

SCHRIFTENREIHE DES HZB · EXAMENSARBEITEN

**Mikrostrukturelle Untersuchung
der Entmischung einer
 $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ Superlegierung
mittels dreidimensionaler
Atomsonde und Transmissions-
elektronenmikroskopie**

Florian Vogel

Diplomarbeit

Institut für Angewandte Materialforschung F-11

September 2010

Berichte des Helmholtz-Zentrums Berlin (HZB-Berichte)

Das Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie gibt eine Serie von Berichten über Forschungs- und Entwicklungsergebnisse oder andere Aktivitäten des Zentrums heraus. Diese Berichte sind auf den Seiten des Zentrums elektronisch erhältlich. Alle Rechte an den Berichten liegen beim Zentrum außer das einfache Nutzungsrecht, das ein Bezieher mit dem Herunterladen erhält.

Reports of the Helmholtz Centre Berlin (HZB-Berichte)

The Helmholtz Centre Berlin for Materials and Energy publishes a series of reports on its research and development or other activities. The reports may be retrieved from the web pages of HZB and used solely for scientific, non-commercial purposes of the downloader. All other rights stay with HZB.

**Mikrostrukturelle Untersuchung der Entmischung einer
 $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ Superlegierung mittels
dreidimensionaler Atomsonde und
Transmissionselektronenmikroskopie**

D I P L O M A R B E I T

**an der Hochschule für Angewandte Wissenschaften -
Fachhochschule Hof
Fakultät Ingenieurwissenschaften
Studiengang Werkstoff- und Oberflächentechnik**

**Vorgelegt bei
Prof. Dr. Hans Schmidt
Alfons-Goppel-Platz 1
95028 Hof**

**vorgelegt von
Florian Vogel
Weserstraße 58
12045 Berlin**

Berlin, 29.09.2010

Inhalt

In der vorliegenden Arbeit wurden Entmischung und Wachstumskinetik der Ausscheidungen einer ternären $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Superlegierung, mittels dreidimensionaler Atomsonde und Transmissionselektronenmikroskopie, nach verschiedenen Alterungszeiten bei 940 und 750°C untersucht. Die Hauptziele dieser Studie waren dabei, die Quantifizierung der Entmischung sowie des Vergrößerungsmechanismus und das Verstehen der Verteilung der Legierungselemente auf atomarer Ebene. Die Ergebnisse zeigen, dass Wachstum und Vergrößerung der γ' -Ausscheidungen im Frühstadium gemäß den Vorhersagen der LSW-Theorie verlaufen und im späteren Stadium, durch die Wechselwirkung elastischer Energien, beeinflusst werden. Diese Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit anderen Messungen an ähnlichen Legierungssystemen. Weiterhin wurden in der γ' -Phase Cluster-ähnliche Al- und Ti-reiche Bereiche identifiziert, deren Umgebung Ni-reich ist und eine schwammförmige Morphologie aufweist.

Abstract

In the present work, the decomposition and kinetics of growth of precipitates in a ternary Ni-8,5 at% Al-5,4 at% Ti superalloy after thermal treatment at 940 and 750°C for different ageing times have been investigated by means of transmission electron microscopy and three dimensional atom probe. The major goals of the present work were to quantify the decomposition and the coarsening mechanism of the investigated precipitates, and the understanding of arrangement of alloying elements at atomic scale. The results show that growth and coarsening of γ' -precipitates at the early stages follows the prediction of LSW-theory and at later stages is strongly influenced by interaction of elastic energies. In addition Al, Ti- as well as Ni enriched areas, having sponge-like morphology, have been identified.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Materialphysikalischer Hintergrund	5
1.1 Allgemeines zu Ni-Basis Superlegierungen	5
1.2 Thermodynamik von Legierungen	6
1.2.1 Erstarrung von Schmelzen	6
1.2.2 Keimbildung	7
1.2.3 Thermodynamik struktureller Phasenumwandlungen	8
1.2.4 Festkörperdiffusion.....	9
1.2.5 Ausscheidungsvorgänge	10
1.3 Mikrostruktur und Phasen von Ni-Al-Ti.....	12
1.3.1 Der γ -Mischkristall und die γ' -Phase	12
1.3.2 Phasen im Zustandsschaubild	13
1.4 Kristallographische Definitionen.....	14
1.4.1 Translationsgitter, Gitterebenen und Gittervektoren	14
1.4.2 Darstellung der Orientierung und Beugungsbilder	16
2 Experimentelle Methoden	19
2.1 Material	19
2.1.1 Legierungsbildung.....	19
2.1.2 Wärmebehandlung.....	20
2.2 Probenpräparation	22
2.2.1 Probenpräparation für die dreidimensionale Atomsonde	22
2.2.2 Probenpräparation für das TEM	24
2.3 Dreidimensionale Atomsonden Mikroskopie	25
2.3.1 Feldionenmikroskopie	25
2.3.2 Dreidimensionale Atomsonde	27
2.3.2.1 Massenspektrum.....	29
2.3.2.2 Visualisierung der Atome.....	30
2.3.2.3 Tiefenprofil.....	31
2.3.2.4 Wellenlängenabhängige Filterung (WDF)	32
2.4 Transmissionselektronenmikroskopie	34
2.4.1 Auflösungsvermögen und Linsenfehler.....	34
2.4.2 Bilderzeugung im TEM.....	37
2.4.3 Elektronenbeugung und Phasenkontrast.....	39
3 Ergebnisse	41
3.1 3DAP-Messungen.....	41

3.1.1	Visualisierung und Konzentrationstiefenprofil.....	41
3.1.1.1	Zustand 1: Lösungsgeglüht bei 940°C für 45 min (LG).....	42
3.1.1.2	Zustand 2: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 6 h.....	43
3.1.1.3	Zustand 3: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 12 h.....	45
3.1.1.4	Zustand 4: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 48 h.....	47
3.1.1.5	Zustand 5: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 99 h.....	49
3.1.2	Chemische Zusammensetzung	51
3.1.3	Volumenanteil der Phasen	53
3.2	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung.....	54
3.2.1	Mikrostruktur und Morphologie	55
3.2.1.1	Zustand 1: Lösungsgeglüht bei 940°C für 45 min (LG).....	55
3.2.1.2	Zustand 2: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 6 h.....	55
3.2.1.3	Zustand 3: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 12 h.....	56
3.2.1.4	Zustand 4: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 48 h.....	57
3.2.1.5	Zustand 5: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 99 h.....	58
3.2.2	Größe der γ' -Ausscheidungen	58
4	Diskussion	61
4.1	Entmischung nach dem Lösungsgeglühen.....	61
4.2	Entmischung nach den Wärmebehandlungen	67
5	Zusammenfassung.....	71
	Literaturverzeichnis	75
	Danksagung.....	79

Einleitung

Stationär betriebene Gas- und Dampfturbinen sind ein bedeutender Baustein der weltweiten Stromerzeugung. Um die Wirkungsgrade dieser thermischen Maschinen zu erhöhen und somit die wirtschaftliche und ökologische Bilanz der Turbinen zu verbessern, müssen die Feuerungs-, Abgas- und Materialtemperaturen angehoben werden. Das erfordert neben rein konstruktiven Maßnahmen weiterentwickelte Materialien mit besonderen Hochtemperatureigenschaften für die beanspruchten Komponenten, wie Leit- und Laufschaufeln.

Hochtemperaturwerkstoffe sind Materialien, die oberhalb einer Temperatur von ca. 500°C langfristig für mechanisch, thermisch und korrosiv stark beanspruchte Bauteile eingesetzt werden können. Das Anwendungsfeld von Hochtemperaturwerkstoffen umfasst die Gebiete Energietechnik, Antriebstechnik, chemische Industrie sowie Hüttentechnik und Maschinenbau. Aus der Energie- und Antriebstechnik, dem Turbinenbau für Kraftwerke und Flugzeuge, kommt die treibende Kraft für die Entwicklungen der Ni-Basis-Superlegierungen. Diese bieten ein breites Spektrum zur Legierungsbildung mit sehr hoher Festigkeitssteigerung und gutem Korrosionsschutz und sind deshalb die zurzeit am höchsten in der Kombination thermisch, mechanisch und korrosiv belastbaren Werkstoffe [Bürgel 2006].

Superlegierungen basieren auf Elementen der Gruppe VIII und bestehen meist aus verschiedenen Kombinationen von Eisen, Nickel, Kobalt und Chrom ebenso wie kleinere Mengen von Wolfram, Molybdän, Tantal, Niob, Titan und Aluminium. Es gibt die drei Hauptklassen Nickel-, Eisen- und Kobalt-Basis Superlegierungen [Bürgel 2006].

Das Zulegieren der Elemente Aluminium und Titan mit einer Gesamtkonzentration von bis zu 15 % bewirkt nach mehrstufiger Wärmebehandlung die Bildung einer L1₂-geordneten γ' -Phase $\text{Ni}_3(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x})$, welche maßgeblich für die guten Festigkeitseigenschaften bei hohen Temperaturen verantwortlich ist. Die Verbesserung der Festigkeit durch Zugabe von Al ist durch die damit verbundene starke Mischkristallhärtung bedingt. Die Substitution von Al durch Ti in der γ' -Phase erhöht deren Volumenanteil [Bürgel 2006].

Ni-Basis Superlegierungen erhalten ihre guten mechanischen Eigenschaften durch die Gegenwart von hohen Volumenanteilen (bis zu 70 %) der geordneten Ausscheidungen, die im γ -Mischkristall feinstverteilt sind [Blavette et al. 2007].

Im Lauf der letzten sechzig Jahre beschäftigten sich viele Arbeiten mit Ni-Basis Superlegierungen, stets mit dem Ziel die Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit zu verbessern [Bürgel 2006]. Es gibt zahlreiche Studien zu Morphologie, Ordnung, Wachstums- und Vergrößerungskinetik sowie Diffusion [Karanuratne et al. 2001, Miyazaki et al. 1994, Schmuck et al. 1997]. Auch der Einfluss verschiedener Legierungselemente wurde weitreichend untersucht. Dabei gab es einige Studien an binären Ni-Al [Faulkner & Ralph 1972, Staron & Kampmann 2000] und Ni-Ti [Ardell 1970, Cerri 1990] Legierungen. Die Frühstadien der Alterung von Ni-Basis Legierungen wurden ebenfalls in mehreren Arbeiten untersucht [Alam et al. 2010, Faulkner & Ralph 1972, Hein 1989, Staron & Kampmann 2000].

Eine große Anzahl von Monte Carlo Simulationen trug dazu bei, kinetische Vorgänge besser zu verstehen, und die Brücke zwischen Experiment und Theorie zu schlagen [Abromeit & Matsamura 2002, Pareige et al. 1999, Saito 1997].

Ardell vermutete einen Einfluss des Volumenanteils der Ausscheidungen auf das Vergrößerungsverhalten und modifizierte die Theorie der diffusionsbestimmten Partikelvergrößerung nach Lifshitz und Slyozov sowie Wagner (LSW-Theorie) zur sogenannten modifizierten LSW-Theorie (MLSW) [Ardell 1971]. Einige Jahre später zeigten jedoch Chellman und Ardell, dass der Volumenanteil der Ausscheidungen nicht den geringsten Einfluss auf ihr Vergrößerungsverhalten hat [Chellman & Ardell 1974]. Auch Untersuchungen zu Nukleation, Wachstum und Vergrößerung der γ' -Ausscheidungen von Hein konnten keinen Einfluss des Volumenanteils auf die Vergrößerungskinetik zeigen [Hein 1989].

Einige Arbeiten untersuchten die Auswirkungen von kohärenten Spannungsenergien auf das Phasengleichgewicht in Ni-Al-Ti Legierungen. Dabei konnte ein wesentlicher Einfluss von thermodynamischen Triebkräften auf das Vergrößerungsverhalten bewiesen werden [Maebashi & Doi 2004, Miyazaki et al. 1994, Doi 1996].

Arbeiten von Njah und Dimitrov sowie von Hein kommen zu dem Ergebnis, dass die Ausscheidungen im Frühstadium der Entmischung sphärisch und zufällig in der Matrix verteilt sind, später jedoch kubische Gestalt annehmen und sich in der Matrix entlang $\langle 100 \rangle$ ausrichten [Hein 1989, Njah & Dimitrov 1989].

Bis zu über vier Größenordnungen der Auslagerungszeit beobachtete Hein ein sehr träges Wachstum der γ' -Ausscheidungen, das mit gängigen Wachstumstheorien übereinstimmt (LSW-Theorie, Ostwald-Reifung) [Hein 1989]. Auch Njah und Dimitrov zeigten, dass die Kinetik der Vergrößerung mit der des diffusionsgesteuerten Zusammenwachsens verträglich ist. Außerdem kamen sie zu dem Ergebnis, dass die Vergrößerungsrate von der Zusammensetzung der Legierung abhängig ist, und dass auch das Verhältnis von Al/Ti auf die Vergrößerung Einfluss nimmt [Njah & Dimitrov 1989].

Trotz unzähliger Arbeiten und vieler wichtiger Fortschritte auf dem Gebiet der Ni-Basis Superlegierungen sind noch nicht alle Fragen geklärt. Viele Potentiale sind noch ungenutzt.

Jüngst veröffentlichten Hata et al. eine Studie an einer übersättigten Ni-Al-Ti Legierung, in deren γ' -Ausscheidungen es nach zweistufiger Wärmebehandlung zur Ausscheidung von γ -Partikeln kam. Der Bildungsmechanismus dieser γ -Partikel, die das Vergrößerungsverhalten wesentlich hemmen, ist noch nicht vollständig verstanden [Hata et al. 2008].

Deshalb ist eine zentrale Frage dieser Arbeit, wie die Elemente innerhalb der γ' -Phase auf atomarer Ebene verteilt sind bzw. wie die Ordnung innerhalb der Phase beschaffen ist und charakterisiert werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Ni-Basis Superlegierung mit der Zusammensetzung $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) untersucht. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Mikrostruktur der Superlegierung sowie die Phasenbildung und deren Phasengrenzen zu untersuchen. Zur Untersuchung der Entmischung und der Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde die dreidimensionale Atomsonde eingesetzt (engl. three dimensional atom probe, 3DAP). Die 3DAP ist ein Messgerät, welches es möglich macht, ein atomgetreues dreidimensionales Abbild des untersuchten Volumens zu visualisieren und ein Massenspektrum sowie ein Tiefenprofil der Atomverteilung zu erstellen. Die Entwicklung der Morphologie der γ' -Ausscheidungen wurde mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) verfolgt.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Das Kapitel "*Materialphysikalischer Hintergrund*" führt in das Gebiet der Ni-Basis Superlegierungen ein, erläutert die thermodynamischen Grundlagen und kristallographische Definitionen. Das Kapitel "*Experimentelle Methoden*" beschreibt die Material- und Probenherstellung sowie die experimentellen Verfahren. Danach werden die gewonnenen Ergebnisse der Messungen, im Kapitel "*Ergebnisse*" vorgestellt. Diese werden anschließend im Kapitel "*Diskussion*" miteinander, sowie mit denen aus der Literatur bekannten anderer Autoren, verglichen und diskutiert. Im letzten Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst.

1 Materialphysikalischer Hintergrund

Ni-Basis Superlegierungen bilden eine besondere Werkstoffklasse mit einigen herausragenden Eigenschaften. Die charakteristischen Merkmale werden im folgenden Kapitel anhand einiger Beispiele zunächst verdeutlicht. Außerdem sollen grundlegende Zusammenhänge der Thermodynamik und den daraus resultierenden Triebkräften für Bildungs- und Umwandlungsprozesse in Legierungen dargelegt werden. Zuletzt werden Definitionen aus der Kristallographie eingeführt, die für die Arbeit mit diesem Materialsystem und die verwendeten Untersuchungs- und Analysemethoden erforderlich sind.

1.1 Allgemeines zu Ni-Basis Superlegierungen

Einige wichtige Merkmale von Ni-Basis Superlegierungen liegen darin, dass die Gitterstruktur bis zum Schmelzpunkt durchgehend kfz ist, d.h. es brauchen keine gitterstabilisierenden Elemente hinzugefügt werden. Außerdem können sehr hohe Al-Gehalte legiert werden, wodurch man Korrosionsschutz bis zu sehr hohen Temperaturen erreicht. Mit anderen Basiselementen ist eine so hohe Festigkeitssteigerung durch Legierungsmaßnahmen nicht möglich [Hornbogen 2001]. Der E-Modul von Ni ist mit 215 GPa bei Raumtemperatur etwa so hoch wie der von Fe (210 GPa) und Co (213 GPa) [Hornbogen 2001, Weißbach 2007]. Ni-Basis Superlegierungen zeichnen sich besonders durch eine hohe thermische Langzeitgefügestabilität aus. Sie besitzen ausreichende mechanische Eigenschaften hinsichtlich: Kriech- und Zeitstandfestigkeit; niederzyklischer Hochtemperatur-Ermüdungsfestigkeit (HT-LCF)¹ und thermischer Ermüdungsfestigkeit (TF)²; hoch-zyklischer Hochtemperatur-Ermüdungsfestigkeit (HT-HCF)³ bei schwingenden Bauteilen sowie Mindestduktilität und -zähigkeit. Außerdem weisen Ni-Basis Superlegierungen ausreichende Hochtemperatur-Korrosionsbeständigkeit auf, falls der Betrieb nicht in inerter Atmosphäre erfolgt. Im Detail sind das: hohe thermodynamische Stabilität

¹ HT-LCF: High temperature - low-cycle fatigue.

² TF: Thermal fatigue.

³ HT-HCF: High temperature - high-cycle fatigue.

der Deckschicht bei gleichzeitig geringer Wachstumsrate der Deckschicht (parabolisches Deckschichtwachstum mit geringer Wachstumskonstante); gute Deckschichthaftung für zyklische Beständigkeit; ausreichendes Reservoir des deckschichtbildenden Elements für die Deckschichtnachbildung; geringe Löslichkeit für Elemente aus der Umgebung (z.B. Sauerstoff) und geringe Reaktionsbereitschaft mit nicht deckschichtbildenden Elementen; keine Bildung schmelzflüssiger oder flüchtiger Phasen mit Elementen aus der Umgebung bei Betriebstemperatur. Trotz hoher Beständigkeit gegen mechanische, thermische und chemische Beanspruchung sind Bauteile aus Ni-Basis Superlegierungen reproduzierbar in der Herstellung sowie in der Be- und Verarbeitung. Weiterhin können kritische Fehlergrößen zerstörungsfrei geprüft werden [Bürgel 2006].

1.2 Thermodynamik von Legierungen

Wesentlich für die hohe mechanische Belastbarkeit bei hohen Temperaturen ist die durch Ausscheidung gebildete γ' -Phase, auf deren Entstehen, die Zusammensetzung, Struktur sowie das kinetische Verhalten unter Temperatureinfluss in den folgenden Kapiteln im Detail eingegangen wird.

1.2.1 Erstarrung von Schmelzen

Die feste und die schmelzflüssige Phase von Metallen existieren bei der Temperatur T_{kf} gleichzeitig, sie sind miteinander im Gleichgewicht. Die Bedingungen, unter denen die Phasen sich im Gleichgewicht befinden, sind thermodynamisch mit Hilfe der freien Energie formuliert. Die freie Energie eines Stoffes ist demnach die Summe der freien Energien aller Phasen, sie wird als $G = H - TS$ (Gibbs⁴-Energie) oder auch als $F = U - TS$ (Helmholtz⁵-Energie) definiert. Unter der Annahme, dass in Festkörpern und bei den Bedingungen des Einsatzes als Werkstoff der Druck meist als konstant angesehen werden kann, gilt: $G \approx F$, $p = \text{const.}$ [Hornbogen 2001].

Für ein Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase gilt folgende Bedingung:

⁴ Josiah Willard Gibbs (* 11. Februar 1839 in New Haven, Connecticut; † 28. April 1903 ebenda) war ein US-amerikanischer Physiker.

⁵ Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (* 31. August 1821 in Potsdam; † 8. September 1894 in Charlottenburg) war ein deutscher Physiologe und Physiker.

$$G_k = G_f$$

$$H_k - T_{kf} \cdot S_k = H_f - T_{kf} \cdot S_f \quad (1.1)$$

Beim Punkt T_{kf} ist diese Bedingung erfüllt, jeweils unter oder über dieser Temperatur ist die Phase mit der geringeren freien Energie stabil. Nach einigen Umformungen folgt aus Gl. (1.1), dass mit zunehmendem Temperaturunterschied ΔT von der Gleichgewichtstemperatur T_{kf} ein zunehmender Unterschied der freien Energien ΔG zu erwarten ist:

$$\Delta G_{kf} = \Delta H_{kf} - T \cdot \Delta S_{kf} \quad (1.2)$$

Nach der Gleichgewichtslehre müsste also mit der Abweichung $\Delta T = T_{kf} - T$ von der Gleichgewichtstemperatur bei $T \geq T_{kf}$ der schmelzflüssige und bei $T \leq T_{kf}$ der feste Zustand vorliegen, da in der Näherung, dass ΔH_{kf} und ΔS_{kf} nicht von der Temperatur abhängen, und nach einigen Umformungen weiterhin gilt:

$$\Delta G_{kf} = \frac{\Delta T}{T_{kf}} \cdot \Delta H_{kf} \quad (1.3)$$

1.2.2 Keimbildung

In der Realität erstarrt ein schmelzflüssiges Metall nicht genau unterhalb von T_{kf} , sondern erst nach einer gewissen Unterkühlung, da die Oberflächenbildungsarbeit zunächst größer ist als der aus dem Übergang in die neue stabile Phase resultierende Energiegewinn; man spricht auch von der Keimbildungsbarriere. Unter der Annahme, dass ein Keim ein kugelförmiges Teilchen ist, findet Keimbildung aufgrund statistischer Fluktuationen kleiner kristalliner Teilchen nur dann statt, wenn die Unterkühlung der Schmelze ausreicht, um den kritischen Keimbildungsradius r_c zu überschreiten. Ist $r > r_c$ können die Keime wachsen.

Nach Hornbogen ist die freie Enthalpie einer Keimkonfiguration ΔG^K als Funktion des Radius und der Temperatur die Summe aus der Umwandlungsenergie, die bei Unterkühlung unterhalb von T_{kf} frei wird, und der Grenzflächenenergie γ_{kf} , die aufgebraucht werden muss [Hornbogen 2001]:

$$\Delta G^K(r, T) = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta g_{kf}(T) + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma_{kf} \quad (1.4)$$

mit Δg_{kf} als die Energie der Phasenumwandlung pro Mol oder pro Volumen. Die kritische Keimgröße r_c , von der an ein Keim unter Abnahme der freien Energie weiterwachsen kann, folgt damit zu [Hornbogen 2001]:

$$r_c = \frac{2 \cdot \gamma_{kf}}{\Delta g_{kf}} \quad (1.5)$$

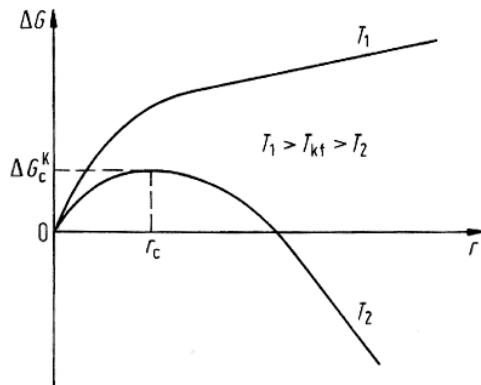


Abbildung 1.1: Die Energie von Schwankungen ΔG , abhängig von deren Größe bei $T_1 > T_{kf}$ und $T_2 < T_{kf}$, r_c ist die kritische Keimgröße, ΔG_c^k die Aktivierungsenergie der Keimbildung (Keimbildungsarbeit) [Hornbogen 2001].

1.2.3 Thermodynamik struktureller Phasenumwandlungen

Strukturelle Phasenumwandlungen sind Phasenübergänge im festen Zustand, die mit Änderungen der Struktur und des Volumenanteils verbunden sind. Voraussetzung dafür ist das Überschreiten einer Phasengrenze im festen Zustand. Verschwindet bei einer Umwandlung die ursprüngliche Phase nicht vollständig, weil sie thermodynamisch in einem Zweiphasengebiet abläuft, spricht man von einer Ausscheidungsreaktion, z.B. gezielte Gefügeeinstellung durch Ausscheidung der γ' -Phase in warmfesten γ -Ni-Legierungen [Hornbogen 2001].

Die Umwandlungstypen struktureller Phasenumwandlungen werden anhand verschiedener Kennzeichen unterschieden. Es gibt diffusionsabhängige Umwandlungen (weitreichend oder nur in der Umwandlungsfront), Umwandlungen mit auftretenden Strukturänderungen, die gekoppelte und gleichzeitige Bildung von zwei Phasen sowie die Umwandlung durch Scherung des Gitters der Matrixphase in das Gitter der Produktphase [Hornbogen 2001].

Allen Phasenumwandlungen liegt eine thermodynamische Triebkraft zugrunde. Bei Legierungssystemen mit temperaturabhängiger Gleichgewichtskonzentration entmischt (diffusionsbestimmte Umwandlung) sich die Legierung bei Abkühlung und zerfällt in zwei

Phasen verschiedener Zusammensetzung (Änderung der Konzentration und des spezifischen Volumens), sofern gleichartige Atompaaire eine niedrigere Energie haben als ungleichartige. Das ist der Fall, wenn der Paar-Vertauschungsparameter $\varepsilon > 0$ gilt. Die Vertauschungsenergie ε , die gewonnen ($\varepsilon < 0$) oder aufgewendet ($\varepsilon > 0$) werden muss, wenn man eine AB-Bindung aus zwei AA- bzw. zwei BB-Bindungen herstellt, ist [Haasen 1994]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} \cdot (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \quad , \quad (1.6)$$

mit den Wechselwirkungsenergien ε_{ij} . Auf eine weitergehende Betrachtung der Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn und der Paarverteilung wird an dieser Stelle verzichtet. Eine detaillierte Beschreibung der Hintergründe ist bei [Haasen 1994] zu finden.

1.2.4 Festkörperdiffusion

Bei Hochtemperaturvorgängen ist die Diffusion der entscheidende Elementarprozess. Durch das 1. Ficksche Gesetz ist der Diffusionskoeffizient D definiert [Bürigel 2006]:

$$J = \frac{N}{A \cdot t} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad , \quad (1.7)$$

wobei J der Materialfluss der Atome in $[\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$, N die Anzahl der diffundierenden Atome, A die betrachtete Diffusionsfläche in $[\text{m}^2]$, c die Konzentration der Atome in $[\text{Atome}/\text{m}^3]$ und x eine Wegkoordinate in $[\text{m}]$ ist. $\partial c / \partial x$ ist der Konzentrationsgradient, der die Richtung des Diffusionsstromes vorgibt [Bürigel 2006].

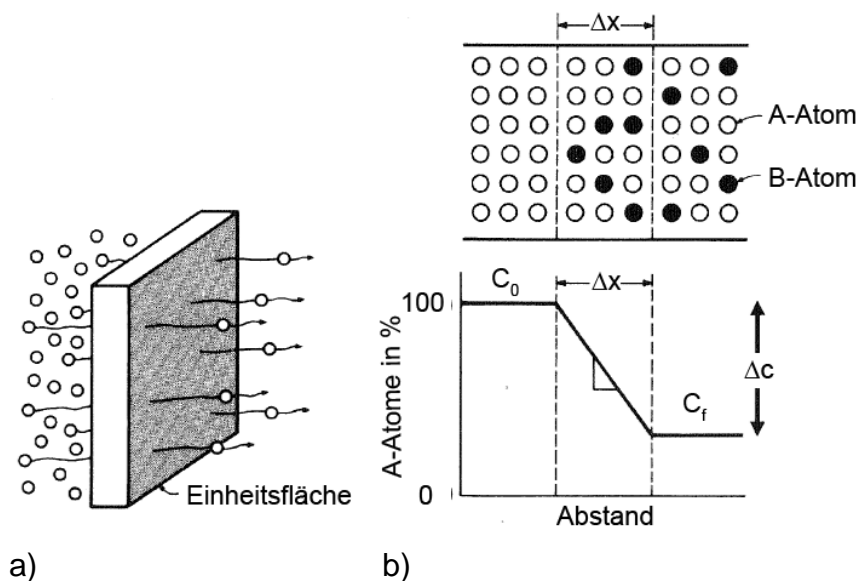


Abbildung 1.2: Zur Definition des Diffusionsstromes. a) Die Stromdichte ist die pro Zeiteinheit durch die Einheitsfläche tretende Anzahl von Teilchen. b) Die Diffusionsstromdichte ist dem Konzentrationsgradienten $\Delta c / \Delta x = (c_0 - c_f) / \Delta x$ proportional (1. Ficksches Gesetz) [Gottstein 2007].

Im betrachteten ternären System Ni-Al-Ti ist die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von Ort und Zeit von Interesse. Unter Einbeziehung der Kontinuitätsgleichung in das 1. Ficksche Gesetz erhält man nach Gottstein das 2. Ficksche Gesetz, mit $\partial c/\partial t$ als Konzentrationsänderung pro Zeit, zu [Gottstein 2007]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad . \quad (1.8)$$

1.2.5 Ausscheidungs Vorgänge

Bei Legierungen, die in einem homogenen Mischkristallgebiet lösungsgeglüht werden können und bei der Abkühlung in ein Mehrphasengebiet hineinlaufen, sind Ausscheidungsumwandlungen möglich. Zuerst wird die Ausbildung eines Phasengleichgewichtes durch geeignet schnelle Abkühlung unterdrückt. Dadurch entsteht ein übersättigter Mischkristall. Damit ist eine treibende Kraft für Aushärtungsumwandlungen geschaffen. Der Ausscheidungsprozess spielt sich in drei möglichen Stadien ab [Bürigel 2006]:

- Keimbildung
- Keimwachstum
- Vergrößerung/Reifung.

In **Abbildung 1.3** ist die Abhängigkeit des Teilchenvolumenanteils f_V , des Teilchendurchmessers d_T und des Teilchenabstandes λ_T in den drei Stadien, von der Zeit dargestellt. Während der Inkubationszeit bilden sich Keime der kritischen Größe d^* . Das anschließende Teilchenwachstum folgt meist einem $t^{0,52}$ -Gesetz, wobei der Volumenanteil in der Wachstumsphase annähernd linear mit der Zeit zunimmt, bis er den Gleichgewichtsendwert erreicht hat. Bei der Vergrößerung, auch Ostwald-Reifung genannt, bleibt der Volumenanteil f_V etwa konstant, während es zu einer Umlösung des Teilchengefüges mit Vergrößerung kommt. Hierbei wächst der Teilchendurchmesser nach einem $t^{0,33}$ -Gesetz [Bürigel 2006].

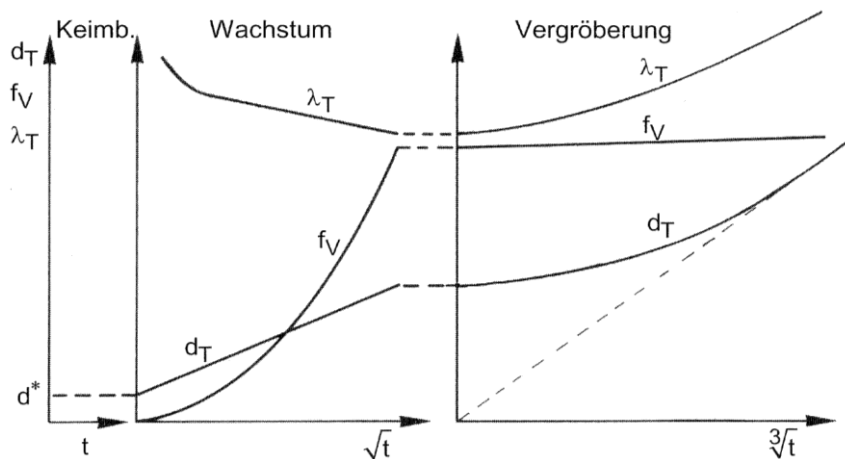


Abbildung 1.3: Zeitlicher Verlauf der Teilchengröße, des -abstandes sowie des -volumenanteils bei der Keimbildung, dem Wachstum und der Vergrößerung (nach [Bürgel 2006]).

Vergrößerung (Ostwald-Reifung)

Hat die B-Konzentration in der Matrix durch Entmischung den Wert der Löslichkeit erreicht, befindet sich das Gefüge dennoch nicht im Gleichgewicht. Nach Abschluss der Wachstumsphase, in der sich der Volumenanteil bis zum Gleichgewichtsendwert erhöht hat, kommt es zur Vergrößerung bei konstantem Volumenanteil [Bürgel 2006, Haasen 1994]. Dieser um das Jahr 1900 von Wilhelm Ostwald⁶ entdeckte Vorgang wird als Ostwald-Reifung bezeichnet.

Bei gleichem Volumenanteil ist die Gesamtoberfläche vieler kleiner Ausscheidungen größer, als die weniger Grober. Der stabile Gleichgewichtszustand ist dann erreicht, wenn die Grenzflächenenthalpie minimal ist. Analog zur Kornvergrößerung wachsen bei der Teilchenvergrößerung die großen auf Kosten der kleinen Partikel. Es setzt ein Diffusionsstrom ein von den kleineren hin zu den größeren Teilchen, bis sich die kleinen schließlich auflösen [Hornbogen 2001].

LSW-Theorie

Dabei ist die LSW-Theorie nach Lifshitz und Slyozov [Lifshitz & Slyozov 1961], sowie Wagner [Wagner 1961] die anerkannteste Vergrößerungstheorie die sich auf die Ostwald-Reifung bezieht. Es wird die Vergrößerung sphärischer Partikel in einer homogenen Matrix beschrieben. Der Materialtransport geschieht durch Volumendiffusion. Mathematisch lässt sich die Vergrößerung mit einem $t^{0,33}$ -Gesetz beschreiben. Die LSW-Theorie ist allerdings einigen Einschränkungen unterworfen und berücksichtigt z.B. elastische Verspannungen oder die Größe der Ausscheidungen noch nicht. In den Arbeiten von Doi [Doi 1996] und

⁶ Wilhelm Ostwald (* 2. September 1853 in Riga; † 3. April 1932 in Leipzig), deutsch-baltischer Chemiker und Nobelpreisträger (Chemie).

Kawasaki [Kawasaki & Enomoto 1988] werden diese Einflussfaktoren einbezogen (s. Kapitel 4.2 *Entmischung nach den Wärmebehandlungen*).

1.3 Mikrostruktur und Phasen von Ni-Al-Ti

1.3.1 Der γ -Mischkristall und die γ' -Phase

Die γ -Phase ist ein Substitutionsmischkristall mit der Struktur des kubischflächenzentrierten Gitters (F). Die verschiedenen Arten der Atome (Ni, Al, Ti) sind statistisch auf den Gitterplätzen verteilt. Die γ' -Phase besitzt ein kubisch-primitives Gitter (P), in welchem die Nickelatome auf den Flächenmitten und die Aluminium- oder Titanatome auf den Würfecken sitzen (s. **Abbildung 1.4**).

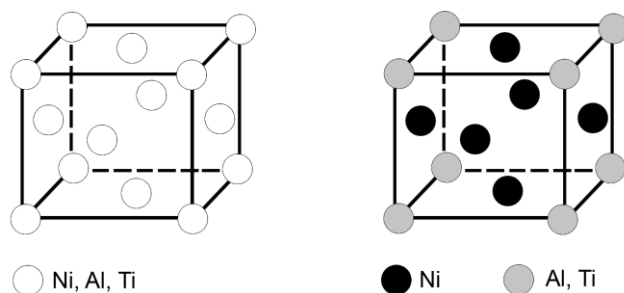


Abbildung 1.4: Kfz-Gitterstruktur und Gitterplätze der Ni-, Al- und Ti-Atome. Links: γ -Phase. Rechts: γ' -Phase mit Ni auf den Mitten der Würfelflächen.

Die γ -Phase bildet die Matrix, in welcher γ' sowohl teilkohärent als auch kohärent ausscheidet. Die Zellenkanten der würfelförmigen Ausscheidungen sind aufgrund der ähnlichen Gitterparameter von γ und γ' exakt parallel, entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung ausgerichtet. Kleinere Ausscheidungen sind zusammenhängend mit der Matrix (kohärent), d.h. geringe Abweichungen der Gitterparameter werden über elastische Verzerrungen ausgeglichen, welche zu Kohärenzspannungen führen. Die γ' -Phase ist eine atomar geordnete Phase, das macht es für Versetzungen schwer sie zu durchdringen. Die Ordnung behindert die Versetzungsbewegung und verstärkt dadurch die Legierung [Bhadeshia 2010].

Aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter von γ und γ' tritt eine Fehlpassung δ auf, sie ist wie folgt definiert:

$$\delta = \frac{a_p - a_m}{(a_p + a_m)/2} \quad . \quad (1.9)$$

Wobei a_p und a_m die Gitterparameter der Ausscheidung, bzw. der Matrix bedeuten [Hornbogen 2001].

1.3.2 Phasen im Zustandsschaubild

In einem Legierungssystem begrenzter Löslichkeit nimmt die Löslichkeit der Stoffe ineinander mit Absenkung der Temperatur ab. Das führt zur Existenz mehrerer Phasen, abhängig von der Konzentration der Legierungselemente und der Temperatur im System⁷. Die γ' -gehärteten Ni-Basis Superlegierungen befinden sich im punktierten Zweiphasenfeld ($\gamma + \gamma'$), wie auf der Ni-Seite des binären Ni-Al-Zustandsschaubildes⁸ in **Abbildung 1.5** zu sehen ist. Der Existenzbereich für den Ni-Mischkristall im binären System, also die γ -Phase, liegt dabei oberhalb von 90 at.% Ni, die γ' -Phase existiert im Bereich $75 \pm 0,83$ at.% Ni. Im Zwei-phasengebiet $\gamma + \gamma'$ streben die Phasen aus thermodynamischer Sicht der Zusammensetzung der entsprechenden Einphasengebiete entgegen. Im ternären System verbreitert die Gegenwart von Ti die Grenze für den Existenzbereich von γ' geringfügig und verschiebt sie zu einem etwas höheren Ni-Anteil zu $75,00 \pm 2,86$ at.% (s. **Abbildung 1.6**).

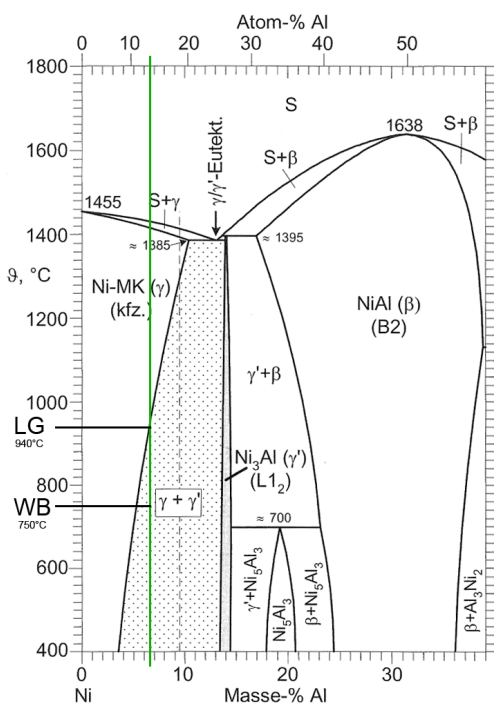


Abbildung 1.5: Ni-Seite des Zustandsschaubilds Ni-Al (MK: Mischkristall) [Bürgel 2006]. Lage der Legierung $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) im binären Phasendiagramm (grüne Linie). Das Gleichgewicht beim Lösungsglühen ist mit LG, das Gleichgewicht bei der Wärmebehandlung mit WB gekennzeichnet.

Das binäre Phasendiagramm dient in diesem Fall dazu, eine Übersicht über die Umwandlungs- und Existenzbereiche der Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung zu erhalten. Da es sich bei der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Le-

⁷ Der Druck, der aus Gründen der Entropie berücksichtigt werden müsste, wird bei dieser Betrachtung vernachlässigt, siehe Kapitel 1.2 *Thermodynamik von Legierungen*.

⁸ Eine Sammlung binärer Phasendiagramme ist bei Hansen und Anderko zu finden [Hansen & Anderko 1985].

gierung um ein Dreistoffsystem (ternär) handelt, muss für eine genaue Betrachtung ein ternäres Phasendiagramm herangezogen werden. Dabei erfordert die Darstellung eine weitere Dimension. Im Konzentrationsdreieck Ni-Al-Ti ist die Zusammensetzung durch einen Punkt festgelegt, die Temperaturachse steht senkrecht zur Zeichenebene [Hornbogen 2001]. In **Abbildung 1.6** ist ein ternäres Phasendiagramm für das System Ni-Al-Ti bei 750°C dargestellt.

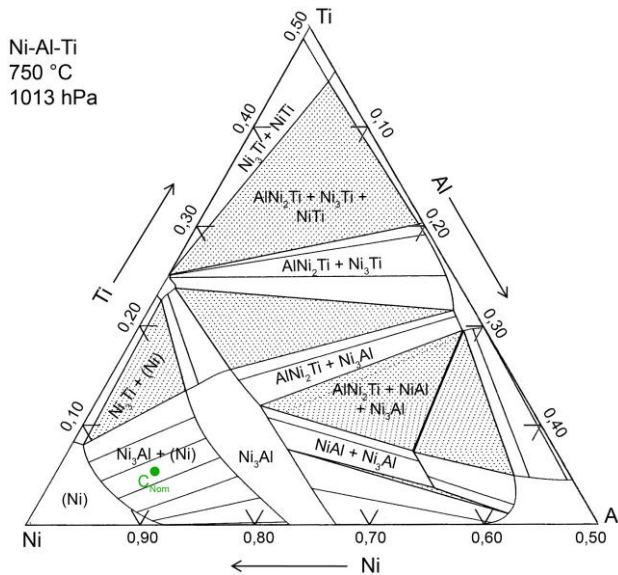


Abbildung 1.6: Ternäres Phasendiagramm für Ni-Al-Ti bei 750°C [Bhadeshia 2010]. Die Lage der nominellen Zusammensetzung C_{Nom} wird durch den grünen Punkt markiert ($\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%)).

1.4 Kristallographische Definitionen

1.4.1 Translationsgitter, Gitterebenen und Gittervektoren

Kristalle können in eines der sieben Raumgitter nach Bravais⁹, kubisch, tetragonal, orthorhombisch, hexagonal, monoklin, rhomboedrisch oder triklin eingeteilt werden. Der in **Abbildung 1.4** gezeigte kubischflächenzentrierte Kristall, oder allgemein die Elementarzelle, ist durch drei Basisvektoren a_1 , a_2 , a_3 , aufgespannt. Der gesamte Kristall kann durch Verschiebung der Elementarzelle entlang der drei Achsen um ganzzahlige Vielfache m , n , o aufgebaut werden

$$\vec{V} = ma_1 + na_2 + oa_3 \quad . \quad (1.10)$$

⁹ Auguste Bravais (* 23. August 1811 in Annonay, Frankreich; † 30. März 1863 in Le Chesnay), französischer Physiker und Mitbegründer der Kristallographie.

Auch die Lage eines Atoms in der Elementarzelle ist von einem gewählten Nullpunkt aus durch einen Vektor und ein Zahlentripel u, v, w , das kleiner als 1 ist, beschreibbar

$$\vec{A} = ua_1 + va_2 + wa_3 \quad . \quad (1.11)$$

Das Zahlentripel beschreibt nicht nur die Lage eines Atoms sondern auch eine Richtung im Raum. Für die Bezeichnung einer Raumrichtung oder einer Gitterebene wird ein primitives Zahlentripel h, k, l , die Millerschen¹⁰ Indizes (Angabe ohne einen gemeinsamen Teiler) verwendet, z.B. [213]. Die in **Tabelle 1.1** gezeigte Nomenklatur legt eindeutig die Art einer solchen Angabe fest.

Tabelle 1.1: Nomenklatur von Gitterebenen und Gittervektoren. Die spezifische Angabe bezeichnet eine bestimmte Ebene oder Richtung, die Angabe als Typ alle dazu äquivalenten Ebenen oder Richtungen.

	Spezifisch	Typ
Gitterebene	(...)	{...}
Gittervektor	[...]	<...>

Dabei beschreibt die Angabe $\{100\}$ für eine Gitterebene, die durch ihre Schnittpunkte mit den Kristallachsen festgelegt ist, wegen der Translationssymmetrie alle dazu äquivalenten Ebenen (100) , $(\bar{1}00)$, (010) , $(0\bar{1}0)$, (001) und $(00\bar{1})$ [Reimer 1967]. Diese Angaben entsprechen den sechs Flächen eines Würfels. Negative Indizes werden dabei durch einen Strich darüber gekennzeichnet (s. **Abbildung 1.7**).

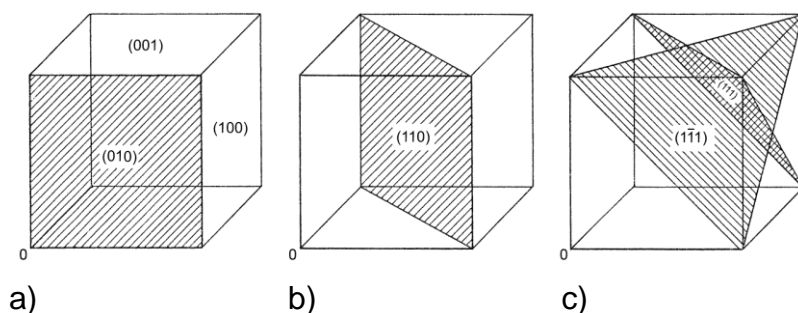


Abbildung 1.7: Lage der a) Würfebenen $\{100\}$, b) Dodekaederebenen $\{110\}$ und c) Oktaederebenen $\{111\}$ in kubischen Kristallen [Reimer 1967].

Der Gitterparameter, welcher zur Beschreibung des Kristalls dient, ist entweder eine Seitenlänge der Elementarzelle oder ein Winkel zwischen den Kanten der Zelle. Umfang-

¹⁰ Willian Hallowes Miller (* 6. April 1801 in Velindre, Carmarthshire, Wales; † 20. Mai 1880 in Cambridge), britischer Mineraloge, Kristallograph und Physiker.

Trifft z.B. ein Elektronenstrahl auf den Kristall, entstehen je nach Orientierung des Kristalls unterschiedliche Beugungsmuster¹², die für die jeweilige Orientierung des Kristalls charakteristisch sind [Edington 1974]. Da im TEM die Kanten der γ' -Ausscheidungen nur in der {001}-Richtung sichtbar sind, ist es für eine Analyse der Mikrostruktur notwendig, die Probe bzw. Kristallite in der Probe durch Verkippen des Probenhalters um zwei Achsen, in die richtige Orientierung zu bringen. Die Winkel zwischen den Orientierungen lassen sich entweder berechnen oder aus Tabellenwerken entnehmen. Die Beugung von Elektronenstrahlen an Gitterebenen in Kristalliten wird in Kapitel 2.4 *Transmissionselektronenmikroskopie* detailliert erläutert. In **Abbildung 1.9** sind TEM-Aufnahmen einiger Beugungsmuster (SAD-Aufnahmen, engl. Selected Area Diffraction) bestimmter Orientierungen dargestellt.

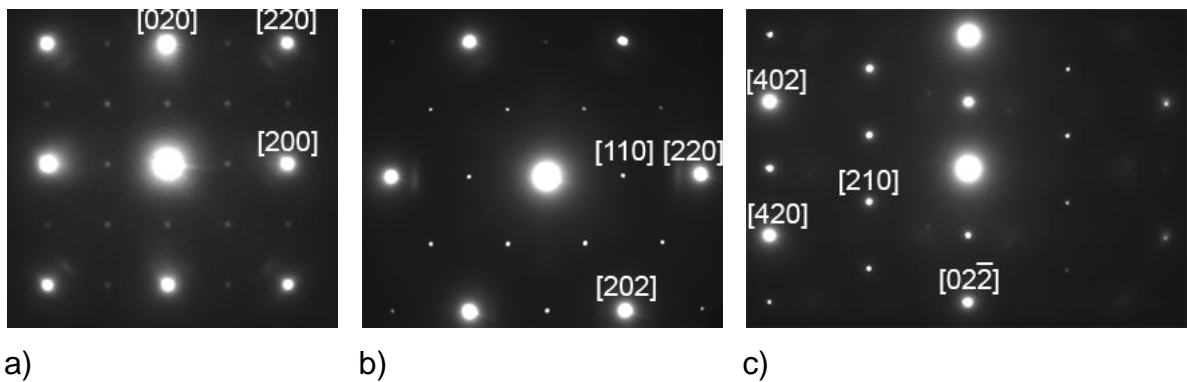


Abbildung 1.9: TEM Beugungsmuster (SAD) der Legierung $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) nach verschiedenen Wärmebehandlungen (kfz-Struktur). a) [001]-Orientierung (LG), b) [111]-Orientierung (LG + 750°C für 6 h) und c) [122]-Orientierung (LG + 750°C für 48 h). Die Überstruktureflecke (kleinere, intensitätsschwächere Punkte) entstehen durch die geordnete Struktur des Gitters.

¹² Eine Sammlung von Beugungsmustern verschiedener Orientierungen ist bei Edington [Edington 1975] zu finden.

2 Experimentelle Methoden

Der Schlüssel zum Verständnis der Eigenschaften von Materialien ist die Kenntnis der physikalischen Grundlagen. In diesem Kapitel soll die physikalisch, messtechnische Basis für die Untersuchung der vorliegenden Legierung geklärt werden. Es untergliedert sich in die Bereiche *Material*, *Probenpräparation*, *Dreidimensionale Atomsonden Mikroskopie* und *Transmissionselektronenmikroskopie*. Es werden die Verfahren und Messmethoden und deren physikalisch zugrunde liegenden Prinzipien und Einschränkungen erläutert.

2.1 Material

2.1.1 Legierungsbildung

Die Legierung mit der internen Legierungsnummer 1203 wurde nach dem Prinzip der Hochfrequenz-Induktionserwärmung mit Levitation (lat. Levitas = Leichtigkeit) unter Argonatmosphäre ($8 \cdot 10^{-6}$ hPa)¹³ hergestellt. Dieses Kalttiegelschmelzverfahren funktioniert nach dem Prinzip eines Magnetfeldverdichters. Der Tiegel besteht aus mehreren wassergekühlten, separierten Segmenten, die berührungslos von einer wassergekühlten als Primärinduktor dienenden Spule umgeben sind. Der Tiegel befindet sich in einem Glaszylinder mit Ventilanschlüssen der evakuiert und gegebenenfalls kontrolliert mit Inertgas geflutet werden kann.

Wird die Spule von Mittelfrequenzströmen durchflossen, induziert das dabei entstehende Magnetfeld entsprechende Ströme in dem Tiegel. Die Ströme im Tiegel wiederum erzeugen Mittelfrequenzströme in der Last, also dem aufzuschmelzenden Material. Es entsteht ein magnetisches Dipolmoment, das mit dem äußeren Feld in Wechselwirkung tritt, wodurch das Material in der Schwebe gehalten und durch Joulesche Wärme aufgeheizt bzw. geschmolzen wird [Sahm et al. 1999]. Aufgrund der gerichteten Feldlinien

¹³ Alle Druckangaben in dieser Arbeit werden in hPa (Hektopascal, 1 hPa = 1 mbar = 100 Pa) gemacht.

findet eine homogene Durchmischung durch eine Strömung in der Schmelze statt. In **Abbildung 2.1** ist der schematische Aufbau eines solchen Kaltwandtiegels dargestellt.

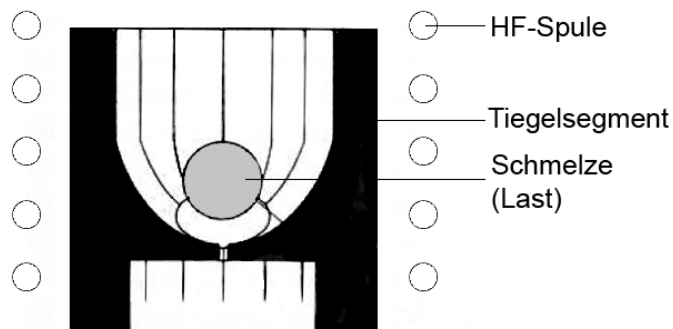


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Schmelzcharakteristik eines induktiven Kaltwandtiegels.

Zuerst wurde eine Vorlegierung mit den Bestandteilen Ni und Ti erschmolzen und in einem erneuten Durchgang das Al hinzu legiert. Die Ausgangsmaterialien lagen in Form von Barren mit den in **Tabelle 2.1** aufgelisteten Anteilen, Reinheitsgraden und Schmelztemperaturen vor. Die Energiezufuhr wurde gestoppt sobald das Material aufgeschmolzen war und einige Zeit in der Schwebelage gehalten wurde, so dass sich eine homogene Mischung bilden konnte. Eine Kontamination der Schmelze mit Tiegelmateriale ist so gut wie ausgeschlossen. Der auf diese Weise hergestellte Ingot wurde mehrmals (bis zu 5 mal) umgeschmolzen, um eine homogene Verteilung der Legierungselemente zu erreichen.

Tabelle 2.1: Anteil, Reinheitsgrad und Schmelzpunkt der Legierungskomponenten.

Element	Anteil [at.%]	Reinheitsgrad [%]	Schmelzpunkt [°C]
Nickel (Ni)	86,1	99,99	1455
Aluminium (Al)	8,5	99,999	660
Titian (Ti)	5,4	99,99	1668

2.1.2 Wärmebehandlung

Die mechanischen Eigenschaften des γ' -gehärteten Ni-Basis Werkstoffs wurden nach dem Gießen des Ingots mit einer klassischen zweistufigen Wärmebehandlung gezielt eingestellt.

Die dabei verfolgten Ziele waren:

- homogenes Verteilen der Legierungselemente;
- Abbau von herstellungsbedingten Eigenspannungen;
- gezieltes Einstellen der γ' -Morphologie.

Die zwei Stufen der Wärmebehandlung waren eine homogenisierende Lösungsglühung und eine Ausscheidungshärtung, bei der Größe und Morphologie der γ' -Phase gezielt eingestellt wurde. Das Lösungsglühen des Ausgangsmaterials für alle Proben erfolgte bei 940°C für 45 min. Das Einstellen der γ' -Morphologie fand bei 750°C für je 6, 12, 48 und 99 h statt, so dass die in **Tabelle 2.2** dargestellten Zustände für die Untersuchung zur Verfügung standen. Zustand 1 stellt die Referenzprobe dar, die nach dem Lösungsglühen keiner weiteren Wärmebehandlung unterzogen wurde.

Tabelle 2.2: Zustände nach verschiedenen Wärmebehandlungen.

Zustand	Lösungsgeglüht		Wärmebehandelt	
1	940°C	45 min	-	-
2	940°C	45 min	750°C	6 h
3	940°C	45 min	750°C	12 h
4	940°C	45 min	750°C	48 h
5	940°C	45 min	750°C	99 h

Der Ofen wurde während jeder Wärmebehandlung mit Argon, bei einem leichten Überdruck gegenüber dem Atmosphärendruck, beaufschlagt. Jeweils nach dem Lösungsglühen und nach der Wärmebehandlung erfolgte das Abschrecken in Eiswasser.

Der Volumenanteil der γ' -Phase hängt von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur ab. **Abbildung 2.2** zeigt die Ni-Seiten zweier ternärer Phasendiagramme Ni-Al-Ti für verschiedene Temperaturen. Für eine bestimmte chemische Zusammensetzung wird mit steigender Temperatur der Anteil der γ -Phase größer und der Existenzbereich von $\gamma + \gamma'$ kleiner, womit der γ' -Anteil abnimmt.

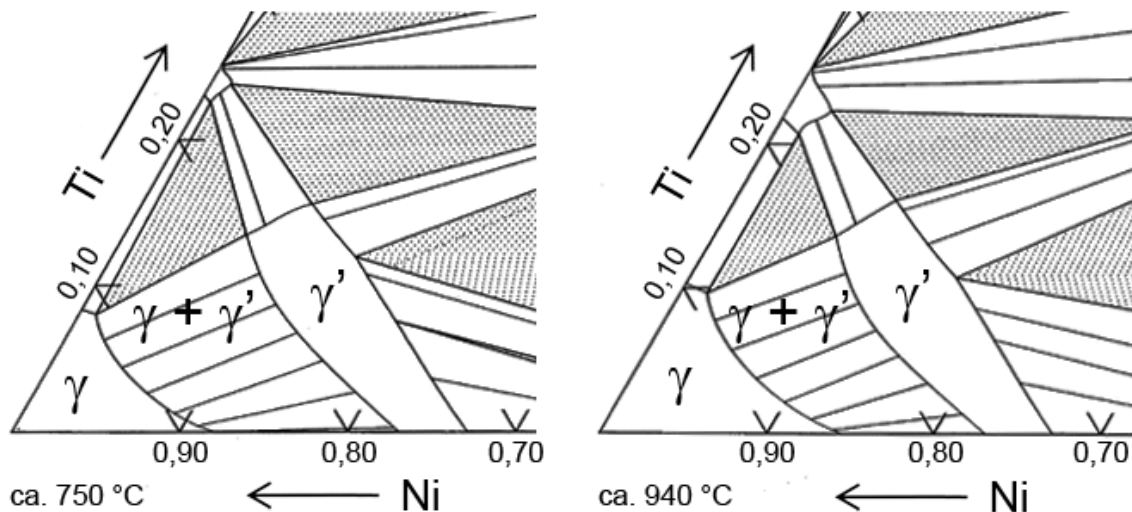


Abbildung 2.2: Ternäres Phasendiagramm Ni-Al-Ti. Links: Anteil der Phasen bei der Ausscheidungshärtungstemperatur 750°C. Rechts: Anteil der Phasen bei der Lösungsglüh­temperatur 940°C [Bhadeshia 2010].

Bei höherer Temperatur werden die Ausscheidungen aufgelöst (Lösungsglüh­en), durch anschließendes Wärmebehandeln bei geringerer Temperatur kann eine gleichmäßige und feine Verteilung der stärkenden Ausscheidungen eingestellt werden (Ausscheidungshärten). Superlegierungen beinhalten im Allgemeinen sehr hohe Volumenanteile an Ausscheidungen.

2.2 Probenpräparation

2.2.1 Probenpräparation für die dreidimensionale Atomsonde

Die Geometrie der Proben für die Untersuchungen mit der 3DAP sollte die Form einer scharfen Nadel mit möglichst gleichmäßigem Querschnitt haben. Der Radius an der Spitze der Nadel sollte 20 - 50 nm betragen [Miller & Smith 1989].

Das Ausgangsmaterial in Form eines dünnen Plättchens wurde durch mechanisches Polieren mit Schleifpapier mit steigender Körnung von 600 auf 1000 auf eine Dicke von ca. 400 µm gebracht. Mit einer Säge wurden ca. 10 mm lange Streifen mit annähernd quadratischem Querschnitt abgetrennt. Durch mechanisches Polieren mit einer Körnung von 600 wurden die Proben auf einen annähernd quadratischen Querschnitt mit einer Seitenlänge von ca. 250 µm gebracht. Um zu vermeiden, dass eine säbelförmige Probe entsteht, ist es wichtig, dass das Seitenverhältnis weniger als ca. 8 % von 1:1 abweicht

(empirisch ermittelte Abweichung). Um eine gleichmäßige und gute elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten wurde die Oxidschicht der dünnen Stäbchen durch Rollen zwischen zwei Blättern Schleifpapier der Körnung 800 abgetragen. Die Proben-Rohlinge wurden in ein Stützröhrchen aus Kupfer (ca. 10 - 15 mm lang), gequetscht, um die Handhabung während der weiteren Schritte zu erleichtern. Außerdem ist Kupfer ein guter elektrischer und thermischer Leiter bei kryogenen Temperaturen, nicht magnetisch, einfach herzustellen und kostengünstig.

Das elektrochemische Polieren fand bei Raumtemperatur in zwei Stufen statt. Die auf einem Manipulator angebrachte Probe konnte dabei jeweils durch ein Mikroskop mit 40-facher Vergrößerung beobachtet werden. Bei der ersten Stufe wurde ein Elektrolyt aus 15 % Perchlorsäure und 85 % Essigsäure verwendet. Die Probe war dabei als Anode, die Gegenelektrode aus Platin als Kathode geschaltet. Die angelegte Spannung zwischen Probe und Kathode betrug 10 - 20 V Gleichstrom bei einer Stromstärke von ca. 600 mA. Die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Luft wurde dabei zum Polieren genutzt. Unter kontinuierlichem Auf- und Abbewegen der Probe im Elektrolyt bildete sich eine Taille aus. War die Taille ausreichend dünn, genügten kurze Spannungsimpulse bis das Ende unter seinem Eigengewicht abriss. **Abbildung 2.3** zeigt den schematischen Aufbau der beiden Schritte der elektrolytischen Probenpräparation.

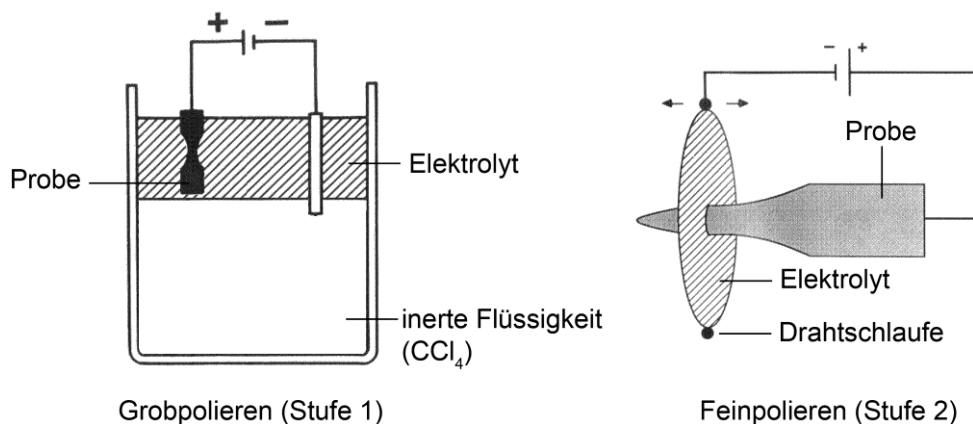


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau der zwei Schritte des elektrolytischen Polierens. Links: Grobpolieren. Rechts: Feinpolieren [Miller & Smith 1989].

Durch das Feinpolieren, die zweite Stufe, erhielt die angespitzte Probe eine feine scharfe Spitze mit einem Durchmesser im Bereich 10 - 100 nm. Der verwendete Elektrolyt bestand aus 2 % Perchlorsäure und 98 % 2-Butoxyethanol. Die korrespondierende Elektrode war ein aus Platindraht geformter Ring mit einem Durchmesser von ca. 3 mm. Der

Polierspannungsbereich war vergleichbar dem beim Grobpolieren. Der Ring wurde mit dem Elektrolyt benetzt, so dass sich in ihm eine Linse ausbildete. Die Probe und die Gegenelektrode waren auf einem Manipulator angebracht und konnten durch ein Lichtmikroskop bei 40-facher Vergrößerung beobachtet werden. Durch eine gleichmäßige Hin- und Herbewegung der Probenspitze an der Grenzfläche Elektrolyt-Luft bildete sich eine feine Taille aus. Das Ende der Spitze wurde zuletzt in das Innere der Linse gezogen und durch sehr kurze Spannungsimpulse abgetrennt. Abschließend erfolgte die Reinigung der polierten Spitze im Methanol-Tauchbad.

In **Abbildung 2.4** ist eine Probenspitze nach dem elektrolytischen Polieren zu sehen, die für die Untersuchungen mit der dreidimensionalen Atomsonde geeignet ist. Der Durchmesser an der Spitze beträgt ca. 50 nm, die dunklen Bereiche repräsentieren die γ' -Phase, die hellen Bereiche die γ -Phase.



Abbildung 2.4: TEM Aufnahme einer Probenspitze, die für die dreidimensionale Atomsonde geeignet ist.

2.2.2 Probenpräparation für das TEM

Für die TEM-Untersuchungen wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke von 250 μm aus dem Material gestanzt. Die Scheiben wurden von beiden Seiten bis auf eine Dicke von 100 μm geschliffen. Zuletzt wurden durch Elektropolieren (TENUPOL-5, STREURS) in einer Lösung aus 10 % Perchlorsäure, 90 % Ethanol und 7 g Thioharnstoff bei Temperaturen zwischen -20 und -15°C dünne Folien hergestellt. Die Spannung betrug dabei ca. 50 V und die Stromstärke lag etwa zwischen 50 - 90 mA.

2.3 Dreidimensionale Atomsonden Mikroskopie

2.3.1 Feldionenmikroskopie

In der Feldionenmikroskopie (FIM) werden durch Feldionisation positiv geladene Gasatome dazu genutzt, hochaufgelöste Bilder der Oberfläche einer festen Probe zu erzeugen. Die nadelförmige und stromleitende Spitze sollte einen Endradius von ca. 20 - 50 nm haben. Die Spitze wird bei ca. -174°C untersucht. Durch ein angelegtes elektrisches Feld werden ionisierte Bildgasatome auf einen Schirm beschleunigt und dort sichtbar gemacht. Der Vorgang wird im Folgenden detailliert beschrieben.

In die Kammer, in der zunächst ein Ultrahochvakuum herrscht (UHV, 10^{-9} hPa), wird Inertgas (typischerweise He oder Ne) bis zu 10^{-5} hPa eingeleitet. Ein hohes elektrisches Feld wird an die Probe angelegt, dadurch werden die Atome des Bildgases polarisiert und zu der Spitze der Probe gezogen. Ist das elektrische Feld hoch genug, werden die Gasatome feldionisiert, wobei ein Elektron des Gasatoms durch die Oberflächenbarriere der Probe auf ein freies Energieniveau getunnelt wird. Dabei bleibt ein positiv geladenes Gasatom nahe der Oberfläche der Probenspitze zurück (siehe **Abbildung 2.5**) [Wagner 1982].

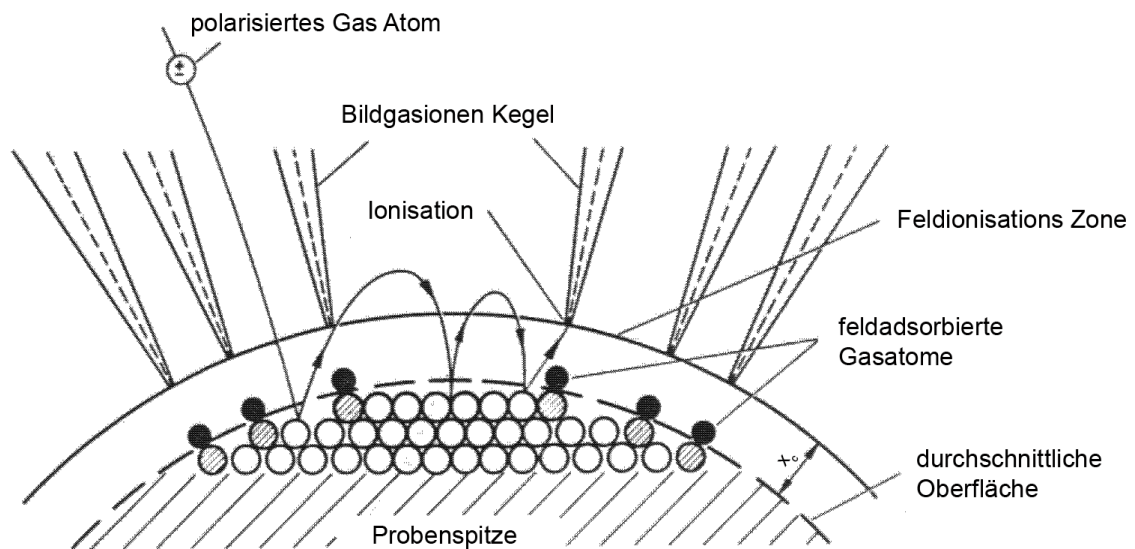


Abbildung 2.5: Prinzip der Bildentstehung im FIM. Nur die schraffierten Atome werden dargestellt [Wagner 1982].

Das elektrische Feld an der Spitze der Probe ist umgekehrt proportional zu dem Radius der Spitze. Deshalb ist es notwendig den Radius der Spitze zu reduzieren, um das nötige

elektrische Feld erreichen zu können. Beträgt der Radius der Spitze 20 - 50 nm, wird mit einer Spannung von 5 - 10 kV gearbeitet. Die positiv geladenen Bildgasionen werden beschleunigt und fliegen zur Kanalplatte. Dort findet eine Ladungsvervielfachung statt und die dabei entstehende Elektronenwolke erzeugt das Bild auf einem fluoreszierenden Schirm. Das entstehende Bild entspricht in etwa der stereografischen Projektion der Oberflächenstruktur der Spitze der Probe in atomarer Auflösung. Die erreichbare Vergrößerung der Oberfläche kann mit folgender Gleichung bestimmt werden:

$$M = \frac{R}{r \cdot \beta} \quad . \quad (2.1)$$

Dabei ist M die Vergrößerung, R der Abstand zwischen Kanalplatte und Spitze, r der Radius der Spitze und β ($\beta = 6$) der Kompressionskoeffizient des Bildes, welcher die Abweichung von der stereografischen Projektion beschreibt. Somit können Vergrößerungen von 10^5 - 10^7 -fach erreicht werden [Kindrachuk 2005]. In **Abbildung 2.6** ist ein typisches Bild eines FIM dargestellt.

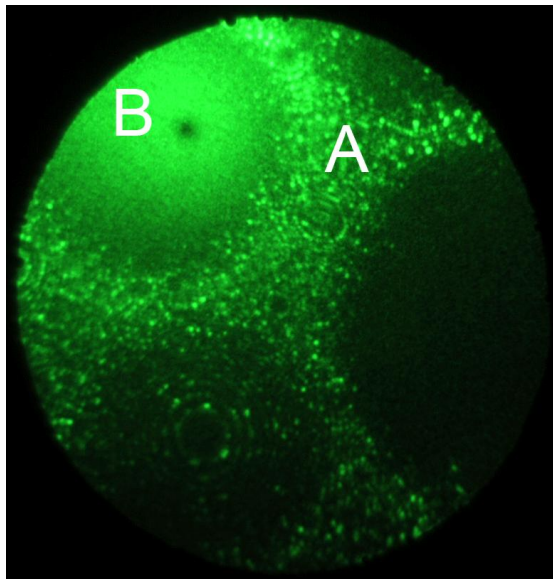


Abbildung 2.6: Neon Feldionen-Bild ($T = -173^\circ\text{C}$, $P_{\text{NE}} = 10^{-5}$ hPa) einer Probe des Zustandes LG + 750°C für 48 h. Zu sehen ist die γ -Phase (A), welche die γ' -Phase (B) umgibt.

Wird das elektrische Feld erhöht, werden Atome von der Oberfläche der Probenspitze durch Feldverdampfung sukzessiv gelöst. Es ist wichtig, dass das elektrische Feld höher ist als das kritische Verdampfungsfeld, welches von der chemischen Zusammensetzung der jeweiligen Phase abhängt. Die Verdampfungsrate kann durch die Spannung sehr gut

kontrolliert werden, so dass sich nur ein paar Oberflächenatome lösen. Die Feldstärke F an der Spitze ist durch folgende Gleichung beschrieben:

$$F = \frac{U_{DC}}{k \cdot R} \quad , \quad (2.2)$$

dabei ist U_{DC} die Spannung an der Spitze, k ein Geometriefaktor und R der Krümmungsradius der Spitze [Müller 1951].

Mit dem FIM kann, wie in **Abbildung 2.6** gezeigt, ein Bild von prominenten Bereichen einer Probenspitze dargestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird das FIM in erster Linie zum Entwickeln der Spitze eingesetzt, da nach dem elektrolytischen Polieren die Spitze noch nicht ideal kugelförmig ist. Außerdem befinden sich Oxidreste und kleinere Verunreinigungen auf ihrer Oberfläche. Durch Verdampfen exponierter Atome werden Unebenheiten ausgeglichen und die Form einer Kugel angenähert. Je nach Durchmesser der Spitze beträgt die beim Entwickeln angelegte Spannung 3 - 5 kV.

2.3.2 Dreidimensionale Atomsonde

Die dreidimensionale Atomsonde, eine Kombination aus einem Flugzeitmassenspektrometer und einem Feldionenmikroskop, ist ein analytisches Mikroskop, mit welchem die dreidimensionale Verteilung der verschiedenen Elemente einer Probe auf atomarer Ebene dargestellt werden kann [Miller & Smith 1989].

Das Experiment wird nach Entwickeln der Spitze und anschließendem Entfernen des Bildgases durch Evakuieren der Kammer auf 10^{-9} hPa bei ca. -200°C gestartet. In **Abbildung 2.7** ist die Funktionsweise der 3DAP schematisch dargestellt. Die Oberflächenatome der Probenspitze werden durch eine zusätzliche Überlagerung der anliegenden Spannung U_{DC} mit einem negativen Hochspannungspuls U_P zwischen Spitze und Blende feldverdampft. Der Hochspannungspuls beträgt typischerweise 20 % des Wertes der anliegenden Spitzen-Spannung mit einer Pulsfrequenz von 1 kHz.

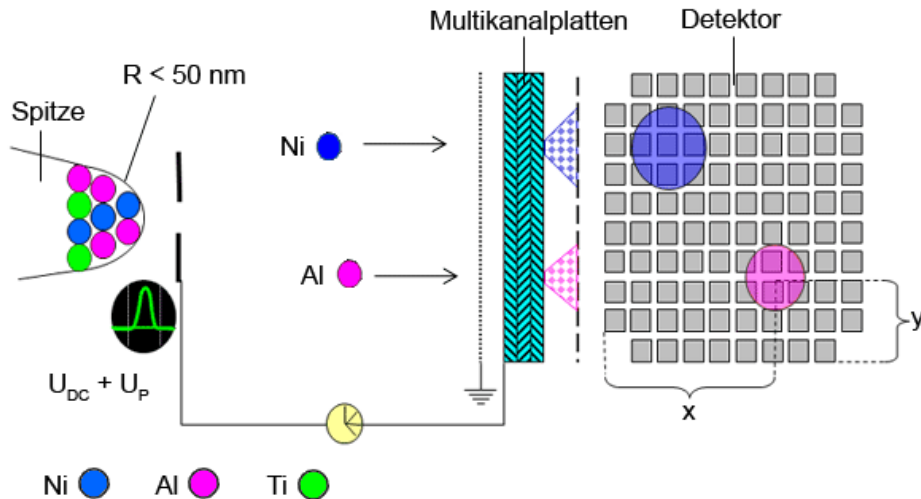


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Funktionsweise der dreidimensionalen Atomsonde. Eine Probenspitze, deren Spitzenradius $R < 50$ nm beträgt, wird mit der Spannung U_{DC} beaufschlagt. Der überlagerte Hochspannungspuls U_P führt dazu, dass Atome der Oberfläche verdampft und durch das elektrische Feld in Richtung der Multikanalplatten beschleunigt werden. Die Ladungswolke, die sie dort auslöst, wird am Detektor erfasst und ausgewertet.

Die von der Spitze gelösten Atome fliegen auf die Multikanalplatten (MCP, engl. multi channel plates). Dort lösen sie eine Elektronenkaskade aus, die detektiert und im Flugzeitmassenspektrometer analysiert wird. Das Detektorsystem der 3DAP, CAMECA, setzt sich aus den Multikanalplatten und einem 10×10 cm² großen Detektor zusammen. Der Detektor besteht aus einem Feld von 100 Multianoden mit einem parallelen Zeitaufzeichnungssystem. Die auf den Multikanalplatten eintreffenden Ionen erzeugen Sekundärelektronen, die dabei vervielfacht werden. Diese Elektronenwolke fliegt auf den Multi-anodendetektor und trifft auf verschiedene Anoden. Die Lage des verdampften Ions kann präzise bestimmt werden, wenn mindestens drei Anoden getroffen werden [Blavette 1996]. Die Zeitmessung startet mit einem Puls und wird gestoppt sobald an der Multikanalplatte ein Spannungsabfall registriert wird.

Damit ist die Flugzeit bekannt und man erhält die spezifische Ladung (das Verhältnis von Masse-zu-Ladung in [u/e]) für jedes detektierte Ion:

$$\frac{m}{n} = \frac{2e \cdot U_{tot} \cdot t^2}{d^2} \quad , \quad (2.3)$$

hier ist $U_{tot} = U_{DC} + U_P$ die Gesamtspannung, die an der Probe anliegt, d ist die Entfernung, die das Ion zwischen Probe und TOF-Detektor zurückgelegt hat und e ist die Elementarladung. Das gleichmäßige Verdampfen der Spitzen-Atome wird dadurch er-

reicht, dass der überlagerte Hochspannungspuls computergesteuert ist. Somit wird die Feldverdampfungsrate (Zahl der Ionen je Zahl der Pulse) konstant gehalten.

Aufgrund der wabenförmigen Struktur der Multikanalplatten und des damit verbundenen Abstandes der einzelnen Röhren zueinander können nur 60 % der eintreffenden Ionen detektiert werden. Die laterale Auflösung der 3DAP ist von der Bestimmung des Ladungsschwerpunktes am Detektor, Abweichungen von der angenommenen Flugbahn und der nicht exakt bekannten elektrischen Feldverteilung an der Spitze abhängig [Miller & Smith 1989].

Das Visualisieren und Verarbeiten der Daten wurde mit dem Programm *Tap3Ddata* von *D. Da Costa und A. Bostel*. vorgenommen. Um brauchbare Informationen zu erhalten müssen die Daten mit statistischen Methoden weiterverarbeitet werden.

2.3.2.1 Massenspektrum

Im Massenspektrum wird die Gesamtzahl aller detektierten Ereignisse jeder spezifischen Ladung gezeigt. In **Abbildung 2.8** ist das Massenspektrum einer γ' -Ausscheidung dargestellt. Da beim Einbauen der Proben und deren unterschiedlicher Abmaße und Geometrie der Abstand zwischen Probenspitze und Detektor nie exakt reproduzierbar ist, muss zunächst eine Korrekturrechnung der Flugzeit vorgenommen werden. Derart setzt man die Fenster für die detektierten Atome im Massenspektrum richtig. Dabei dient das in der Legierung am häufigsten vorkommende Atom oder Ion mit spezifischer Ladung, in diesem Fall $^{58}\text{Ni}^{2+}$, zur Orientierung. Da aus der Literatur bekannt ist, dass $^{58}\text{Ni}^{2+}$ in diesem Zustand am häufigsten vorkommt, muss der größte Peak im Massenspektrum exakt bei 29 u/e liegen. Mit folgender Formel lässt sich die tatsächliche Flugzeit t_{korr} berechnen:

$$t_{\text{korr}} = t_{\text{mes}} \sqrt{\frac{m_{\text{mes}}}{m_{\text{tab}}}} \quad , \quad (2.4)$$

wobei t_{mes} die gemessene Flugzeit ist, m_{mes} die gemessene Masse des Ions und m_{tab} die Masse des Ions laut Tabelle. Nach dieser Korrekturrechnung liegt der höchste Ausschlag für das Element Nickel im Ladungszustand $^{58}\text{Ni}^{2+}$ genau bei 29, damit ist die Flugzeit korrigiert. In **Tabelle 2.3** sind die am häufigsten vorkommenden Ladungszustände sowie die Isotopenhäufigkeit für die untersuchten Elemente Ni, Al und Ti dargestellt.

Tabelle 2.3: Die Legierungselemente mit ihren am häufigsten vorkommenden Ladungszuständen und der prozentualen Häufigkeit der verschiedenen Isotope (Werte in Klammern). Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Ladungszustände sind fett dargestellt [Miller & Smith 1989].

Element	Ladungszustand	Isotopenhäufigkeit [%]
Nickel	2+ , +, (3+)	⁵⁸ Ni (67,8), ⁶⁰ Ni (26,4), ⁶¹ Ni (1,61), ⁶² Ni (3,71), ⁶³ Ni (0,95)
Aluminium	2+ , +, 3+	²⁷ Al (100)
Titan	2+ , 3+, +	⁴⁶ Ti (8,0), ⁴⁷ Ti (7,5), ⁴⁸ Ti (73,7), ⁴⁹ Ti (5,5), ⁵⁰ Ti (5,3)

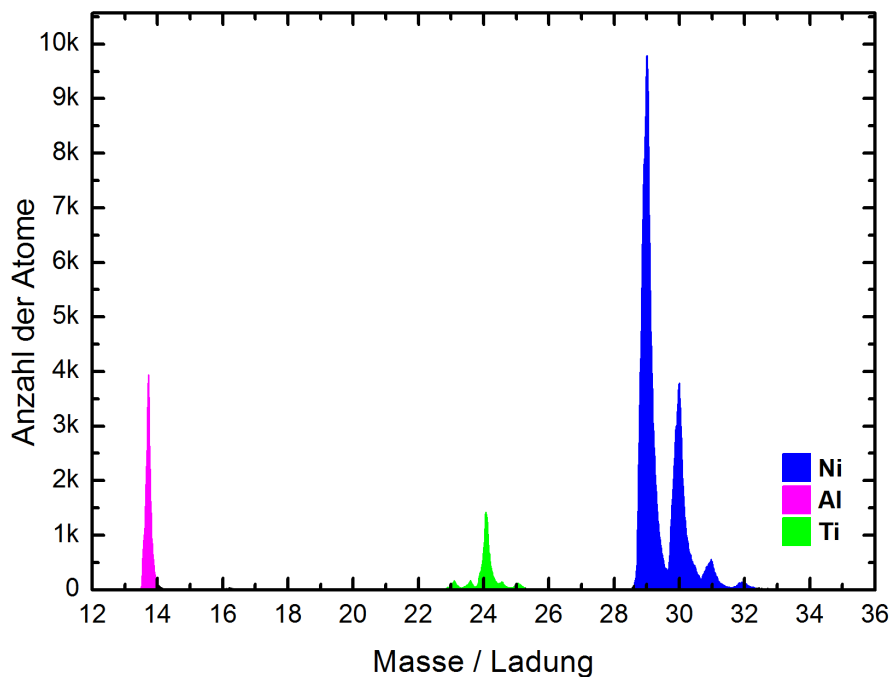


Abbildung 2.8: Massenspektrum einer γ' -Ausscheidung in der Legierung $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%).

2.3.2.2 Visualisierung der Atome

Nach der Korrektur der Flugzeit und dem Zuweisen der Fenster für jedes Atom oder Ion mit spezifischer Ladung kann die Verteilung der Atome im untersuchten Volumen der Probe dreidimensional dargestellt werden. Mit dem Programm *Tap3Ddata* ist es u.a. möglich, den verschiedenen Atomsorten Farben zu zuweisen und sie bei der Visualisierung unabhängig voneinander ein- und auszublenden. **Abbildung 2.9** zeigt die Visualisierung der Atomverteilung einer Probenspitze.

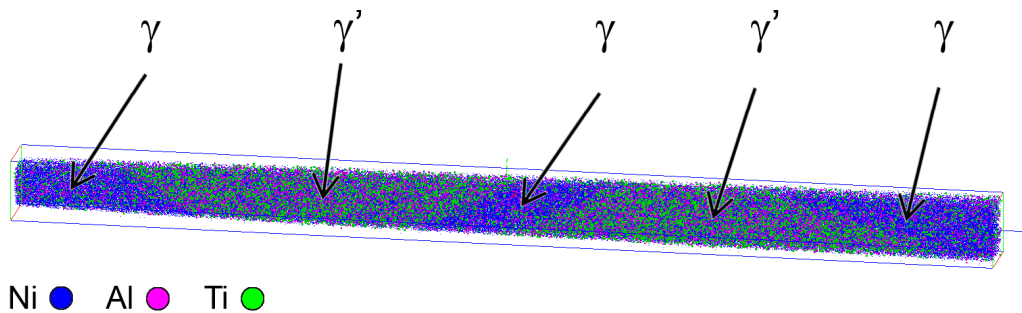


Abbildung 2.9: Atomgetreue Visualisierung einer Probenspitze. Die γ -Phase ist reicher an Ni, der erhöhte Anteil an Al und Ti in der γ' -Phase ist gut zu erkennen ($\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%), LG + 750°C für 99 h).

2.3.2.3 Tiefenprofil

Das Tiefenprofil (auch bekannt als Zusammensetzungsprofil oder Konzentrationstiefenprofil) ist die Sequenz von durchschnittlichen Zusammensetzungen die dadurch erhalten wird, dass man Ablauf der Ionen in Blöcke einer festen Tiefe unterteilt, die die Atome des abgetragenen Materials enthalten [Wagner 1982].

Die Tiefenprofile dienen dazu, die chemische Zusammensetzung entlang der z-Richtung (Längsrichtung der Probe) zu ermitteln und den chemischen Gradienten zwischen den Grenzflächen γ/γ' zu erhalten. Der rechnerische statistische Fehler für die Konzentration in jedem Block beträgt:

$$2\sigma = 2 \cdot \sqrt{\frac{c(1-c)}{N}} \quad (2.5)$$

Dabei ist c der Wert der Konzentration im Block und N die Anzahl aller Atome im Block. Diese Formel kann auch dafür verwendet werden, den statistischen Fehler der Konzentration eines Elementes in einer Ausscheidung zu berechnen [Miller & Smith 1989].

Das Tiefenprofil wird in einem zylindrischen Volumen mit dem Radius $R = 1 \text{ nm}$ erstellt. Die Mittelachse ist für gewöhnlich auch mit der Mittelachse der Probe, also dem Zentrum der detektierten Fläche identisch. Im Einzelfall kann die Mittelachse des Zylinders auch anders gelegt werden um selektiv Informationen zu erhalten, z.B. das Konzentrationsprofil senkrecht zu der Grenzfläche zweier Phasen. Aus statistischen Gründen kann es unter Umständen erforderlich sein, den Radius zu vergrößern. Die Wahl der festen Tiefe eines Blockes ist ein Kompromiss zwischen dem Minimieren des statistischen Rauschens und der Tiefenauflösung. Ist die festgelegte Tiefe zu groß, gehen Informationen verloren, da zu viele Daten gemittelt werden. Deshalb ist es bei jeder Auswertung notwendig, einen geeigneten Wert für die feste Tiefe und den Radius zu wählen, um die physikalischen und chemischen Informationen statistisch abzusichern [Kindrachuk 2005].

Wie der geeignete Wert für die feste Tiefe bei $R = 1$ nm für eine statistisch korrekte Interpretation der Daten abgeschätzt werden kann, wird im Folgenden beschrieben.

Eine Elementarzelle der vorliegenden Legierung besitzt, wie in **Abbildung 1.4** gezeigt eine kubisch-flächenzentrierte Struktur. Jede kfz-Elementarzelle beinhaltet somit durchschnittlich vier Atome (acht Achtel Atome der Ecken und sechs Halbe je Flächenzentrum). Da der Gitterparameter, die Seitenlänge einer Elementarzelle, für diese Verbindung aus der Literatur bekannt ist, kann somit das Atom-zu-Volumen-Verhältnis bestimmt werden. Daraus folgt, dass in einem Volumen von 1 nm^3 in etwa 88 Atome enthalten sind. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass nur 60 % der verdampften Atome analysiert werden können, bedeutet das, dass je verdampftem nm^3 ca. 50 Atome detektiert werden. Ist der Radius des Zylinders $R = 1$ nm und wählt man für die feste Tiefe $z_{\text{Block}} = 0,5$ nm, so erhält man je Block, das Volumen eines zylindrischen Blocks beträgt gemäß $V_{\text{Block}} = R^2 \pi z_{\text{Block}}$ ca. $1,57 \text{ nm}^3$, eine Anzahl von ca. 80 Atomen. Dieser Wert ist ausreichend für eine statistisch sinnvolle Interpretation der Daten, da nach Gl. (2.5) die kleinste statistische Unsicherheit der Angabe bei ca. 10% liegt. Weiterhin muss bei der Ermittlung des Konzentrationstiefenprofils berücksichtigt werden, wie viele Netzebenen in z-Richtung zur Mittelung der Konzentrationstiefen Angabe beitragen (Tiefenauflösung). Der größte Abstand zweier Netzebenen in der kfz-Elementarzelle liegt in $\{111\}$ -Richtung, wird nach Gl. (1.12) berechnet und beträgt $d_{111} = 0,2$ nm. Das bedeutet, dass bei einer Blocklänge von 0,5 nm ca. drei Netzebenen zur statistischen Ermittlung der Konzentrationsangabe verwendet werden. Dieser Wert kann als Tiefenauflösung verstanden werden.

2.3.2.4 Wellenlängenabhängige Filterung (WDF)

Die wellenlängenabhängige Filterung ist eine statistische Methode zur Quantifizierung nanoskaliger Konzentrationsfluktuationen, welche mit der 3DAP gemessen wurden. Bei dieser Methode, die eine Weiterentwicklung der repeated smoothing procedure (RSP) [Rüsing 1998] ist, werden stochastische Konzentrationsfluktuationen der gemessenen Daten mittels wellenlängenabhängiger Filterung systematisch reduziert. Dabei wird die resultierende Varianz der Konzentrationswerte $\sigma_{\text{exp}}^2(L)$ mit der einer passenden, statistisch zufälligen Verteilung $\sigma_{\text{ran}}^2(L)$ verglichen. Es werden Wellenlänge und Amplitude von nicht zufälligen Konzentrationsfluktuationen erkannt. Die relative Varianz als Funktion der Länge L lautet [Czubayko et al. 2000]:

$$\Sigma^2(L) = \frac{\sigma_{exp}^2 - \sigma_{ran}^2}{\sigma_{ran}^2} \quad (2.6)$$

Die nicht zufällige Fluktuation der Konzentration wird durch die maximale Abweichung $\Sigma^2(L = \lambda)$ mit der Hauptwellenlänge λ und der Konzentrationsamplitude ΔC gezeigt. Anhand der Breite des Maximums ist die Wellenlängenverteilung erkennbar. Die Grenzwerte zur Entscheidung, ob eine systematische oder eine zufällige Verteilung vorliegt, werden durch die 2σ -Grenze definiert.

$$\Delta C^2 = \Sigma^2(\lambda) \cdot \sigma_{ran}^2(\lambda) \cdot \sqrt{\left(\frac{e\pi}{2}\right)^3} \quad (2.7)$$

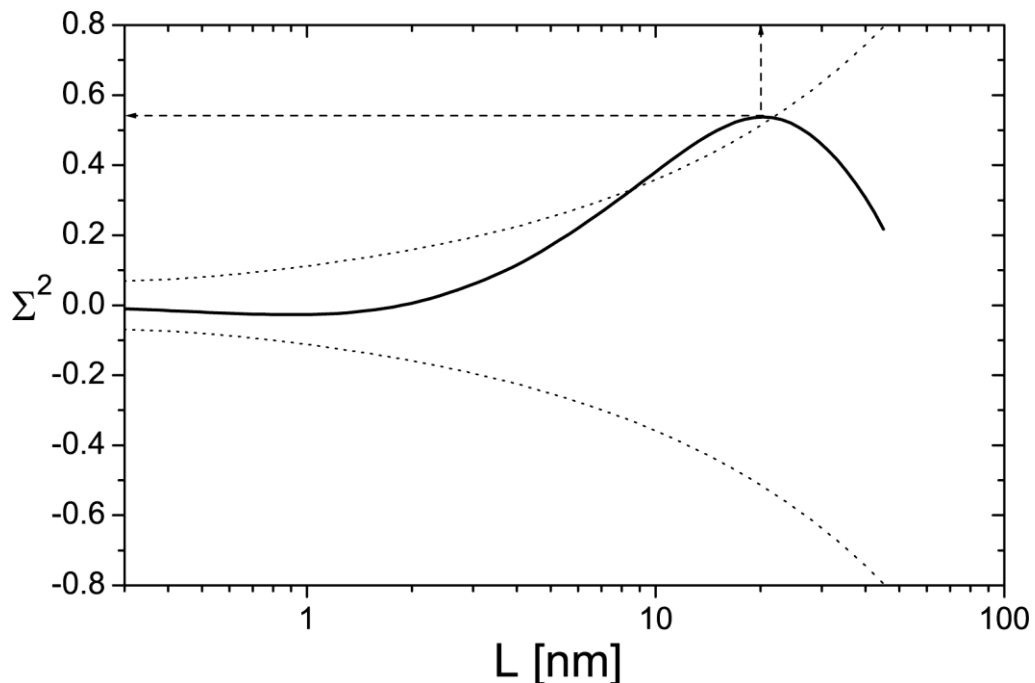


Abbildung 2.10: WDF-Analyse der Re-Verteilung in der γ -Phase der Ni-Al-Ta-Re-basierten Legierung RE31 in einem Volumen von $1,5 \times 1,5 \times 90 \text{ nm}^3$ [Rüsing 2002]. Die Konzentrationsfluktuationen des Re haben eine mittlere Wellenlänge von 20 nm. Die punktierten Linien markieren die doppelte Standardabweichung $\pm 2\sigma$.

2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist ein wichtiges Instrument der Materialwissenschaften. Im Rahmen dieser Arbeit dient es zur qualitativen Beurteilung der Geometrie der polierten Probenspitze als auch zum Sichtbarmachen der Kristallgitterstruktur, von Phasengrenzen und von Gitterbaufehlern in der Probe. Das TEM erzeugt ein Durchlicht-Elektronenbild einer dünnen, je nach Ordnungszahl der Elemente von 80 nm (Au, W) bis 300 nm (Al, Si) Probe, mit einer Vergrößerung zwischen 55 und ungefähr 1000000-fach und einem lateralen Auflösungsvermögen, abhängig von der Beschleunigungsspannung (20 kV bis 1 MV), von 0,44 - 0,10 nm [Flegler 1995, Hornbogen 2009].

2.4.1 Auflösungsvermögen und Linsenfehler

Für die Bilderzeugung im TEM gelten die Grundprinzipien der Optik. Wie bei einem Lichtmikroskop ist das Auflösungsvermögen durch Beugungseffekte begrenzt und von der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung abhängig. Nach De Broglie¹⁴ ist der Wellencharakter elektromagnetischer Strahlung wie folgt definiert:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad , \quad (2.8)$$

dabei ist λ die Wellenlänge, h das plancksche Wirkungsquantum, m die Masse und v die Geschwindigkeit des Elektrons. Die Wellenlänge verhält sich also umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit der Teilchen. Abbe¹⁵ hat 1837 eine Gleichung veröffentlicht, die das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen beschreibt. Diese kann auch auf das TEM angewandt werden. Die Gleichung lautet:

$$g = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad , \quad (2.9)$$

das Auflösungsvermögen ist g , die Wellenlänge ist λ , die Apertur, also der halbe Öffnungswinkel der Linse, ist α ($\sim 0,3^\circ$ für ein TEM) und n ist die Brechzahl im jeweiligen Medium (etwa 1 für Hochvakuum) [Flegler 1995]. Aus beiden Gleichungen folgt, dass mit steigender Beschleunigungsspannung die Wellenlänge und das Auflösungsvermögen, also

¹⁴ Louis-Victor de Broglie (* 12. August 1892 in Dieppe, Normandie; † 19. März 1987 in Louveciennes, Département Yvelines), französischer Physiker, bedeutendster Physiker des 20. Jahrhunderts hat den Welle-Teilchen-Dualismus des Elektrons entdeckt.

¹⁵ Ernst Karl Abbe (*23. Januar 1840 in Eisenach, Sachsen-Weimar-Eisenach; † 14. Januar 1905 in Jena, Sachsen-Weimar-Eisenach), deutscher Physiker, Statistiker und Optiker schuf zusammen mit Carl Zeiss und Otto Schott die Grundlagen der modernen Optik.

der kleinste wahrnehmbare Abstand zwischen zwei punktförmigen Objekten, kleiner werden (vgl. **Tabelle 2.4**).

Tabelle 2.4: Vergleich von Beschleunigungsspannung, Wellenlänge und theoretischem Auflösungsvermögen eines Transmissionselektronenmikroskops [Flegler 1995].

Beschleunigungsspannung [kV]	Wellenlänge [nm]	Auflösung [nm]
20	0,0087	0,44
40	0,0061	0,31
60	0,0050	0,25
80	0,0043	0,21
100	0,0039	0,19
1000	0,00087	0,10

Das theoretisch mögliche Auflösungsvermögen kann jedoch nicht erreicht werden, da es von Linsenfehlern beeinträchtigt wird. Die drei wichtigsten Fehler bezogen auf die Objektivlinse sind für den Anwender:

- Astigmatismus;
- sphärische Aberration;
- chromatische Aberration.

Der Astigmatismus (**Abbildung 2.11**) ist ein Fehler der Linsensymmetrie als Folge von Herstellungsfehlern und Verunreinigungen der Linse oder der Säule, die aus dem Pumpenöl¹⁶ und der Probe stammen können. Die Verunreinigungen können sich an den Polschuhen oder Öffnungen ablagern und eine elektrische Ladung aufbauen, die den Elektronenstrahl beeinflusst. Astigmatismus führt zu verschiedenen Linsenstärken in den beiden zur optischen Achse senkrechten Richtungen. Die Folge des Astigmatismus ist, dass der Querschnitt des Elektronenstrahls nicht mehr rund sondern oval ist. In den meisten Fällen kann dieser Fehler durch Stigmatorspulen korrigiert werden [Flegler 1995].

¹⁶ Das Pumpenöl stammt aus einer Öldiffusionspumpe, sie ist in Elektronenmikroskopen die am häufigsten verwendete Hochvakuumpumpe.

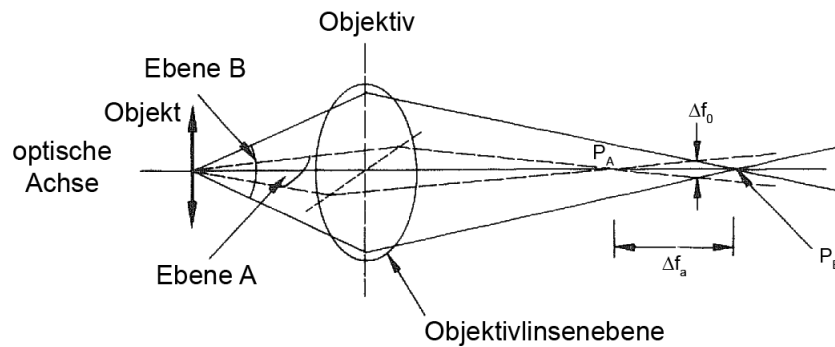


Abbildung 2.11: Astigmatismus der Objektivlinse. Die Punkte von Ebene A werden im Punkt P_A , die Punkte von Ebene B im Punkt P_B fokussiert. Die maximale Differenz der Brennweiten Δf_a und der Ort des kleinsten Strahlenquerschnitts Δf_0 entstehen durch den Astigmatismus [Edington 1974].

Bei der sphärischen Aberration (von lat. aberratio „Abirring“, „Abweichung“) werden die von der optischen Achse weiter entfernten Elektronen stärker abgelenkt als die Elektronen nahe der optischen Achse. Die sphärische Aberration kann nicht ohne weiteres korrigiert werden, sie beschränkt das Auflösungsvermögen am stärksten. Sie rührt daher, dass die Brennweite für außen liegende Linsenbereiche kürzer ist als für innen liegende. Somit entsteht kein scharfer Bildpunkt sondern eine Stelle, an der der Strahlenquerschnitt am engsten ist (**Abbildung 2.12**) [Reimer 1967].

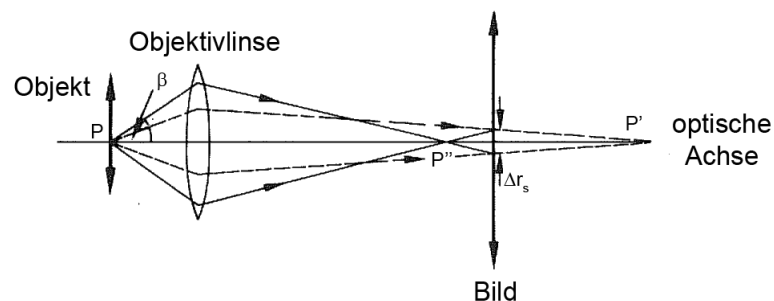


Abbildung 2.12: Sphärische Aberration einer Objektivlinse. Der Punkt P wird aufgrund der Geometrie der Linse an verschiedenen Punkten P' und P'' fokussiert. In der Bildebene entsteht kein Punkt sondern eine Scheibe, deren Radius $\Delta r_s = C_s * \beta^3$ durch die sphärische Aberrationskonstante C_s und die Apertur der Linse β beschrieben ist [Edington 1974].

Ein weiterer Linsenfehler, die chromatische Aberration (**Abbildung 2.13**), entsteht aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten und damit der unterschiedlichen Wellenlängen der Elektronen. Kurzwellige Elektronen werden stärker abgelenkt als langwellige. Das führt zu unterschiedlichen Brennweiten für verschiedene Wellenlängen. Die

chromatische Aberration kann etwa durch die Verwendung einer Elektronenkanone¹⁷ mit einer geringeren Energiestreuung oder durch Einsatz eines Monochromators reduziert werden [Reimer 1967].

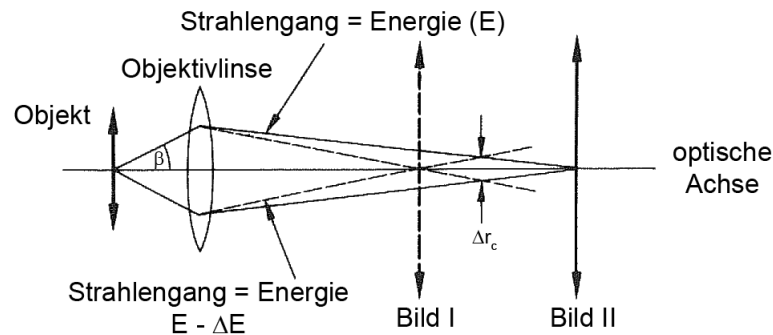


Abbildung 2.13: Chromatische Aberration. Für eine bestimmte Linsen Apertur β werden Elektronen unterschiedlicher Energie ΔE auf unterschiedlichen Punkten der optischen Achse fokussiert. Es entsteht ein Streuscheibchen mit dem Radius $\Delta r_c = C_c * \beta * (\Delta E/E)$ der durch die chromatische Aberrationskonstante C_c , die Linsen Apertur β , die Energie E und die Energiedifferenz ΔE beschrieben ist [Edington 1974].

Es gibt eine Reihe weiterer Bildfehler die konstruktions-, material- oder toleranzbedingt auftreten. Da sie für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit eher eine untergeordnete Rolle spielen, wird deshalb darauf verzichtet, sie alle zu nennen und zu beschreiben.

2.4.2 Bilderzeugung im TEM

Bei direkter Durchstrahlung wird das Bild durch Streuung der Primärstrahlelektronen an Atomen der Probe erzeugt. Verschiedene Arten von Wechselwirkungen zwischen den Primärstrahlelektronen und den Probenatomen sind an der Bilderzeugung im TEM beteiligt: Absorption, Beugung, nicht gestreute Elektronen, die unverändert durch die Probe gehen, elastisch gestreute Elektronen, die mit den Atomkernen der Probe wechselwirken und dabei keine Energie verlieren, und unelastisch gestreute Elektronen, die beim Wechselwirken mit den Elektronen der Probenatome Energie verlieren.

In kristallinen Strukturen mit periodischer Atomanordnung wechselwirken die Elektronen mit den Atomkernen der Probe und werden elastisch unter einem großen Winkel

¹⁷ Eine LaB₆-Kathode (Lanthanhexaborid-Kathode) ist der zweithäufigste Typ von Elektronenkanonen. Die Elektronen werden hier von einem heißen LaB₆-Einkristall emittiert. Gegenüber der Wolfram-Haarnadelkathode bietet sie die Vorteile, dass ihr Strahlstrom (Strahlhelligkeit) bis zu zehnmal größer sein kann, dass ihr Strahldurchmesser geringer ist und dass die Energiestreuung der emittierten Elektronen geringer ist [Flegler 1995].

gestreut. Die Streuung der Elektronen in Kristallen und das somit erhaltene Bild sind deshalb anisotrop. Die elastische Streuung der Strahlen in kristallinen Stoffen ist durch die Gleichung von Bragg¹⁸ beschrieben:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad , \quad (2.10)$$

wobei n die Ordnung der Beugung, λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, d der Netzebenenabstand und θ der Einfalls- und Reflektionswinkel (Glanzwinkel) bedeutet [Gottstein 2007].

Eine verstärkende Interferenz kommt zustande, wenn der an einer tiefer gelegenen Netzebene „reflektierte“ Strahl einen Gangunterschied von einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge des an der 1. Netzebene reflektierten Strahls aufweist und der Winkel θ kleiner als 1° ist [Heimendahl 1970].

Hellfeld

Bei der Hellfeldabbildung wird die Intensität (I) des durchgehenden Strahls zur Bilderzeugung genutzt. Trifft der einfallende Strahl auf ein Loch in der Probe, besitzt er im Bild die Intensität I_0 . Die Intensität des Hellfeld-Bildes beträgt $I_{HF} = I_0 - I_g$, wobei I_g die Intensität des abgebeugten Strahles ist (s. **Abbildung 2.14 a**). Unter kinematischen Bedingungen¹⁹ ist $I_{HF} \gg I_g$, deshalb sind die relativen Intensitätsunterschiede nicht sehr groß und somit ist eine Abbildung besonders kontraststarker Objekte wie z.B. Korngrenzen, Versetzungen und nicht kohärenten Teilchen gut möglich [Hornbogen 2009].

Dunkelfeld

Wird die Abbildung mit der Intensität I_g des gebeugten Strahls erhalten, wird diese als Dunkelfeldabbildung bezeichnet. Dabei wird die Intensität des abgebeugten Strahls mit der Aperturblende aufgefangen. **Abbildung 2.14 b** zeigt die Blende, die so verschoben ist, dass I_g zur Bilderzeugung genutzt wird. Löcher in der Probe erscheinen in diesem Fall dunkel, daher Dunkelfeldabbildung [Hornbogen 2009].

¹⁸ Sir William Lawrence Bragg (* 31. März 1890 in Adelaide, Australien; † 1. Juli 1971 in Waldingford bei Ipswich), australischer bzw. britischer Physiker und Nobelpreisträger, fand 1912 die Bragg-Gleichung.

¹⁹ In der kinematischen Beugungs- und damit auch in der Kontrasttheorie wird die Wechselwirkung von durchgehendem und gebeugtem Strahl vernachlässigt. Das ist jedoch nur erlaubt, wenn $I \gg I_g$. Im Beugungsbild muss der Primärstrahl eine sehr viel größere Intensität aufweisen als ein Beugungsreflex [Hornbogen 2009].

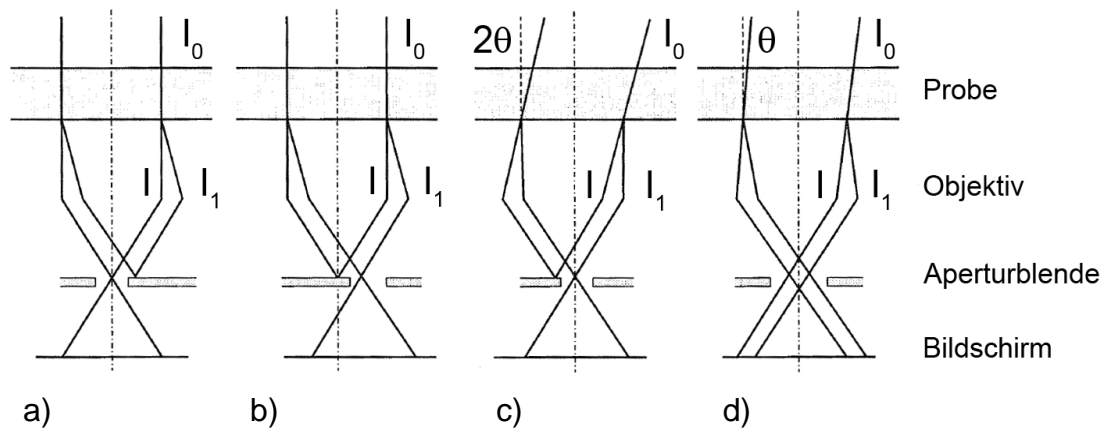


Abbildung 2.14: Verschiedene Möglichkeiten der Erzeugung von Abbildungen mit kristallinen Folien. a) Hellfeldabbildung, $I_{HF} = I = I_0 - I_g$, b) Dunkelfeldabbildung durch exzentrisches Verschieben der Blende, $I_{DF} = I_g$, c) Dunkelfeldabbildung durch Verkippen der Strahlenquelle und d) Abbildung durch Interferenz zweier Strahlenbündel [Hornbogen 2009].

2.4.3 Elektronenbeugung und Phasenkontrast

Die Braggsche Beugung ist nicht bildgebend, spielt aber eine wichtige Rolle für den Bildkontrast (lokale Bildhelligkeit), da die Beugung dem Primärstrahl Intensität entzieht. In kristallinen Stoffen hängt die Intensität der Streuung außerdem von der Orientierung des Kristallgitters ab. Ist in einem Bereich die Bragg-Bedingung erfüllt (Gl. (2.10)), werden die Elektronen dort besonders stark gestreut. Deshalb erscheint dieser Bereich in der Abbildung dunkel. Auch verschiedene kristalline Strukturen erscheinen aus diesem Grund in unterschiedlichem Kontrast.

Im Strahlengang des TEM entstehen Bilder in verschiedenen Ebenen (**Abbildung 2.15**). In der Bildebene entsteht das normale Durchstrahlbild der Probe, in der hinteren Brennebene der Objektivlinse entsteht das Beugungsmuster, das für die Orientierung und den Aufbau des Kristalls charakteristisch ist.

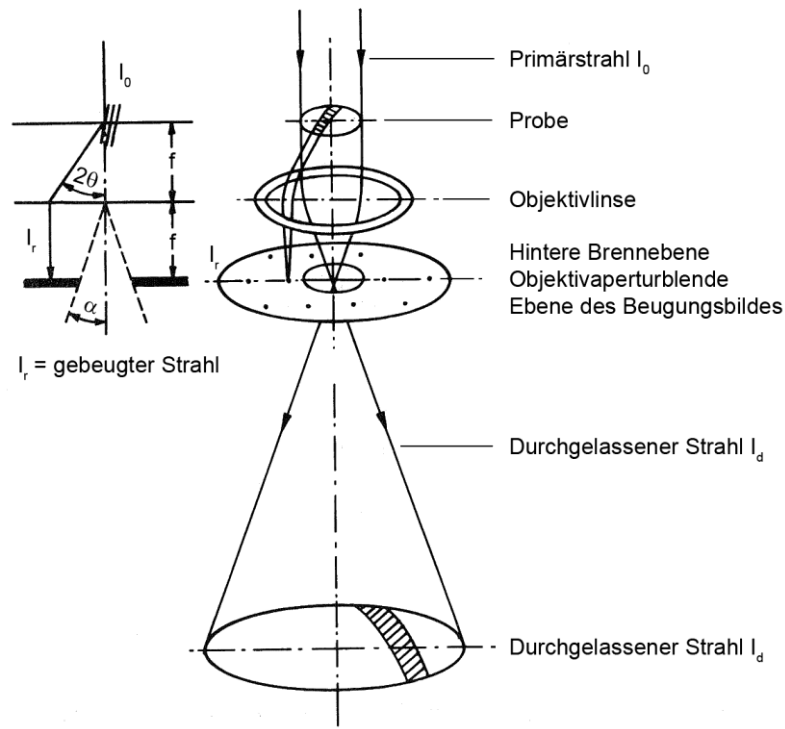


Abbildung 2.15: Schema zur Bildentstehung in kristallinen Objekten, Aperturwinkel α , Bragg'scher Winkel θ [Heimendahl 1970].

Ein TEM bietet eine Bandbreite weiterer Funktionen und Analyseverfahren, die für materialwissenschaftliche Untersuchungen herangezogen werden können. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die vorgestellten Methoden genügen, um charakterisierende Aussagen treffen zu können. Eine sehr ausführliche Beschreibung der Elektronenstrahlmikroskopie, deren Untersuchungs- und Präparationsmethoden ist in [Edington 1974, Flegler 1995, Heimendahl 1970, Hornbogen 2009, Reimer 1967] zu finden.

Für die Untersuchungen der Mikrostruktur und EDX-Analysen wurde mit einem Philips CM30 (LaB₆-Kathode), einer Beschleunigungsspannung von 300 kV gearbeitet. Bei der geometrischen Beurteilung der Probenspitze wurde mit einem Philips EM400 (Wolfram-Haarnadelkathode) und einer Beschleunigungsspannung von 100 kV gearbeitet.

3 Ergebnisse

In folgendem Kapitel werden die Ergebnisse der 3DAP-Messungen und der Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop dargestellt.

Anhand der Messungen mit der 3DAP werden Aussagen über die chemische Zusammensetzung und den Volumenanteil der γ' -Phase getroffen. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigen die Mikrostruktur des Materials. Die Größe der Ausscheidungen wird bestimmt. Außerdem wird der Zusammenhang zwischen der Vergrößerung der Ausscheidungen und der Wärmebehandlungsdauer quantifiziert.

3.1 3DAP-Messungen

Ziel der 3DAP-Untersuchungen an der $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung nach verschiedenen Wärmebehandlungen ist es, durch die Visualisierung der Atome und das Erstellen von Konzentrationstiefenprofilen die chemische Zusammensetzung der γ - und γ' -Phase zu bestimmen. Weiterhin wird der Zusammenhang zwischen der Temperaturgeschichte und der Entmischung der beiden Phasen γ und γ' untersucht.

3.1.1 Visualisierung und Konzentrationstiefenprofil

In einem zylindrischen Volumen mit $r = 1$ nm wurde, wie in 2.3.2 *Dreidimensionale Atomsonde* bereits beschrieben, ein Konzentrationstiefenprofil erstellt. Hierfür wurden die mit der 3DAP gemessenen Daten der untersuchten Zustände 1 - 5 (LG, LG + 750°C für 6, 12, 48 und 99 h) visualisiert. Die Ergebnisse mehrerer Proben des gleichen Zustandes wurden unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung in Kapitel 3.1.2 *Chemische Zusammensetzung* in **Tabelle 3.6** zusammengefasst.

3.1.1.1 Zustand 1: Lösungsgeglüht bei 940°C für 45 min (LG)

Exemplarisch für die 3DAP-Messung der bei 940°C für 45 min lösungsgeglühten Probe sei hier der γ/γ' -Phasenübergang einer längeren Messung (Probe 0h_2, Messung 1) visualisiert (s. **Abbildung 3.1**). Es wurde über eine Länge von $L = 498$ nm gemessen. Die Ergebnisse der Zusammensetzungsanalyse sind in **Tabelle 3.1** zusammengefasst. Der Ni-reichere Bereich erstreckt sich von ca. 0 - 265 nm, der Ni-ärmere Bereich von ca. 265 - 490 nm. Das visualisierte Volumen des Ausschnittes von 240 - 290 nm beträgt $V = 7,7 \times 7,7 \times 50$ nm³. In der linken Hälfte des Bildes ist der Ni-reichere, in der rechten der Ni-ärmere Bereich, gut zu erkennen an der von links nach rechts abnehmenden Ni-Konzentration, während die Al- und Ti-Konzentration zunimmt. **Abbildung 3.2** zeigt das korrespondierende Konzentrationstiefenprofil über eine Länge von $L = 140$ nm. Die Bereichsgrenze befindet sich jeweils in der Mitte.

Tabelle 3.1: Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4} (in at.%) Legierung, Zustand 1: LG. 3DAP-Analyse der Probe 0h_2. Zusammensetzung der Bereiche in at. %. (1) Analysiertes Volumen 11,5x11,6x498 nm³ (597424 Atome). Ni-reicher Bereich: 7,5x7,5x242,7 nm³ (266959 Atome); Ni-ärmerer Bereich: 11,5x11,6x204,9 nm³ (270679 Atome).

	Phase	Ni [at. %]	# Ni	Al [at. %]	# Al	Ti [at. %]	# Ti
1	γ	88,25 ± 0,12	235586	7,28 ± 0,10	19444	4,47 ± 0,08	11929
	γ'	77,02 ± 0,16	208479	12,77 ± 0,13	34557	10,21 ± 0,12	27643

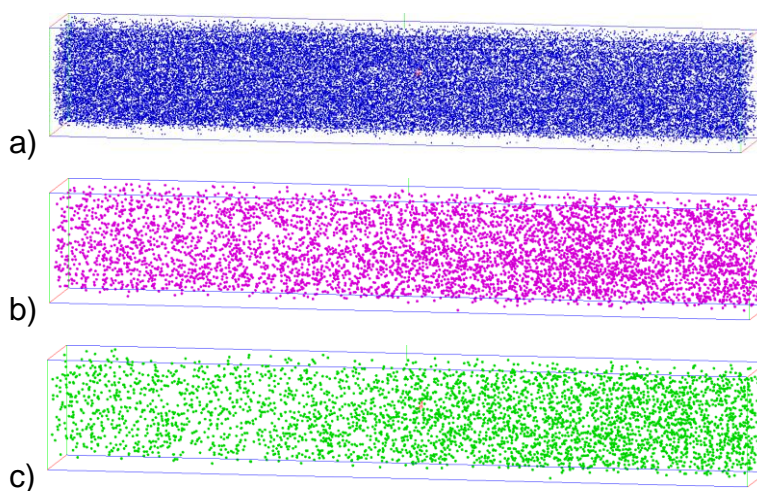


Abbildung 3.1: Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4} (in at.%) Legierung, Zustand 1: LG. Visualisierung des Phasenüberganges γ/γ' (Probe 0h_2, Messung 1). $V = 7,7 \times 7,7 \times 50$ nm³. Anzahl der Atome im Ausschnitt: a) Ni = 49691, b) Al = 5976 und c) Ti = 4119. Von links nach rechts nimmt die Ni-Konzentration ab, die von Al und Ti steigt (vgl. **Abbildung 3.2**).

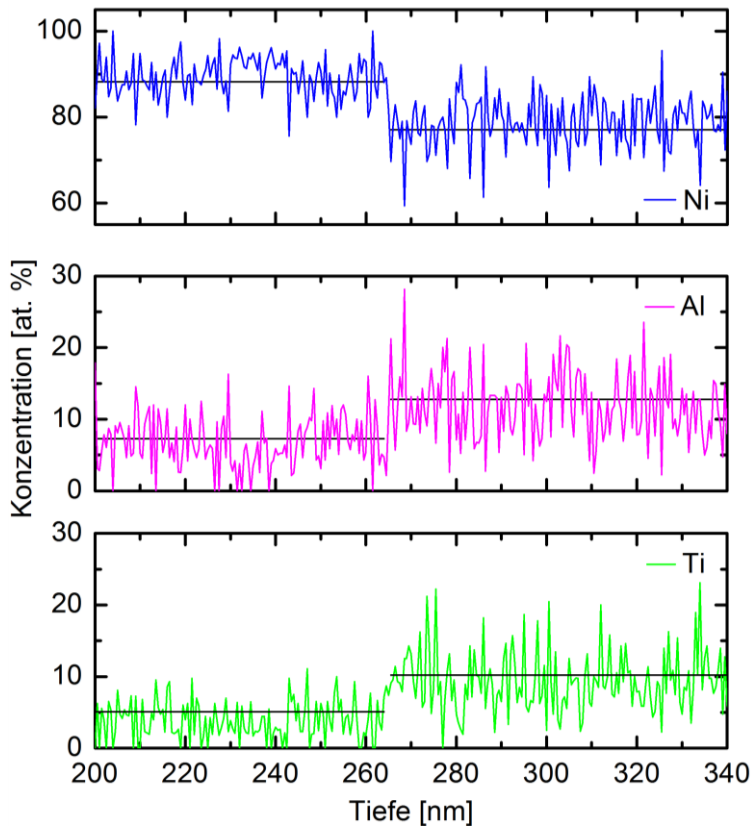


Abbildung 3.2: $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung, Zustand 1: LG. Konzentrationstiefenprofil eines γ/γ' -Phasenüberganges (Probe 0h_2, Messung 1) mit der dargestellten Länge $L = 140$ nm. Die schwarze Linie repräsentiert den Mittelwert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung des Fehlers (2σ) verzichtet. Die linke Seite des Diagramms zeigt den Ni-reichen Bereich, die rechte den Ni-armen Bereich mit der Konzentration der Elemente Ni, Al und Ti in at. %:

$$\text{Ni}_{\gamma} = 88,25 \pm 0,13,$$

$$\text{Al}_{\gamma} = 7,28 \pm 0,37 \text{ und}$$

$$\text{Ti}_{\gamma} = 4,47 \pm 0,38.$$

$$\text{Ni}_{\gamma'} = 77,02 \pm 0,18,$$

$$\text{Al}_{\gamma'} = 12,77 \pm 0,36 \text{ und}$$

$$\text{Ti}_{\gamma'} = 10,21 \pm 0,36.$$

3.1.1.2 Zustand 2: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 6 h

Exemplarisch für die 3DAP-Messung des Zustandes 2, LG + 750°C für 6 h ist ein Ausschnitt des Ni-reichen Bereichs dargestellt. Es wurden zwei voneinander unabhängige Messungen an Probe 6h_4 (Ni-reicher Bereich: $11,8 \times 11,7 \times 480 \text{ nm}^3$, Messung 1; Ni-arter Bereich: $10,3 \times 10,4 \times 249,1 \text{ nm}^3$, Messung 3) und eine Messung an Probe 6h_3 (Ni-arter Bereich: $14 \times 14 \times 31 \text{ nm}^3$, Messung 2) durchgeführt. Die Ergebnisse der Analysen sind in **Tabelle 3.2** zusammengefasst. Das visualisierte Volumen des Ausschnittes (Probe 6h_4, Messung 1) von ca. 155 – 210 nm beträgt $V = 8,8 \times 8,8 \times 55 \text{ nm}^3$. In **Abbildung 3.3 a-c** ist die gleichmäßige Verteilung der Elemente Ni, Al und Ti im Ni-reichen Bereich deutlich zu erkennen. **Abbildung 3.4** zeigt das korrespondierende Konzentrationstiefenprofil über eine Länge von $L = 400$ nm.

Tabelle 3.2: Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4} (in at.%) Legierung, Zustand 2: LG + 750°C für 6 h. 3DAP-Analyse der Proben 6h_4 (1), 6h_3 (2) und 6h_4 (3). Zusammensetzung der Bereiche in at. %. (1) Analysiertes Volumen Ni-reicher Bereich: 11,8x11,7x480 nm³ (789910 Atome). (2) Analysiertes Volumen Ni-ärmer Bereich: 14x14x31 nm³ (44119 Atome). (3) Analysiertes Volumen Ni-ärmer Bereich: 10,3x10,4x249,1 nm³ (296251 Atome).

	Phase	Ni [at. %]	# Ni	Al [at. %]	# Al	Ti [at. %]	# Ti
1	γ	90,47 ± 0,07	714598	6,59 ± 0,06	52041	2,95 ± 0,04	23271
2	γ'	77,54 ± 0,40	34211	12,64 ± 0,32	5575	9,82 ± 0,28	4333
3	γ'	76,33 ± 0,16	226115	14,07 ± 0,13	41693	9,6 ± 0,11	28443

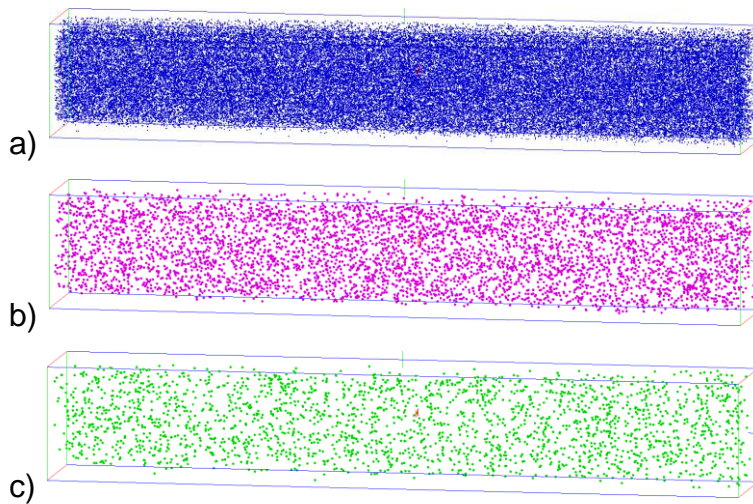


Abbildung 3.3: Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4} (in at.%) Legierung, Zustand 2: LG + 750°C für 6 h. Visualisierung des Ni-reichen Bereichs (Probe 6h_4, Messung 1). V = 8,8x8,8x55 nm³. Anzahl der Atome im Ausschnitt: a) Ni = 71800, b) Al = 5249 und c) Ti = 2334.

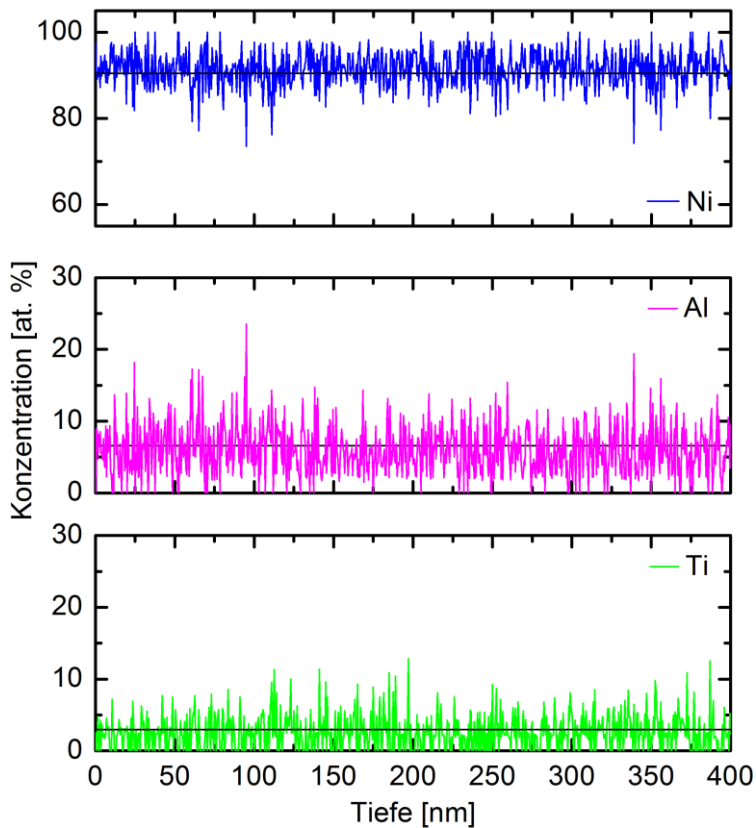


Abbildung 3.4: $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung, Zustand 2: LG + 750°C für 6 h. Ausschnitt des Konzentrationstiefenprofils über den Ni-reichen Bereich (Probe 6h_4, Messung 1), Länge des Ausschnitts $L = 400$ nm. Die schwarze Linie repräsentiert den Mittelwert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung des Fehlers (2σ) verzichtet. Konzentration der Elemente Ni, Al und Ti in at. %:

$$\text{Ni}_\gamma = 90,47 \pm 0,07,$$

$$\text{Al}_\gamma = 6,59 \pm 0,22 \text{ und}$$

$$\text{Ti}_\gamma = 2,95 \pm 0,22.$$

3.1.1.3 Zustand 3: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 12 h

Es wurden drei voneinander unabhängige Messungen an den Proben 12h_6 (Ni-reicher Bereich, Messung 1) und 12h_11 (Ni-reiche Bereiche, Messung 2; Ni-ärmer Bereich, Messung 3) durchgeführt. Die Ergebnisse der Analysen sind in **Tabelle 3.3** zusammengefasst. Exemplarisch für die 3DAP-Messung des Zustandes 3, LG + 750°C für 12 h, ist ein Ausschnitt des Ni-reichen Bereichs (Probe 12h_11, Messung 2) dargestellt (s. **Abbildung 3.5**). Insgesamt wurde über eine Länge von $L = 274,3$ nm gemessen. Der Ni-reiche Bereich erstreckt sich über die gesamte gemessene Probe. Das visualisierte Volumen des Ausschnittes von ca. 155 - 210 nm beträgt $V = 8,3 \times 8,3 \times 56 \text{ nm}^3$. In **Abbildung 3.5 a-c** ist die gleichmäßige Verteilung der Elemente Ni, Al und Ti im Ni-reichen Bereich deutlich zu erkennen. **Abbildung 3.6** zeigt das korrespondierende Konzentrationstiefenprofil über eine Länge von $L = 170$ nm.

Tabelle 3.3: Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4} (in at.%) Legierung, Zustand 3: LG + 750°C für 12 h. 3DAP-Analyse der Proben 12h_6 (1), 12h_11 (2) und 12h_11 (3). Zusammensetzung der Bereiche in at. %. (1) Analysiertes Volumen Ni-reicher Bereich: 8,3x8,2x31,8 nm³ (17834 Atome), (2) Analysiertes Volumen 10,8x10,8x274,3 nm³; Ni-reicher Bereich: 7,6x7,6x52,2 nm³ (89734 Atome), Ni-reicher Bereich: 10,8x10,8x191,4 nm³ (454631 Atome). (3) Analysiertes Volumen Ni-armer Bereich: 10x10x37 nm³ (49269 Atome).

	Phase	Ni [at. %]	# Ni	Al [at. %]	# Al	Ti [at. %]	# Ti
1	γ	90,56 ± 0,44	16150	6,77 ± 0,38	1208	2,67 ± 0,24	476
2	γ	90,57 ± 0,20	81268	6,77 ± 0,17	6074	2,67 ± 0,11	2369
	γ	90,71 ± 0,09	412391	6,63 ± 0,07	30145	2,66 ± 0,05	12095
3	γ ^c	74,77 ± 0,39	36840	13,56 ± 0,31	6679	11,67 ± 0,29	5750

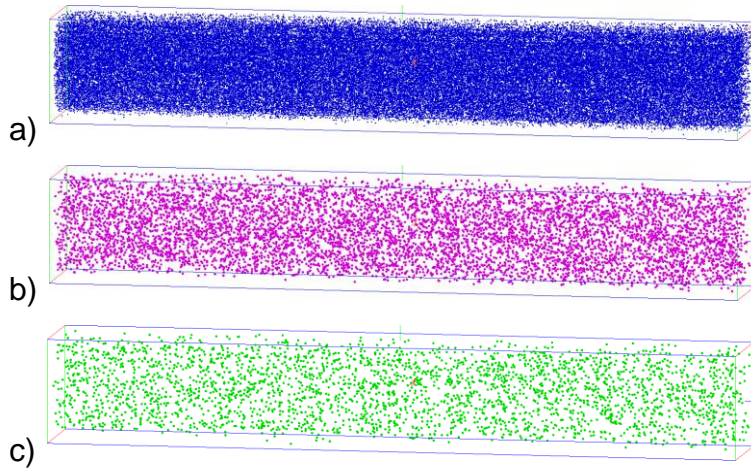


Abbildung 3.5: Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4} (in at.%) Legierung, Zustand 3: LG + 750°C für 12 h. Visualisierung des Ni-reichen Bereichs (Probe 12h_11, Messung 2). V = 8,3x8,3x56 nm³. Anzahl der Atome im Ausschnitt: a) Ni = 110228, b) Al = 7942 und c) Ti = 3204.

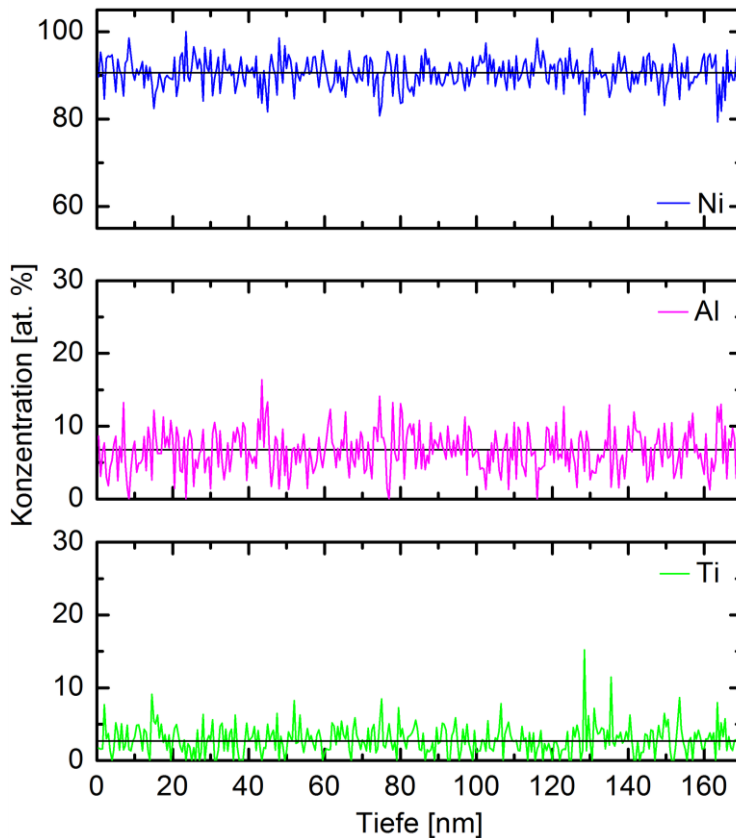


Abbildung 3.6: $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung, Zustand 3: LG + 750°C für 12 h. Ausschnitt des Konzentrationstiefenprofils über den Ni-reichen Bereich (Probe 12h_11, Messung 2), Länge des Ausschnitts $L = 170$ nm. Die schwarze Linie repräsentiert den Mittelwert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung des Fehlers (2σ) verzichtet. Konzentration der Elemente Ni, Al und Ti in at. %:

$$\text{Ni}_\gamma = 90,57 \pm 0,21,$$

$$\text{Al}_\gamma = 6,77 \pm 0,64 \text{ und}$$

$$\text{Ti}_\gamma = 2,67 \pm 0,66.$$

3.1.1.4 Zustand 4: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 48 h

Exemplarisch für die 3DAP-Messung des Zustandes LG + 750°C für 48 h ist der γ/γ' -Phasenübergang einer längeren Messung (Probe 48h_7, Messung 1) visualisiert (s. **Abbildung 3.7**). Die Ergebnisse der Analyse sind in **Tabelle 3.4** zusammengefasst. Insgesamt wurde über eine Länge von $L = 550,3$ nm gemessen. Der Ni-reiche Bereich erstreckt sich bis ca. 140 nm, der Ni-arme Bereich von ca. 140 – 387 nm. Das visualisierte Volumen des Ausschnittes von 133 - 193 nm beträgt $V = 8,5 \times 8,5 \times 60$ nm³. In der linken Hälfte des Bildes ist der Ni-reiche, in der rechten der Ni-arme Bereich, gut zu erkennen an der von links nach rechts abnehmenden Ni-Konzentration, während die Al- und Ti-Konzentration zunimmt. Die Phasengrenze befindet sich unter annähernd 45° liegend jeweils in der Mitte. **Abbildung 3.8** zeigt das korrespondierende Konzentrationstiefenprofil über eine Länge von $L = 140$ nm.

Tabelle 3.4: $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung, Zustand 4: LG + 750°C für 48 h. 3DAP-Analyse der Probe 48h_7. Zusammensetzung der Bereiche in at. %. (1) Analysiertes Volumen $12,3 \times 12,3,6 \times 550,3 \text{ nm}^3$ (968813 Atome); Ni-reicher Bereich: $7,8 \times 7,9 \times 148,2 \text{ nm}^3$ (134533 Atome), Ni-arter Bereich: $12,3 \times 12,3 \times 387,2 \text{ nm}^3$ (814869 Atome).

	Phase	Ni [at. %]	# Ni	Al [at. %]	# Al	Ti [at. %]	# Ti
1	γ	$90,57 \pm 0,16$	121868	$6,95 \pm 0,14$	9352	$2,47 \pm 0,08$	3333
	γ^c	$75,41 \pm 0,10$	614455	$14,16 \pm 0,08$	115369	$10,44 \pm 0,07$	85045

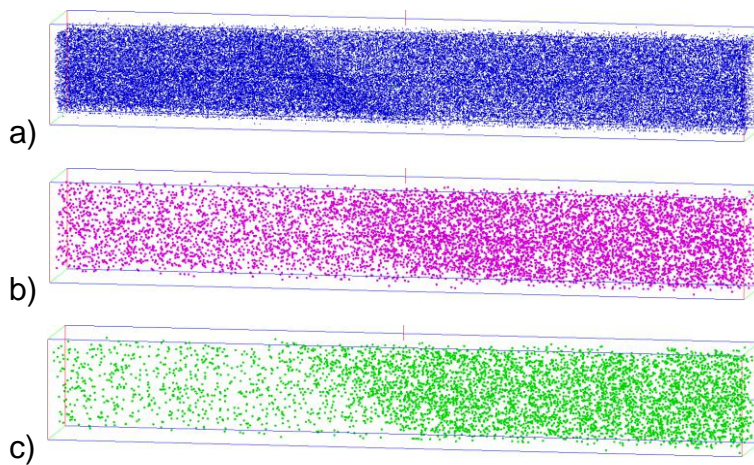


Abbildung 3.7: $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung, Zustand 4: LG + 750°C für 48 h. Visualisierung des Ni-reichen Bereichs (Probe 48h_7, Messung 1). $V = 8,5 \times 8,5 \times 60 \text{ nm}^3$. Anzahl der Atome im Ausschnitt: a) Ni = 63609, b) Al = 8420 und c) Ti = 5557. Von links nach rechts nimmt die Ni-Konzentration ab, die von Al und Ti steigt (vgl. **Abbildung 3.8**).

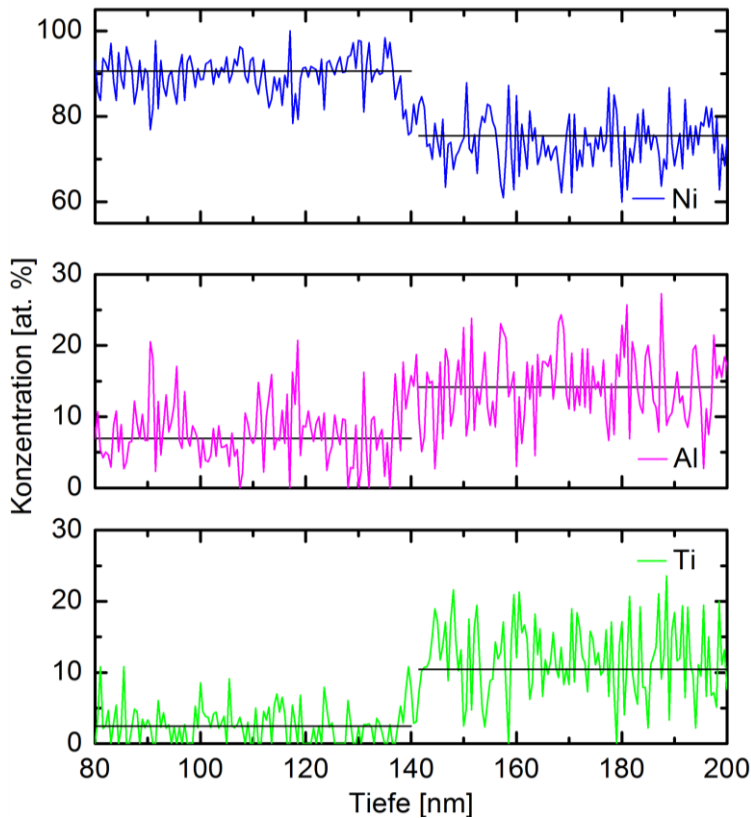


Abbildung 3.8: $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung, Zustand 4: LG + 750°C für 48 h. Konzentrations-tiefenprofil eines γ/γ' -Bereichs-überganges mit der dargestellten Länge $L = 120$ nm. Die schwarze Linie repräsentiert den Mittelwert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung des Fehlers (2σ) verzichtet. Die linke Seite des Diagrammes zeigt den Ni-reichen Bereich, die rechte den Ni-armen Bereich mit der Konzentration der Elemente Ni, Al und Ti in at. %:

$$\text{Ni}_\gamma = 90,57 \pm 0,17,$$

$$\text{Al}_\gamma = 6,95 \pm 0,53 \text{ und}$$

$$\text{Ti}_\gamma = 2,47 \pm 0,54.$$

$$\text{Ni}_{\gamma'} = 75,41 \pm 0,11,$$

$$\text{Al}_{\gamma'} = 14,16 \pm 0,21 \text{ und}$$

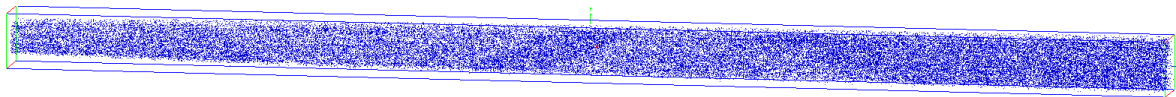
$$\text{Ti}_{\gamma'} = 10,44 \pm 0,21.$$

3.1.1.5 Zustand 5: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 99 h

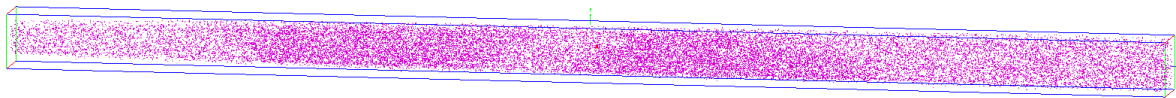
Exemplarisch für die 3DAP-Messung des Zustandes LG + 750°C für 99 h sind Bereichs-übergänge einer längeren Messung (Probe 99h_9, Messung 1) visualisiert (s. **Abbildung 3.9**). Insgesamt wurde über eine Länge von $L = 324,7$ nm gemessen. Das visualisierte Volumen des Ausschnittes von 133 – 193 nm beträgt $V = 8,5 \times 8,5 \times 60 \text{ nm}^3$. Die sich abwechselnden Bereiche sind gut erkennbar an den Konzentrationsunterschieden. **Abbildung 3.10** zeigt das korrespondierende Konzentrationstiefenprofil über eine Länge von $L = 200$ nm, die Bereichsgrenze befindet sich schräg liegend jeweils in der Mitte.

Tabelle 3.5: Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4} (in at.%) Legierung, Zustand 5: LG + 750°C für 99 h. 3DAP-Analyse der Probe 99h_9, Zusammensetzung der Bereiche in at. %. Analysiertes Volumen 14,9x14,2x324,7 nm³; Ni-reiche Bereiche: 7,7x7,8x74,3 nm³ (66735 Atome) und 14,2x14,2x124,3 nm³ (257704 Atome); Ni-arme Bereiche: 8,7x8,7x42,3 nm³ (57329 Atome) und 9,4x9,4,4x28,6 nm³ (47022 Atome).

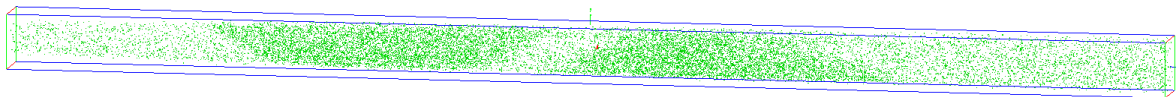
	Phase	Ni [at. %]	# Ni	Al [at. %]	# Al	Ti [at. %]	# Ti
1	γ	91,53 ± 0,22	61083	5,97 ± 0,18	3983	2,50 ± 0,12	1664
	γ	91,82 ± 0,11	236631	5,49 ± 0,09	14153	2,69 ± 0,06	6925
	γ′	78,71 ± 0,34	45121	12,22 ± 0,27	7007	9,07 ± 0,24	5201
	γ′	79,13 ± 0,37	37211	11,93 ± 0,30	5608	8,94 ± 0,26	4203



a)



b)



c)

Abbildung 3.9: Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4} (in at.%) Legierung, Zustand 5: LG + 750°C für 99 h. Visualisierung mehrerer Bereichsübergänge. V = 10x10x220 nm³. Anzahl der Atome im Ausschnitt: a) Ni = 292981, b) Al = 29356 und c) Ti = 18039.

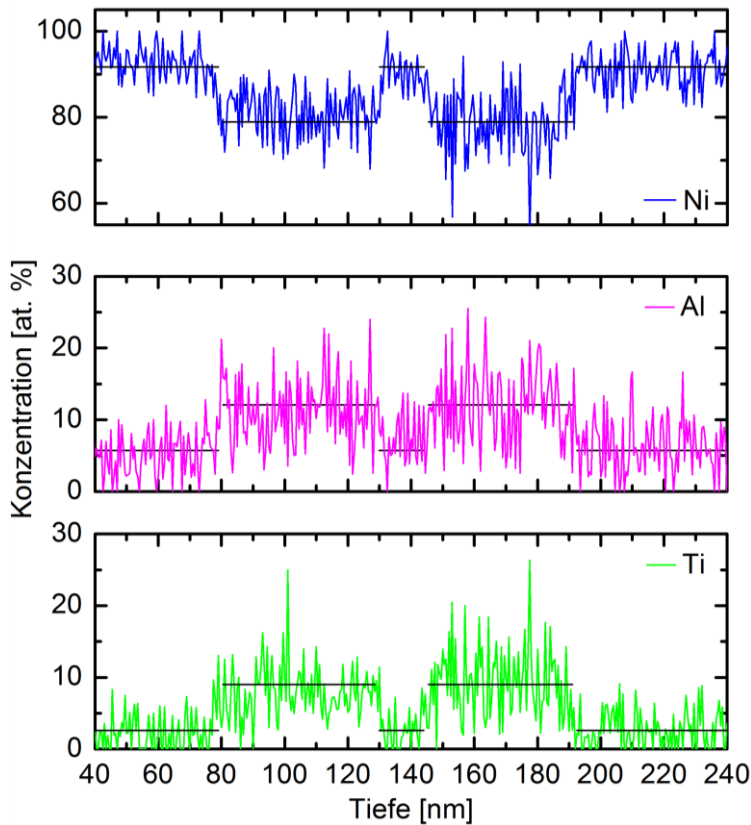


Abbildung 3.10: $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung, Zustand 5: LG + 750°C für 99 h. Konzentrations-tiefenprofil mehrerer Bereichs-übergänge mit der gemessenen Länge $L = 200$ nm. Die schwarze Linie repräsentiert den Mittelwert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung des Fehlers (2σ) verzichtet. Die Konzentration der Elemente Ni, Al und Ti in at. %:

$$\text{Ni}_\gamma = 91,68 \pm 0,10,$$

$$\text{Al}_\gamma = 5,73 \pm 0,35 \text{ und}$$

$$\text{Ti}_\gamma = 2,60 \pm 0,34.$$

$$\text{Ni}_\beta = 78,92 \pm 0,28,$$

$$\text{Al}_\beta = 12,08 \pm 0,58 \text{ und}$$

$$\text{Ti}_\beta = 9,01 \pm 0,59.$$

3.1.2 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Ni-reiche und -armen Bereiche der verschiedenen Zustände 1 - 5 (vgl. **Tabelle 2.2**) wurde mittels 3DAP untersucht und mit dem Programm *Tap3Ddata* ausgewertet. Hierzu wurde in ausgewählten, einphasigen Volumina der Probe die Zusammensetzung analysiert. Der Fehler der Angabe der Konzentrationswerte wird nach Gl. (2.5) berechnet. **Tabelle 3.6** zeigt die Ergebnisse der Messungen. In **Abbildung 3.11** sind die Ergebnisse aus **Tabelle 3.6** grafisch dargestellt. Soweit nicht anders bezeichnet sind alle Konzentrationsangaben in Atomprozent (at. %).

Tabelle 3.6: Nominelle Zusammensetzung der Legierung C_{Nom} und 3DAP-Analyse der chemischen Zusammensetzung der Bereiche in Atomprozent für die Elemente Ni, Al und Ti nach LG sowie nach anschließender Wärmebehandlung bei 750°C für je 6, 16, 48 und 99 h. γ repräsentiert dabei den Ni-reichen Bereich, γ' den Ni-armen Bereich.

	Zustand	Bereich	Ni [at. %]	Al [at. %]	Ti [at. %]
	C_{Nom}	-	86,1	8,5	5,4
1	LG	γ	88,25 ± 0,12	7,28 ± 0,10	4,47 ± 0,08
		γ'	77,02 ± 0,16	12,77 ± 0,13	10,21 ± 0,12
2	LG + 750°C für 6 h	γ	90,47 ± 0,07	6,59 ± 0,06	2,95 ± 0,04
		γ'	76,94 ± 0,43	13,36 ± 0,34	9,71 ± 0,30
3	LG + 750°C für 12 h	γ	90,61 ± 0,49	6,27 ± 0,42	2,67 ± 0,27
		γ'	74,77 ± 0,39	13,56 ± 0,31	11,67 ± 0,29
4	LG + 750°C für 48 h	γ	90,57 ± 0,16	6,95 ± 0,14	2,47 ± 0,08
		γ'	75,41 ± 0,10	14,16 ± 0,08	10,44 ± 0,07
5	LG + 750°C für 99 h	γ	91,68 ± 0,24	5,73 ± 0,20	2,60 ± 0,14
		γ'	78,92 ± 0,51	12,08 ± 0,41	9,01 ± 0,36

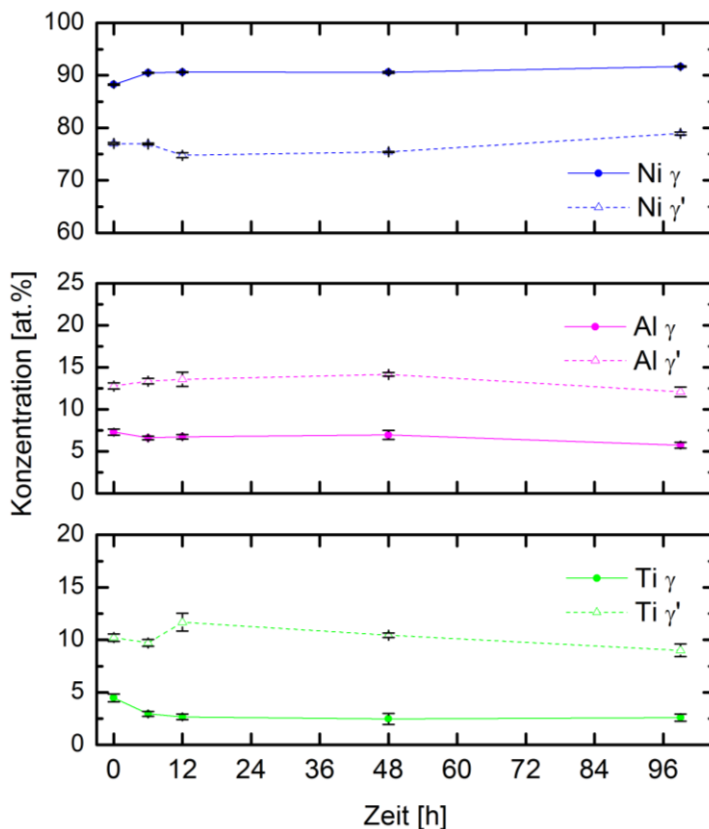
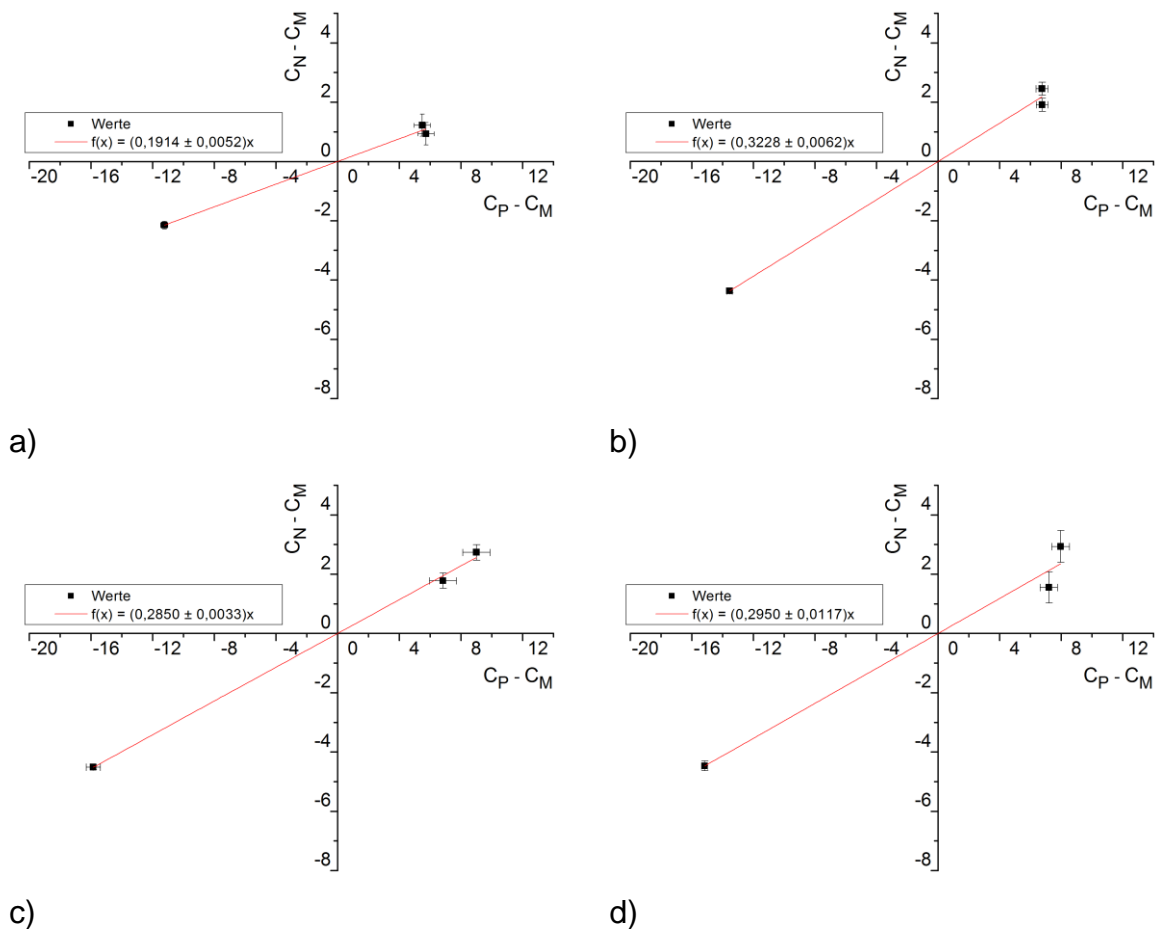
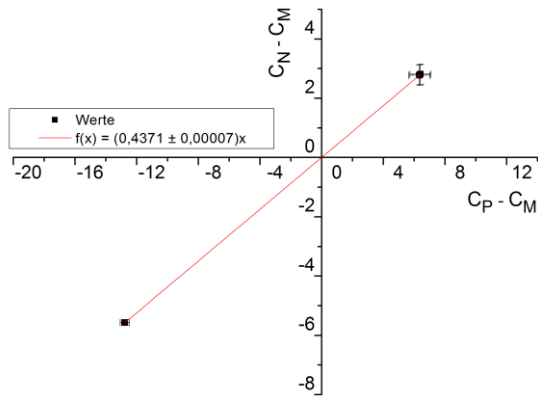


Abbildung 3.11: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus **Tabelle 3.6**. Die Konzentration ist in at. % gegen die Zeit aufgetragen. Der Fehler beträgt 2σ und wurde nach Gl. (2.5) bestimmt. 0 h entspricht Zustand 1 (Lösungsgeglüht für 45 min bei 940°C). Bei den übrigen Proben, Zustand 2 - 5, wurde nach dem Lösungsgeglühen eine Wärmebehandlung bei 750°C für je 6, 12, 48 und 99 h durchgeführt. Die Verbindungslinien zwischen den Messpunkten dienen zur optischen Orientierung und spiegeln keine Tendenz oder zu erwartenden Werte wieder. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich bei der Ni und Ti Konzentration im Ni-reichen Bereich bereits nach 12 h eine gewisse Sättigung einstellt.

3.1.3 Volumenanteil der Phasen

Nach der von Duval et al. in [Duval et al. 1993] verwendeten Methode wurde anhand der Konzentrationswerte der Messungen aus **Tabelle 3.6** der Volumenanteil $F_{\gamma'}$ der γ' -Phase für die Zustände 1 - 5 bestimmt. Diese Methode basiert auf dem Hebelgesetz: $C_N - C_M = F_{\gamma'} * (C_P - C_M)$. C_N ist die nominelle Zusammensetzung der Legierung, C_M und C_P sind die Zusammensetzung der γ - bzw. der γ' -Phase [Duval et al. 1993]. $C_N - C_M = y$ legt die Ordinate und $C_P - C_M = x$ die Abszisse für ein Element fest. Aus der Steigung einer durch die Punkte der Elemente Ni, Al und Ti im Koordinatensystem linear angepassten Geraden (lineare Regression) wird der Volumenanteil $F_{\gamma'}$ ermittelt (s. **Abbildung 3.12 a-e**). Der Fehler des Volumenanteils wurde durch Fehlerfortpflanzung aus den Einzelfehlern der Konzentrationswerte ermittelt (vgl. **Tabelle 3.6**). **Tabelle 3.7** zeigt den Volumenanteil $F_{\gamma'}$ der γ' -Phase für die untersuchten Zustände. Die Daten zeigen einen Anstieg des Volumenanteils $F_{\gamma'}$ der γ' -Phase mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung.





e)

Abbildung 3.12: Grafische Darstellung des Volumenanteils $F_{\gamma'}$ der γ' -Phase für die untersuchten Zustände 1 – 5 (a-e) in at. %. Nach dem Lösungsglühen für a) 45 min bei 940°C und anschließender Wärmebehandlung für je b) 6 h, c) 12 h, d) 48 h und e) 99 h bei 750°C. Die Steigung der linear angepassten Geraden repräsentiert den Volumenanteil $F_{\gamma'}$ der γ' -Phase. Deutlich zu erkennen ist, dass der Volumenanteil der γ' -Phase mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung gegenüber a) dem nur lösungsgeglühten Zustand mit $19,14 \pm 0,52$ % zunimmt und nach e) 99 h bei 750°C schließlich ein Maximum mit $43,71 \pm 0,01$ % erreicht.

Tabelle 3.7: Volumenanteil $F_{\gamma'}$ der γ' -Phase für die untersuchten Zustände 1 - 5 in at. %. Nach dem Lösungsglühen für 45 min bei 940°C (LG) und anschließender Wärmebehandlung für je 6, 12, 48 und 99 h bei 750°C.

	Zustand	Volumenanteil $F_{\gamma'}$ [at. %]
1	LG	$19,14 \pm 0,52$
2	750°C für 6 h	$32,28 \pm 0,62$
3	750°C für 12 h	$28,50 \pm 0,33$
4	750°C für 48 h	$29,50 \pm 1,17$
5	750°C für 99 h	$43,71 \pm 0,01$

3.2 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Proben mit dem Philips CM30 zeigt die Mikrostruktur und die Morphologie der γ' -Ausscheidungen. Die Größe der Ausscheidungen wurde anhand der TEM-Aufnahmen bestimmt. Da die Abmessungen des Kubus der γ' -Phase nur in der $\langle 100 \rangle$ -Richtung sichtbar sind, war es notwendig, die Kristallite (wie in Kapitel 1.4 *Kristallographische Definitionen* beschrieben), in diese Orientierung zu bringen.

3.2.1 Mikrostruktur und Morphologie

3.2.1.1 Zustand 1: Lösungsgeglüht bei 940°C für 45 min (LG)

Zwei TEM Hellfeld-Aufnahmen der Mikrostruktur einer Probe in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung nach dem Lösungsgeglühen bei 940°C für 45 min sind in **Abbildung 3.13 a-b** gezeigt. Die SAD Aufnahme der $\langle 100 \rangle$ -Richtung in **Abbildung 3.13 a** zeigt deutlich die für eine Fernordnung typischen Überstrukturereflexe. Die Aufnahmen zeigen keine würfelförmigen Ausscheidungen der γ' -Phase. In **Abbildung 3.13 b** ist der Inhalt des weißen Rechtecks aus **Abbildung 3.13 a** vergrößert dargestellt. Die hellen Bereiche mit einer Größe von ca. 3 nm deuten auf Fluktuationen der Konzentration hin, sie sind reicher an Al und Ti als ihre Umgebung (Ergebnis der EDX-Messungen).

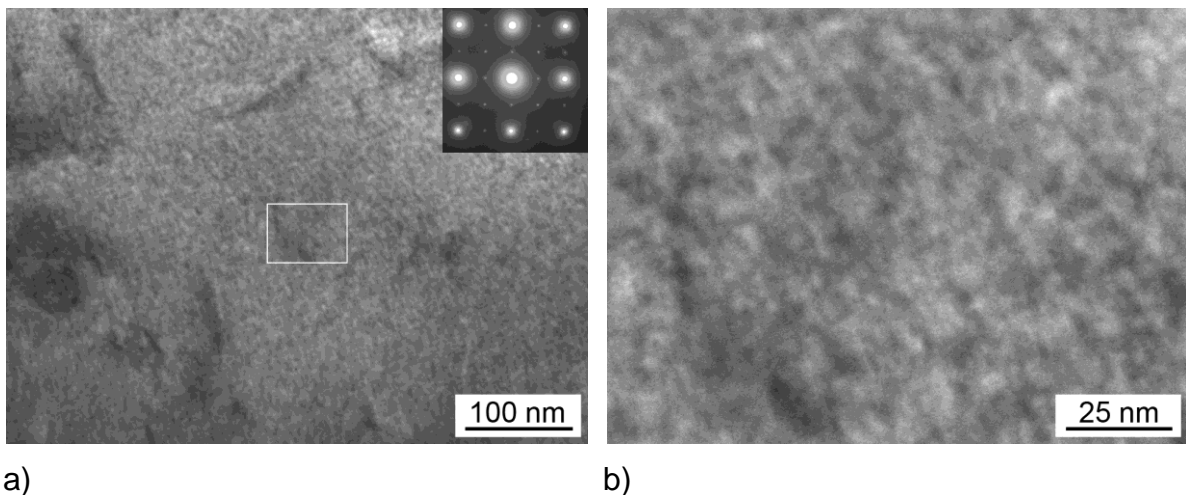
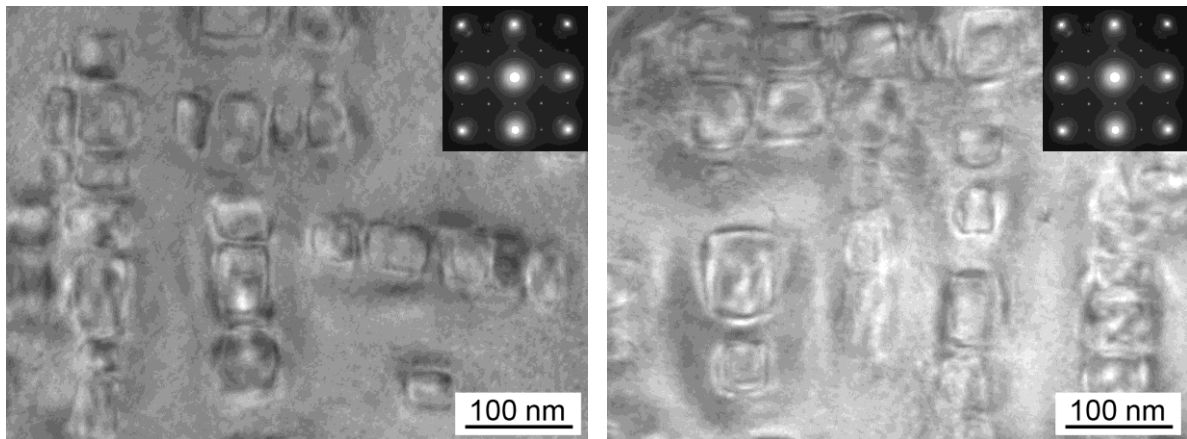


Abbildung 3.13: TEM Hellfeld-Aufnahmen einer $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung. Zustand 1: LG a) mit SAD Aufnahme (Selected Area Diffraction, Feinbereichsbeugung) der $\langle 100 \rangle$ -Richtung rechts oben. b) weißes Rechteck aus a) mit Anzeichen der Entmischung.

3.2.1.2 Zustand 2: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 6 h

Zwei TEM-Hellfeld Aufnahmen der Mikrostruktur einer Probe in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung nach LG + 750°C für 6 h ist in **Abbildung 3.14 a-b** gezeigt. Die Aufnahmen zeigen würfelförmige Ausscheidungen der γ' -Phase umgeben von der γ -Phase. Die Größe der Ausscheidungen beträgt im Durchschnitt $50,20 \pm 11,84$ nm. Die Ergebnisse der Vermessung der Größe der Ausscheidungen sind unter Abschnitt 3.2.2 *Größe der γ' -Ausscheidungen* in **Tabelle 3.8** zusammengefasst.



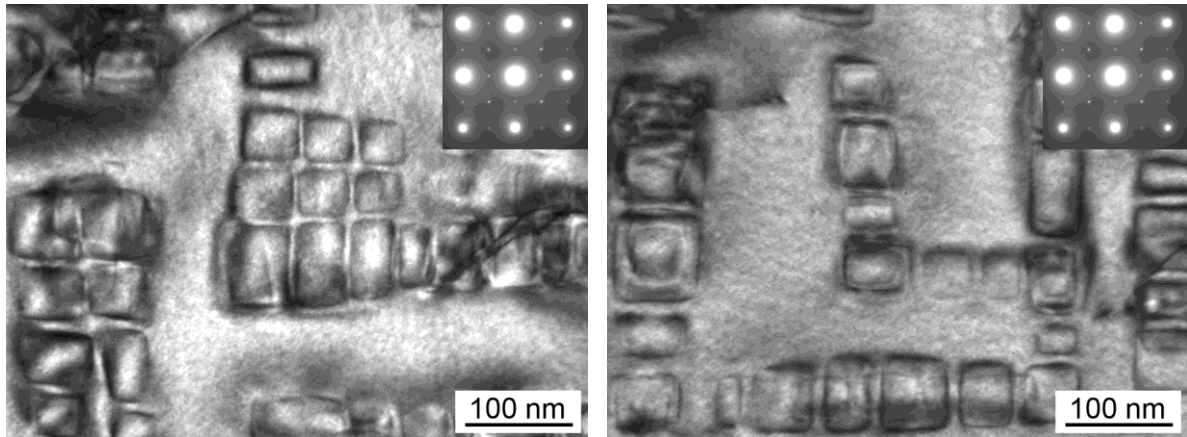
a)

b)

Abbildung 3.14: TEM Hellfeld-Aufnahmen einer $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung. Zustand 2: LG + 750°C für 6 h a) und b) mit SAD Aufnahme (Selected Area Diffraction, Feinbereichsbeugung) der $\langle 100 \rangle$ -Richtung rechts oben. Die würfelförmigen Bereiche repräsentieren die γ' -Phase (Ausscheidungen) umgeben von der γ -Phase (Matrix).

3.2.1.3 Zustand 3: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 12 h

Eine TEM-Hellfeld Aufnahme der Mikrostruktur einer Probe in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung nach LG + 750°C für 12 h ist in **Abbildung 3.15 a** und **b** gezeigt. Die Aufnahmen zeigen würfelförmige Ausscheidungen der γ' -Phase umgeben von der γ -Phase. Auffällig ist, dass die Ausscheidungen meist in Gruppen angeordnet sind und so Felder oder Reihen bzw. Spalten bilden. Die dunklen Bereiche, welche die Ausscheidungen umgeben, sind Spannungskontraste, die aufgrund der Kohärenzspannungen zwischen Matrix und Ausscheidung entstehen. Die Größe der Ausscheidungen beträgt im Durchschnitt $52,96 \pm 10,42$ nm. Die Ergebnisse der Vermessung der Größe der Ausscheidungen sind unter Abschnitt 3.2.2 *Größe der γ' -Ausscheidungen* in **Tabelle 3.8** zusammengefasst.



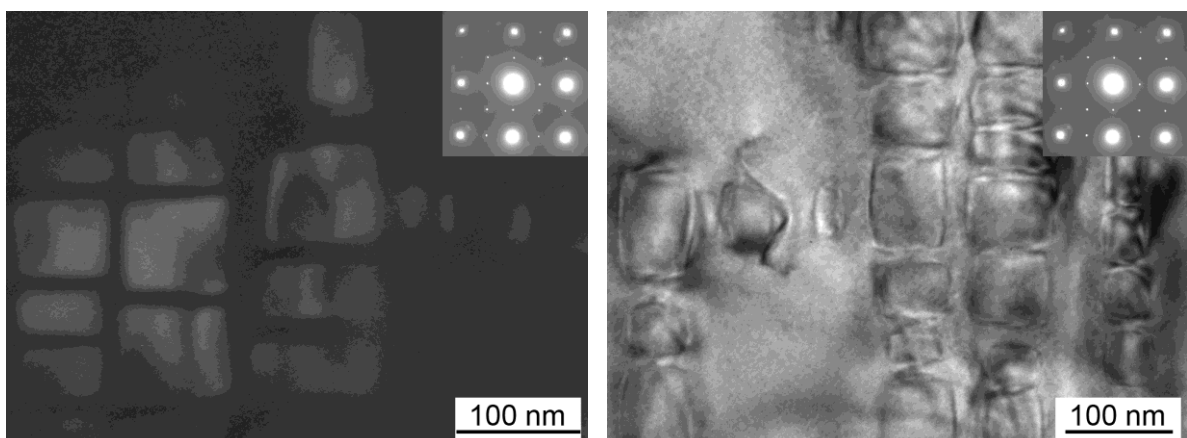
a)

b)

Abbildung 3.15: TEM Hellfeld Aufnahmen einer $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung. Zustand 3: LG + 750°C für 12 h a) und b) mit SAD Aufnahme (Selected Area Diffraction, Feinbereichsbeugung) der $\langle 100 \rangle$ -Richtung rechts oben. Die würfelförmigen Bereiche repräsentieren die γ' -Phase (Ausscheidungen) umgeben von der γ -Phase (Matrix).

3.2.1.4 Zustand 4: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 48 h

Eine TEM-Dunkelfeld Aufnahme der Mikrostruktur einer Probe in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung nach LG + 750°C für 48 h ist in **Abbildung 3.16 a-b** dargestellt. Die Aufnahmen zeigen würfelförmige Ausscheidungen der γ' -Phase umgeben von der γ -Phase. Es sieht so aus, als ob sich kleinere Ausscheidungen zugunsten des Wachstums von Größeren auflösen. Die Größe der Ausscheidungen beträgt im Durchschnitt $70,62 \pm 13,90$ nm. Die Ergebnisse der Vermessung der Größe der Ausscheidungen sind unter Abschnitt 3.2.2 *Größe der γ' -Ausscheidungen* in **Tabelle 3.8** zusammengefasst.



a)

b)

Abbildung 3.16: TEM-Aufnahmen einer $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung. Zustand 4: LG + 750°C für 48 h a) Dunkelfeld Aufnahme, b) Hellfeldaufnahme mit SAD Aufnahme (Selected Area Diffraction, Feinbereichsbeugung) der $\langle 100 \rangle$ -Richtung rechts oben. Die würfelförmigen Bereiche repräsentieren die γ' -Phase (Ausscheidungen) umgeben von der γ -Phase (Matrix).

3.2.1.5 Zustand 5: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 99 h

Zwei TEM Hellfeld-Aufnahmen der Mikrostruktur einer Probe in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung sind in **Abbildung 3.17 a-b** gezeigt. Würfelförmige Ausscheidungen der γ' -Phase sind nicht deutlich zu erkennen. Der dunkle Bereich links in **Abbildung 3.13 a** deutet auf eine vom umgebenden Material verschiedene Orientierung hin. In **Abbildung 3.17 b** sind weder die Überstruktureffekte noch der Kontrast der γ' -Phase zu sehen. Dieser Unterschied weist auf eine inhomogene Verteilung der Legierungselemente im Material hin.

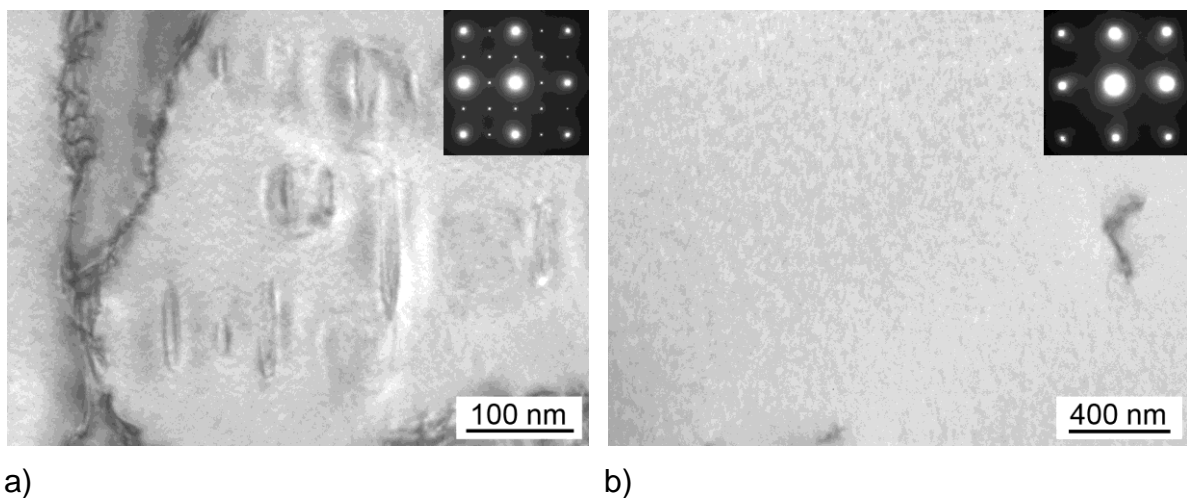


Abbildung 3.17: TEM Hellfeld Aufnahmen einer $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung. Zustand 5: LG + 750°C für 99 h a) mit Überstruktureffekten im SAD-Bild und b) ohne Überstruktureffekte im SAD-Bild der $\langle 100 \rangle$ -Richtung rechts oben..

3.2.2 Größe der γ' -Ausscheidungen

Zur Bestimmung der Größe der Ausscheidungen wurden Länge und Breite von 30 Ausscheidungen je Zustand vermessen. Da die Ausscheidungen nicht exakt quadratisch sind, wurde zum besseren Vergleich, die normierte Seitenlänge verwendet. Die normierte Seitenlänge ist die Wurzel aus dem Produkt der beiden gemessenen Seitenlängen. **Tabelle 3.8** zeigt die normierte Seitenlänge der Ausscheidungen für die Zustände 1-3 (LG, LG + 750°C für 6, 12 und 48 h). Die TEM-Aufnahmen der Proben des Zustandes 5 (LG + 750°C für 99 h) **Abbildung 3.17 a-b** zeigen keine vermessbaren Ausscheidungen.

Tabelle 3.8: Größe der γ' -Ausscheidungen. Normierte Seitenlänge der Ausscheidungen für die Zustände 1-4. Die TEM-Aufnahmen des Zustandes 5 zeigen keine vermessbaren Ausscheidungen. Da in der Literatur die Größe der Ausscheidungen als sphärischer Radius mit $r = a / 2$ angegeben wird, enthält die Tabelle auch den Wert für r . * Die Größe der γ' -Phase im LG Zustand wurde abgeschätzt.

	Zustand	Normierte Seitenlänge a [nm]	$r = a / 2$ [nm]
1	LG	ca. 3*	ca. 1,5*
2	750°C für 6 h	$50,20 \pm 11,84$	$25,10 \pm 5,92$
3	750°C für 12 h	$52,96 \pm 10,42$	$26,48 \pm 5,21$
4	750°C für 48 h	$70,62 \pm 13,90$	$35,31 \pm 6,95$
5	750°C für 99 h	-	-

4 Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Temperaturgeschichte auf das Entmischungsverhalten sowie die Vergrößerung der Ausscheidungen einer $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Superlegierung untersucht. Die verschiedenen Behandlungen, Lösungsglügen bei 940°C für 45 min und Wärmebehandlung bei 750°C für 6, 12, 48 und 99 h werden nachfolgend mit LG und LG + 750°C für 6, 12, 48 und 99 h bezeichnet. Die Charakterisierung der Zustände erfolgte durch die Analyse- und Untersuchungsmethoden 3DAP und TEM. Die Ergebnisse werden mit denen aus der Literatur verglichen und diskutiert.

4.1 Entmischung nach dem Lösungsglügen

Die Ergebnisse in **Tabelle 3.6** in Korrelation mit den TEM-Aufnahmen aus Abschnitt *3.2.1 Mikrostruktur und Morphologie* zeigen, dass schon nach LG keine homogene Verteilung der Legierungselemente von Korn zu Korn vorliegt. Es wurden Körner mit einem Ni-Gehalt von $88,25 \pm 0,12$ at.% in einem Volumen von $7,5 \times 7,5 \times 242,7 \text{ nm}^3$ und welche mit einem Ni-Gehalt von $77,02 \pm 0,16$ at.% in einem Volumen von $11,5 \times 11,6 \times 204,9 \text{ nm}^3$ gefunden. Die Werte liegen zwar in dem für die jeweilige Phase typischen Bereich, jedoch bestätigen die Resultate aus den TEM-Untersuchungen die Existenz größerer (100 - 200 nm) γ - oder γ' -Domänen nicht (vgl. **Abbildung 3.13**). Die TEM-Aufnahmen der Mikrostruktur zeigen aber bereits ein Frühstadium der Entmischung mit kleinen, ca. 3 - 5 nm großen, hellen Bereichen, die aufgrund des Kontrastes in der $\langle 100 \rangle$ -Richtung auf die Zusammensetzung der γ' -Phase schließen lassen, respektive dunkle Bereiche, die der Zusammensetzung der γ -Phase entsprechen. Weiterhin sind die im SAD-Muster rechts oben in **Abbildung 3.14 a** beobachteten Überstrukturreflexe ein eindeutiger Indikator für eine vorhandene Fernordnung. Die Intensität der Überstrukturreflexe ist dabei ein Maß für die Ordnung der Struktur. Je intensitätsstärker sie sind, desto größer ist die Ordnung, d.h. desto größer ist der Anteil an $\text{Ni}_3(\text{Al}_x\text{Ti}_{x-1})$ und auch der Volumenanteil der γ' -Phase. Blavette et al. beschreiben in einer Arbeit an einer $\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{14,8}\text{Al}_{5,2}$ nach 1 h bei 600°C ebenfalls schwache Überstrukturreflexe im TEM-

Beugungsbild, die sie kleinen, ca. 2 nm großen, γ' -Ausscheidungen zuordneten. Außerdem konnten sie eine signifikante Abweichung der Verteilung der Atome von einer zufälligen Verteilung im Mischkristall beobachten [Blavette et al. 2007].

Nach dem Lösungsglühen liegt die Al-Konzentration im Ni-reicheren Bereich bei $7,28 \pm 0,10$ at.% (vgl. **Tabelle 3.6**). Da die nominelle Konzentration von Al 8,5 at.% beträgt, bedeutet das, dass ein Teil des Al schon in diesem Stadium in der γ' -Phase ($\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$) enthalten ist. Man beachte, dass die Bildung der γ' -Phase bereits knapp unterhalb von 1400°C einsetzt (vgl. **Abbildung 1.5**). Diese Temperatur ist wesentlich höher als die Temperatur der LG-Behandlung. Der Ti-Gehalt ist nach dem Lösungsglühen mit $4,47 \pm 0,08$ at.% am größten (vgl. **Tabelle 3.6**), liegt aber ebenfalls unter dem der nominellen Zusammensetzung. Analog zu Al ist auch ein Teil des Ti schon in der γ' -Phase ausgeschieden (vgl. **Abbildung 3.11**).

Diese Schlüsse werden durch die Cluster-Analyse [Sauvage et al. 2004] (Grenze: min 16 at.% Al) eines Ausschnitts des Ni-reicheren als auch des Ni-ärmeren Bereiches der Messung bestätigt. Offenbar sind die Elemente innerhalb der Körner nicht homogen verteilt, es gibt Körner oder Bereiche in Körnern (vgl. **Abbildung 4.1**) die als γ -Phase interpretiert werden könnten. In diesen Körnern wurde dennoch eine sehr geringe Anzahl der Cluster, ca. 3 im Ausschnitt eines Ni-reicheren Bereichs der Messung ($7,3 \times 7,3 \times 54,8 \text{ nm}^3$) beobachtet (s. **Abbildung 4.1**). Ein anderer Ausschnitt eines Ni-ärmeren Bereichs ($8,1 \times 8,1 \times 46 \text{ nm}^3$) derselben Messung zeigt eine sehr hohe Anzahl der Cluster (s. **Abbildung 4.2**). Die mittlere chemische Zusammensetzung liegt hier annähernd im Existenzbereich der γ' -Phase.

Die chemische Zusammensetzung der Cluster des Ni-ärmeren Bereiches der Messung ist in **Tabelle 4.1** aufgelistet. Die Lage der Cluster im ternären Phasendiagramm ist in **Abbildung 4.3** dargestellt. Der Anteil an Al und Ti in den Clustern liegt je in der Summe zwischen 25 at.% und 30 at.%. Die Cluster 1, 3, 4 und 5 der Zusammensetzung (Al + Ti) 24,11, 26,99, 27,92 und 27,31 at.% entsprechend, liegen (im Rahmen der Fehlerbalken) im Existenzbereich der γ' -Phase im ternären Phasendiagramm für Ni-Al-Ti bei 750°C (vgl. **Abbildung 4.3**). Die Zusammensetzung (Al + Ti) der Cluster 2 und 6 entspricht einem Wert über 30 at.%. Diese Cluster liegen außerhalb des Existenzbereichs der γ' -Phase.

Die erhöhte Konzentration der Al- und Ti-Atome rührt daher, dass Al- und Ti-Atome vermehrt Ni-Gitterplätze im Kristallgitter einnehmen. Die gebildeten Cluster sehen einer spinodalen Entmischung sehr ähnlich. Es scheint demnach eine schwammförmige Art der

Entmischung vor der Keimbildung stattzufinden, sodass Cluster mit höherem Al- und Ti- bzw. niedrigerem Ni-Gehalt existieren.

Doi et al. [Doi et al. 1988] hat theoretisch, unter Berücksichtigung der elastischen Interaktionen zwischen nächsten, zweiten und dritten Nachbar-Partikeln, gezeigt, dass geclusterte (gehäufte) Partikel eine geringere totale Energie besitzen als homogen verteilte.

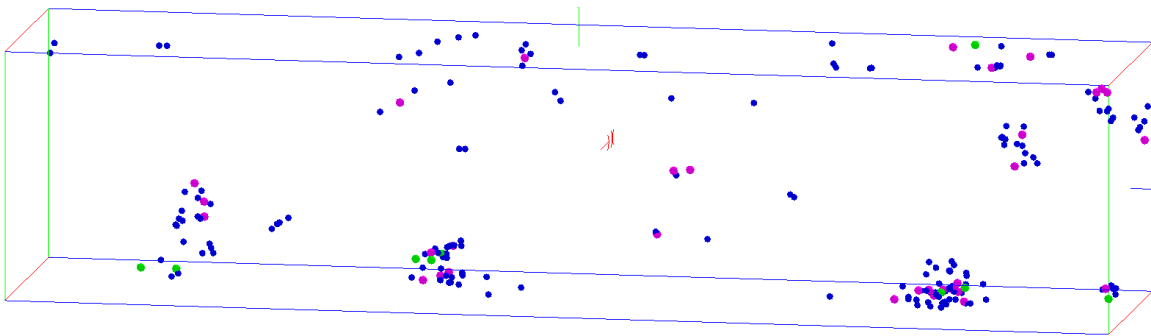


Abbildung 4.1: Cluster-Analyse (min 16 at.% Al) eines Ni-reicheren Bereiches der Probe ($7,3 \times 7,3 \times 54,8 \text{ nm}^3$). Die Konzentration der Cluster liegt im Existenzbereich der γ' -Phase. Die Umgebung der Cluster (hier die Umgebung deren Atome nicht dargestellt sind) ist reicher an Ni. Die mittlere chemische Zusammensetzung des Gesamten Volumens der chemischen Zusammensetzung der γ' -Phase entspricht.

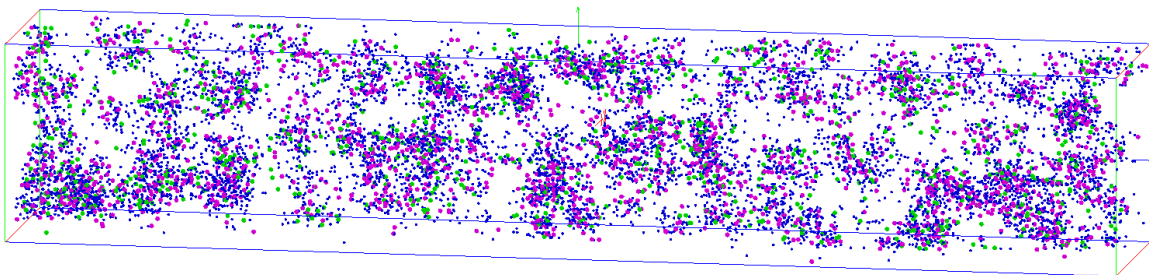


Abbildung 4.2: Cluster-Analyse (min 16 at.% Al) eines Ni-ärmeren Volumens der Probe ($8,1 \times 8,1 \times 46 \text{ nm}^3$). Die Konzentration der Cluster liegt im Existenzbereich der γ' -Phase. Die Umgebung der Cluster (hier die Umgebung deren Atome nicht dargestellt sind) ist reicher an Ni. Allerdings ist die Anzahl der Cluster sehr hoch, sodass die mittlere chemische Zusammensetzung des Gesamten Volumens der chemischen Zusammensetzung γ' -Phase entspricht.

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung und Anzahl der Atome einiger Cluster eines Ni-ärmeren Bereiches (vgl. **Abbildung 4.2**) in at.% für die Elemente Ni, Al und Ti.

Cluster	Ni [at. %]	# Ni	Al [at. %]	# Al	Ti [at. %]	# Ti
1	75,93 ± 4,75	246	14,85 ± 3,95	48	9,26 ± 3,22	30
2	68,42 ± 6,74	130	20,53 ± 5,86	39	11,05 ± 4,55	21
3	73,02 ± 1,82	1729	18,33 ± 1,59	434	8,66 ± 1,16	205
4	72,07 ± 6,02	160	13,06 ± 4,52	29	14,86 ± 4,77	33
5	72,69 ± 1,16	4255	18,41 ± 1,01	1078	8,90 ± 0,74	521
6	69,33 ± 5,21	217	18,85 ± 4,42	59	11,82 ± 3,65	37

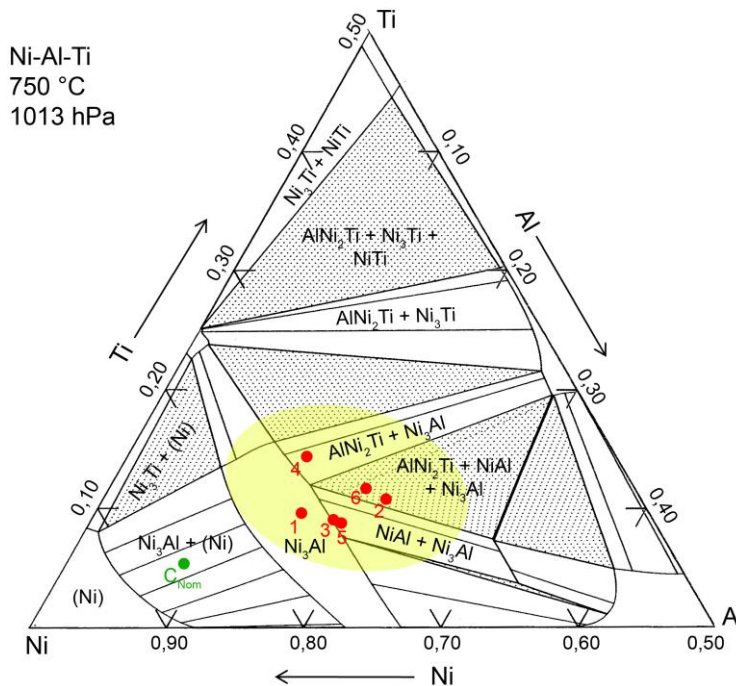


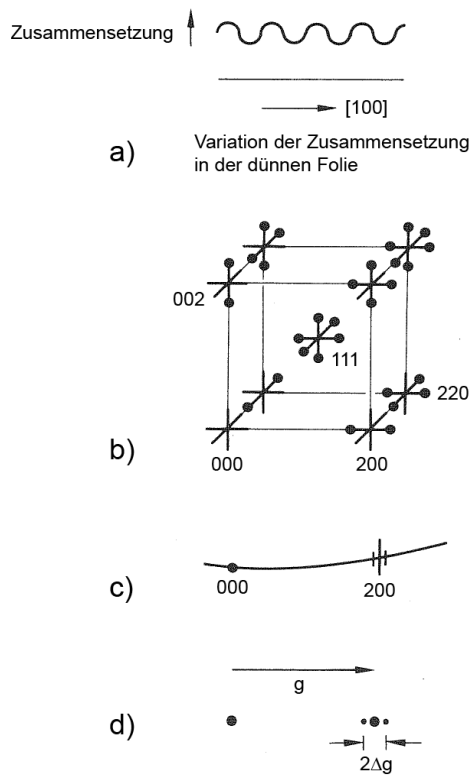
Abbildung 4.3: Ternäres Phasendiagramm Ni-Al-Ti bei 750°C [Bhadeshia 2010, Raghavan 2005]. Nominelle Zusammensetzung der Legierung C_{Nom} (grüner Punkt). Lage der Cluster (rote Punkte) aus **Tabelle 4.1**. Die gelbe Fläche markiert die Schwankungsbreite 2σ der Konzentrationsangaben.

Diese Beobachtungen stimmen mit denen von Niah et al. überein. Er beschreibt eine Art sinusförmige Entmischung im „as-quenched“ Zustand einer Ni-Basis Superlegierung mit der Zusammensetzung $Ni_{90}Al_{4,5}Ti_{6,5}$ (in at.%). Die Konzentrationsfluktuationen treten mit einer Wellenlänge von 90 nm auf und die feinen, sphärischen Partikel besitzen eine Größe von 7 - 10 nm [Niah et al. 1989]. Auch Blavette et al. beobachteten an einer $Ni_{80}Cr_{14,8}Al_{5,2}$ Legierung nach 1 h bei 600°C kleine Partikel (ca. 2 nm) deren Zusammensetzung annähernd der Gleichgewichtszusammensetzung der γ' -Phase entspricht [Blavette et al. 2007]. Einige weitere Studien an Ni-Al [Gentry et al. 1972, Wendt & Haasen 1983] und

Ni-Al-Ti [Doi et al. 1985] konnten keinen Beweis für die Existenz einer spinodalen Entmischung zeigen [Niah et. al 1989]. Läge eine spinodale Entmischung vor, würden nach Edington [Edington 1975] intensitätsschwache Satelliten Spots in unmittelbarer Nähe der Hauptreflexe eines Beugungsbildes in $\langle 100 \rangle$ -Richtung entstehen (s. **Abbildung 4.4 a-d**). Da in **Abbildung 4.4 e** keine Satelliten Spots in der SAD-Aufnahme zu sehen sind, kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei der hier auftretenden Art von Entmischung um spinodale Entmischung handelt. Alam et al. beobachteten die Bildung von Clustern in den Frühstadien des Alterns bei der Legierung WE91, eine Variante der Ni-Cr-Fe Superlegierung Inconel 718 (IN718) [Alam et al. 2010]. In einer Arbeit von Schmuck et al. wurde die frühzeitige Clusterbildung in einer Ni-Al-Cr Legierung nach Altern bei 600°C beobachtet

Eine Arbeit von Hata et al., die sich ebenfalls mit einer Ni-Basis Legierung der Zusammensetzung $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) befasst, zeigt nach einer Wärmebehandlung bei 950°C für 45 min eine Anordnung würfelförmiger γ' -Bereiche entlang der [100] Zonen-Achse. Weiterhin führt eine anschließende Wärmebehandlung bei 750°C zu feinen γ -Ausscheidungen in den γ' -Ausscheidungen. Aus thermodynamischer Sicht ist die Ausscheidung der γ -Partikel durch einen größeren Gleichgewichts-Volumenanteil bei 750°C als bei 940°C bedingt. Diese kinetische Reaktion ist notwendig um ein lokales Gleichgewicht durch Kurzstrecken-Diffusion zu erreichen. Die γ -Ausscheidungen wachsen, erreichen die Matrix und teilen somit die γ' -Ausscheidungen. Als Folge wird die Vergrößerung der γ' -Phase signifikant gehemmt. Die Hemmung der Vergrößerung der Mikrostruktur ist hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften von Hochtemperatur Ni-Basis Superlegierungen ein erwünschter Effekt [Hata et al. 2008].

Eine mögliche Erklärung für das plötzliche Auftreten von γ -Partikeln inmitten der Ausscheidung könnten die Cluster liefern. Zwischen ihnen gibt es Ni-reiche Strukturen die als Quelle für das Wachstum der γ -Partikel dienen könnten. Vermutlich kann eine bessere Homogenisierung der übersättigten Legierung die Ausbildung dieser γ -Partikel in der γ' -Phase begünstigen. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Vorgang wesentlich von der Material- und Probenherstellung sowie der Homogenisierung abhängig ist.



e)

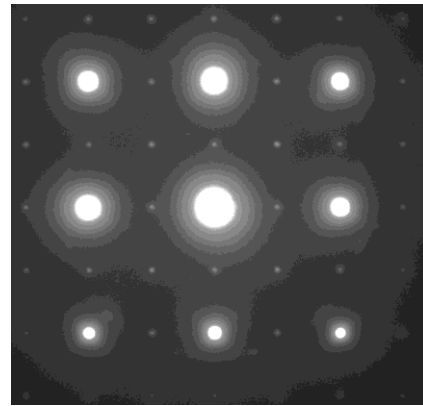


Abbildung 4.4: Schematische Illustration der Satelliten Spots im Falle von Modulationen der Zusammensetzung: a) Modulation, b) Position der Satelliten im reziproken Raum, c) Konstruktion der Ewald Kugel, d) Position der Satelliten im Diffraktions-Muster [Edington 1975] und e) SAD-Aufnahme in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung dieser Legierung. Der helle, intensitätsstärkste Punkt in der Mitte ist der ungebeugte Zentralspot, die übrigen, ebenfalls intensitätsstärkeren Spots entstehen durch dessen Beugung. Die kleinen intensitätsschwachen Spots zwischen den stärkeren sind Überstruktureflecke. Satellitenspots um die Hauptreflexe, ein Anzeichen für spinodale Entmischung, sind nicht vorhanden.

Zur Quantifizierung etwaiger, nicht statistisch verteilter Konzentrationsfluktuationen wurde eine WDF-Analyse der 3DAP-Daten durchgeführt. Die Graphen in **Abbildung 4.5 a** (Ni-reicher Bereich) zeigen, dass die Elemente Ni, Al und Ti bei LG nicht homogen verteilt sind, die gestrichelten Kurven begrenzen das Feld für statistische Fluktuationen der Konzentration. Die Wellenlänge der Fluktuation für Ni beträgt ca. 103 nm, für Al 100 nm. **Abbildung 4.5 b** (Ni-arter Bereich) zeigt zwar, dass die Schwankung der Konzentration den statistischen Bereich verlässt, jedoch kann die Wellenlänge der Schwankungen nicht ermittelt werden. Durch die WDF-Analyse wird bestätigt, dass die Legierungselemente weder im Ni-reichen noch im Ni-armen Teil der Messung homogen verteilt sind.

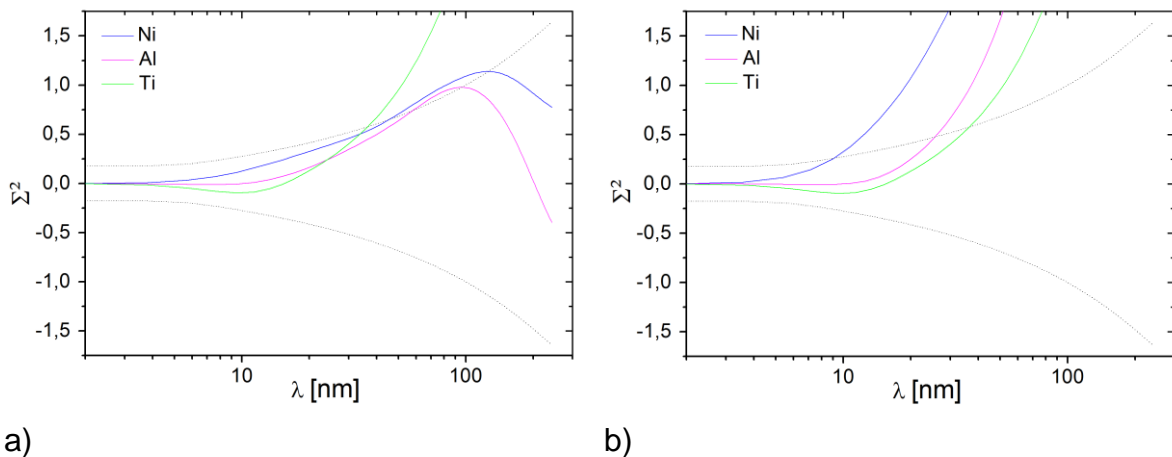


Abbildung 4.5: WDF-Analyse der 3DAP-Daten nach LG. a) Analyse des Ni-reicheren Bereichs der Messung, b) Analyse des Ni-ärmeren Bereichs der Messung.

4.2 Entmischung nach den Wärmebehandlungen

Wie in Kapitel 4.1 *Entmischung nach dem Lösungsglühen* bereits diskutiert wurde, sind im lösungsgeglühten Zustand, der γ - und der γ' -Phase zuordenbare Konzentrationsfluktuationen zu erkennen. Diese haben eine annähernd sphärische Form mit einer durchschnittlichen Größe von 3 - 5 nm. Im Verlauf der Wärmebehandlung wachsen die Ausscheidungen und verändern ihre Morphologie. Bereits nach 6 h besitzen sie eine mittlere Größe von $50,20 \pm 11,84$ nm (Seitenlänge a des Kubus, vgl. **Tabelle 3.8**) und eine nahezu kubische Form. Auch Hein untersuchte im FIM sphärische Partikel einer $\text{Ni}_{89,2}\text{Al}_{5,0}\text{Ti}_{5,8}$ Legierung, die am Anfang des Ausscheidungs Vorganges im Durchmesser 3 nm betragen. Nach 3,9 h bei ca. 600°C wurde eine Veränderung der Form von sphärisch hin zu kubisch beobachtet [Hein 1989]. Der Übergang von sphärisch zu kubisch wird der Konkurrenz zwischen der Oberflächenenergie der Partikel und der in der Matrix induzierten Verzerrungsenergie, die auf dem Unterschied der Gitterparameter beruht, zugeschrieben [Niah et al. 1989].

Zu Beginn des Ausscheidungs Vorganges verhält sich das Wachstum der Ausscheidungen proportional zu $t^{0,30}$, wie es bei der klassischen LSW-Theorie typisch ist [Blavette et al. 2007, Bürgel 2006, Doi 1996]. Zwischen 6 h und 48 h wachsen die Ausscheidungen proportional zu $t^{0,18}$. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen von Hein an einer ähnlichen Legierung ($\text{Ni}_{89,2}\text{Al}_{5,0}\text{Ti}_{5,8}$). Demnach besteht bei 500°C eine Proportionalität der Partikelgröße zu $t^{0,18}$ (Haltezeit bis zu 28 h)²⁰. Bei 550°C hingegen

²⁰ Eine Haltezeit von ca. 28 h entspricht ca. 10^5 s.

war das Wachstum leicht beschleunigt und proportional zu $t^{0,25}$ (Haltezeit bis zu $2,7 \times 10^3$ h)²¹ [Hein 1989]. In **Abbildung 4.6** ist doppellogarithmisch die Teilchengröße a (Seitenlänge des Kubus in [nm]) gegen die Dauer der Wärmebehandlung aufgetragen. Die roten Linien repräsentieren die linear angepassten Funktionen zwischen den jeweiligen Punkten. Die Steigung der Geraden ist dabei der Exponent des t -Gesetzes. Ein kleinerer Exponent bedeutet ein langsames Wachstum.

Zunächst verhält sich die Vergrößerung nach den Vorhersagen der LSW-Theorie, verläuft dann jedoch wesentlich langsamer. Ein wesentlich verlangsamtes Wachstum der Ausscheidungen bei anhaltender Wärmebehandlung wurde auch von Maebashi und Doi beobachtet [Maebashi & Doi 2004].

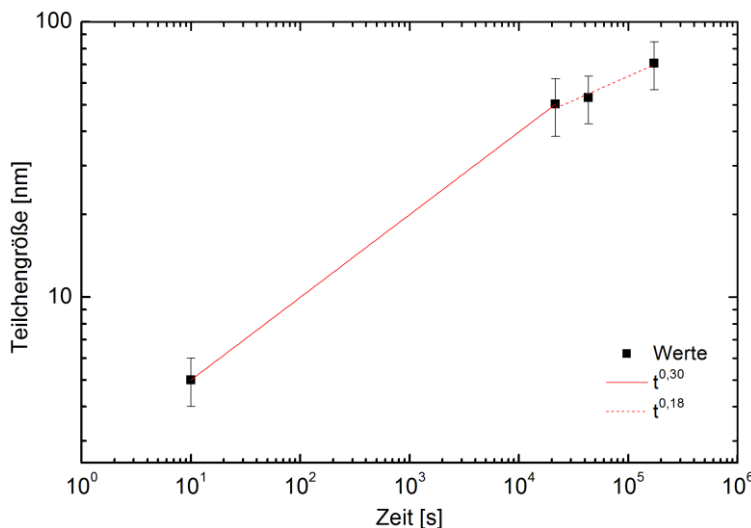


Abbildung 4.6: Zeitgesetz für das Wachstum der Ausscheidungen. Doppellogarithmische Auftragung der Teilchengröße a in [nm] gegen die Zeit in [s]. Zu Beginn folgt das Wachstum annähernd dem für die Ostwaldreifung typischen $t^{0,33}$ -Gesetz [Bürgel 2006, Doi 1996], nach Erreichen einer kritischen Größe r_c (s. Gl. (4.3)) verlangsamt sich das Wachstum.

Nach Doi ist das verlangsamte Wachstum auf verschiedene beim Ausscheidungsprozess wirkungsvolle Energiebeiträge zurückzuführen. Aufgrund der Gitterfehlpassung δ nach Gl. (1.9) erzeugen die kohärenten Ausscheidungen eine elastische Verspannungsenergie E_{STR} , dadurch entsteht ein elastisches Spannungsfeld um die Ausscheidungen. Elastische Spannungsfelder von Ausscheidungen können sich überlappen und miteinander wechselwirken, wenn die Abstände zwischen ihnen gering genug sind. Das ruft die elastische Wechselwirkungsenergie E_{INT} hervor. Diese elastischen Energien haben einen großen Einfluss auf das Ausscheidungsverhalten während der Wärmebehandlung. Definiert ist die elastische Energie E_{ELA} einer kohärenten Ausscheidung durch:

$$E_{ELA} = E_{STR} + E_{INT} \quad , \quad (4.1)$$

²¹ Eine Haltezeit von ca. $2,7 \times 10^7$ h entspricht ca. 10^7 s.

Zusätzlich zur elastischen Energie E_{ELA} wirkt eine Grenzflächenenergie E_{SURF} zwischen Ausscheidung und Matrix. Die Gesamtenergie E_{TTL} des Systems setzt sich demnach zusammen aus [Doi 1996]:

$$E_{TTL} = E_{STR} + E_{INT} + E_{SURF} \quad , \quad (4.2)$$

Wie in Abschnitt 1.2.5 *Ausscheidungsvorgänge* bereits erläutert, strebt das System in Richtung einer minimalen Grenzflächenenergie durch Umlösung vieler kleiner Ausscheidungen in wenige größere (Vergrößerung, Ostwald-Reifung). Das bedeutet, dass im Verlauf des Wachstums der Ausscheidungen, bei voranschreitender Entmischung, der Summand E_{SURF} kleiner wird und somit an Einfluss einbüßt. Die dabei größer werdenden Summanden E_{STR} und E_{INT} steuern ab einer kritischen Ausscheidungsgröße r_c , bei annähernd konstantem Volumenanteil, den Wachstumsvorgang maßgeblich. Der Einfluss der elastischen Spannungsfelder auf die Vergrößerungskinetik gemäß der Ostwald-Reifung wird von Kawasaki und Enomoto [Kawasaki et al. 1988] berücksichtigt:

$$r_c = \frac{\alpha}{|B| \cdot \phi} \quad , \quad (4.3)$$

mit ϕ als dem Volumenanteil der Ausscheidungen, B als Relation des elastischen Anteils der Wechselwirkung zur Grenzflächenenergie und α als der Kapillarlänge nach der LSW-Theorie. Nach Doi [Doi 1996] kommt es bei anziehenden elastischen Wechselwirkungen zu einer Verlangsamung des Wachstums. Abstoßende elastische Wechselwirkungen beschleunigen das Wachstum.

In **Abbildung 4.7** ist der Volumenanteil der γ' -Phase gegen die Dauer der Wärmebehandlung aufgetragen, 0 h entspricht dabei LG. Im Anfangsstadium zwischen LG und 6 h ist das Wachstum der Ausscheidungen nicht ausschließlich der Ostwald-Reifung zuzuschreiben. Der Volumenanteil ist noch nicht konstant und somit wachsen die Ausscheidungen auch aufgrund der noch übersättigten Umgebung. Zwischen 6 h und 48 h ändert sich der Volumenanteil nicht mehr wesentlich. Betrachtet man die mittlere Größe der Ausscheidungen bei 12 h mit $52,96 \pm 11,84$ nm und bei 48 h mit $70,62 \pm 13,90$ nm bei quasi konstantem Volumenanteil, wird deutlich dass das Gleichgewicht des Volumenanteils ca. zwischen 29,50 at.% und 32,28 at.% liegt. Ergebnisse einer anderen Veröffentlichung zeigen ebenfalls, dass der Volumenanteil, im Rahmen der Fehlerbalken, nach einiger Zeit konstant verläuft, während die Größe der Ausscheidungen weiter zunimmt [Hein 1989]. Der weitere Anstieg des Volumenanteils auf $43,71 \pm 0,01$ at.% nach 750°C

für 99 h ist wahrscheinlich der inhomogenen Verteilung der Legierungselemente zu schulden. Vermutlich wurde die chemische Zusammensetzung in einem Ni-armen Bereich mit sehr hoher Clusterdichte ermittelt. Die TEM-Untersuchungen in Abschnitt 3.2.1.5 *Zustand 5: LG + Wärmebehandlung bei 750°C für 99 h* bestätigen diese Annahme. In manchen Körnern sind quasi keine Ausscheidungen erkennbar (s. **Abbildung 3.17 a-b**).

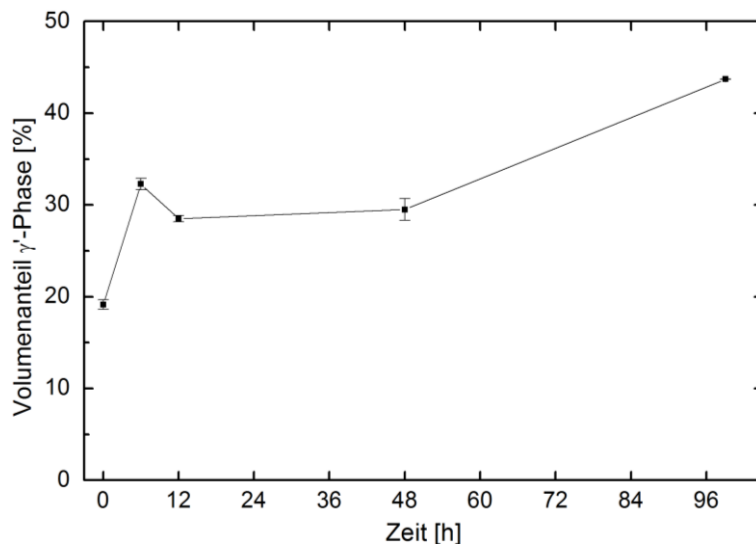


Abbildung 4.7: Volumenanteil $F_{\gamma'}$ der γ' -Phase in Abhängigkeit von der Temperaturgeschichte (Zustand 1-5), Werte aus **Tabelle 3.7**. 0 h entspricht LG. Zustand 2-5: LG + 750°C für 6, 12, 48 und 99 h. Die Verbindungslinien zwischen den Messpunkten dienen zur optischen Orientierung und spiegeln keine Tendenz oder zu erwartende Werte wieder.

5 Zusammenfassung

Das ternäre System Ni-Al-Ti gehört zu den bedeutendsten Superlegierungen in der Hochtemperaturwerkstofftechnik. Die besonderen mechanischen Eigenschaften werden vor allem den γ' -Ausscheidungen zugeschrieben. Nach geeigneter Wärmebehandlung enthalten diese Legierungen in der Matrix γ' -Ausscheidungen. Diese sind ferngeordnet und besitzen die mit der $L1_2$ -Struktur konsistente Zusammensetzung $Ni_3(Al,Ti)$.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Entmischung der Ni-Basis Superlegierung $Ni_{86,1}Al_{8,5}Ti_{5,4}$ (in at.%) mittels dreidimensionaler Atomsonde und Transmissions-elektronenmikroskopie untersucht. Die 3DAP erlaubt diese Untersuchungen auf atomarer Skala. Einer der Schwerpunkte war es deshalb, die atomare Verteilung der Legierungselemente und insbesondere deren Verteilung innerhalb der γ' -Ausscheidungen zu untersuchen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Legierungselemente innerhalb der Körner, bereits nach dem Lösungsglühen (940°C für 45 min) nicht homogen verteilt sind. Eine statistische wellenlängenabhängige Analyse ergab, dass nicht statistisch verteilte Konzentrationsfluktuationen auftreten. Die chemische Analyse mit der 3DAP zeigt Bereiche von ~ 230 nm Länge, mit einer mittleren chemischen Zusammensetzung der γ' -Phase ($C_{Ni} = 77,02 \pm 0,16$ at.%) entsprechend. Der Existenzbereich der γ' -Phase im ternären Ni-Al-Ti-System liegt bei $76,00 \pm 2,86$ at.%. Im TEM wurden jedoch nur kleine sphärische Partikel (Durchmesser ca. 3 - 5 nm) beobachtet. Anhand der Überstrukturreflexe in $\langle 100 \rangle$ -Orientierung ist dennoch klar, dass eine Fernordnung vorhanden ist und γ' -Strukturen vorliegen. Innerhalb der γ' -Bereiche wurden Cluster identifiziert deren mittlere chemische Zusammensetzung, z.B. $C_{Ni} = 75,93 \pm 4,75$; $73,02 \pm 1,82$; $72,07 \pm 6,02$; $72,69 \pm 1,16$ (in at.%), im Rahmen der Fehlerbalken, ebenfalls im Existenzbereich der γ' -Phase liegt. Die Cluster sind von Ni-reichen Bereichen mit schwammartiger Morphologie umgeben. Auch in den späteren Stadien der Wärmebehandlung (750°C für 6, 12, 48 und 99 h) konnten derartige Cluster in der γ' -Phase beobachtet werden. Die Ursache für die Bildung dieser Cluster ist vermutlich ein Konkurrenzprozess zwischen der Diffusion der Legierungselemente und der Bildung der Gleichgewichtsphasen.

Im weiteren Verlauf der Wärmebehandlung wuchsen die γ' -Ausscheidungen. Beim Wachstum der Ausscheidungen wurde eine Veränderung der Morphologie von sphärisch zu kubisch beobachtet. Nach 750°C für 6 h betrug die Größe der Ausscheidungen bereits $50,20 \pm 11,84$ nm. Der Volumenanteil $F_{\gamma'}$ nahm hierbei ebenfalls zu (6 h: $F_{\gamma'} = 32,28 \pm 0,62$ %) während er bei LG $F_{\gamma'} = 19,14 \pm 0,52$ % betrug. Das Wachstum der Ausscheidungen verlief dabei proportional zu $t^{0,30}$, wie es für dieses Stadium des Ausscheidungs Vorgangs, nach der LSW-Theorie, typisch ist. Anschließend fand eine verlangsamte Vergrößerung, gemäß der Ostwald-Reifung, bei annähernd konstantem Volumenanteil statt (nach 12 h: $a = 52,92 \pm 10,42$ nm, $F_{\gamma'} = 28,50 \pm 0,33$ % und nach 48 h: $a = 70,62 \pm 13,90$ nm, $F_{\gamma'} = 29,50 \pm 1,17$ %). Das Wachstum der Ausscheidungen verhielt sich hierbei proportional zu $t^{0,18}$. Ein ähnlich verlangsamtes Wachstum wurde auch in anderen Arbeiten beobachtet und dem Zusammenspiel verschiedener wirksamer Energiebeiträge (Verspannungsenergie, Grenzflächenenergie und Wechselwirkungsenergie) zugesprochen.

In einer jüngst veröffentlichten Arbeit von Hata et al. [Hata et al. 2008] an einer übersättigten $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung wurden, nach mehrstufiger Wärmebehandlung, innerhalb der γ' -Ausscheidungen kleine γ -Ausscheidungen beobachtet. Die γ -Partikel in den γ' -Ausscheidungen wuchsen im Verlauf der Temperaturgeschichte und teilten die γ' -Ausscheidungen. Dadurch wurde die Vergrößerung der Mikrostruktur signifikant gehemmt. Die Ausscheidung der γ -Partikel in den γ' -Ausscheidungen wird, aus Sicht der Thermodynamik, dem größeren Volumenanteil der γ -Phase bei 750°C als bei 940°C zugeschrieben. Das Gleichgewicht soll durch eine Art kinetische Reaktion der Kurzstrecken-Diffusion erreicht werden [Hata et al. 2008]. Die Ursache für die Bildung der γ -Partikel innerhalb der γ' -Ausscheidungen ist noch nicht vollständig verstanden.

Die Cluster innerhalb der γ' -Phase, welche im Rahmen dieser Arbeit, ebenfalls an einer $\text{Ni}_{86,1}\text{Al}_{8,5}\text{Ti}_{5,4}$ (in at.%) Legierung identifiziert wurden, könnten eventuell eine Erklärung für das Ausscheiden von γ -Partikeln innerhalb der γ' -Phase liefern. Es könnte sein, dass es im weiteren Verlauf einer Wärmebehandlung dazu kommt, dass die Cluster wachsen bzw. sich zusammenschließen. Dabei könnten Bereiche der Ni-reichen Umgebung schwammartiger Morphologie, innerhalb der γ' -Phase separiert werden und somit γ -Partikel inmitten der γ' -Ausscheidung bilden.

Ausblickend von Interesse, um die Bildung von γ -Partikeln in den γ' -Ausscheidungen durch vorangegangene Clusterbildung zu bestätigen, ist eine detaillierte Untersuchung der Proben im atomaren Bereich nach einer dreistufigen Wärmebehandlung, ähnlich der bei Hata et al. angewandten [Hata et al. 2008]. Zur direkten Bestimmung der atomaren Besetzung der Netzebenen (Ordnungsgrad), könnten orientierte Proben verwendet werden. Weiterhin könnten mittels feldionenmikroskopischer Tomographie (FIM) die γ -Partikel innerhalb der γ' -Phase dreidimensional dargestellt werden.

Literaturverzeichnis

- [Abromeit & Matsamura 2002] C. Abromeit & S. Matsamura, Kinetics of Antiphase Boundaries During an $L1_2$ Order-Disorder Phase Transformation: A Monte Carlo Simulation, *Philosophical Magazine A* **82**/11, (2002) 2287 - 2302.
- [Ardell 1971] A. J. Ardell, The Effect of Volume Fraction on Particle Coarsening: Theoretical Considerations, *Acta Metallurgica* **20**, (1971) 61.
- [Bhadeshia 2010] H. Bhadeshia, Nickel Based Superalloys, <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/superalloys.html>, gesehen am 29.04.2010.
- [Blavette et al. 2007] D. Blavette, E. Cadel, C. Pareige, B. Deconihout & P. Caron, Phase Transformation and Segregation to Lattice Defects in Ni-Base Superalloys, *Microscopy and Microanalysis* **13**, (2007) 464 - 483.
- [Bürigel 2006] R. Bürigel, Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik, 3. Auflage, Vieweg, Wiesbaden (2006).
- [Chellman & Ardell 1974] D. J. Chellman & A. J. Ardell, The Coarsening of γ' -Precipitates at Large Volume Fractions, *Acta Metallurgica* **22**, (1974) 577 - 588.
- [Czubayko et al. 2000] U. Czubayko, Y. Zang, N. Wanderka, V. Naundorf & H. Wollenberger, *Zeitschrift für Metallkunde* **91**, (2000) 879.
- [Davydov 2005] E. Davydov, Entmischungs- und Kristallisationsverhalten des metallischen Massivglases $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin (2005).
- [Doi et al. 1985] M. Doi, T. Miyazaki & T. Wakatsuki, *Materials Science and Engineering* **74**, (1985) 139.
- [Doi et al. 1988] M. Doi, M. Fukaya & T. Miyazaki, *Philosophical Magazine* **57**, (1988) 821.
- [Doi 1996] M. Doi, Elasticity Effects on the Microstructure of Alloys Containing Coherent Precipitates, *Progress in Materials Science* **40**, (1996) 79-180.
- [Duval et al. 1993] S. Duval, S. Chamberland, P. Caron & D. Blavette, Phase Composition and Chemical Order in the Single Crystal Nickel Base Superalloy MC2, *Acta Metallurgica et Materialia* **42**, (1993) 185-194.

- [Edington 1974] J. W. Edington, Practical Electron Microscopy in Materials Science, Monograph One: The operation and calibration of the electron microscope, The Macmillan Press Ltd, London and Basingstoke (1974).
- [Edington 1975] J. W. Edington, Practical Electron Microscopy in Materials Science, Monograph Two: Electron Diffraction in the Electron Microscope, The Macmillan Press Ltd, London and Basingstoke (1974).
- [Faulkner & Ralph 1972] R. G. Faulkner & B. Ralph, Field-Ion Microscopy of the Early Stages of γ' -Precipitation in a Nickel-Aluminium Alloy, *Acta Metallurgica* **20**, (1972) 703 - 710.
- [Flegler 1995] S. L. Flegler, J. W. Heckman & K. L. Komprens, Elektronenmikroskopie: Grundlagen – Methoden – Anwendungen, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg – Berlin - Oxford (1995).
- [Gentry et al. 1972] W. O. Gentry, M. E. Fine, *Acta Metallurgica* **20**, (1972) 181.
- [Gottstein 2007] G. Gottstein, Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 3. Auflage, Springer, Berlin (2007).
- [Haasen 1974] P. Haasen, Physikalische Materialkunde, Springer, Berlin (1974).
- [Hansen & Anderko 1985] M. Hansen & K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, New York (1985).
- [Hata et al. 2008] S. Hata, K. Kimura, H. Gao, S. Matsumura, M. Doi, T. Moritani, J. S. Banard, J. R. Tong, J. H. Sharp & P. A. Midgley, *Advanced. Materials* **20**, (2008) 1905-1909.
- [Heimendahl 1970] M. v. Heimendahl, Einführung in die Elektronenmikroskopie, Vieweg, Braunschweig (1970).
- [Hein 1989] W. Hein, Nucleation, Growth and Coarsening of γ' -Precipitates in Ni-5,0 at.% Al-5,8 at.% Ti, *Acta Metallurgica* **37/8**, (1989) 2145 - 2152.
- [Hornbogen 2009] E. Hornbogen, B. Skrotzki, Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe, 3. Auflage, Springer, Berlin (2009).
- [Karanuratne et al. 2001] M. S. A. Karanuratne, P. Carter & R. C. Reed, On the Diffusion of Aluminium and Titanium in the Ni-Rich Ni-Al-Ti System Between 900 and 1200°C, *Acta Materialia* **49**, (2001) 861 - 875.
- [Kawasaki & Enomoto 1988] K. Kawasaki & Y. Enomoto, Statistical Theory of Ostwald Ripening with Elastic Field Interaction, *Physica A* **150**, (1988) 463-498.
- [Kindrachuk 2005] V. Kindrachuk, Microstructure Investigation of Modified Inconel 706 Superalloys after Different Thermal Treatments, Dissertation, Technische

- Universität Berlin, Berlin (2005).
- [Lifshitz & Slyozov 1961] I. M. Lifshitz & V. V. Slyozov, The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **19**, (1961) 35-50.
- [Maebashi & Doi 2004] T. Maebashi & M. Doi, Coarsening Behaviours of Coherent γ' and γ Precipitates in elastically constrained Ni-Al-Ti Alloys, *Materials Science and Engineering A* **373**, (2004) 72-79.
- [Miller & Smith 1989] M. K. Miller & G. D. W. Smith, Atom Probe Microanalysis: Principles and Application to Materials Problems, Materials Research Society, Pittsburgh, PA (1989).
- [Müller 1951] E.W. Müller, Das Feldionenmikroskop, *Zeitschrift für Physik*, **131** (1951) 136-142.
- [Miyazaki et al. 1994] T. Miyazaki, T. Koyama & M. Doi, Effect of Coherent Strain Energy on γ/γ' Phase Equilibria in Ni-Al-Ti Alloys, *Acta Metallurgica et Materialia* **42/10**, (1994) 3417 - 3424.
- [Njah et al. 1989] N. Njah & O. Dimitrov, Microstructural Evolution of Nickel-Rich Ni-Al-Ti Alloys During Aging Treatments: The Effect of Composition, *Acta Metallurgica* **37**, (1989) 2559-2566.
- [Pareige et al. 1999] C. Pareige, F. Soisson, G. Martin & D. Blavette, Ordering and Phase Separation in Ni-Cr-Al: Monte Carlo Simulations VS Three-Dimensional Atom Probe, *Acta Materialia* **47/6**, (1999) 1889 - 1899.
- [Raghavan 2005] V. Raghavan, Phase Diagram Evaluations: Al-Ni-Ti (Aluminium-Nickel-Titanium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **26/3**, (2005) 268-272.
- [Reimer 1967] L. Reimer, Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, 2. Auflage, Springer, Berlin (1967).
- [Rüsing 1998] J. Rüsing, V. Naundorf, N. Wanderka & H. Wollenberger, *Ultramicroscopy* **73**, (1998) 267.
- [Rüsing 2002] J. Rüsing, N. Wanderka, U. Czubyko, V. Naundorf, D. Mukherji & J. Rösler, *Scripta Materialia* **46**, (2002) 235.
- [Sahm et al. 1999] P.R. Sahm, I. Egry & T. Volkmann (Hrsg.), Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen: Eine Einführung in die Physik und Technologie flüssiger und fester Metalle, Vieweg, Wiesbaden (1999), S. 334-348.

- [Saito 1997] Y. Saito, The Monte Carlo Simulation of the Ordering Kinetics of fcc to L1₂ Structure in Ni-Al-X Ternary Alloys, *Materials Science and Engineering A* **223**, (1997) 10 - 16.
- [Sauvage et al. 2004] X. Sauvage, G. Dacosta, R. Z. Valiev, 3D Atom Probe Investigation of Cementite Dissolution in a Pearlitic Steel Processed by High Pressure Torsion, in: Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. Z. Valiev, S. L. Semiatin, D. H. Shin, T. C. Lowe (Eds.), *3rd International Symposium on Ultrafine Grained Materials*, TMS 2004 Annual Meeting, Warrendale, Pennsylvania, USA, (2004) 31.
- [Schulze 1967] G. E. R. Schulze, *Metallphysik*, Akademie Verlag, Berlin (1967).
- [Staron & Kampmann 2000] P. Staron & R. Kampmann, Early-Stage Decomposition Kinetics in Ni-Al Alloys – 1. Small and Wide-Angle Neutron Scattering Investigation on Ni - 13 at.% Al and Clusterdynamic Modelling, *Acta Materialia* **48**, (2000) 701 - 712.
- [Wagner 1961] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung), *Zeitschrift für Elektrochemie* **65**, (1961) 581.
- [Wagner 1982] R. Wagner, *Field-Ion Microscopy in Material Science*, Springer, Berlin (1982).
- [Weißbach 2007] W. Weißbach, *Werkstoffkunde*, 16. Auflage, Vieweg, Wiesbaden (2007).
- [Wendt & Haasen 1983] H. Wendt & P. Haasen, *Acta Metallurgica* **31**, (1983) 1649.

Danksagung

Diese Diplomarbeit wird vorgelegt um den akademischen Grad des Diplom Ingenieurs (FH) an der Hochschule für Angewandte Wissenschaften - Fachhochschule Hof zu erhalten. Die hierin vorgestellten Untersuchungen wurden geleitet durch die Betreuung von Frau Dr. Nelia Wanderka am Institut für angewandte Materialforschung des Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie zwischen Anfang März und Ende September 2010. Ich möchte Prof. Dr. John Banhart für die Möglichkeit, in seiner Abteilung arbeiten zu können danken. Für das Gelingen wesentlich, war die gute Zusammenarbeit und die wissenschaftliche Unterstützung innerhalb der Abteilung, wofür ich mich bei allen Mitarbeitern bedanken möchte.

Mein herzlicher Dank gilt Frau Dr. Nelia Wanderka für die Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung, die stete Bereitschaft zur Diskussion und die daraus resultierenden wertvollen Anregungen und Denkanstöße, die mir beim Anfertigen dieser Arbeit sehr geholfen haben. Des Weiteren möchte ich mich bei ihr für die Einweisung und Einführung in die Atomsondenanalyse, die 3DAP-Probenpräparation und in die Elektronenmikroskopie (TEM) bedanken. Ihre unermüdliche Neugier und Begeisterung für die Forschung haben mich bei dieser Arbeit sehr motiviert.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Hans Schmidt, der die Betreuung dieser Arbeit seitens der Hochschule für angewandte Wissenschaften Hof übernommen hat. Er war für mich stets ansprechbar und ließ mir die Freiheit, diese Arbeit nach meinen eigenen Vorstellungen zu entwickeln.

Bei den Doktoranden R. Grothausmann und J. Kumar Rana möchte ich mich für die angenehme Atmosphäre im Büro und die vielen anregenden Diskussionen bedanken. Weiters gilt mein Dank der Doktorandin Frau M. Timpel für viele aufschlussreiche Gespräche über die Atomsondentechnik und Fragestellungen zu den Analyseverfahren. Außerdem möchte ich ihr für das Gegenlesen dieser Arbeit danken.

Außerdem gilt mein Dank Frau C. Leistner für die sorgfältige Materialherstellung und die Wärmebehandlung der Proben. Frau C. Förster danke ich für die hervorragende Präparation der TEM-Proben und Herrn H. Kropf für die Unterstützung bei allen Fragen zum Arbeiten im Labor. Außerdem danke ich Herrn H. Stapel für die Unterstützung bei Reparatur- und Wartungsarbeiten an der 3DAP. Herrn Dipl.-Ing. Jörg Bajorat danke ich für die stets schnelle und kompetente Hilfe bei allen Problemen mit der EDV.