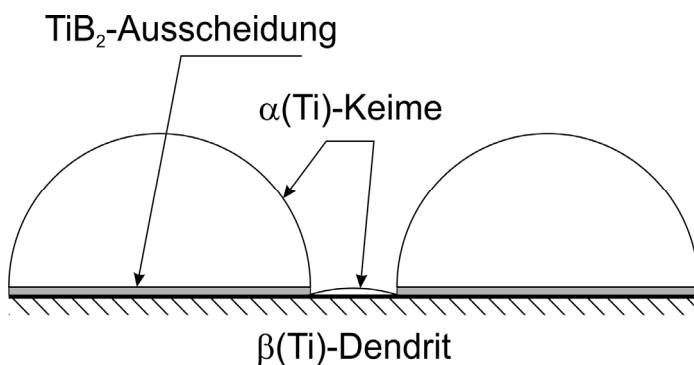


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung zur heterogenen $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung in der Schmelze der ungeimpften Legierung Ti-45Al-0,5B At.-%. Gemäß dem Freien Wachstumsmodell weisen die dargestellten $\alpha(\text{Ti})$ -Keime eine konstanten Krümmungsradius auf. Die plattenförmigen TiB_2 -Ausscheidungen der ungeimpften Legierung begrenzen die $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen auf den $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten.

Die oben angeführten Betrachtungen gelten offensichtlich für eine relativ hohe Flächenbelegung der $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten mit TiB_2 -Ausscheidungen, d.h. für eine geometrisch starke Eingrenzung der Grenzfläche $\beta(\text{Ti})$ / Schmelze, wie sie aufgrund der beobachteten hohen Partikeldichte in der ungeimpften Legierung zu erwarten ist (vgl. Abschnitt 5.2.2).

Sollte die Flächenbelegung durch eine verringerte TiB_2 -Ausscheidungsrate oder durch eine veränderte TiB_2 -Morphologie reduziert werden, kann die $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung auch grundsätzlich durch heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf der $\beta(\text{Ti})$ -Phase bedingt werden:

Die beschriebene TiB_2 -Keimbildung erhöht die Dichte an sehr wirksamen $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren.

6.1.4 $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung in der geimpften Legierung

Nach Abschnitt 6.1.2 bildet die nähere Betrachtung von TiB_2 -Partikelflächen zunächst einen physikalisch sinnvollen Ausgangspunkt, um auch die $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung der mit TiB_2 -Partikeln geimpften Legierung $\text{Ti-45Al-0,5 At.-%} + 1,1 \text{ Vol.-% TiB}_2$ zu diskutieren: Sie erstarrt über eine primäre sowie sekundäre Ausscheidung von TiB_2 -Partikeln in der Schmelze, weshalb diese Partikel als mögliche $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungssubstrate wirken können (vgl. Abschnitt 6.1.1). Die Voraussetzung hierfür besteht darin, dass die entsprechenden TiB_2 -Partikelflächen heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung gemäß der energetisch günstigen Orientierungsbeziehung zwischen $\alpha(\text{Ti})$ und TiB_2 ermöglichen (vgl. Abschnitt 6.1.2). Das bedeutet, sie müssen TiB_2 -Gitterrichtungen von Typ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ enthalten.

Die Vorwegnahme der Ergebnisse einer thermodynamischen Berechnung zur Entwicklung des TiB_2 -Gehaltes erlaubt es (vgl. Abschnitt 6.2.2), die Entstehung der TiB_2 -Partikelflächen in der Schmelze der geimpften Legierung nachzuvollziehen. Nach dieser Berechnung ist der TiB_2 -Gleichgewichtsgehalt in der überhitzten Schmelze der geimpften Legierung um einen Faktor drei kleiner, als der TiB_2 -Gehalt (1,1 Vol.-%) mit dem sie durch Zugabe einer Vorlegierung geimpft wurde (vgl. Abschnitt 4.2). In Übereinstimmung mit den TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen, die vor, d.h. in der Vorlegierung, und nach der Impfung, d.h. im Gussgefüge, gemessen wurden (vgl. Abschnitt 5.2.5), bedingt der deutlich niedrigere TiB_2 -Gleichgewichtsgehalt ein Auf- bzw. Anlösen der TiB_2 -Partikel. Der thermodynamischen Berechnung ist weiterhin zu entnehmen, dass der TiB_2 -Gleichgewichtsgehalt mit zunehmender Abkühlung ansteigt. Dies begünstigt offenbar das Wachstum von TiB_2 -Partikeln. Die für die TiB_2 -Partikel der geimpften Legierungen charakteristische, facettierte blockförmige Morphologie ist infolgedessen das Ergebnis von TiB_2 -Kristallwachstum (vgl. Abschnitt 5.2.4).

Theoretische Überlegungen und experimentelle Ergebnisse zum primären TiB_2 -Kristallwachstum in metallischen Schmelzen sagen die Bildung von nahezu gleich großen TiB_2 -Partikelflächen voraus [Abd85], die parallel zu basalen $\{0001\}$ (B) und prismatischen Gitterebenen des Typs $\{1\bar{1}00\}$ (P) angeordnet sind. Dies sind die mit Titanatomen am dichtest gepackten Gitterebenen. Unter Berücksichtigung der energetischen Potenzialbarriere für die Anlagerung von Atomen auf Kristallflächen, weisen dicht gepackte Gitterebenen grundsätzlich die niedrigste relative Wachstumsgeschwindigkeit auf, sodass sie die (TiB_2 -)Kristallform generell definieren [Boh10]. Das anisotrope Wachstum primär ausgeschiedener TiB_2 -Kristalle wirkt sich daher positiv auf die $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung der geimpften Legierung aus, da es zur Bildung wirksamer $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen führt: Die genannten prismatischen und basalen Gitterebenen enthalten Gitterrichtungen des Typs $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, weshalb heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf ihnen gemäß der energetisch günstigen Orientierungsbeziehung (s.o.), d.h. mit einem hohen Kohärenzgrad, erfolgen kann.

6. Diskussion

Die Größenordnung gemessener TiB_2 -Partikeldurchmesser beträgt im Gussgefüge der geimpften Legierung 1-10 μm (vgl. Abschnitt 5.2.5). Folglich kann heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung in der Schmelze nach dem Freien Wachstumsmodell erfolgen, denn die entsprechenden TiB_2 -Partikelflächen begrenzen aufgrund ihrer geringen Größe das $\alpha(\text{Ti})$ -Keimwachstum geometrisch (vgl. Abschnitt 2.3). Zur näheren Betrachtung dieser Partikelflächen zeigt Abbildung 6.5 ein für die geimpfte Legierung exemplarisch ausgewähltes TiB_2 -Partikel. Die Ergebnisse elektronenmikroskopischer Untersuchungen von Hyman et al. [Hym91] an TiB_2 -Partikeln, die eine ähnliche Morphologie wie dieses Partikel aufweisen, gestattet es, die dargestellten Partikelflächen basalen $\{0001\}$ (B) und prismatischen Gitterebenen des Typs $\{1\bar{1}00\}$ (P) zuzuordnen, was in beiden Fällen die $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung begünstigt (s.o.).

Die basalen TiB_2 -Flächen sind häufig der Ausgangspunkt für nadel- und plattenförmige Partikelfortsätze (Abbildung 6.5), auf die Abschnitt 5.2.4 bereits hinweist. Nach Hyman et al. ist diese Partikelfraktion auf die sekundäre TiB_2 -Ausscheidung in der geimpften Legierung zurückzuführen, welche im Gegensatz zur Erstarrung der ungeimpften Legierung (s.o.) unter dem Einfluss primär gewachsener TiB_2 -Partikel stattfindet: Die sekundäre TiB_2 -Ausscheidung erfolgt durch heterogene Keimbildung auf primär ausgeschiedenen TiB_2 -Partikeln. Nadel- und plattenförmige TiB_2 -Partikel wachsen in Schmelzen borhaltiger $\gamma\text{-TiAl}$ -Basislegierungen bevorzugt parallel zur Gitterrichtung des Typs $\langle 0001 \rangle$ [Hym91]. Sie sind entlang ihrer Längsachse bzw. senkrecht dazu durch die gleichen prismatischen bzw. basalen Gitterebenen begrenzt, die die primär gewachsenen TiB_2 -Partikel kennzeichnen [Hym91]. Demzufolge führt das sekundäre TiB_2 -Wachstum in der geimpften Legierung zur Bildung weiterer wirksamer $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen.

Die gemessene $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße der ungeimpften, d.h. für sekundäre TiB_2 -Ausscheidung, sowie die der geimpften Legierung, d.h. für zusätzliche primäre TiB_2 -Ausscheidung, ist nahezu gleich groß (vgl. Abschnitt 5.2.2). Dies deutet daraufhin, dass sich die Dichten der für die Kornfeinung wirksamen (!) $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren in beiden Legierungen ähneln. Mithilfe des Freien Wachstumsmodells kann dieser Zusammenhang qualitativ wie folgt begründet werden. Aufgrund der Zugabe der Vorlegierung weist die geimpfte Legierung im Vergleich zur ungeimpften Legierung eine relativ hohe Dichte an TiB_2 -Partikeln auf (s.o.). Die Keimbildungsflächen dieser TiB_2 -Partikel sind allerdings signifikant kleiner als die Keimbildungsflächen der ungeimpften Legierung (vgl. Abschnitt 5.2.4). Folglich erfordert heterogene Keimbildung in dieser Legierung eine höhere kritische Unterkühlung, was nach dem Freien Wachstumsmodell die Dichte wirksamer Keimbildungszentren einschränkt. Daher ist die Dichte der Keimbildungszentren deutlich niedriger, als es die beobachtete hohe Partikeldichte in der geimpften Legierung vermuten lässt. In der ungeimpften Legierung wirkt sich die Bildung großer TiB_2 -Flächen grundsätzlich positiv auf die Dichte wirksamer Keimbildungsflächen aus. In erster Näherung ist daher davon auszugehen, dass die Größenordnung für die Dichte wirksamer Keimbildungsflächen mit der Partikeldichte übereinstimmt. Das Ausmaß der Kornfeinung wird demzufolge in der ungeimpften Legierung durch die relativ niedrige gesamte Partikeldichte begrenzt.

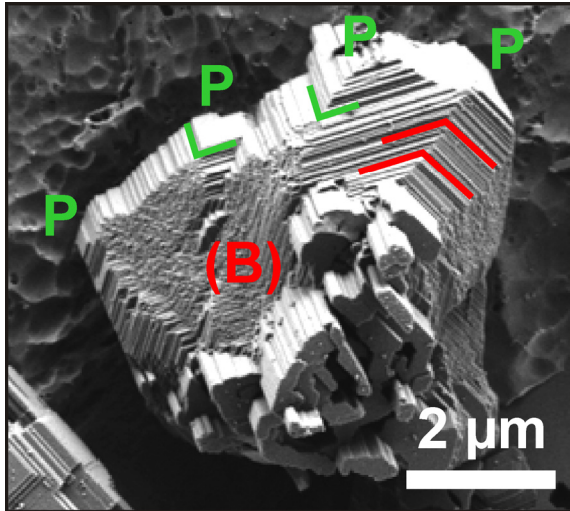


Abbildung 6.5: Mithilfe sekundär emittierter Elektronen erzeugte exemplarische Aufnahme eines TiB_2 -Partikels im tiefgeätzten Gefüge der mit TiB_2 geimpften Legierung $\text{Ti-45Al-0,5B+1,1 Vol.-% TiB}_2$. Die Flächen der nadel- und plattenförmigen Fortsätze dieses Partikels sollten nach Hyman et al. [Hym91] parallel zur $\langle 0001 \rangle$ Gitterrichtung gewachsen sein. Folglich sind sie parallel zu prismatischen Gitterebenen angeordnet. Die Flächen des tiefergelegenen blockförmigen Partikelanteils lassen sich prismatischen Gitterebenen (P) zuordnen (vgl. Text). Die Flächen basaler Gitterebenen (B) sind vollständig von Flächenstufen bedeckt.

Während die theoretische TiB_2 -Wachstumsform durch makroskopisch glatte Flächen begrenzt wird [Abd85], zeigen die experimentell beobachteten TiB_2 -Partikel eine Vielzahl terrassenförmiger Stufenstrukturen auf, wie Abbildung 6.5 exemplarisch zu entnehmen ist. Diese morphologische Besonderheit hat nach Bohm et al. [Boh10] im Allgemeinen ihren Ursprung in einer starken Anhäufung von Gitterstörungen an Kristalloberflächen, wodurch die Bildung neuer sogenannter Flächenkeime gegenüber dem Wachstum bereits vorhandener Flächenstufen begünstigt wird.

Nach Abbildung 6.5 bilden einzelne Stufen auf prismatischen $\{1\bar{1}00\}$ Partikelflächen (P) näherungsweise rechte Winkel miteinander, wie es aufgrund der TiB_2 -Kristallstruktur für entsprechend angeordnete $\{0001\}$ und $\{1\bar{1}00\}$ Gitterebenen zu erwarten ist. Auf basalen Partikelflächen betragen die Winkel zwischen den Flächenstufen näherungsweise 120° (Abbildung 6.5). Nach der TiB_2 -Kristallstruktur bewertet, genügen diesem Winkel $\{1\bar{1}00\}$ Gitterebenen. In Abbildung 6.6 wurden die so identifizierten Gitterebenen den Flächenstufen eines schematisch dargestellten blockförmigen TiB_2 -Partikels zugeordnet. Die aufgezeigte kristallographische Zuordnung stimmt mit den Ergebnissen elektronenmikroskopischer Untersuchungen von Schumacher et al. [Schu98] überein, denen zufolge die Bildung von TiB_2 -Flächenstufen die gleiche Anisotropie erfährt, wie das Wachstum der übrigen TiB_2 -Partikelflächen (s.o.), d.h. es werden jeweils identische Flächen gebildet.

Damit TiB_2 -Flächenstufen von $\alpha(\text{Ti})$ -Keimen benetzt werden können, müssen sie Gitterrichtungen des Typs $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ enthalten. Nur dann kann die energetisch günstige Orientierungsbeziehung zwischen $\alpha(\text{Ti})$ und TiB_2 eintreten (s.o.). Heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung sollte daher bevorzugt an den Stufen erfolgen, die parallel zu basalen $\{0001\}$ und prismatischen $\{1\bar{1}00\}$ Gitterebenen angeordnet sind. Nach Abbildung 6.6 sollten demnach

6. Diskussion

TiB₂-Partikel in der Schmelze der geimpften Legierung vollständig von der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase benetzt, da die Kristallographie der Flächenstufen mit der der Wachstumsflächen übereinstimmt. Dem Freien Wachstumsmodell entsprechend wirkt sich dies positiv auf das Ausmaß der $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung aus, da die Größe der Keimbildungsflächen keiner Einschränkung durch die gebildeten Stufen unterworfen ist.

Die heterogene Keimbildung der beschriebenen nadel- und plattenförmigen TiB₂-Kristalle findet im Wesentlichen auf basalen TiB₂-Flächen statt (Abbildung 6.5). Zwar wirken die hierdurch gebildeten Flächen auch als $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungssubstrate, da sie zur Entstehung weiterer prismatischer Flächen beitragen (s.o.), aufgrund ihrer relativ großen Seitenverhältnisse, d.h. der Relation zwischen der längsten linearen Abmessung zur kürzesten linearen Abmessung, können sie jedoch nicht vollständig von einem $\alpha(\text{Ti})$ -Keim benetzt werden: Das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen eines Keims ist ab einem bestimmten Seitenverhältnis energetisch so ungünstig, dass er in einzelne, kleinere Keime zerfällt (vgl. Abschnitt 6.1.2). Demgemäß schränken die genannten Partikelfortsätze, trotz ihrer in Bezug auf heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung wirksamen Flächen, die Größe basaler $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen und somit den Umfang der $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung topologisch ein.

Das geätzte Erstarrungsgefüge der geimpften Legierung deutet auf eine Kornfeinung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase hin, die sich experimentell jedoch nur qualitativ erfassen lässt (vgl. Abschnitt 5.2.2). Da die Grenzflächen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase als nahezu intrinsische $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungssubstrate wirken (vgl. Abschnitt 6.1.2), könnte die beobachtete $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung somit in heterogener $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf diesen – durch die $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung relativ fein verteilten – Substraten begründet sein. Eine $\beta(\text{Ti})$ -Grenzflächenmodifikation wie sie für die geimpfte Legierung beschrieben wurde (vgl. Abschnitt 6.1.3), ist aufgrund der TiB₂-Keimbildung auf primär ausgeschiedenen TiB₂-Partikeln (s.o.) für die geimpfte Legierung nicht zu erwarten.

Der Frage, wodurch die $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung in der geimpften Legierung, d.h. unter dem Einfluss primärer TiB₂-Ausscheidung, bewirkt wird, kann erstmals mithilfe des in Abbildung 6.7 aufgetragenen Vergleichs zwischen der simulierten $\beta(\text{Ti})$ - und der beobachteten $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße nachgegangen werden (vgl. Abschnitt 5.3). Die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße wurde mithilfe einer Erweiterung des Freien Wachstumsmodell simuliert, die Gegenstand von Kapitel 6.2 ist.

Nach Abbildung 6.7 ist die nach dem erweiterten Modell prognostizierte $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung (vgl. Abschnitt 6.2.4) der geimpften Legierung im Vergleich zu der beobachteten $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung als deutlich effizienter zu betrachten: Die $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße ist um einen Faktor 1,9 größer als die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße (Abbildung 6.7); die simulierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße ist unter der Annahme wirksamer $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren in diesem Zusammenhang als valide zu betrachten (vgl. Abschnitt 6.2.4).

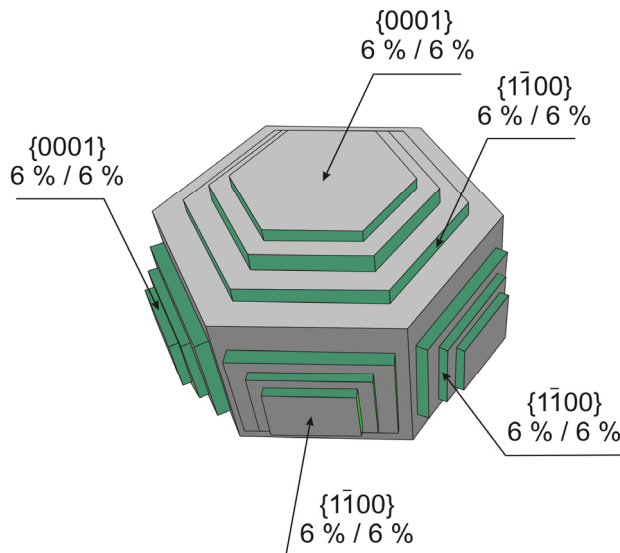


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung des TiB_2 -Partikels aus Abbildung 6.5. Die angegebenen Beiträge der Fehlpassungen $\delta_{uv(t)w} / \delta_{hkl(i)}$ sind den prognostizierten Orientierungsbeziehungen (OB) zwischen $\alpha(\text{Ti})$ und TiB_2 entnommen (s. Tabelle 5.8).

Würde die $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung ausschließlich während der Festphasenumwandlung „ $\beta(\text{Ti}) \rightarrow \alpha(\text{Ti})$ “ stattfinden, ließe sich die $\alpha(\text{Ti})$ - (D_α) mit der $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße (D_β) direkt korrelieren, da ein $\beta(\text{Ti})$ -Korn aufgrund des Hinwachsens der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase mindestens ein $\alpha(\text{Ti})$ -Korn begrenzen sollte. In diesem Fall können anhand der beobachteten $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße auch die Simulationsergebnisse zur $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße verifiziert werden, denn aus topologischen Gründen muss offenbar $D_\alpha \leq D_\beta$ gelten.

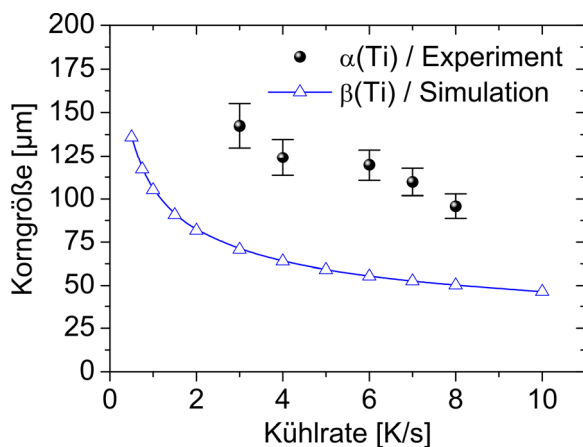


Abbildung 6.7: Nach dem erweiterten Freien Wachstumsmodell simulierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße unter der Annahmen einer maximal eingeschränkten Kornfeinung (vgl. Abschnitt 6.2.4) im Vergleich zur beobachteten $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße in der geimpften Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% + 1,1 Vol.-% TiB_2 als Funktion der Kühlrate am Schmelzpunkt.

In der geimpften Legierung, d.h. für eine Erstarrung über die primäre Ausscheidung von TiB_2 , findet die Ausscheidung der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase während der peritektischen Phasenreaktion „Schmelze + $\beta(\text{Ti}) \rightarrow \alpha(\text{Ti}) + \text{TiB}_2$ “ statt (vgl. Abschnitt 6.1.1). Erfolgt die heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung hierbei ausschließlich auf den Grenzflächen der (properitektischen) $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten, wie es nach dem hohen Kohärenzgrad der Grenzfläche $\alpha(\text{Ti}) / \beta(\text{Ti})$ zu erwarten ist (s.o.), kann dies die in Abbildung 6.7 aufgezeigte Diskrepanz ($D_\alpha > D_\beta$) nicht begründen: Die peritektische Reaktion sollte nach der klassischen Vorstellung entlang der Grenzfläche $\beta(\text{Ti}) / \text{Schmelze}$ mit einem sogenannten Tripelpunkt fortschreiten, der dem Dreiphasengleichgewicht $\alpha(\text{Ti}) / \beta(\text{Ti}) / \text{Schmelze}$ genügt. Die Schmelze kann hierdurch mit der $\beta(\text{Ti})$ -Phase peritektisch wechselwirken, was zur Ausscheidung von der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase und (peritektischem) TiB_2 führt. Ist der Tripelpunkt vollständig entlang eines $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten gewandert, sollte die peritektische Reaktion, kinetisch gesehen, zum Erliegen kommen, denn die für ihr schnelles Fortschreiten notwendige Grenzfläche

6. Diskussion

$\beta(\text{Ti})$ / Schmelze ist nun durch die Grenzfläche $\alpha(\text{Ti})$ / Schmelze ersetzt worden. Folglich kann die hieraus resultierende $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße nach der Festphasenumwandlung „ $\beta(\text{Ti}) \rightarrow \alpha(\text{Ti})$ “ näherungsweise mit der $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße übereinstimmen ($D_\alpha \approx D_\beta$), was der identifizierten Diskrepanz zwischen diesen Korngrößen ($D_\alpha > D_\beta$) eindeutig widerspricht. Findet mehrfache $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf einem $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten statt, kann die $\alpha(\text{Ti})$ - sogar die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße unterschreiten ($D_\alpha < D_\beta$).

Das Wachstum von $\alpha(\text{Ti})$ -Keimen kann jedoch von der Morphologie und Größe der $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten entkoppelt werden, indem heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf TiB_2 -Flächen stattfindet. Dies steht nach Boussinot et al. [Bou10] grundsätzlich nicht im Widerspruch zur Thermodynamik der peritektischen Phasenreaktion, die in diesem Fall nicht durch einen Tripelpunkt sondern durch die Phasengrenzfläche $\alpha(\text{Ti})$ / Schmelze / $\beta(\text{Ti})$ fortschreiten kann, d.h. die Schmelze separiert die $\alpha(\text{Ti})$ - von der $\beta(\text{Ti})$ -Phase. Das so entkoppelte Keimwachstum der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase kann dazu führen, dass im Mittel ein $\alpha(\text{Ti})$ -Keim während der peritektischen Reaktion mehrere $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten überwächst.

Topologisch betrachtet kann sich hieraus die in Abbildung 6.7 dargestellte Diskrepanz ($D_\alpha > D_\beta$) ergeben, die somit auf eine relativ niedrige Dichte an wirksamen $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren hindeutet. Als Ursache für diesen Effekt ist die vorangegangene $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung auf den TiB_2 -Partikelflächen zu sehen. Wie die nähere Auswertung der Simulationsergebnisse zur $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße zeigt (vgl. Abschnitt 5.3.2), findet die $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung auf Flächen in der Größenordnung von mindestens $4 \mu\text{m}$ statt. Diese - nach dem Freien Wachstumsmodell betrachtet - wirksamen Keimbildungsflächen stehen daher nicht mehr für die $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung zur Verfügung, da sie sich in den $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten befinden. Demzufolge ist heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung in der Schmelze nur noch auf TiB_2 -Partikelflächen mit $d < 4 \mu\text{m}$ möglich, was die Bildung von lediglich wenigen wachstumsfähigen $\alpha(\text{Ti})$ -Keimen erlaubt. Für die Korngrößen kann in diesem Fall $D_\alpha > D_\beta$ gelten.

Die beobachtete $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße der geimpften Legierungen lässt darauf schließen, dass heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf TiB_2 in der Schmelze der geimpften Legierung erfolgen konnte (s.o.). Nach ihrem Kohärenzgrad zur $\alpha(\text{Ti})$ -Phase bewertet, stellen die $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten jedoch die energetisch günstigeren $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren dar (s.o.). Daher muss die alleinige Betrachtung der Grenzflächenkohärenz und -größe als ausschließliches Kriterium für das $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungspotenzial relaxiert werden, wenn heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf verschiedenen Substraten erfolgen kann, d.h. auf $\beta(\text{Ti})$ oder TiB_2 .

Das Adsorptionsmodell von Kim und Cantor [Kim94] gestattet es, die heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung in der geimpften Legierung näher zu untersuchen. Unter der Vernachlässigung von Verzerrungsenergien an der Grenzfläche Keim / Substrat, basiert dieses Modell in der Beschreibung entropischer und energetischer Effekte bei der Keimbildung. Für eine relativ große Differenz zwischen der Liquidustemperatur eines Substrats ($T_{L,N}$) und der Liquidustemperatur einer ausgeschiedenen Phase ($T_{L,S}$), prognostiziert es die

6. Diskussion

bevorzugte Adsorption von Atomen auf dem Substrat. So kann für $T_{L,N} > T_{L,S}$, die Bildung einer monoatomaren Schicht aus den Atomen der ausgeschiedenen Phase (Keim) die Grenzflächenenergie zum Substrat minimieren.

Dem Phasendiagramm der geimpften Legierung ist zu entnehmen (vgl. Abbildung 6.1c), dass die Liquidustemperatur ihrer primär ausgeschiedenen TiB_2 -Partikel (Substrate) deutlich größer ist, als die peritektische Temperatur, d.h. die Liquidustemperatur der $\alpha(Ti)$ -Phase (Keim). Dies ($T_{L,N} > T_{L,S}$) begünstigt die heterogene $\alpha(Ti)$ -Keimbildung durch Adsorption, was mit der beobachteten $\alpha(Ti)$ -Korngröße übereinstimmt, die durch heterogene Keimbildung auf TiB_2 -Flächen erklärt werden kann (s.o.). Vergleicht man im Phasendiagramm hingegen die Liquidustemperatur der $\beta(Ti)$ -Phase (vgl. Abbildung 6.1c) mit der peritektischen Temperatur, zeigt sich, dass sie nur geringfügig größer ist. Nach dem Adsorptionsmodell erfahren die Grenzflächen der $\beta(Ti)$ -Dendriten somit eine Reduzierung ihres $\alpha(Ti)$ -Keimbildungspotenzials, sodass in der geimpften Legierung auch heterogene Keimbildung auf TiB_2 -Flächen möglich wird.

6.2 $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung

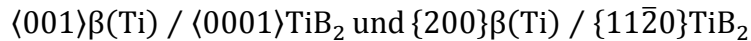
Der nach dem Freien Wachstumsmodell simulierten $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der Modelllegierung Ti-45Al At.-% ist zu entnehmen, dass durch heterogene $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung auf TiB_2 -Partikeln eine signifikante Kornfeinung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase erreicht werden kann (vgl. Abschnitt 5.3). In diesem Zusammenhang wurde zunächst von der vereinfachenden Annahme inerter TiB_2 -Partikel ausgegangen. Dies widerspricht jedoch den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit: Im Gussgefüge der mit TiB_2 -Partikeln geimpften Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% 1,1 Vol.-% TiB_2 (Ti-45Al-2B At.-%) weisen TiB_2 -Partikel eine facetierte Morphologie auf, die sich grundsätzlich von der Bruchmorphologie aus der zur Impfung verwendeten Vorlegierung unterscheidet (vgl. Abschnitt 5.2.4).

Zur wissenschaftlichen Untersuchung der $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung wird daher in den folgenden Abschnitten das Freie Wachstumsmodell um eine physikalisch sinnvolle Beschreibung des gegenüber der Schmelze reaktiven Verhaltens von TiB_2 -Partikeln erweitert. So geht Abschnitt 6.2.1 auf die Größe und Form der von TiB_2 -Partikeln gebildeten $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen ein, die daraufhin in die $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößensimulation nach dem Freien Wachstumsmodell implementiert werden. In Abschnitt 6.2.2 wird mithilfe der $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößensimulation exemplarisch der Einfluss einer teilweisen Auflösung und eines daran anschließenden TiB_2 -Kristallwachstums auf die $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung untersucht. Aufgrund ihrer nominellen Zusammensetzung erfolgt heterogene $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung in der geimpften Legierung in einer borhaltigen Schmelze. Abschnitt 6.2.3 nimmt dies zum Anlass, die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße unter Berücksichtigung der Elementgehalte dieser Schmelze im Rahmen des Freien Wachstumsmodells zu prognostizieren. Das Gussgefüge der geimpften Legierung gewährt lediglich einen qualitativen Zugang zur $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung. Abschnitt 6.2.4 führt daher die beschriebenen Modellerweiterungen zu einer $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößensimulation zusammen, die erstmals eine quantitative Bewertung der $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung einer γ -TiAl-Basislegierung gestattet.

6.2.1 Keimbildungsflächen

Gemäß der von Abdel-Hamid et al. [Abd85] prognostizierten TiB_2 -Wachstumsform sollten am Ende des primären TiB_2 -Bildungsintervalls, d.h. zum Zeitpunkt der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung (vgl. Abschnitt 6.1.1), nahezu äquiaxiale TiB_2 -Partikel in der Schmelze der geimpften Legierung vorliegen (Abbildung 6.8a). Infolge ihres anisotropen Wachstums weisen sie die Form hexagonaler Prismen auf, deren hexagonale Grundflächen parallel zu basalen $\{0001\}$ Gitterebenen verlaufen [Abd85]. Die sechs seitlichen quadratischen Flächen der so definierten Prismen, in verkürzter Schreibweise als P_6 im Folgenden bezeichnet, sind parallel zu prismatischen Gitterebenen des Typs $\{1\bar{1}00\}$ angeordnet [Abd85].

Damit heterogene Keimbildung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase mit einem hohen Kohärenzgrad auf den durch primäres TiB_2 -Kristallwachstum gebildeten Flächen (s.o.) erfolgen kann, muss auf ihnen die energetisch günstigste Orientierungsbeziehung (OB- β -1)



zwischen den Kristallgittern von $\beta(\text{Ti})$ und TiB_2 eintreten können (vgl. Abschnitt 5.1.2). Wirksame $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen enthalten demzufolge Gitterrichtungen des Typs $\langle 0001 \rangle$. Das bedeutet, $\beta(\text{Ti})$ -Keime benetzen bevorzugt prismatische $\{1\bar{1}00\}$ Partikelflächen, während sich basale $\{0001\}$ Partikelflächen gegenüber heterogener $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung inaktiv verhalten.

Abbildung 6.8b zeigt die hieraus resultierende Form eines $\beta(\text{Ti})$ -Keims, die mithilfe numerischer Oberflächenminimierung ermittelt wurde (vgl. Abschnitt 6.1.3). Das Keimvolumen wurde iterativ so bestimmt, dass die in Gleichung 6.1 dargelegte mittlere Oberflächenkrümmung H des Keims in allen Flächenpunkten maximal ($H = H_{\max}$) ist (vgl. Abschnitt 6.2.4).

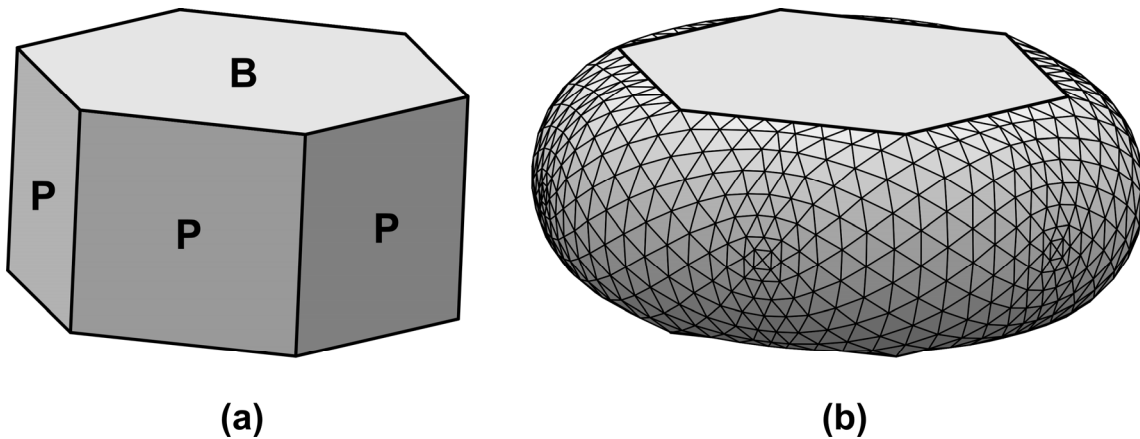


Abbildung 6.8: (a) Schematische Darstellung eines TiB_2 -Partikels mit basalen (B) und prismatischen (P) Facetten. Gemäß der theoretischen TiB_2 -Wachstumsform (vgl. Text) sind die P-Facetten quadratisch dargestellt. (b) Mithilfe des Finite-Elemente-Programms Surface Evolver [Bra92] exemplarisch simulierte Oberfläche eines $\beta(\text{Ti})$ -Keims (vgl. Abschnitt 6.1.3), der die sechs P-Facetten in (a) benetzt. Die mittlere Oberflächenkrümmung des aufgezeigten Keims ist maximal und in allen Flächenpunkten konstant (vgl. Text).

Die maximale Oberflächenkrümmung definiert gleichzeitig die zur Überwindung der Keimbildungsbarriere erforderliche kritische Unterkühlung, $\Delta T_{\text{krit}}(\text{P6})$ (vgl. Abschnitt 2.3). Die aus heterogener $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung auf einer einzelnen (!) prismatischen Fläche resultierende kritische Unterkühlung $\Delta T_{\text{krit}}(\text{P1})$, kann nach Tabelle 2.2 physikalisch sinnvoll durch die kritische Unterkühlung für heterogene Keimbildung auf einer flächenäquivalenten kreisförmigen Fläche approximiert werden. Der in Analogie zu den Betrachtungen aus Abschnitt 6.1.3 angestellte Vergleich zwischen $\Delta T_{\text{krit}}(\text{P6})$ und $\Delta T_{\text{krit}}(\text{P1})$

6. Diskussion

$$\kappa = \left(\frac{\Delta T_{krit}(P6)}{\Delta T_{krit}(P1)} \right) \quad (6.5)$$

ergibt $\kappa = 0,75$. Im Vergleich zur heterogenen $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung auf einzelnen prismatischen Flächen, wie sie beispielsweise während der sekundären TiB_2 -Ausscheidung in der Schmelze der ungeimpften Legierung gebildet werden, wirkt sich demnach die während des primären TiB_2 -Kristallwachstums entstandene Form der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsfläche positiv auf die $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsbarriere aus: Sie senkt die kritische Unterkühlung um 25 % im Vergleich zu einer kreisförmigen Fläche, deren Flächeninhalt dem einer einzelnen prismatischen Fläche entspricht.

Die kritische Unterkühlung für heterogene Keimbildung wird nicht nur von der Form einer Keimbildungsfläche (s.o.) sondern auch von ihrer Größe beeinflusst, die sich in erster Näherung umgekehrt proportional hierzu verhält. Bislang wurde die Größe der prismatischen $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen mit der Größe beobachteter TiB_2 -Partikelanschliffe approximiert, wie sie an Gefügeschliffen mit einem verhältnismäßig geringen experimentellen Aufwand erfasst werden können. Dem exemplarischen Vergleich zwischen den in Abbildung 6.9 markierten Flächen ist allerdings zu entnehmen, dass hierdurch die Keimbildungsfläche als zu groß approximiert werden kann. Dieser stereologische Effekt muss in Hinblick auf eine konservative Beschreibung der $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung, d.h. die kritische Unterkühlung wird in der Tendenz als zu niedrig abgeschätzt, berücksichtigt werden.

Für die folgenden Betrachtungen zur $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung wird daher der stereologische Faktor

$$F = \frac{r}{r_{Part}} \quad (6.6)$$

eingeführt, durch den das Größenverhältnis zwischen dem flächenäquivalenten Radius einer einzelnen prismatischen $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsfläche, r , und des flächenäquivalenten Radius, r_{Part} , eines TiB_2 -Partikelanschliffs beschrieben wird. Bislang wurde die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße am Beispiel der Modelllegierung Ti-45Al At.-% mit $F = 1$ simuliert, d.h. die Größe gemessener Partikelanschliffe stimmt mit der Größe prismatischer $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen überein. $F < 1$ charakterisiert hingegen prismatische $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen, deren Größe gegenüber der Fläche entsprechender Partikelanschliffe eingeschränkt ist. Der entgegengesetzte Fall wird durch $F > 1$ gekennzeichnet. Die am Beispiel von Abbildung 6.9 ermittelten Beträge für r und r_{Part} ergeben $F \approx 0,3$. Inwiefern sich der stereologische Effekt sowie der beschriebene geometrische Effekt auf die prognostizierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße auswirkt, kann erst nach der folgenden Erweiterung des Freien Wachstums bewertet werden.

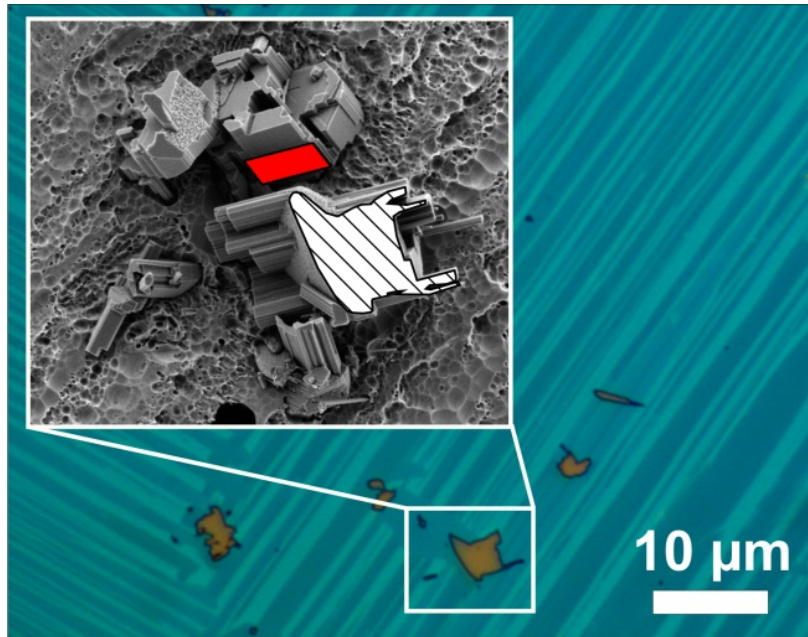


Abbildung 6.9: Stereologische Korrelation zwischen einer lichtmikroskopisch erfassten Fläche eines TiB_2 -Partikelanschliffs im elektrolytisch geätzten (vgl. Abschnitt 4.2.1) Gussgefüge der geimpften Legierung $\text{Ti-45Al-0,5B} + 1,1 \text{ Vol.-% TiB}_2$ und der mithilfe sekundär emittierter Elektronen dargestellten Flächen eines benachbarten TiB_2 -Partikels (Inset). Die schraffierte Fläche erscheint auch in der lichtmikroskopischen Aufnahme (s. Rahmen). Die prismatische $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsfläche ist rot markiert. Nadel- und plattenförmige Fortsätze der aufgezeigten TiB_2 -Partikel tragen nicht zur $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsfläche bei (vgl. Abschnitt 6.1.4).

Das Freie Wachstumsmodell basiert auf der Größenverteilung kreisförmiger Keimbildungsflächen, deren Durchmesser bisher mit den flächenäquivalenten Durchmessern von Partikelanschliffen approximiert wurden. Um die beobachtete Bildung der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen in Bezug auf ihre Form und Größe in das Modell zu implementieren, muss die für kreisförmige Keimbildungsflächen definierte kritische Unterkühlung aus Gleichung (2.6) um den geometrischen (κ) und stereologischen Faktor (F) wie folgt erweitert werden:

$$\Delta T_{\text{krit}} = \frac{2 \cdot \sigma_{\beta/L} \cdot \kappa}{\Delta S_V \cdot F \cdot r_{\text{part}}} \quad (6.7)$$

Heterogene $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung auf kreisförmigen Flächen deren Durchmesser d durch $d = F \cdot 1/\kappa \cdot d_{\text{part}}$ charakterisiert ist, erfordert nach Gleichung 6.7 die gleiche kritische Unterkühlung, wie sie die heterogene Keimbildung auf den beobachteten $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen erfordert. Die für die Korngrößen-simulation benötigte Größenverteilung der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen, $\rho(d)$, kann demzufolge ausgehend von einer gemessenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilung, $\rho_{\text{part}}(d_{\text{part}})$, mithilfe der Transformationsvorschrift

6. Diskussion

$$\rho(d) = \rho_{Part}(F \cdot 1/\kappa \cdot d_{Part}) \quad (6.8)$$

bestimmt werden. Abbildung 6.10 veranschaulicht die Transformation von $\rho_{Part}(d_{Part})$ nach $\rho(d)$ für einen exemplarisch gewählten Betrag des stereologischen Faktors ($F = 0,3$) und in Abhängigkeit des numerisch ermittelten Betrags des geometrischen Faktors ($\kappa = 0,75$) (s.o.).

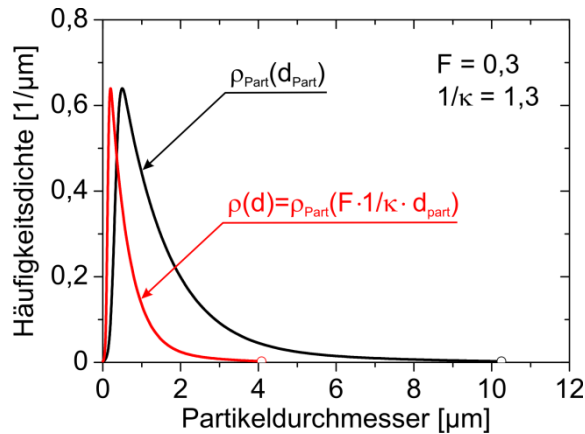


Abbildung 6.10: Gemessene TiB_2 -Partikelgrößenverteilung $\rho_{Part}(d_{Part})$ (G20) aus dem Gussgefüge der geimpften Legierung (vgl. Abschnitt 5.2.5) und die gemäß der angegebenen Transformationsvorschrift ermittelte Größenverteilung der entsprechenden $\beta(Ti)$ -Keimbildungsflächen $\rho(d)$.

Die $\beta(Ti)$ -Korngrößen simulation mit einer so transformierten Größenverteilung erlaubt es, die $\beta(Ti)$ -Korngröße unter Berücksichtigung der Form sowie in Abhängigkeit der beobachteten Größe der $\beta(Ti)$ -Keimbildungsflächen zu prognostizieren. Abbildung 6.11 zeigt die als Funktion des stereologischen Faktors (F) simulierte $\beta(Ti)$ -Korngröße der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Modelllegierung Ti-45Al At.-%.

Der für $F = 1$ prognostizierten $\beta(Ti)$ -Korngröße ist zuzunehmen, dass der geometrische Effekt in Bezug auf die $\beta(Ti)$ -Kornfeinung zu vernachlässigen ist, da die entsprechende Korngröße bei konstanter Kühlrate am Schmelzpunkt marginal von der bisher simulierten Korngröße, d.h. für $\kappa = 1$, abweicht (vgl. Abbildung 5.18).

Der stereologische Faktor F , d.h. die Größe der Keimbildungsflächen, übt hingegen einen deutlich stärkeren Einfluss auf die $\beta(Ti)$ -Korngröße aus (Abbildung 6.11). Die Korngröße vergrößert sich mit abnehmender Größe der prismatischen $\beta(Ti)$ -Keimbildungsflächen. Hierbei ist zwischen zwei Abhängigkeitsbereichen zu unterscheiden. So nimmt die $\beta(Ti)$ -Korngröße um einen Faktor 1,7 zu, wenn die Größe der $\beta(Ti)$ -Keimbildungsflächen von $F = 0,2$ auf $F = 0,05$ abfällt. Sind $\beta(Ti)$ -Keimbildungsflächen durch $F > 0,2$ charakterisiert, beeinflussen sie die $\beta(Ti)$ -Korngröße hingegen deutlich schwächer (Abbildung 6.11). Erfolgt heterogene $\beta(Ti)$ -Keimbildung auf Keimbildungsflächen in der Größenordnung von $F \gg 0,2$, resultiert dies in einer signifikanten Kornfeinung, deren Ausmaß sich robust gegenüber der Variation in der Größe der Keimbildungsflächen verhält. Der für die geimpfte Legierung exemplarisch bestimmte Betrag des stereologischen Faktors ($F \approx 0,3$) deutet folglich daraufhin, dass die Größe dieser Keimbildungsflächen das Ausmaß der bislang prognostizierten $\beta(Ti)$ -Kornfeinung, d.h. für $F = 1,0$, nicht grundsätzlich reduziert.

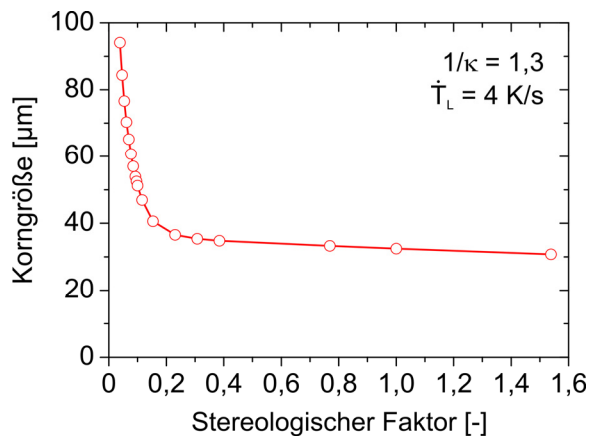


Abbildung 6.11: Simulierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Modelllegierung Ti-45Al At.-% als Funktion des stereologischen Faktors F aus Gleichung (6.6) sowie in Abhängigkeit der dargestellten Kühlrate am Schmelzpunkt und des angegebenen Betrags des geometrischen Faktors κ (vgl. Text) aus Gleichung (6.5). Diese Simulation basiert auf den in Abschnitt 5.3.1 dargelegten Modellparametern und der an einem Gussgefüge gemessenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilung (G20) (s. Abbildung 5.14).

Die schematische Darstellung des TiB_2 -Partikels in Abbildung 6.12 erlaubt es, den Einfluss der beobachteten Bildung von Flächenstufen auf die Größe der prismatischen $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen näher zu betrachten. Diese topographische Analyse ist von technologisch großer Bedeutung, da die Größe der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen ein zentraler Parameter für die $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung ist (Abbildung 6.11).

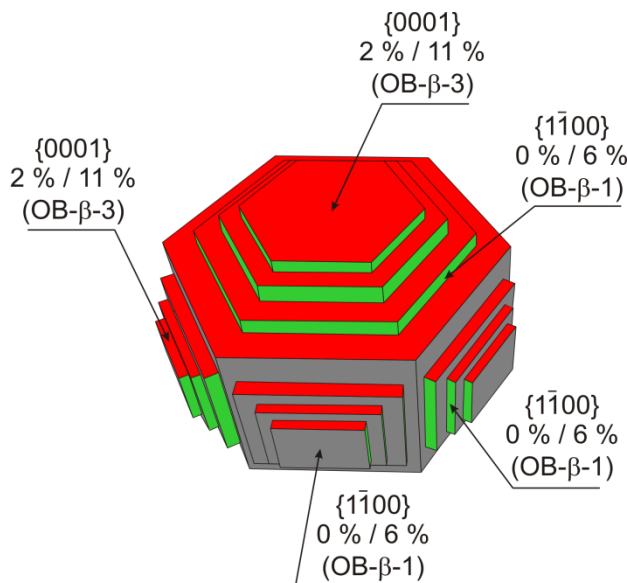


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung des TiB_2 -Partikels aus Abbildung 6.5. Die angegebenen Beträge der Fehlpassungen $\delta_{uv(t)w} / \delta_{hkl(i)l}$ sind den prognostizierten Orientierungsbeziehungen (OB) zwischen $\beta(\text{Ti})$ und TiB_2 entnommen (s. Tabelle 5.8).

Abbildung 6.12 zeigt basale und prismatische Flächenstufen auf. In Analogie zu den entsprechenden prismatischen Wachstumsflächen (s.o.) kann auch die $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung an prismatischen Flächenstufen gemäß einer energetisch sehr günstigen Orientierungsbeziehung (OB- β -3) stattfinden. An basalen Flächenstufen, wie auf den entsprechenden basalen Wachstumsflächen, ist heterogene $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung lediglich gemäß einer energetisch deutlich schlechteren Orientierungsbeziehung (OB- β -3) möglich, was in einer moderaten Fehlpassung zwischen den Gitterebenen ($\delta_{hkl(i)l} = 11\%$) begründet ist. Infolgedessen behindern basale Flächenstufen das $\beta(\text{Ti})$ -Keimwachstum, während prismatische Flächenstufen die Benetzung der prismatischen Keimbildungsflächen begün-

stigen. Die Größe der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsfläche wird folglich aufgrund dieses topographischen Effekts beschränkt, was sich grundsätzlich negativ auf die $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung auswirkt.

Dieser Effekt kann durch eine Reduzierung des stereologischen Faktors F , d.h. der aus Partikelanschliffen bestimmten Größe der Keimbildungsfläche, in das Freie Wachstumsmodell implementiert werden. Aufgrund der zum Teil sehr stark ausgeprägten Flächenstufen (vgl. Abbildung 5.13d und Abbildung 6.5) kann eine signifikante Einschränkung der Keimbildungsflächen runter auf $F = 0,1$ nicht ausgeschlossen werden, wodurch das Ausmaß der $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung in der geimpften Legierung sehr deutlich abnimmt (s.o.). Eine exakte Quantifizierung des topographischen Effekts ist aufgrund der von Partikel zu Partikel unterschiedlichen Charakteristik der Flächenstufen nicht möglich.

6.2.2 Auflösung und Wachstum von TiB_2 -Partikeln

Das in Abbildung 6.13 dargestellte Ergebnis einer thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung erlaubt es, die temperaturabhängige Entwicklung des TiB_2 -Gehalts in der Schmelze der mit 1,1 Vol.-% TiB_2 geimpften Legierung Ti-45Al-0,5B bis zur ersten Bildung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase quantitativ zu beschreiben. Im Rahmen der Gießversuche wurde die Schmelze dieser Legierung auf 1504 °C, d.h. um 20 °C oberhalb der $\beta(\text{Ti})$ -Liquidustemperatur, erhitzt.

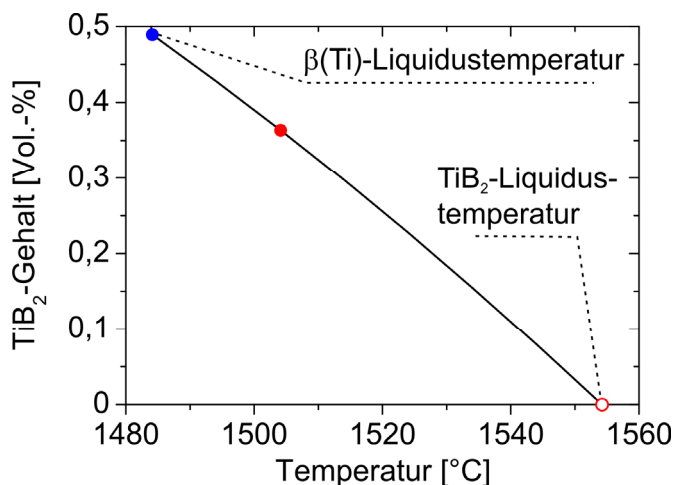


Abbildung 6.13: Vom Projektpartner Access e.V. berechneter TiB_2 -Gleichgewichtsgehalt in der Schmelze der geimpften Legierung Ti-45Al-0,5B+ 1,1 Vol.-% TiB_2 (Ti-45Al-2B At.-%). Die Temperatur, auf die die Schmelze während der Gießversuche erhitzt wurde, beträgt 1504 °C (●).

Nach Abbildung 6.13 ist der entsprechende TiB_2 -Gleichgewichtsgehalt um einen Faktor drei niedriger (0,36 Vol.-%), als der TiB_2 -Gehalt der unmittelbar nach der Impfung vorliegt (1,1 Vol.-%). Infolgedessen sollten sich die TiB_2 -Partikel maximal soweit auf- bzw. anlösen (s.u.), bis ihr Volumengehalt dem thermodynamischen Gleichgewicht genügt, d.h. 0,36 Vol.-%. Kühlt sich die Schmelze im Anschluss hieran bis zur $\beta(\text{Ti})$ -Bildungstemperatur ab, nimmt der TiB_2 -Gleichgewichtsgehalt bis auf 0,49 Vol.-% zu (Abbildung 6.13). In Analogie zur prognostizierten Auflösung der TiB_2 -Partikel begünstigt dies ihr Wachstum. Die experimentell beobachtete TiB_2 -Partikelmorphologie im Gussgefüge der geimpften Legierung stimmt hiermit überein, da sie die für das TiB_2 -Kristallwachstum typischen Flächen aufweist (vgl. Abschnitt 6.1.4).

6. Diskussion

Die Auflösung und das Wachstum von TiB_2 -Partikeln kann in dem oben beschriebenen Zusammenhang durch die Transformation von TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen näherungsweise dargestellt werden [Gos09]. Die entsprechende Transformationsvorschrift zur Beschreibung eines vorgegebenen Auflösungsvorgangs lautet

$$\rho_B(d_B) = \rho_A(d_A - d_K). \quad (6.9)$$

$\rho_A(d_A)$ und $\rho_B(d_B)$ sind die TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen vor, d.h. in der Vorlegierung mit der die Schmelze geimpft wurde, bzw. nachdem der Auflösungsprozess abgeschlossen ist. d_A und d_B sind die Partikeldurchmesser dieser Verteilungen, d_K die Transformationskonstante (s.u.). Nach dieser vereinfachten Betrachtungsweise schrumpfen die Durchmesser aller TiB_2 -Partikel während eines Auflösungsprozesses um den Betrag von d_K .

Das Wachstum von TiB_2 -Partikeln lässt sich in analoger Weise beschreiben, indem von der vereinfachenden Annahme ausgegangen wird, dass sich die Durchmesser aller TiB_2 -Partikel einer Verteilung hierdurch um einen konstanten Betrag d_L zunehmen, d.h. es werden keine neuen TiB_2 -Partikel während des Wachstums gebildet:

$$\rho_C(d_C) = \rho_B(d_B + d_L). \quad (6.10)$$

$\rho_C(d_C)$ ist die TiB_2 -Partikelgrößenverteilung am Ende eines Wachstumsprozesses, d_C der entsprechende Partikeldurchmesser dieser Verteilung. Die Beträge der Transformationskonstanten d_K und d_L sind jeweils so zu wählen, dass der aus $\rho_B(d_B)$ bzw. $\rho_C(d_C)$ berechnete TiB_2 -Gehalt mit einem vorgegebenen TiB_2 -Gehalt gemäß Abbildung 6.13 übereinstimmt.

Ausgehend von der an der Vorlegierung gemessenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilung V (vgl. Abschnitt 6.1.5) ist nach Gleichung (6.9) und Abbildung 6.13 zu erwarten, dass sich die TiB_2 -Partikel in der Schmelze der geimpften Legierung zunächst um $d_K = 1,5 \mu\text{m}$ verkleinern. Bis zum Zeitpunkt der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung sollten ihre Durchmesser gemäß Gleichung (6.10) und Abbildung 6.13 hingegen um $d_L = 0,5 \mu\text{m}$ anwachsen. Im Verhältnis zum maximalen Partikeldurchmesser, d_{max} , den die TiB_2 -Partikelgrößenverteilung V aufweist ($d_{\text{max}} = 10,75 \mu\text{m}$), ist das Ausmaß dieser Auflösung und des anschließenden Wachstums der TiB_2 -Partikel als geringfügig zu betrachten. Dies korrespondiert mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit: die Verläufe der an dem Gussgefüge der geimpften Legierung gemessenen Verteilungen differieren im Bereich von d_{max} lediglich geringfügig von den entsprechenden Durchmessern der Verteilung V (vgl. Abschnitt 6.1.5). Die Entwicklung der TiB_2 -Partikelgrößenverteilung wird daher physikalisch sinnvoll durch die in Gleichung (6.9) und (6.10) dargelegten Transformationsvorschriften vorhergesagt.

6. Diskussion

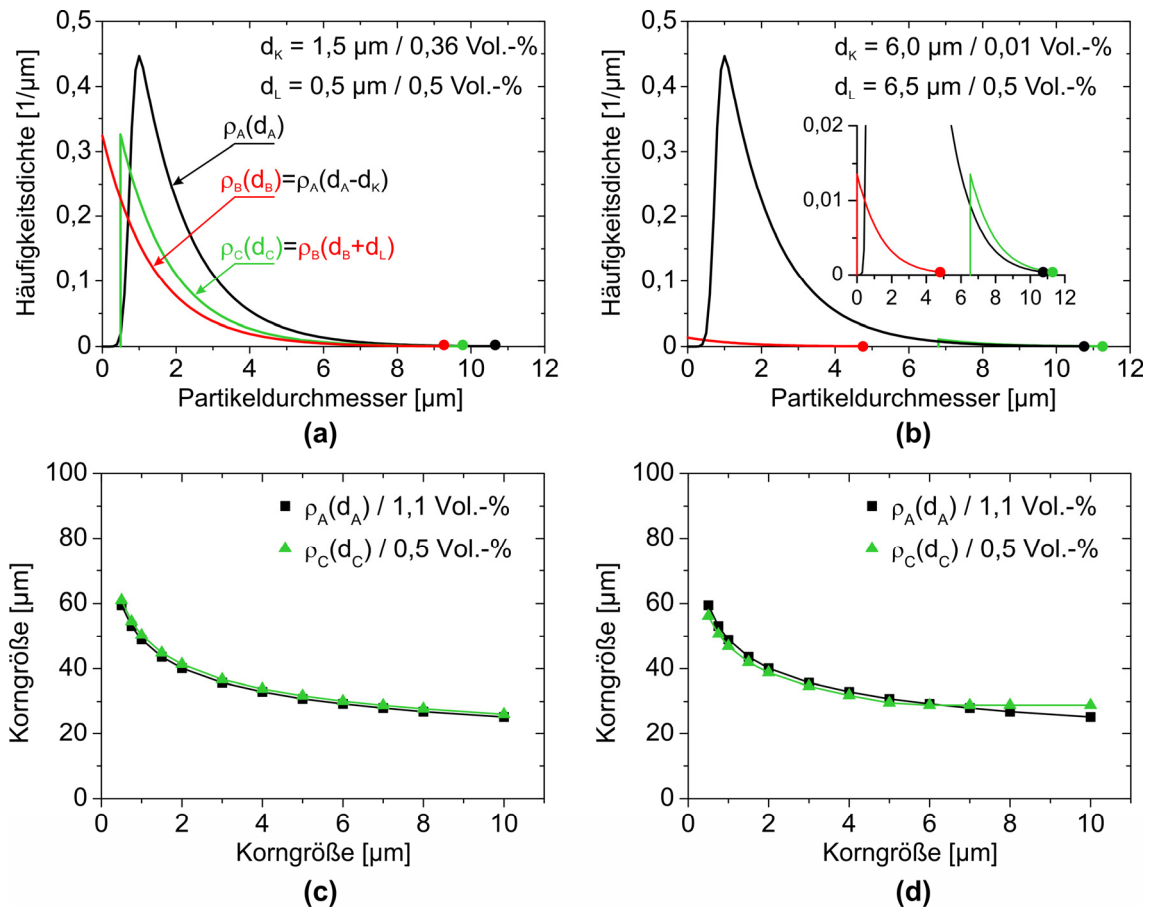


Abbildung 6.14: (a) und (b): Transformation der dargestellten TiB₂-Partikelgrößenverteilung gemäß Gleichung (6.9) und (6.10) zur Beschreibung der Auflösung und des Wachstums von TiB₂-Partikeln gemäß den angegebenen TiB₂-Gehalten. $\rho_A(d_A)$ beschreibt die an der Vorlegierung gemessene TiB₂-Partikelgrößenverteilung V (vgl. Abschnitt 5.2.5). Die dargestellten Häufigkeitsdichten erlauben es, die jeweiligen TiB₂-Gehalte aus den Verteilungen zu bestimmen. (c) und (d): Mit den angeführten TiB₂-Partikelgrößenverteilungen und TiB₂-Gehalten aus (a) bzw. (b) simulierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der Modelllegierung Ti-45Al At.-% als Funktion der Kühlrate am Schmelzpunkt. Die dargestellten Ergebnisse der Korngrößensimulation nach dem Freien Wachstumsmodell berücksichtigen die in Abschnitt 5.3.1 angegebenen Modellparameter sowie einen stereologischen Faktor mit $F = 1$ und einen geometrischen Faktor mit $\kappa = 0,75$ (vgl. Abschnitt 6.2.1).

Abbildung 6.14a zeigt die gemäß den identifizierten Transformationskonstanten (s.o.) zu erwartende Entwicklung der TiB₂-Partikelgrößenverteilungen in der Schmelze der geimpften Legierung auf. Der mit diesen Verteilungen simulierten $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der Modelllegierung Ti-45Al At.-% sind nach Abbildung 6.14c nahezu identische $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößen zu entnehmen: die Unterschiede zwischen den $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößen betragen weniger als einen μm . Die in heterogener $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung auf TiB₂-Partikeln begründete $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung der geimpften Legierung sollte sich daher robust gegenüber des prognostizierten Ausmaßes der Auflösung und des Wachstums der TiB₂-Partikel verhalten.

Erfährt die Schmelze der geimpften Legierungen eine bedeutsame Erhitzung auf beispielsweise 1550 °C, sollte der TiB₂-Gehalt nach Abbildung 6.13 von 1,1 Vol.-% auf 0,01 Vol.-% abnehmen. Dieser hypothetische Auflösungsprozess und das hieran anschließende hypothetische Wachstum der TiB₂-Partikel bis zur β(Ti)-Keimbildung ist nach Gleichung (6.9) und (6.10) durch die Transformationskonstanten $d_K = 6,0 \mu\text{m}$ bzw. $d_L = 6,5 \mu\text{m}$ charakterisiert. Abbildung 6.14b zeigt die Verläufe der derart transformierten TiB₂-Partikelgrößenverteilungen. Der mit diesen Verteilungen simulierten β(Ti)-Korngröße ist in Abbildung 6.14d zu entnehmen, dass selbst ein starkes Auflösen von TiB₂-Partikeln aus der Vorlegierung keinen signifikanten Effekt auf die β(Ti)-Kornfeinung ausübt.

6.2.3 Solute Effekte

In Legierungsschmelzen unterscheiden sich die in ausgeschiedenen festen Phasen gelösten Elementgehalte von den Elementgehalten, die in der Schmelze gelöst sind [Kur05]. Infolgedessen wird das Wachstum der Ausscheidungen durch den Diffusionsstrom von Legierungselementen zu ihrer Grenzfläche kontrolliert. Der Faktor

$$Q = m_L(k - 1) \cdot C_0 \quad (6.11)$$

dient in diesem Zusammenhang als anschauliches Maß, um die durch die ungleiche Elementverteilung bedingte Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit, v , von Ausscheidungen zu beschreiben [Max75]: v verhält sich in erster Näherung umgekehrt proportional zum Q-Faktor. C_0 ist der nominelle Elementgehalt einer vorgegebenen binären Legierungsschmelze, m_L und k sind die durch die Thermodynamik der Legierung definierte Steigung der Liquiduskurve bzw. der Elementverteilungskoeffizient.

Legierungen der technischen Praxis enthalten häufig mehrere Legierungselemente. In erster Näherung ist ihr Q-Faktor, Q_{tot} , durch die Summe der Q-Faktoren, Q_i , der einzelnen Legierungselemente, i , definiert [Des90]:

$$Q_{tot} \approx \sum_i Q_i \quad (6.12)$$

Gleichung (6.12) vernachlässigt mögliche Wechselwirkungen zwischen den Legierungselementen. Sie gewährt demnach lediglich eine näherungsweise Bestimmung von Q_{tot} ; Wechselwirkungen dieser Art sind zurzeit weder experimentell noch theoretisch mit belastbaren Daten zugänglich (vgl. Abschnitt 5.3.1).

Am Beispiel korngefeinter Aluminiumlegierungen konnte gezeigt werden, dass ihre in heterogener Keimbildung begründete Korngröße als lineare Funktion des reziproken Q-Faktors aufgetragen werden kann [Gre00]. Mithilfe berechneter Q-Faktoren kann die β(Ti)-Kornfeinung der geimpften Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% + 1,1 Vol.-% TiB₂ zunächst qualitativ diskutiert werden. Da sich die TiB₂-Partikel reaktiv verhalten, erfolgt

6. Diskussion

die Erstarrung der geimpften Legierung gemäß ihrer nominellen (borhaltigen) Zusammensetzung Ti-45Al-2B At.-% (vgl. Abschnitt 6.1.1)

Tabelle 6.1 listet in Abhängigkeit einzelner Legierungselemente die mithilfe von Gleichung (6.11) berechneten Q-Faktoren, die zum Zeitpunkt der $\beta(\text{Ti})$ -Ausscheidungsbildung in der Schmelze der geimpften Legierung sowie in der Schmelze der binären Modelllegierung Ti-45Al At.-% gelten. Der gesamte Q-Faktor der geimpften Legierung beträgt nach Gleichung (6.12) $Q_{\text{tot}} \approx 148,60$ K. Im Vergleich zu dem Q-Faktor der binären Modelllegierung, deren nominelle Zusammensetzung bislang den Simulationen zur $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße zugrunde gelegt wurde, ist dieser Q-Faktor um einen Faktor 3,4 größer (Tabelle 6.1). Demnach ist zu erwarten, dass die borhaltige geimpfte Legierung aufgrund ihrer Schmelzenzusammensetzung ein feineres $\beta(\text{Ti})$ -Korn aufweist (s.o.), als es bisher im Rahmen der $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößensimulation prognostiziert wurde (vgl. Abschnitt 5.2). Die Aluminium- und Borelementverteilung an der Grenzfläche zwischen $\beta(\text{Ti})$ und Schmelze führt hierbei jeweils zu einer vergleichbaren Einschränkung des $\beta(\text{Ti})$ -Keimwachstums, d.h. $Q_{\text{Al}} \approx Q_{\text{B}}$, (Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1: Q-Faktoren einzelner Elemente, i , nach Gleichung (6.11) zur Beschreibung der solutal bedingten Wachstumseinschränkung, die $\beta(\text{Ti})$ -Keime in der Schmelze der angegebenen Legierungen erfahren. Die nominelle Zusammensetzung der geimpften Legierung entspricht Ti-45Al-2B At.-%. Die dargelegten Parameter C_0 , m_L und k (vgl. Text) sind einer thermodynamischen Berechnung des Projektpartners Access e.V. entnommen.

Legierung [At.-%]	Element i -	$C_{0,i}$ [At.-%]	$m_{L,i}$ [K / At.-%]	k_i [-]	Q_i [K]
Ti-45Al	Al	45*	-10,71	0,909	43,86
	B	1,25*	-64,87	0,119	71,44
Ti-45Al-2B	Al	45,5*	-27,80	0,939	77,16
	B	1,25*	-64,87	0,119	71,44

*Elementgehalte zum Zeitpunkt der ersten $\beta(\text{Ti})$ -Ausscheidungsbildung. Aufgrund des ternären Erstarrungspfad, den die geimpfte Legierung durchläuft (vgl. Abschnitt 6.1.1), unterscheiden sie sich von der dargestellten nominellen Zusammensetzung dieser Legierung.

Die in Abbildung 6.15 aufgezeigten Verläufe der $\beta(\text{Ti})$ -Solidus und -Liquiduskurven beschreiben die temperaturabhängigen, gelösten Aluminium- (a) und Borgehalte (b) in der $\beta(\text{Ti})$ -Phase (Solidus) sowie in der Schmelze (Liquidus), wie sie während der Erstarrung der geimpften Legierung zum Zeitpunkt der $\beta(\text{Ti})$ -Ausscheidungsbildung vorliegen sollten. Diese Elementverteilungen erlauben es, die sogenannte Übersättigungsfunktion (vgl. Abschnitt 2.2) S der geimpften Legierungen zu bestimmen, indem Gleichung (2.9) in Analogie zu Gleichung (6.12) durch Summation einzelner Elementgehalte wie folgt erweitert wird:

6. Diskussion

$$S(\Delta T_S) = 2 \cdot \left(\frac{\sum_i C_{IL,i} - \sum_i C_{0,i}}{\sum_i C_{I\beta,i} - \sum_i C_{IL,i}} \right). \quad (6.13)$$

$C_{IL,i}$ ist der Gehalt der Elemente $i = \text{Al, B}$ in der Schmelze (L) an der Grenzfläche (I) zur $\beta(\text{Ti})$ -Phase (β), $C_{I\beta,i}$ der entsprechende Gehalt der Elemente in der $\beta(\text{Ti})$ -Phase, $C_{0,i}$ der nominelle Elementgehalt der Schmelze gemäß Tabelle 6.1. Abbildung 6.16a ist der nach Gleichung (6.13) und Abbildung 6.15 berechnete Verlauf der Übersättigungsfunktion zu entnehmen. Basierend auf dieser Funktion kann die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der geimpften Legierungen unter vollständiger (!) Berücksichtigung ihrer Elementgehalte theoretisch vorhergesagt werden.

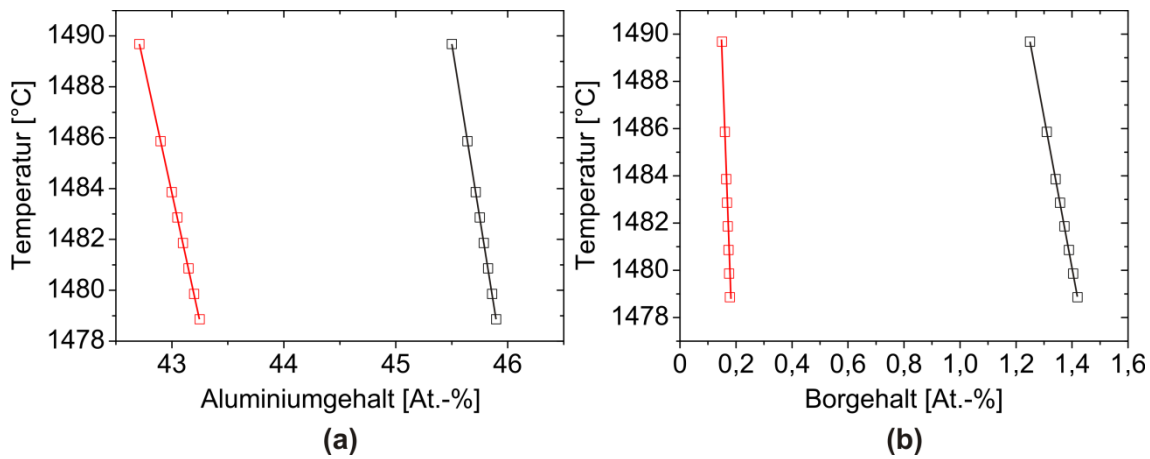


Abbildung 6.15: Nach einer thermodynamischen Berechnung des Projektpartners Access e.V. ermittelte Verläufe der $\beta(\text{Ti})$ -Solidus (\square) und -Liquiduskurven (\square) im Bereich der Schmelzenzusammensetzung Ti-45,5Al-1,25B At.-%, wie sie zum Zeitpunkt der $\beta(\text{Ti})$ -Ausscheidungsbildung in der Schmelze der geimpften Legierung vorliegen.

Die so simulierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße ist gemeinsam mit der prognostizierten $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der binären Modelllegierung in Abbildung 6.16b als Funktion der Kühlrate am Schmelzpunkt aufgetragen. Um allein den Einfluss darzulegen, den die durch die Impfung mit reaktiven TiB_2 -Partikeln geänderte Legierungszusammensetzung (s.o.) auf die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße ausübt, wurde die Korngröße der geimpften Legierung mit den thermodynamischen Stoffdaten der binären Modelllegierung aus Tabelle 5.10 simuliert. Wie bereits anhand berechneter Q-Faktoren gezeigt werden konnte (s.o.), weist die borhaltige geimpfte Legierung im Vergleich zur Modelllegierung ein feineres $\beta(\text{Ti})$ -Korn auf (Abbildung 6.16b). Allerdings ist diese Reduzierung der $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße lediglich durch einen Faktor 1,1 charakterisiert. Das bedeutet, die mit Borelementgehalten verbundenen solutalen Effekte, d.h. die durch sie vergrößerte Wachstumseinschränkung der $\beta(\text{Ti})$ -Keime, steigert das Ausmaß der $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung nur geringfügig. Legieren mit Bor stellt in diesem Zusammenhang keine notwendige (!) Bedingung für die Kornfeinung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase durch heterogene Keimbildung dar. Die Simulationsergebnisse aus Abbildung 6.16b belegen vielmehr exemplarisch für γ -TiAl-Basislegierungen, dass diese Legierungen bereits aufgrund ihrer Aluminiumgehalte eine für die $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung ausreichende Wachstumseinschränkung der $\beta(\text{Ti})$ -Keime bewirken.

6. Diskussion

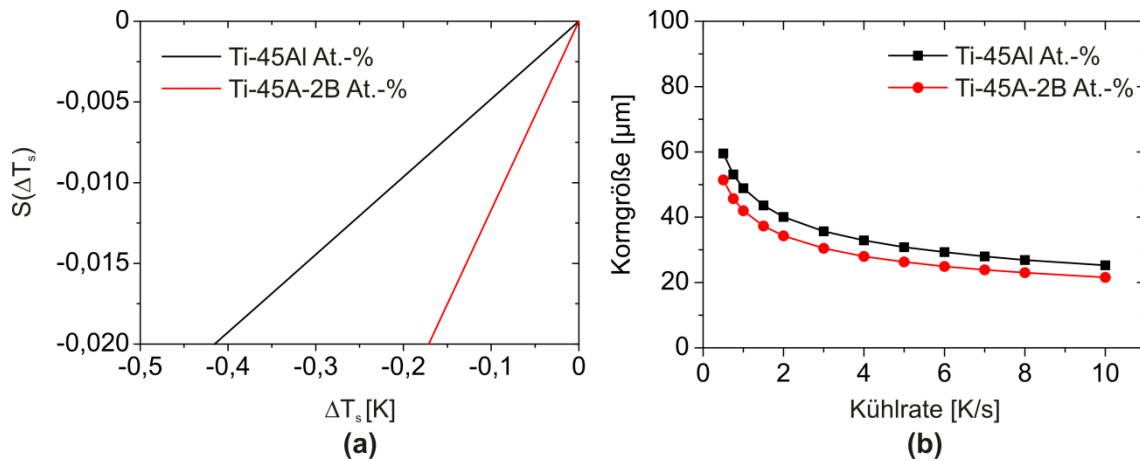


Abbildung 6.16: (a) Verläufe der Übersättigungsfunktion S (vgl. Abschnitt 2.3) in Abhängigkeit der angegebenen nominellen Legierungszusammensetzungen zur Beschreibung der Elementverteilungen an der Grenzfläche zwischen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase und der Schmelze (vgl. Text). (b) Gemäß den in (a) aufgetragenen Funktionsverläufen simulierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der aufzeigten Legierungen als Funktion der Kühlrate am Schmelzpunkt. Weitere Simulationsparameter sind der Bildunterschrift von Abbildung 6.14 zu entnehmen.

6.2.4 Zusammenführung der Modellerweiterungen

Das Ziel der Impfung einer Legierungsschmelze ist es, ihr Impfpartikel zuzugeben, die als heterogene Keimbildungssubstrate für Ausscheidungen der Phase wirken, deren Wachstum die Korngröße des Erstarrungsgefüges im Wesentlichen bestimmt. Im Rahmen des Freien Wachstumsmodells wurde bislang von der Annahme inerte Impfpartikel ausgegangen [Gre00, Gün06]. Experimentelle Ergebnisse (vgl. Abschnitt 5.2) sowie vom Projektpartner Access e.V. durchgeführte thermodynamische Berechnungen verdeutlichen (vgl. Abschnitt 6.2.2), dass dies nicht für die Impfung der Schmelze einer borhaltigen γ -TiAl-Basislegierung mit TiB_2 -Partikeln gilt. In den vorangegangenen Abschnitten wurde das Freie Wachstumsmodell daher erstmalig in Hinblick auf eine Beschreibung des reaktiven Verhaltens von TiB_2 -Partikeln in der Schmelze der zur $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung geimpften Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% + 1,1 Vol.-% TiB_2 (Ti-45Al-2B At.-%) erweitert.

Basierend auf einer thermodynamischen Berechnung wurde in diesem Zusammenhang die temperaturabhängige Auflösung und das hieran anschließende Wachstum von TiB_2 -Partikeln in das Freie Wachstumsmodell implementiert. Den Einfluss, den die beobachtete Form der durch TiB_2 -Partikel gebildeten Flächen auf die heterogene $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung ausübt, konnte mithilfe einer numerischen Oberflächenminimierung beschrieben werden. Die Größe der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen wurde stereologisch und in Hinblick auf ihre Topographie (Flächenstufen) in das Freie Wachstumsmodell implementiert. Die analytische Beschreibung der Elementverteilungen an der Grenzfläche $\beta(\text{Ti})$ / Schmelze erlaubte es, den Effekt des nominellen Borgehalts auf das $\beta(\text{Ti})$ -Keimwachstum zu charakterisieren (Q-Faktor). Tabelle 6.2 listet die entsprechenden

6. Diskussion

Modellparameter sowie ihre Beträge auf, die für die beschriebenen Modellerweiterungen identifiziert wurden.

Nach den Beträgen der für inerte TiB_2 -Partikel prognostizierten $\beta(\text{Ti})$ -Korngrößen bewertet, zeigt die jeweils voneinander unabhängige Implementierung der Modellerweiterungen folgende Einflüsse auf: Die Auflösungs- und Wachstumseffekte üben nur einen marginalen Effekt auf die $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung aus (vgl. Abschnitt 6.2.2). Auch die Implementierung der Form von gebildeten $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsfläche verändert die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße im gleichen Maße nur gering (vgl. Abschnitt 6.2.1). Die Größe der Keimbildungsfläche ist für die $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung ein zentraler Parameter: Unterschreitet sie einen – im Rahmen dieser Arbeit definierten – stereologisch/topographischen Faktor von $F = 0,2$, d.h. der Flächeninhalt einer Keimbildungsfläche beträgt nur 20 % der gemessenen Flächen eines TiB_2 -Partikelanschliffs, führt dies zu einem signifikanten Anstieg in der Korngröße (vgl. Abschnitt 6.2.1). Die Elementverteilung von Bor an den Grenzflächen $\beta(\text{Ti})$ / Schmelze beeinflusst die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße hingegen nur geringfügig, da sie um lediglich 10 % hierdurch reduziert wird (vgl. Abschnitt 6.2.3).

Die in Abbildung 6.17 dargestellten Simulationsergebnisse verdeutlichen den bereits am Beispiel einzelner Effekte beschriebenen geringen Einfluss (s.o), den das reaktive Verhalten der TiB_2 -Partikel bei einer moderaten Größe der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen ($F = 0,3$) auf die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße ausübt. Erst wenn die Keimbildungsflächen eine massive Einschränkung durch die Bildung von Flächenstufen (Topographischer Effekt) erfahren, d.h. $F = 0,1$, vergrößert sich die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße soweit, dass das Ausmaß der $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung signifikant abnimmt.

Die Umwandlung der $\beta(\text{Ti})$ - in die $\alpha(\text{Ti})$ -Phase (vgl. Abschnitt 6.1.1) sowie die sehr schwache Ausprägung der interdendritischen Seigerungen im Erstarrungsgefüge der geimpften Legierung (vgl. Abschnitt 5.2.2), erlaubt keine direkte experimentelle Verifizierung der prognostizierten $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße. Da die in heterogener Keimbildung begründete $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße nach Abbildung 6.17 jedoch im Wesentlichen von der Größe der Keimbildungsflächen beeinflusst wird (s.o.), stellen die mit $F = 0,1$ (signifikante Einschränkung der Keimbildungsfläche) sowie mit $F = 0,3$ (moderate Einschränkung der Keimbildungsfläche) prognostizierten Werte eine obere bzw. untere Grenze dieser Korngröße dar.

Betrachtet man den in Abbildung 6.7 dargestellten Vergleich zwischen der experimentell beobachteten $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße (D_α) der geimpften Legierungen und der prognostizierten $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße (D_β), so zeigt sich, dass selbst für die Annahme von relativ kleinen Keimbildungsflächen ($F = 0,1$) weiterhin $D_\beta < D_\alpha$ gilt. Somit scheint die Differenz zwischen den Korngrößen der $\alpha(\text{Ti})$ - und $\beta(\text{Ti})$ -Phase nicht in einer Unsicherheit der Simulationmethode und der ihr zugrunde gelegten Modellparameter begründet zu sein. Die empirische Relation $D_\beta < D_\alpha$ ist folglich damit erklärbar, dass die Dichte nukleierter $\alpha(\text{Ti})$ -Keime gegenüber der Dichte nukleierter $\beta(\text{Ti})$ -Keime niedriger zu sein scheint. Die physikalische Ursache wurde bereits in Abschnitt 6.1.4 diskutiert und mit der heterogenen $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf TiB_2 begründet.

6. Diskussion

Tabelle 6.2: In den Abschnitten 6.2.1 bis 6.2.3 identifizierte Parameter des Freien Wachstumsmodells (Modellparameter), deren Werte das inerte Verhalten von TiB_2 -Partikeln in der Schmelze der Modelllegierung Ti-45Al At.-% sowie ihr reaktives Verhalten in der Schmelze der geimpften Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% + 1,1 Vol.-% TiB_2 (Ti-45Al-2B At.-%) beschreiben. Die dargestellten Bemerkungen beziehen sich jeweils auf die Parameterwerte, die dem reaktiven Verhalten zugeordnet sind.

Modellparameter	Parameterwert		Bemerkung
	inert	reaktiv	
TiB₂-Gehalt V [Vol.-%]	1,1	0,5	Wachstum von TiB_2 -Partikeln bis zur $\beta(Ti)$ -Keimbildung nach ihrer teilweisen Auflösung in der Schmelze der geimpften Legierung.
Geometrischer Faktor $1/\kappa$ [-]	$1/\kappa = 1,0$	$1/\kappa = 1,3$	Keimbildung auf den Flächen von TiB_2 -Partikeln.
Stereologischer / Topographischer Faktor F [-]	1,0	0,3 / 0,1	Moderate / Signifikante Einschränkung der Keimbildungsflächen gegenüber den an Gussgefügen gemessenen TiB_2 -Partikeldurchmessern.
Q-Faktor Q [K]	44	149	Zunahme der Wachstumseinschränkung von $\beta(Ti)$ -Keimen aufgrund solutaler Effekte.

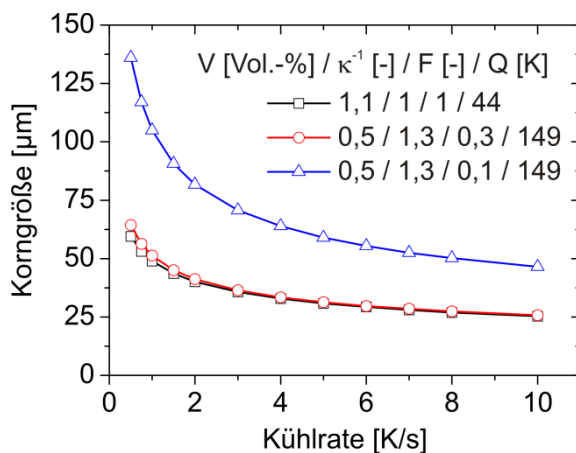


Abbildung 6.17: Mit den angegebenen Modellparametern (vgl. Tabelle 6.2) simulierte $\beta(Ti)$ -Korngröße als Funktion der Kühlrate am Schmelzpunkt (vgl. Text). Hierfür wurde die gemessene TiB_2 -Partikelgrößenverteilung V (vgl. Abschnitt 5.2.5) berücksichtigt.

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit wurde der Einfluss heterogener Keimbildung auf die Kornfeinung borhaltiger sowie einer binären γ -TiAl-Basislegierung vor dem Hintergrund ihrer Feingussherstellung untersucht. Die nominellen Zusammensetzungen dieser Legierungen lauten: Ti-45Al-xB At.-% ($x = 0, 0,5, 2$). Die Legierung Ti-45Al-2B At.-% ist dadurch gekennzeichnet, dass sie durch die Impfung einer Schmelze mit 1,1 Vol.-% TiB₂-Partikeln aus einer Vorlegierung abgegossen wurde. Die Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% erstarrt hingegen ohne eine Impfung mit ex-situ TiB₂-Partikeln.

Die Korngröße des Gussgefüges der untersuchten Legierungen stimmt, wie die aller gegossener γ -TiAl-Basislegierungen, mit der Korngröße von Titanmischkristallen der α (Ti)-Phase überein, weshalb der heterogenen α (Ti)-Keimbildung generell eine technologisch große Bedeutung zukommt. Das Erstarrungsgefüge von γ -TiAl-Basislegierungen entsteht im Wesentlichen durch heterogene Keimbildung und Keimwachstum von Titanmischkristallen der β (Ti)-Phase. Für die technische Praxis ist demzufolge auch die β (Ti)-Kornfeinung interessant, da sie der Bildung von Gussfehlern entgegenwirkt und die Gießbarkeit verbessert.

Heterogene Keimbildung und Kornfeinung

Die Legierungen dieser Arbeit erstarren primär (Ti-45Al At.-% und Ti-45Al-0,5B At.-%) oder sekundär (Ti-45Al-2B At.-%) über die Bildung dendritischer Körner der β (Ti)-Phase, an die eine peritektische Reaktion vom Typ „Schmelze + β (Ti) \rightarrow α (Ti) + (TiB₂)“ anschließt.

Aufgrund der peritektischen Reaktion findet die Keimbildung der α (Ti)-Phase bei Vorhandensein einer Restschmelze in diesen Legierungen statt. Grundsätzlich kann daher eine Kornfeinung der α (Ti)-Phase durch die Impfung einer Schmelze mit entsprechenden Keimbildungssubstraten erzielt werden. Die Wirksamkeit potenzieller Substrate wurde in diesem Zusammenhang erstmals mithilfe des kristallographischen Modells von Kelly und Zhang prognostiziert. Die Größe der Fehlpassung zwischen Gitterrichtungen und -ebenen der hierdurch bestimmten Orientierungsbeziehungen, dient als Maß für die Wirksamkeit einer potenziellen α (Ti)-Keimbildungsfläche. Eine niedrige Fehlpassung bedeutet, dass die Grenzfläche zwischen α (Ti)-Keim und Substratfläche einen entsprechend hohen Kohärenzgrad aufweisen kann, was einer energetisch günstigen Orientierungsbeziehung entspricht.

Mit dem genannten Modell konnte gezeigt werden, dass heterogene α (Ti)-Keimbildung auf den dendritischen Grenzflächen der β (Ti)-Phase gemäß einer energetisch günstigen Orientierungsbeziehung (OB), der sogenannten Burgers-OB, erfolgen kann. Da dies in erster Näherung zu einer niedrigen Grenzflächenenergie führt (s.o.), ist nach der klassischen Keimbildungstheorie davon auszugehen, dass α (Ti)-Keime einen relativ kleinen

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Kontaktwinkel zur $\beta(\text{Ti})$ -Phase bilden. Die $\beta(\text{Ti})$ -Phase konnte daher als nahezu intrinsisches $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungssubstrat identifiziert werden. Die beobachtete Entwicklung grober $\alpha(\text{Ti})$ -Körner in dem Gussgefüge der binären Legierung Ti-45Al At.-%, deutet auf eine entsprechend großflächige Benetzung von $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten durch $\alpha(\text{Ti})$ -Keime hin. Neue Konzepte zur $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung, die sich nicht in heterogener $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf Impfparkeln begründen, sollten demnach auf einer räumlich feinen und homogenen Verteilung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase, d.h. einer $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung, sowie auf einer strukturellen Modifikation der Grenzfläche $\beta(\text{Ti})$ / Schmelze basieren (s.u.).

Aufgrund der Thermodynamik bilden sich in der Schmelze der untersuchten borhaltigen Legierungen (Ti-45Al-0,5B At.-% und Ti-45Al-2B At.-%) TiB_2 -Ausscheidungen bereits vor der peritektischen Reaktion. Sie stehen somit – neben den Grenzflächen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase – für die heterogene Keimbildung der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase zur Verfügung. Mithilfe des kristallographischen Modells von Kelly und Zhang konnte eine energetische Orientierungsbeziehung zwischen der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase und TiB_2 vorhergesagt werden. Demnach kann auch die Grenzfläche $\alpha(\text{Ti})$ / TiB_2 einen hohen Kohärenzgrad aufweisen, was eine niedrige Grenzflächenenergie begünstigt. Folglich lassen sich TiB_2 -Ausscheidungen grundsätzlich als heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren identifizieren. Im Gegensatz zur $\beta(\text{Ti})$ -Phase sind die TiB_2 -Ausscheidungen jedoch facettiert, weshalb sie durch bestimmte kristallographische Flächen (Gitterebenen) begrenzt werden. Damit heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung mit einem hohen Kohärenzgrad erfolgen kann, müssen daher TiB_2 -Flächen gebildet werden, die die TiB_2 -Gitterrichtung der energetisch günstigen Orientierungsbeziehung enthalten. Für die beobachteten prismatischen Flächen der plattenförmigen Ausscheidungen in der Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% sowie für die prismatischen und basalen Flächen der im wesentlichen blockförmigen Ausscheidungen der Legierung Ti-45Al-2B At.-% ist diese Voraussetzung erfüllt.

Die differenzierte Betrachtung des Zusammenhangs zwischen der Kristallographie bestimmter Flächen und ihrem Keimbildungspotenzial ist ein wesentliches Ergebnis der vorliegenden Arbeit, das auch auf andere Legierungssysteme übertragbar ist.

In Übereinstimmung mit der Bildung wirksamer Keimbildungsflächen (s.o.), wird für die Gussgefüge der borhaltigen Legierungen eine im Vergleich zum Gussgefüge der binären Legierung signifikante $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung beobachtet, d.h. die $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße ist um einen Faktor 2,4 kleiner. Das Erstarrungsgefüge der Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% ist durch grobkörnige $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten gekennzeichnet. Daher kann ihre $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung nicht ausschließlich auf heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf den Grenzflächen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase zurückgeführt werden, da dies, wie am Beispiel der binären Legierung gezeigt werden konnte (s.o.), zur Entwicklung grober $\alpha(\text{Ti})$ -Körner führt. Hierdurch konnte eines der in der Literatur bekannten Paradigmen widerlegt werden, welches die $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung als einzige Bedingung für die $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung ansieht.

Während $\alpha(\text{Ti})$ -Keime auf den vergleichsweise großen Flächen der $\beta(\text{Ti})$ -Dendriten zunächst keine geometrische Eingrenzung erfahren, wird ihr laterales Wachstum hingegen auf den beobachteten TiB_2 -Flächen geometrisch begrenzt. Gemäß dem Freien

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Wachstumsmodell zur heterogenen Keimbildung, überwindet die $\alpha(\text{Ti})$ -Phase ihre Keimbildungsbarriere somit erst durch das Erreichen einer kritischen Unterkühlung, deren Betrag sich in erster Näherung umgekehrt proportional zur Größe einer vorgegebenen Keimbildungsfläche verhält. Die Wirksamkeit von $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungssubstraten wird demnach auch von der Größe ihrer Flächen bestimmt. Dieser Effekt ist folglich für die Kornfeinung (peritektischer) γ -TiAl-Basislegierungen von technologisch großer Bedeutung. Im Stand der Technik zur Kornfeinung dieser Legierungen fand er aber bislang keine explizite Berücksichtigung.

Auch für die heterogene Keimbildung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase konnte mit dem kristallographischen Modell von Kelly und Zhang erstmals nachgewiesen werden, dass TiB_2 -Ausscheidungen als wirksame $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren zu betrachten sind. Während die $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung sowohl auf basalen wie auch auf prismatischen TiB_2 -Flächen erfolgen kann, ist die $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung hingegen auf die prismatischen Flächen beschränkt, d.h. nur zwischen diesen Flächen kann eine energetisch günstige Orientierungsbeziehung zur $\beta(\text{Ti})$ -Phase bestehen. Die beobachtete Bildung von basalen Flächenstufen auf den prismatischen TiB_2 -Flächen in der geimpften Legierung Ti-45Al-2B At.-% (primäre TiB_2 -Ausscheidung) verringert folglich die Größe dieser $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen, da sie zur Bildung inkohärenter Grenzflächen beitragen. Die erweiterte Betrachtung heterogener Keimbildung an Flächenstufen unterstützt die Entwicklung zukünftiger Konzepte zur Kornfeinung, da hierdurch gezeigt wurde, dass nicht nur die Kristallographie von morphologisch dominanten Wachstumsflächen, sondern auch die ihrer Flächenstufen für heterogene Keimbildung zu berücksichtigen sind.

Effekte bei niedrigen Borgehalten (0,5B At.-%)

Die Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% erstarrt über die primäre Bildung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase. Im Anschluss hieran bedingt die Thermodynamik, dass sich TiB_2 -Ausscheidungen sekundär bilden, was durch heterogene Keimbildung auf den Grenzflächen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase erfolgen kann: Zwischen der $\beta(\text{Ti})$ -Phase und TiB_2 besteht eine energetisch günstige Orientierungsbeziehung, sodass ihre gemeinsame Grenzfläche einen hohen Kohärenzgrad besitzt (s.u.). Die so gebildeten TiB_2 -Ausscheidungen wachsen entlang der Grenzfläche $\beta(\text{Ti})$ / Schmelze mit einer plattenförmigen Morphologie, wodurch sie relativ große $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen bilden.

Die Grenzfläche $\beta(\text{Ti})$ / Schmelze erfährt durch die heterogene TiB_2 -Keimbildung eine geometrische Eingrenzung, denn sie wird hierdurch abschnittsweise durch die Grenzfläche TiB_2 / Schmelze ersetzt. Da die $\beta(\text{Ti})$ -Phase als sehr wirksames $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungssubstrat identifiziert werden konnte, führt dies dazu, dass sich die Dichte an $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren grundsätzlich erhöht. Die Grenzflächenmodifikation der $\beta(\text{Ti})$ -Phase durch heterogene TiB_2 -Keimbildung stellt generell einen vollständig neuen Ansatz der $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung dar, der zur Entwicklung zukünftiger Legierungen beitragen kann. Die spezifische $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung der Ti-45Al-0,5B At.-% kann jedoch nicht nur hiermit begründet werden: Die Flächen der TiB_2 -Ausscheidungen weisen nach dem Freien Wachstumsmodell aufgrund ihrer Größe ein höheres $\alpha(\text{Ti})$ -

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Keimbildungspotenzial auf, als die im Verhältnis hierzu kleineren Flächen der Grenzfläche $\beta(\text{Ti})$ / Schmelze.

Die Anwendung des Freien Wachstumsmodell auf die Simulation der $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße ist für die ungeimpfte sowie für die geimpfte Legierung nicht möglich, da die physikalischen Bedingungen zur halbanalytischen Beschreibung des diffusionskontrollierten Keimwachstums verletzt werden. So ist zu erwarten, dass sich die Diffusionssäume der in der Restschmelze räumlich stark lokalisierten $\alpha(\text{Ti})$ -Keime überlappen. Der Korngrößensimulation nach dem Freien Wachstumsmodell liegt hingegen die Annahme räumlich getrennter Diffusionssäume zugrunde.

Effekte bei hohen Borgehalten (2B At.-%)

Die Schmelze der Zusammensetzung Ti-45Al-0,5B At.-% wurde durch Zugabe einer TiB_2 -haltigen Vorlegierung mit 1,1 Vol.-% TiB_2 -Partikeln (bezogen auf das Volumen der Schmelze) geimpft, sodass hierdurch die in dieser Arbeit untersuchte Legierung Ti-45Al-2B At.-% abgegossen werden konnte. Die Herstellung dieser neuartigen Vorlegierung erfolgte durch Intensivmahlen einer Pulvermischung aus Titan, Aluminium und TiB_2 . Die entsprechenden Mahlparameter wurden dahin gehend optimiert, dass die TiB_2 -Partikel homogen in der Mikrostruktur der Vorlegierung verteilt werden konnten. Es wurde beobachtet, dass dies insgesamt der Bildung von Partikelagglomeraten entgegen wirkt, was sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften der gegossenen Legierung Ti-45Al-2B At.-% auswirkt. Thermodynamische Berechnungen sagen voraus, dass die TiB_2 -Partikel der Vorlegierung in der Schmelze nur zum Teil aufgelöst werden, weshalb sie prinzipiell heterogene Keimbildung der $\beta(\text{Ti})$ -Phase bewirken können. Qualitativ lässt sich dies damit begründen, dass die nominelle Zusammensetzung der Schmelze nach der Impfung (Ti-45Al-2B At.-%) die primäre TiB_2 -Ausscheidung begünstigt, d.h. TiB_2 bildet ein thermodynamisches Gleichgewicht mit der Schmelze.

Für die TiB_2 -Partikel der geimpften Legierung konnten jeweils eine Vielzahl von Flächenstufen beobachtet werden. Indem das kristallographische Modell von Kelly und Zhang erstmals auf diesen topographischen Effekt angewendet wurde, konnte gezeigt werden, dass die Flächenstufen – neben den prismatischen und basalen Flächen – als $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren wirken können, d.h. es besteht eine energetisch günstige Orientierungsbeziehung zwischen den Flächenstufen und der $\alpha(\text{Ti})$ -Phase. Dieser Effekt schränkt demnach das Keimwachstum nicht durch die Bildung inkohärenter Grenzflächen ein, was sich positiv auf die Größe der Keimbildungsfläche und somit auf die $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung auswirkt.

Aufgrund der thermodynamisch bedingten, vollständigen Umwandlung von der $\beta(\text{Ti})$ - in die $\alpha(\text{Ti})$ -Phase, konnte die zu erwartende $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung durch heterogene Keimbildung in der geimpften Legierung Ti-45Al-2B At.-% (s.o.) experimentell nicht direkt nachgewiesen werden; im Gussgefüge sind nur die $\alpha(\text{Ti})$ -Körner sichtbar. Allerdings deuten die inhomogen verteilten Elementseigerungen im chemisch geätzten Gefüge der Legierung Ti-45Al-0,5B At.-% (primäre $\beta(\text{Ti})$ -Ausscheidung) auf eine grobkörnige $\beta(\text{Ti})$ -

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Kornmorphologie hin, während sie in der Legierung Ti-45Al-2B At.-% (primäre TiB₂-Ausscheidung) auf eine feinkörnigere β (Ti)-Kornmorphologie hinweisen. Durch diesen Vergleich gelang zum ersten Mal ein indirekter Nachweis für die β (Ti)-Kornfeinung.

Die β (Ti)-Kornfeinung wurde daher mit dem Freien Wachstumsmodell am Beispiel der TiB₂-haltigen Modelllegierung Ti-45Al At.-% + x Vol.-% TiB₂ prognostiziert (s.u.). Die Größenverteilung der β (Ti)-Keimbildungsflächen wurden hierbei zunächst durch die an Gefügeschliffen der geimpften Legierung und der Vorlegierung bestimmten TiB₂-Partikel-größenverteilungen approximiert.

Den auf dieser Annahme basierenden Simulationsergebnissen ist zu entnehmen, dass die β (Ti)-Kornfeinung einen kritischen TiB₂-Gehalt von mindestens 0,1 Vol.-% TiB₂ erfordert; resultierend in einer β (Ti)-Korngrößenreduzierung auf 30 μ m. Im Vergleich hierzu beeinflussen der nominelle Aluminiumgehalt, die Kühlrate am Schmelzpunkt sowie die Form gemessener TiB₂-Partikelgrößenverteilungen den Umfang der β (Ti)-Kornfeinung nur geringfügig, d.h. die prognostizierte β (Ti)-Korngröße erfährt durch die physikalisch sinnvolle Variation dieser Modellparameter eine Veränderung, die weniger als 10 % beträgt.

Die so gewonnenen Simulationsergebnisse gestatten bereits eine näherungsweise Beschreibung der in der Literatur bislang nur ansatzweise untersuchten β (Ti)-Kornfeinung. Die direkte experimentelle Verifizierung der prognostizierten β (Ti)-Korngröße ist aber wegen der Phasenumwandlung „ β (Ti) \rightarrow α (Ti)“ nicht möglich, da dem Gussgefüge nur die α (Ti)-Korngröße zu entnehmen ist (s.o.). Daher ist die quantitative Charakterisierung der β (Ti)-Kornfeinung nur mithilfe einer Korngrößensimulation möglich. Das Freie Wachstumsmodell wurde folglich grundlegend erweitert, um seine Vorhersagekraft in Bezug auf die geimpfte Legierung Ti-45Al-2B At.-%, d.h. für die primäre TiB₂-Ausscheidung, zu verbessern.

Die eingeführten Modellerweiterungen berücksichtigen im Wesentlichen das für die geimpfte Legierung identifizierte reaktive Verhalten der TiB₂-Partikel. Sie lösen sich zunächst nach Zugabe der Vorlegierung in der überhitzten Schmelze teilweise auf. Während sich die Schmelze in der Gussform abkühlt, beginnen sie zu wachsen. Um den gekoppelten Auflösungs- und Wachstumsvorgang in das Freie Wachstumsmodell zu implementieren, wurde erstmals eine generelle Transformationsvorschrift für die Durchmesser-skala der TiB₂-Partikelgrößenverteilungen entwickelt, die die entsprechende Zu- und Abnahme der TiB₂-Partikeldurchmesser beschreibt. Die hiermit simulierten Korngrößen zeigen, dass sich die β (Ti)-Kornfeinung aufgrund des TiB₂-Wachstums selbst gegenüber einer signifikanten TiB₂-Auflösung robust verhält. Für die technische Praxis bedeutet dies, dass die Schmelzentemperatur grundsätzlich keine signifikante Auswirkung auf die β (Ti)-Kornfeinung hat.

Für die TiB₂-Partikel konnte weiterhin beobachtet werden, dass sie in der Schmelze eine Wachstumsmorphologie ausgebildet haben, die durch die sechs prismatischen Flächen eines hexagonalen Prismas dominiert wird. In der Literatur sind keine Angaben für die

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

kritische Unterkühlung der heterogenen Keimbildung auf dem so gebildeten $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungssubstrat zu finden. Sie wurde daher zum ersten Mal mithilfe von numerischen Methoden bestimmt und in das Freie Wachstumsmodell implementiert. Der entsprechend simulierten $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße ist zu entnehmen, dass sich die beobachtete Bildung der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsstrate nicht kritisch auf das Ausmaß der $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung auswirkt. Geometrische Effekte die ausschließlich (!) mit der Form des Substrats verbunden sind, können somit in Hinblick auf die Entwicklung zukünftiger $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsstrate vernachlässigt werden.

Die gemachte Annahme zur Größe der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen (s.o.) wurde durch eine gezielte chemische Auflösung der intermetallischen Phasenanteile des Gussgefüges der geimpften Legierung Ti-45Al-2B At.-% überprüft. Hierdurch konnten TiB_2 -Partikel vereinzelt freigelegt werden, was einen Vergleich zwischen der Größe einer prismatischen TiB_2 -Fläche und der Schlifffläche eines TiB_2 -Partikels gestattet hat. Anhand dieses Vergleichs ließ sich exemplarisch zeigen, dass das Größenverhältnis zwischen den prismatischen Flächen und den Flächen der Partikelanschliffe durch einen Faktor $F = 0,3$ charakterisiert werden kann. Dieser stereologische Effekt wurde mithilfe einer Transformation für die Durchmesserskala der TiB_2 -Partikelgrößenverteilungen in das Freie Wachstumsmodell implementiert.

Die Korngrößensimulationen für verschiedene stereologische Faktoren belegt, dass sich die $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung grundsätzlich mit zunehmender Größe der prismatischen Flächen verbessert. Die Größe der Keimbildungsflächen ist daher ein zentraler Parameter für die $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung, der bislang nicht bekannt war. In diesem Zusammenhang konnte die kritische Größe der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen mit $F = 0,2$ definiert werden: Für Keimbildungsflächen mit $F < 0,2$ steigt die prognostizierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße signifikant an, während sie für $F > 0,2$ nahezu konstant verläuft. Die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße der geimpften Legierung Ti-45Al-2B At.-% kann folglich bereits ohne eine Berücksichtigung des stereologischen Effekts ($F = 0,3$), d.h. mit $F = 1$, physikalisch sinnvoll prognostiziert werden.

Der topographische Effekt, d.h. die geometrische Einschränkung der prismatischen $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen durch basale Flächenstufen (s.o.), lässt sich durch eine entsprechende Reduzierung des stereologischen Faktors F in das Freie Wachstumsmodell implementieren. Die unterschiedliche Ausprägung der basalen Flächenstufen in der geimpften Legierung Ti-45Al-2B At.-% gestattet es allerdings nicht, den Faktor F in diesem Zusammenhang einheitlich und exakt zu bestimmen. Eine signifikante Begrenzung in der Größe der $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen auf beispielweise $F = 0,1$ kann daher nicht ausgeschlossen werden, was in Hinblick auf eine konservative Beschreibung der Kornfeinung berücksichtigt werden muss.

Durch die mit $F = 0,3$ (stereologischer Effekt) und mit $F = 0,1$ (stereologischer und topographischer Effekt) simulierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße konnte erstmals exemplarisch beschrieben werden, in welchen Bereich diese Korngröße zu erwarten ist. Bei einer Kühlrate am Schmelzpunkt von beispielsweise 4 K/s liegt die untere bzw. obere Grenze dieses Bereichs bei 37 μm ($F = 0,3$) bzw. 50 μm ($F = 0,1$).

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Inwiefern das Legierungselement Bor durch Elementseigerungen die Korngröße von γ -TiAl-Basislegierungen reduzieren kann, war zu Beginn dieser Arbeit eine offene Frage. Daher wurde für die Erstarrung der geimpften (borhaltigen) Legierung Ti-45Al-2B At.-% die Elementverteilung von Bor an der Grenzfläche $\beta(\text{Ti})$ / Schmelze in das Freie Wachstumsmodell implementiert. Den so gewonnenen Simulationsergebnissen ist zu entnehmen, dass Borseigerungen für die $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung nicht ursächlich sind; die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße kann lediglich um bis zu 10 % durch Legieren mit Bor verringert werden. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass durch den hohen Aluminiumgehalt das $\beta(\text{Ti})$ -Keimwachstum bereits soweit einschränkt wird, dass γ -TiAl-Basislegierungen durch eine intrinsisch bedingte $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung charakterisiert sind. Die $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung erfordert nur insofern einen kritischen (nominellen) Borgehalt, als er eine primäre Ausscheidung von TiB_2 , d.h. $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren, vor der $\beta(\text{Ti})$ -Phase bedingt. Weitere Legierungselemente für gegossene γ -TiAl-Basislegierungen müssen daher nicht in Hinblick auf eine Beeinflussung der vorhandenen $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung gewählt werden. Dies widerlegt frühere Ansätze zur generellen Beschreibung der Kornfeinung in diesen Legierungen, die allein mit der Legierungszusammensetzung argumentieren.

Die unter Berücksichtigung der oben angeführten Modellerweiterungen prognostizierte $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße wurde mit der experimentell bestimmten $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße der geimpften Legierung Ti-45Al-2B At.-% verglichen. Dieser Vergleich zeigt, dass die vorhergesagte $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung gegenüber der beobachteten $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung (s.o.) eine deutliche Einschränkung erfährt: Die $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße ist um einen Faktor 1,7 größer als die $\beta(\text{Ti})$ -Korngröße, selbst dann, wenn die $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen der TiB_2 -Partikel lediglich 10 % ($F = 0,1$) der gemessenen TiB_2 -Partikeldurchmesser betragen. Da dies einer signifikanten Einschränkung der $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung entspricht (s.o.), kann die Diskrepanz zwischen den Korngröße nicht ausschließlich mit einer Unsicherheit in der verwendeten Simulationsmethode und ihren Modellparametern begründet werden.

Die Diskrepanz kann auf heterogene $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung auf den TiB_2 -Flächen zurückgeführt werden, die als wirksame $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungszentren in dieser Arbeit identifiziert werden konnten. Für die heterogene $\beta(\text{Ti})$ -Keimbildung konnte prognostiziert werden, dass nur die größten TiB_2 -Flächen einer vorgegebenen TiB_2 -Partikelgrößenverteilung zur $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung beitragen. Diese Fraktion wirksamer Keimbildungsflächen - die Wirksamkeit einer Keimbildungsfläche verhält sich umgekehrt proportional zu ihrer Größe - steht folglich der heterogenen $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildung am Ende der Erstarrung nicht mehr zur Verfügung; die $\alpha(\text{Ti})$ -Phase bildet sich durch eine peritektische Reaktion erst, nachdem das Wachstum der $\beta(\text{Ti})$ -Phase abgeschlossen ist (s.o.). Dies schränkt das Ausmaß der $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung offenbar soweit ein, dass der erreichbare Effekt kleiner ist, als der der vorher stattgefundenen $\beta(\text{Ti})$ -Kornfeinung.

Zusammenfassung der wesentlichsten Fortschritte

Heterogene Keimbildung in der Schmelze auf feinverteilten Impfparkeln (Substraten) führt zu einer Kornfeinung in Legierungen, wodurch typischerweise ein morphologisch

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

homogenes Gefüge entsteht. Durch die Kornfeinung können daher die mechanischen Eigenschaften und die Gießbarkeit von Legierungen optimiert werden.

Insbesondere für γ -TiAl-Basislegierungen besitzt die Kornfeinung daher eine technisch hohe Relevanz, da sie aufgrund ihrer intermetallischen Phasenanteile eine niedrige Duktilität aufweisen. Die Korngröße muss in diesem Zusammenhang verschieden betrachtet werden. So wird sie bei den Anwendungstemperaturen (bis etwa 800 °C) von γ -TiAl-Basislegierungen durch die Korngröße von Titanmischkristallen der α (Ti)-Phase bestimmt. Die Korngröße des während der Erstarrung gebildeten Gefüges wird hingegen durch die Korngröße dendritischer Titanmischkristalle der β (Ti)-Phase festgelegt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten erstmals die zentralen Parameter für die Kornfeinung von γ -TiAl-Basislegierungen bestimmt werden:

- **Die nominelle Legierungszusammensetzung** muss aufgrund der Thermodynamik so angepasst werden, dass potenzielle Impfpartikel bereits vor der Bildung der β (Ti)- und α (Ti)-Phase ausgeschieden werden. Dieser Zusammenhang ist insbesondere für die α (Ti)-Kornfeinung mit in-situ gebildeten Impfpartikeln nicht trivial, da bereits eine geringe Variation in der Zusammensetzung zur ihrer Ausscheidung nach der peritektischen Reaktion, d.h. nach der α (Ti)-Keimbildung, führen kann.
- **Die Größe der Keimbildungsflächen** bestimmt ihre Wirksamkeit für heterogene Keimbildung. Dies ermöglicht die Entwicklung neuartiger Konzepte zur Kornfeinung, die auf einer gezielten geometrischen Eingrenzung der Keimbildungsflächen basieren.
- **Die Topographie der Keimbildungsflächen** muss in Bezug auf heterogene Keimbildung differenziert betrachtet werden. So können beispielweise Flächenstufen inkohärente Grenzflächen zu α (Ti)- und β (Ti)-Keimen bilden, was das entsprechende Keimwachstum geometrisch eingrenzt und somit die Größe der Keimbildungsfläche, d.h. ihre Wirksamkeit, reduziert.

Die gewonnenen Simulationsergebnisse zur Kornfeinung von γ -TiAl-Basislegierungen basieren auf dem Freien Wachstumsmodell. Dieses Modell ist in der Annahme sehr wirksamer Keimbildungsflächen begründet, d.h. die treibende Kraft für heterogene Keimbildung ist zu vernachlässigen.

Die in dieser Arbeit eingeführten Erweiterungen des Freien Wachstumsmodells verbessern deutlich seine Vorhersagekraft in Bezug die Kornfeinung von γ -TiAl-Basislegierungen. Die Modellerweiterungen berücksichtigen im Wesentlichen die stereologischen und topographischen Effekte, die die wirksame Größe einer Keimbildungsfläche beschreiben. Die durch neuartige Impfpartikel erzielte Kornfeinung von γ -TiAl-Basislegierungen kann mithilfe des erweiterten Freien Wachstumsmodells vorhergesagt werden, wodurch sich der experimentelle und materielle Aufwand für eine Untersuchung der Kornfeinung signifikant reduziert.

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Gegenüber atomistischen Simulationen, die den Vorgang der heterogenen Keimbildung abbilden, sind die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Simulationsansätze nach dem Freien Wachstumsmodell mit einem relativ geringen Aufwand an Rechenzeit (Größenordnung Minuten) verbunden. Daher ist das Modell im Vergleich zu anderen Simulationsmethoden insbesondere in der Industrie für die technologische Legierungsentwicklung wirtschaftlich attraktiv.

Den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit ist zu entnehmen, dass eine Modifizierung des Erstarrungspfades von sekundärer hin zu primärer TiB_2 -Ausscheidung im quantitativen Ergebnis keine Veränderung der $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung bewirkt. Dieses so beobachtete Sättigungsverhalten der $\alpha(\text{Ti})$ -Korngröße ließ sich erstmalig auf der Grundlage des Freien Wachstumsmodells wie folgt begründen: Am Beispiel der untersuchten borhaltigen Legierungen konnte gezeigt werden, dass die Dichte an $\alpha(\text{Ti})$ -Keimbildungsflächen auf TiB_2 -Ausscheidungen (Partikeln) mit dem Übergang von sekundärer zu primärer Bildung von TiB_2 zunimmt. Dem Vergleich zwischen der Größe dieser TiB_2 -Flächen ist hingegen zu entnehmen, dass die durch primäre TiB_2 -Ausscheidung gebildeten Flächen um einen Faktor 10 bis 100 kleiner sind, als die Flächen, die durch sekundäre TiB_2 -Ausscheidung entstanden sind. Dies wirkt einer mit steigender Dichte an Flächen zu erwartenden Verbesserung der $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung entgegen, da sich nach dem Freien Wachstumsmodell die kritische Unterkühlung für heterogene Keimbildung näherungsweise umgekehrt proportional zur Größe einer Keimbildungsfläche verhält. Wie experimentell beobachtet wurde, führt dies zu einer Korngrößen-sättigung. Für die Entwicklung zukünftiger Legierungen folgt hieraus, dass bereits relativ niedrige Borgehalte für die $\alpha(\text{Ti})$ -Kornfeinung ausreichen.

Anhang

Tabelle A.1: Zur Herstellung der TiB₂-haltigen Vorlegierung (s. Abschnitt 4.1) verwendete Pulver und ihre Elementgehalte als Maß der chemischen Reinheit. Die jeweilige Herstellerfirma ist in Klammern angegeben.

Pulver	Elementgehalte* [Gew.-%]	Mittlerer* Partikel- durchmesser [µm]
Titan (GfE)	Ti > 99,60	200-300 µm
Aluminium (Alfa Aesar)	Al > 99,97	< 44 µm**
TiB ₂ (H.C.Starck)	Ti 68,0 B 30,9	5 µm

*Daten gemäß Herstellerfirma. **Aus einer Mesh-Zahl von 325 bestimmt.

A. Anhang

Tabelle A.2: Metallographische Präparationsmethoden zur Mikrostrukturuntersuchung an der verdichteten Vorlegierung (s. Abschnitt 4.1.1) sowie zur Gefügeuntersuchung an experimentell relevanten γ -TiAl-Basislegierungen (s. Abschnitt 4.1.2). Die angegebenen Anpresskräfte beziehen sich jeweils auf einen Probendurchmesser von 30 mm.

	Grobschleifen			Feinschleifen	Polieren
Vorlegierung					
Unterlage	Schleifpapier			MD-Pan	MD-Chem
Drehzahl [U/min]	150	150	150	150	150
Schleifmittel	-	-	-	Diamantsuspension	OP-S _{mod} *
Körnung	600	1200	4000	3 μ m	
Schmiermittel	Wasser	Wasser	Wasser	Lubrikant Rot**	
Anpresskraft [N]	25	25	25	30	25
Zeit [Min.]	2	2	2	6	3,5
TiAl-Basislegierung					
Unterlage	Schleifpapier			MD-Pan	MD-Chem
Drehzahl [U/min]	150	150		150	150
Schleifmittel	-	-		Diamantsuspension	OP-S _{mod} *
Körnung	600	1200		15 μ m	
Schmiermittel	Wasser	Wasser		Lubrikant Blau**	
Anpresskraft [N]	25	25		40	20
Zeit [Min.]	bis plan	2		7	5

*Zusammensetzung: 100 ml Oxidpoliermittel (Typ OP-S) der Firma Struers, 2 ml H₂O₂, 2 ml NH₄OH.

**Herstellerfirma: Struers.

Literaturverzeichnis

- [Aar70] H.B. AARON, D. FAINSTEIN, G.R. KOTLER: Diffusion-limited phase transformations: a comparison and critical evaluation of the mathematical approximations. In: *Journal of Applied Physics* 41 (1970), S. 4404-4410.
- [Abd85] A.A. ABDEL-HAMID, S. HAMAR-THIBAULT, R. HAMAR: Crystal morphology of the compound TiB₂. In: *Journal of Crystal Growth* 71 (1985), S. 744-750.
- [App11] F. APPEL, J.D.H. PAUL, M. OEHRING: *Gamma Titanium Aluminide Alloys*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [Aus93] C.M. AUSTIN, T.J. KELLY: Development and implementation status of cast gamma titanium aluminide. In: R. Dariola, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, M.V. Nathal (Hrsg.): *Structural Intermetallics*, TMS, 1993, pp. 143-150.
- [Bla68] M.J. BLACKBURN: Some aspects of phase transformations in titanium alloys. In: R.I. Jaffee, N.E. Promisel (Hrsg.): *The Science, Technology and Application of Titanium*, London, 1968, S. 633-643.
- [Boh10] J. BOHM, H.-J. BAUTSCH, W. KLEBER: *Einführung in die Kristallographie*. 18. Auflage München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2010.
- [Bor88] R. BORMANN: *Thermodynamik metastabiler Phasen*, Habilitation: Göttingen, 1988.
- [Bou10] G. BOUSSINOT, E. A. BRENER, D. E. TEMKIN: Kinetics of isothermal phase transformations above and below the peritectic temperature: Phase-field simulations. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 1750-1760.
- [Bra92] K. BRAKKE: The surface evolver. In: *Experimental Mathematics* 1 (1992), S. 141-165.
- [Bry90] J.D. BRYANT, L. CHRISTODOULOU, J.R. MAISANO: Effect of TiB₂ additions on the colony size of near gamma titanium aluminides. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 24 (1990), S. 33-38.
- [Bum52] E.S. BUMPS, H.D. KESSLER, M. HANSEN: Titanium-aluminum system. In: *Journal of Metals* 4 (1952), S. 609-614.
- [Bur34] W.G. BURGERS: On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. In: *Physica* 1 (1934), S. 561-586.
- [Che00] T.T. CHENG: The mechanism of grain refinement in TiAl alloys by boron addition - an alternative hypothesis. In: *Intermetallics* 8 (2000), S. 29-37.
- [Chr00] J.A. CHRISTODOULOU, H.M. FLOWER: The role of borides in near-gamma titanium aluminides. In: *Advanced Engineering Materials* 2 (2000), S. 631-638.

- [Cle00] H. CLEMENS, H. KESTLER: Processing and applications of intermetallic gamma-TiAl-based alloys. In: *Advanced Engineering Materials 2* (2000), S. 551-570.
- [Cle11] H. CLEMENS, S. MAYER: Intermetallisches Titanaluminid – Ein innovativer Leichtbauwerkstoff für Hochtemperaturanwendungen. In: *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 156 (2011), S. 255-260.
- [Des90] P. DESNAIN, Y. FAUTRELLE, J.-L. MEYER, J.-P. RIQUET, F. DURAND: Prediction of equiaxed grain density in multicomponent alloys, stirred electromagnetically In: *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (1990), S. 1513-1523.
- [Dim99] D.M. DIMIDUK: Gamma titanium aluminide alloys - an assessment within the competition of aerospace structural materials. In: *Materials Science and Engineering A* 263 (1999), S. 281-288.
- [Epp50] D.S. EPPELSHEIMER, R.R. PENMAN: Accurate determination of the lattice of beta-titanium at 900°C. In: *Nature* 166 (1950), S. 960-960.
- [Exn86] H.E. EXNER, H.P. HOUGARDY: *Einführung in die quantitative Gefügeanalyse*. Oberursel: DGM Informationsgesellschaft, 1986.
- [God96] A.B. GODFREY, M.H. LORETTO: The nature of complex precipitates associated with the addition of boron to a gamma-based titanium aluminide. In: *Intermetallics* 4 (1996), S. 47-53.
- [Gos10] D. GOSSLAR, R. GÜNTHER, U. HECHT, C. HARTIG, R. BORMANN: Grain refinement of TiAl-based alloys: the role of TiB₂ crystallography and growth. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 6744-6751.
- [Gos09] D. GOSSLAR, C. HARTIG, R. GÜNTHER, U. HECHT, R. BORMANN: Heterogeneous nucleation and growth of the beta(Ti) phase in the Ti-Al system-experiments and model calculations. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009), S. 1-7.
- [Gre00] A.L. GREER, A.M. BUNN, A. TRONCHE, P.V. EVANS, D.J. BRISTOW: Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al-Ti-B. In: *Acta Materialia* 48 (2000), S. 2823-2835.
- [Gün06] R. GÜNTHER, C. HARTIG, R. BORMANN: Grain refinement of AZ31 by (SiC)_p: theoretical calculation and experiment. In: *Acta Materialia* 54 (2006), S. 5591-5597.
- [Han06] Y.F. HAN, Y.B. DAI, D. SHU, J. WANG, B.D. SUN: First-principles calculations on the stability of Al/TiB₂ interface. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 144107 - 144107-3.
- [Har10] C. HARTIG, R. GÜNTHER, D. GOSSLAR, R. BORMANN: Model calculation of inoculation and experimental verification in two alloy-systems. In: *International Journal of Materials Research* 101 (2010), S. 572-576.
- [Hec08] U. HECHT, A. WITUSIEWICZ, A. DREVERMANN, J. ZOLLINGER: Grain refinement by low boron additions in niobium-rich TiAl-based alloys. In: *Intermetallics* 16 (2008), S. 969-978.

- [Hor09] J. HORBACH, R.E. ROZAS, T. UNRUH, A. MEYER: Improvement of computer simulation models for metallic melts via quasielastic neutron scattering: a case study of liquid titanium. In: *Physical Review B* 80 (2009), S. 212203 - 212203-4.
- [Hu02] D. HU: Effect of boron addition on tensile ductility in lamellar TiAl alloys. In: *Intermetallics* 10 (2002), S. 851-858.
- [Hym91] M. HYMAN, C. MCCULLOUGH, C. LEVI, R. MEHRABIAN: Evolution of boride morphologies in TiAl-B alloys. In: *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 22 (1991), S. 1647-1662.
- [Hym89] M.E. HYMAN, C. MCCULLOUGH, J.J. VALENCIA, C.G. LEVI, R. MEHRABIAN: Microstructure evolution in TiAl Alloys with B-additions - conventional solidification. In: *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 20 (1989), S. 1847-1859.
- [Iid93] T. IIDA, G. GUTHRIE: *The physical properties of liquid metals*. Oxford: Calderon Press, 1993.
- [Ima07] R.M. IMAYEV, V.M. IMAYEV, M. OEHRING, F. APPEL: Alloy design concepts for refined gamma titanium aluminide based alloys. In: *Intermetallics* 15 (2007), S. 451-460.
- [Ink93] B.J. INKSON, C.B. BOOTHROYD, C.J. HUMPHREYS: Boron segregation in a (Fe, V, B) TiAl based alloy. In: *Journal De Physique IV* 3 (1993), S. 397-402.
- [Kau70] L. KAUFMAN, H. BERNSTEIN: *Computer Calculation of Phase Diagrams*. New York: Academic Press, 1970.
- [Kel99] P.M. KELLY, M.X. ZHANG: Edge-to-edge matching--a new approach to the morphology and crystallography of precipitates. In: *Materials Forum* 23 (1999), S. 41-62.
- [Kel10] K.F. KELTON, A.L. GREER: *Nucleation in condensed matter: Applications in Materials and Biology*. Amsterdam u.a.: Elsevier, 2010.
- [Kim94] W.T. KIM, B. CANTOR: An adsorption model of the heterogeneous nucleation of solidification. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (1994), S. 3115-3127.
- [Kim98] Y.W. KIM: Strength and ductility in TiAl alloys. In: *Intermetallics* 6 (1998), S. 623-628.
- [Kur05] W. KURZ, D.J. FISHER: *Fundamentals of solidification* 4. Aufl. Uetikon-Zürich: Trans Tech Publ., 2005.
- [Küs03] V. KÜSTNER: *Untersuchungen zur Gefügebildung bei der Erstarrung von γ -Titanaluminid-Legierungen unterschiedlicher Konstitution*. Christian-Albrechts-Universität Kiel, 2003
- [Lan91] L.D. LANDAU, E.M. LIFSCHITZ: *Lehrbuch der theoretischen Physik*. 5. überarb. Auflage Berlin: Akademie-Verlag Berlin, 1991.
- [Lap11] J. LAPIN, Z. GABALCOVA, T. PELACHOVA: Effect of Y₂O₃ crucible on contamination of directionally solidified intermetallic Ti-46Al-8Nb alloy. In: *Intermetallics* 19 (2011), S. 396-403.

- [Mar80] J.W. MARTIN, R.D. DOHERTY: *Stability of microstructure in metallic systems*. Cambridge u.a.: Cambridge Univ. Press, 1980.
- [Max75] I. MAXWELL, A. HELLAWELL: A simple model for grain refinement during solidification. In: *Acta Metallurgica* 23 (1975), S. 229-237.
- [McC89] C. MCCULLOUGH, J.J. VALENCIA, C.G. LEVI, R. MEHRABIAN: Phase-Equilibria and solidification in Ti-Al Alloys. In: *Acta Metallurgica* 37 (1989), S. 1321-1336.
- [Mul63] W.W. MULLINS, R.F. SEKERKA: Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), S. 323-329.
- [Mun00] R.G. MUNRO: Material properties of titanium diboride. In: *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 105 (2000), S. 709-720.
- [Oka10] N.L. OKAMOTO, M. KUSAKARI, K. TANAKA, H. INUI, S. OTANI: Anisotropic elastic constants and thermal expansivities in monocrystal CrB₂, TiB₂, and ZrB₂. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 76-84.
- [Paw68] R.R. PAWAR, V.T. DESHPANDE: The anisotropy of the thermal expansion of α -titanium. In: *Acta Crystallographica Section A* 24 (1968), S. 316-317.
- [Pen99] J.E. PENNER, D.H. LISTER, D.J. GRIGGS, D.J. DOKKEN, M. MCFARLAND: *Aviation and the Global Atmosphere: A special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge u.a.: Cambridge University Press, 1999.
- [Qui09] D. QIU, M.A. ZHANG, J.A. TAYLOR, P.M. KELLY: A new approach to designing a grain refiner for Mg casting alloys and its use in Mg-Y-based alloys. In: *Acta Materialia* 57 (2009), S. 3052-3059.
- [Que04] T.E. QUESTED, A.L. GREER: The effect of the size distribution of inoculant particles on as-cast grain size in aluminium alloys. In: *Acta Materialia* 52 (2004), S. 3859-3868.
- [Rag09] V. RAGHAVAN: Al-B-Ti (Aluminum-Boron-Titanium). In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 30 (2009), S. 610-613.
- [Rea08] S.A. REAVLEY, A.L. GREER: Athermal heterogeneous nucleation of freezing: numerical modelling for polygonal and polyhedral substrates. In: *Philosophical Magazine* 88 (2008), S. 561-579.
- [Sah01] P.R. SAHM, I. EGRY, T. VOLKMANN: *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen: Eine Einführung in die Physik und Technologie flüssiger und fester Metalle*. Berlin u.a.: Springer, 2001.
- [Schu98] P. SCHUMACHER, A.L. GREER, J. WORTH, P.V. EVANS, M.A. KEARNS, P. FISHER, A.H. GREEN: New studies of nucleation mechanisms in aluminium alloys: implications for grain refinement practice. In: *Materials Science and Technology* 14 (1998), S. 394-404.
- [Sen01] O.N. SENKOV, B. CHAKOUMAKOS, J.J. JONAS, F.H. FROES: Effect of temperature and hydrogen concentration on the lattice parameter of

- beta titanium. In: *Materials Research Bulletin* 36 (2001), S. 1431-1440.
- [Sha99] G. SHAO, P. TSAKIROPOULOS: Lattice parameters of TM(3d)-Al solid solutions. In: *Materials Science and Engineering A* 271 (1999), S. 286-290.
- [Shi94] G.J. SHIFLET, J.H. VAN DER MERWE: The role of structural ledges as misfit-compensating defects: fcc-bcc interphase boundaries. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 25A (1994), S. 1895-1903.
- [Tet99] T. TETSUI, S. ONO: Endurance and composition and microstructure effects on endurance of TiAl used in turbochargers. In: *Intermetallics* 7 (1999), S. 689-697.
- [Tur50] D. TURNBULL: Formation of crystal nuclei in liquid metals. In: *Journal of Applied Physics* 21 (1950), S. 1022-1028.
- [Wei08] M. WEIMER, T. KELLY: Gamma TiAl Applications at GE aviation. In: Y.-W. Kim, D. Morris, R. Yang, C. Leyens (Hrsg.): *Structural Aluminides for Elevated Temperature Applications: Gamma Titanium and Other Metallic Aluminides*, TMS, 2008, S. 5.
- [Wit08] V.T. WITUSIEWICZ, A.A. BONDAR, U. HECHT, S. REX, T.Y. VELIKANOVA: The Al-B-Nb-Ti system: III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al-Ti. In: *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008), S. 64-77.
- [Wit09] V.T. WITUSIEWICZ, A.A. BONDAR, U. HECHT, J. ZOLLINGER, L.V. ARTYUKH, T.Y. VELIKANOVA: The Al-B-Nb-Ti system V. Thermodynamic description of the ternary system Al-B-Ti. In: *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009), S. 86-104.
- [Zha05b] M.-X. ZHANG, P.M. KELLY, M.A. EASTON, J.A. TAYLOR: Crystallographic study of grain refinement in aluminum alloys using the edge-to-edge matching model. In: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 1427-1438.
- [Zha05a] M.X. ZHANG, P.M. KELLY: Edge-to-edge matching and its applications - Part I. Application to the simple HCP/BCC system. In: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 1073-1084.
- [Zha09] M.X. ZHANG, P.M. KELLY: Crystallographic features of phase transformations in solids. In: *Progress in Materials Science* 54 (2009), S. 1101-1170.