

Klaus Lempenauer und Eduard Arzt

(Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft und Institut für Metallkunde der Universität, Seestraße 71, D-7000 Stuttgart 1)

ODS-Legierungen: Abnormales Kornwachstum im Temperaturgradienten

Herrn Professor Dr. phil., tekn. dr. h. c., Dr. techn. E.h. Hellmut F. Fischmeister anlässlich seines 65. Geburtstages gewidmet

Das abnormale Kornwachstum in ODS-Legierungen, das zu dem gewünschten kriechfesten Grobkorngefüge führt, wurde untersucht. Eine Wärmebehandlung im Temperaturgradienten (Zonenglühen) bewirkt ein gerichtetes Kornwachstum, was sich in sehr langgestreckten Korngefügen niederschlägt. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, daß zwei Temperaturen existieren, die das abnormale Kornwachstum kontrollieren: eine „Starttemperatur“ und eine „Wachstumstemperatur“. Letztere ist niedriger, weshalb die kontinuierlich fortschreitende Grobkornbildung gerade in dem Temperaturbereich stattfindet, in dem zwar Wachstum, aber keine Neubildung von Grobkörnern möglich ist. Die Frage, wodurch diese beiden Temperaturen bestimmt werden, ist unmittelbar mit der Frage nach dem Auslösemechanismus der spontanen Grobkornumwandlung verknüpft. Dieser Mechanismus kann aus heutiger Sicht am plausibelsten durch die Wirkung von Fremdatomen, im Sinne der „impurity-drag“-Theorie, verstanden werden.

ODS Alloys: Abnormal Grain Growth in a Temperature Gradient

Abnormal grain growth in ODS superalloys, which leads to the desired coarse grain structures, was examined. A heat treatment in a temperature gradient (i.e. zone annealing) causes directional grain growth producing very elongated grain structures. Two temperature limits were determined which control the abnormal grain growth process: an "initiation temperature" (T_{aKw}) which must be reached to initiate the process, and a "minimum temperature" (T_w) required to maintain abnormal growth. T_w is always lower than T_{aKw} , both of which define the temperature range in which abnormal grain growth occurs continuously during zone annealing without the "nucleation" of new coarse grains. The physical explanation of these two temperatures is associated with the mechanisms of the onset and the propagation of abnormal grain growth. These mechanisms can be best understood by the influence of foreign atoms on grain boundary motion (impurity-drag theory).

1 Einleitung

Unter mechanischer Belastung bei hoher Temperatur stellen Korngrenzen quer zur Zugspannungsrichtung die potentiellen Schwachpunkte im Gefüge dar, weshalb der Korngrenzenanteil minimiert und ein möglichst grobes Korngefüge eingestellt wird. Der Erfolg von extremen Hochtemperaturlegierungen wie oxiddispersionsgehärteten (oxide dispersion strengthened, ODS) Legierungen im Motor- und Turbinenbau hängt daher ganz wesentlich davon ab, ob diese Gefügeeinstellung gelingt. Der bis heute einzig gangbare Weg dorthin ist die Grobkornbildung durch abnormales Kornwachstum während einer Wärmebehandlung knapp unterhalb der Solidustemperatur. Dieses Phänomen stand unter anderem im Mittelpunkt eines vom BMFT geförderten Verbundprojekts (BMFT-Vorhaben „Neue ODS-Superlegierungen für heißgasbeanspruchte Komponenten“, Förderkennzeichen 03 M 0043), das auf Initiative von Herrn Professor Fischmeister entstanden ist und inzwischen zu wesentlich verbesserten Legierungen und Herstellungstechniken geführt hat [1 bis 8]. Wir berichten hier über den Teilaspekt, der die grundlegende Frage nach dem Mechanismus des gerichteten Kornwachstums in ODS-Legierungen betrifft.

Es hat sich als sinnvoll erwiesen, bei der Behandlung und Charakterisierung von Rekristallisations- und Kornwachstumsphänomenen in ODS-Werkstoffen zwischen γ' -reichen Ni-Basislegierungen und γ' -armen (-freien) Ni- bzw. Fe-Basislegierungen zu unterscheiden (Hotzler, Glasgow [9, 10]). Während die Grobkornbildung der letztgenannten Legierungen, zu denen z.B. die Ni-Basislegierungen TD-Ni, MA 753¹⁾, MA 754¹⁾ oder die Fe-Basislegierungen MA 956¹⁾ und PM 2000²⁾ gehören, ein gewohntes Verhalten der Kornvergrößerung bezüglich Verformungsgrad, Zeit und Temperatur zeigen, ist das für die andere Gruppe der γ' -reichen Legierungen (größer als ca. 20 Vol.%) nicht der Fall. Phänomenologisch interessanter ist diese Gruppe, zu der beispielsweise die Legierungen MA 6000¹⁾, MA 760¹⁾, TMO-2³⁾, PM 3000²⁾ und PM 3030²⁾ zählen. Sie zeigen eine ganz markante Gefügebildung, die nicht einfach im Sinne bekannter Rekristallisationsphänomene zu beschreiben ist.

Für Anwendungsfälle mit nahezu einachsiger Beanspruchung wird nicht nur ein grobes, sondern auch ein gerichtetes,

1) INCO family of companies

2) PM Hochtemperatur-Metall GmbH, Frankfurt

3) Sumitomo Electric Industries Ltd., Itami, Hyogo, Japan

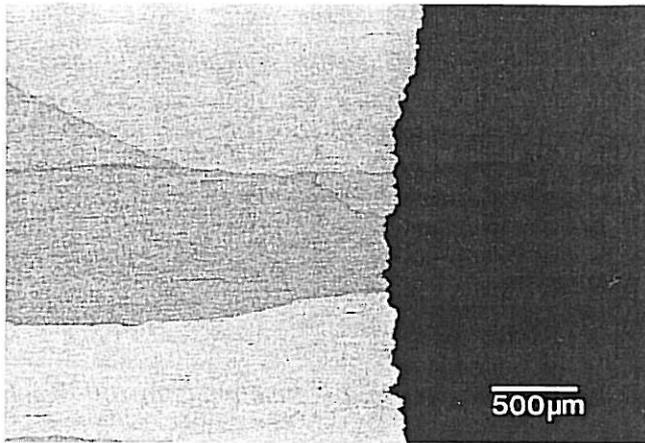


Bild 1. Wachstumsfront nach einer unterbrochenen Zonenglühlung: Der Übergang vom grobkörnigen (links) zum nicht vergrößerten Gefüge (rechts, sehr feinkörnig, mittlere Korngröße $< 1 \mu\text{m}$) gibt den Verlauf der T_{aKw} -Isotherme wieder; die Stangenachse liegt vertikal (Legierung PM 3030, Stangendurchmesser 16 mm).

parallel zur Hauptspannungsrichtung langgestrecktes Gefüge angestrebt. Durch eine Wärmebehandlung in einem Temperaturgradienten (Zonenglühlung) lassen sich grobe und gestreckte Gefüge mit Kornstreckungsverhältnissen von 20 und mehr einstellen. Ziel dieser Arbeit ist, den Einfluß des Temperaturgradienten auf das Kornwachstum in ODS-Legierungen besser zu verstehen und damit die Grundlage für eine kontrollierte Gefügeeinstellung in diesen Werkstoffen zu schaffen.

2 Zusammenfassung wichtiger Phänomene

Es steht heute wohl außer Zweifel, daß die markante Grobkornbildung in ODS-Superlegierungen am ehesten mit dem Begriff „abnormales Kornwachstum“ (aKw) bzw. „sekundäre Rekristallisation“, der eine primäre Rekristallisation während des Konsolidierungsprozesses vorausgeht, beschrieben werden kann und die Korngrenzenenergie der Motor dieser Grobkornbildung ist. Es steht auch außer Frage, daß normales Kornwachstum – als Konkurrenzmechanismus zum abnormalem Wachstum – dieses nicht nur beeinflussen, sondern auch verhindern kann, nämlich dann, wenn eine kritische Korngröße überschritten bzw. ein Mindestmaß an Treibkraft für abnormales Kornwachstum unterschritten wird [11 bis 13].

Das auffallendste Merkmal γ' -reicher ODS-Legierungen ist ihre scharf definierte und deshalb genau bestimmbare Wachstumstemperatur (T_{aKw}), die Temperatur, bei der abnormales Kornwachstum spontan einsetzt. Diese Temperatur liegt für verschiedene Legierungen nahe bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, die T_{aKw} aller untersuchten Legierungen sind innerhalb eines Temperaturbandes zwischen 1160 und $1240 \text{ }^\circ\text{C}$ zu finden. Ein weiteres Charakteristikum ist die sehr schnelle Wachstumskinetik. Diese äußert sich u.a. dadurch, daß praktisch keine Zwischenstadien des abnormalen Kornwachstums beobachtet werden, sondern entweder nur feinkörniges Ausgangsgefüge oder vollständig umgewandeltes Grobkorngefüge. Damit fehlt in dieser Legierungsgruppe ein typisches Merkmal für abnormales Kornwachstum, nämlich das (temporäre) Auftreten einer bimodalen Korngrößenverteilung. Das Zusammenwirken der hohen Wachstumsgeschwindigkeit und der genau definierten T_{aKw} äußert sich darüber hinaus in einem weiteren, eindrucksvollen Phänomen: während einer Zonenglühlung wird das Material von einer Wachstumsfront durchlaufen, die ein etwa 1000- bis 10000fach größeres Korngefüge hinterläßt.

Die Wachstumsfront zeigt sich als scharfer Übergang zwischen dem fein- und grobkörnigen Gefügestand (Bild 1).

Eine weitere Besonderheit liegt in der Kornstreckung des Grobkorngefüges. Hier besteht einhellig die Auffassung, daß diese durch zeilenförmig angeordnete Teilchen, deren Anordnung aus dem Herstellungsprozeß resultiert, verursacht wird. Jüngste Ergebnisse [14] haben gezeigt, daß v.a. Karbid- und Karbonitridteilchen, und nicht wie früher vermutet, die anisotrope Anordnung der Oxiddispersion die Kornstreckung verursachen. Die Kornstreckung in γ' -reichen Legierungen beträgt nach isothermer Glühbehandlung meist zwischen 2 und 5.

Eine signifikante Steigerung der Kornstreckung (> 20) ist durch Glühung im Temperaturgradienten (= Zonenglühlung) möglich. Der Vergleich von isotherm- und zonengeglühten Gefügen zeigt, daß die erhöhte Kornstreckung durch Zonenglühen praktisch nur auf der drastischen Zunahme der mittleren Kornlänge beruht, während die mittlere Kornbreite in beiden Gefügen in der gleichen Größenordnung liegt. Es handelt sich hier also um eine gerichtete Kornvergrößerung, ein Wachstumsphänomen, das im folgenden näher betrachtet wird.

Die Steigerung der Kornstreckung durch den Einfluß des Temperaturgradienten wird allgemein damit erklärt, daß durch den Gradienten die Bildung neuer Wachstumszentren („Keime“ für Grobkörner) vor der Wachstumsfront verhindert, während das Weiterwachsen von bereits gebildeten Grobkörnern begünstigt wird. Das heißt, daß im Wachsen befindliche Körner in der Lage sind, sich in Richtung des Gradienten fast ungehindert auszubreiten, ohne daß das Wachstum durch konkurrierende Grobkörner zum Stillstand kommt. Austin und Benn [15] lieferten eine Modellvorstellung zum Effekt des Temperaturgradienten, die darauf beruht, daß das Material während der Zonenglühlung von zwei Isothermen durchlaufen wird. Eine Isotherme stellt die Temperatur dar, bei der abnormales Kornwachstum beginnt, die andere die Temperatur, bei der dieses abbricht. Mit dieser Vorstellung versuchten Austin und Benn, die Wirkung von Zonenglühparametern (Temperaturgradient, Probengeschwindigkeit), aber auch den Einfluß von Materialinhomogenitäten auf das entstandene Grobkorngefüge zu deuten. Eine experimentelle Verifikation dieses Ansatzes wird im folgenden vorgestellt.

3 Steigerung der Kornstreckung durch Zonenglühen: Experiment und Ergebnis

Bei einer Zonenglühlung, wie sie üblicherweise durchgeführt wird, bewegt man eine stangenförmige Probe langsam und kontinuierlich an einem Heizelement vorbei, das die Probe lokal erwärmt. Die lokale Probenheizung wird dabei konstant gehalten, so daß die ganze Probe sukzessive von einer Zone konstanter Maximaltemperatur durchlaufen wird. In den meisten Fällen besteht die Heizung aus einer Induktionsspule, deren Geometrie der Probengeometrie angepaßt ist. In Bild 2 ist die Probe/Spule-Anordnung für den einfachen Fall einer Rundstange schematisch gezeigt.

Abweichend vom Verfahren einer üblichen Zonenglühlung wurde in einer besonderen Versuchsführung die Zonentemperatur nicht konstant gehalten, sondern kontinuierlich verändert: Die Zonentemperatur wurde, von tieferer Temperatur kommend, langsam über die Wachstumstemperatur T_{aKw} gesteigert und anschließend in gleicher Weise wieder unter T_{aKw} abgesenkt. Somit ergab sich für die Zonentemperatur entlang der Probenstange (Weg s) ein dachförmiges Profil, wie es in Bild 3 skizziert ist.

In dieser Weise modifizierte Zonenglühungen wurden an 16 mm Rundstangen der Legierungen PM 3030 durchgeführt. Die Durchzugsgeschwindigkeit betrug 2 mm/min, die Zonentemperatur wurde um 6 K/min (1 K-Schritt pro 10 sec) erhöht (links in Bild 3) bzw. erniedrigt (rechts), woraus sich eine Änderung der Zonentemperatur entlang der Probenstange um 3 K/mm ergab („Dachneigung“ in Bild 3). In derselben Abbildung ist außerdem der Temperaturverlauf einer beliebigen Probenstelle, wie er sich durch ein angeschweißtes Thermoelement ergeben würde, eingezeichnet. Durch eine derartige Markierung ist eine nachträgliche Zuordnung des Temperaturverlaufs im aufgezeichneten Temperaturdiagramm zum tatsächlichen Temperaturverlauf in der Probe sichergestellt, indem der Thermoelement-Peak im Schreiberdiagramm zu einer bestimmten Probenstelle (Schweißperle des Thermoele-

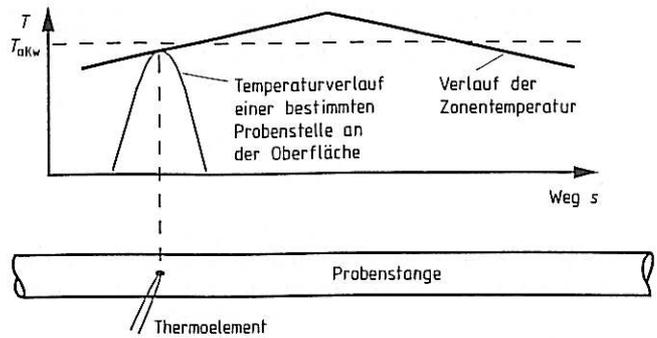


Bild 3. Skizze des Temperaturverlaufes während einer Zonenglühung unter besonderer Versuchsführung. Der Probe wird über der Strecke s eine kontinuierlich sich ändernde Zonentemperatur auferlegt (Zone = Bereich der momentanen Maximaltemperatur). Bei einer üblichen Zonenglühung wird die Zonentemperatur konstant gehalten, was einer waagrechten Gerade anstelle des hier skizzierten „dachförmigen Temperaturprofils“ entspräche.

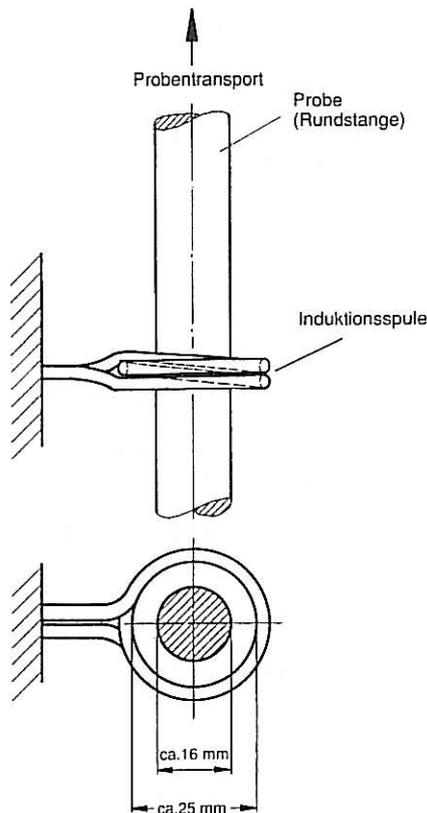


Bild 2. Anordnung von Induktionsspule (Heizelement) und Probenstange zur Erzeugung eines axialen Temperaturgradienten, der während einer Zonenglühung für eine gerichtete Kornvergrößerung parallel zur Stangenachse sorgt (oben: Seitenansicht, unten: Draufsicht).

mentes an der Probenoberfläche) eine feste Beziehung herstellt.

Die Auswertung solcher Versuche erfolgt durch Ausmessen des grobkörnigen Gefügeanteils und Vergleich mit dessen Temperaturgeschichte während der Zonenglühung. Zunächst würde man erwarten, daß nur der Teil der Probe, der die Temperatur $\geq T_{akw}$ erfahren hat, in Grobkorngefüge umgewandelt ist. Dieser Fall ist in Bild 4a verdeutlicht.

Die Gefügeauswertung ergab aber, daß der Anteil des Grobkorngefüges über den Bereich in der Probe hinausgeht, der tatsächlich T_{akw} erreicht bzw. überschritten hat. Dieser Fall ist im Bild 4b schematisch skizziert. Durch diesen Befund ließ sich nachweisen, daß die Temperatur, bei der abnormales Kornwachstum beginnt (T_{akw}), nicht mit der Temperatur zusammenfällt, bei der es abbricht (Grenztemperatur für abnormales

Kornwachstum T_w). Das heißt, daß Grobkornwachstum im Temperaturbereich $T_w \leq T \leq T_{akw}$ stattfinden kann, wenn der Prozeß nur vorher in Gang gebracht wurde. Die Gefügeauswertung von mehreren zonengeglühten Proben der Legierung PM 3030 ergab eine Differenz zwischen T_w und T_{akw} von 25 ± 5 K.

4 Differentialthermoanalysen

Die Ni-Basislegierungen PM 3100, PM 3030, PM 3000 und MA 6000 wurden einer Differentialthermoanalyse (DTA) unterzogen. In einer Perkin Elmer DTA 1700 wurden zylindrische Proben mit 3 mm Durchmesser und 5 mm Höhe im Tem-

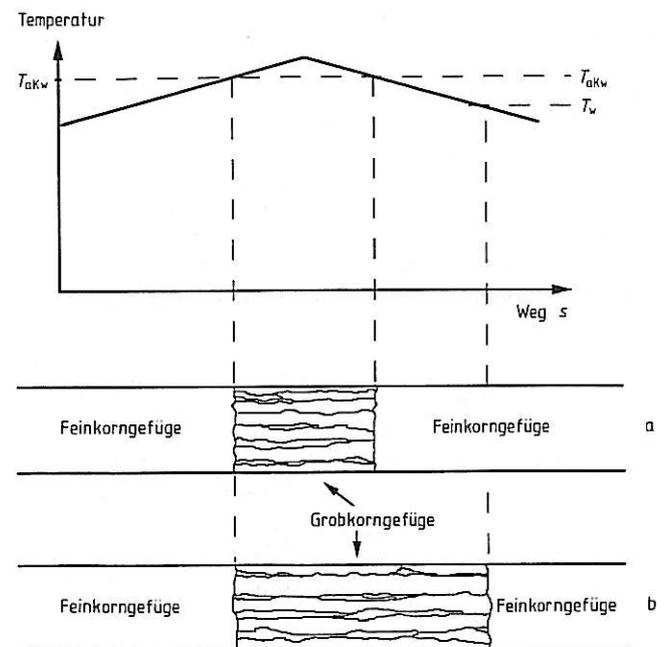


Bild 4. Temperaturprofil wie in Bild 3. Im unteren Bildteil wird in zwei Gefügeskizzen das Versuchsergebnis veranschaulicht: Skizze a zeigt den Grobkorn-Gefügeanteil, der zu erwarten wäre, wenn Beginn und Ende der Gefügeumwandlung bei derselben Temperatur stattfinden würde. Skizze b stellt den tatsächlich beobachteten Fall dar; abnormales Kornwachstum beginnt bei höherer Temperatur (T_{akw}) als es abbricht (T_w). Der Temperaturunterschied ($T_{akw} - T_w$) läßt sich aus der Länge des grobkörnigen Gefügeanteils ermitteln.

Tabelle 1. In Differentialthermoanalysen gemessene Temperaturen (T_{aKw}) verschiedener ODS-Legierungen auf Ni-Basis, die den Beginn des abnormalen Kornwachstums markieren.

	PM 3100	PM 3030	PM 3000	MA 6000
T_{aKw} (°C)	1186	1165	1170	1202

peraturbereich zwischen 700 und 1300°C mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 K/min thermisch analysiert. Als Vergleichssubstanz und Tiegelmaterial wurde Al_2O_3 verwendet, der Ofenraum wurde mit Ar-Schutzgas gespült. Die ermittelten Temperaturen T_{aKw} sind in Tabelle 1 zu finden. Die Ergebnisse bestätigen die eingangs erwähnten Literaturangaben, denen zufolge T_{aKw} von Ni-Basislegierungen nahe 1200 °C (± 40 °C) liegen. In Bild 5 ist exemplarisch ein DTA-Diagramm der Legierung PM 3030 wiedergegeben, aus dem die auftretenden Wärmetönungen abzulesen sind: Die flache, endotherme Abweichung von der Basislinie läßt die Lösung der γ' -Phase erkennen, die bereits bei Temperaturen unter 1000 °C beginnt und bei ca. 1140 °C vollständig abgelaufen ist (γ' -Solvustemperatur). Deutlich davon abgesetzt, bei 1165 °C, erscheint ein markanter exothermer Peak. Wiederholte DTA-Versuche an derselben Probe zeigen, daß es sich dabei um eine einmalige, nur im Ausgangsgefüge auftretende (irreversible) Reaktion handelt, darüber hinaus ergaben ausführliche Gefügeuntersuchungen zweifelsfrei, daß dieser Wärmeumsatz mit dem Auftreten der abnormalen Grobkornbildung korreliert. Der sehr steile Anstieg und der vergleichsweise schmale Peak zeugen von einem abrupten Beginn und einem sehr raschen Verlauf des Kornwachstums, das innerhalb kurzer Zeit das Gefüge vollständig erfaßt. Eine weitere endotherme Reaktion bei 1265 °C, knapp unterhalb der Solidustemperatur (etwa 1290 °C), konnte als Karbid-Lösungsreaktion (insbesondere von Karbiden des $M_{23}C_6$ -Typs) identifiziert werden.

5 Diskussion

Wie bereits eingangs erwähnt, postulierten Austin und Benn [15] die Existenz dieser beiden Temperaturen, ohne aber experimentelle Anhaltspunkte dafür benennen zu können. Sie zeigten, daß die Wirkung des Temperaturgradienten gut verständlich wird, wenn eine Probe während einer Zonenglühung von zwei Isothermen durchlaufen wird: einer aKw-Startisotherme und einer Wachstumsisotherme. Die in dieser Arbeit gemessenen Temperaturen T_{aKw} und T_w entsprechen den von Austin

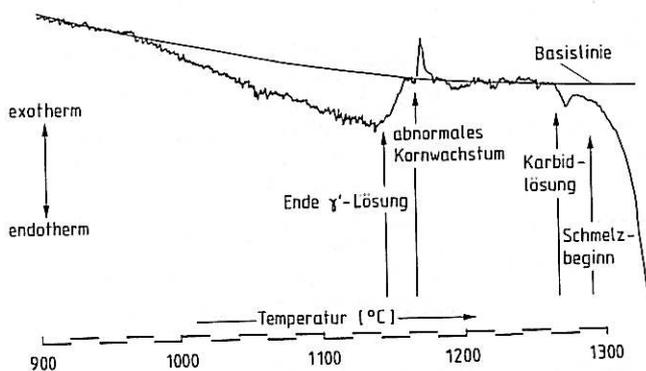


Bild 5. DTA-Diagramm von PM 3030, das mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min aufgenommen wurde. Der exotherme Peak, durch das spontane Einsetzen des abnormalen Kornwachstums hervorgerufen, hebt sich deutlich von den übrigen endothermen Reaktionen (γ' -Lösung, Lösung von Karbidphasen, Solidusreaktion) ab.

und Benn postulierten; das vorliegende Meßergebnis kann als experimentelle Bestätigung für deren Annahme verstanden werden.

In der Literatur findet man eine Diskrepanz bei der Angabe der Wachstumstemperaturen von MA 6000. Hotzler und Glasgow [10] geben eine Temperatur von $T_{aKw} = 1165 \pm 3$ °C an. Sie bestimmten die Temperatur, indem sie nach Glühung von Probenstangen in einem Röhrenofen mit bekanntem Temperaturprofil (ein zwischen den beiden Rohrenden symmetrischer Temperaturverlauf mit seinem Maximum in der Ofenmitte) die Länge des grobkörnigen Anteils ausmaßen. Sie bestimmten somit T_{aKw} im (stationären) Temperaturgradienten ihres Ofens. Jongenburger [13] gibt T_{aKw} von MA 6000 mit 1204 °C an, in guter Übereinstimmung dazu stehen unsere Ergebnisse [14] (1202 ± 4 °C). Die beiden letztgenannten Temperaturen wurden durch isotherme Glühserien bzw. Differentialthermoanalysen bestimmt. Diese isothermen Wachstumstemperaturen entsprechen nach obiger Definition der Starttemperatur T_{aKw} , während die von Hotzler und Glasgow im Gradienten bestimmte Temperatur die aKw-Grenztemperatur T_w darstellt; in diesem Sinne kann die Diskrepanz der unterschiedlichen Meßergebnisse leicht erklärt werden, wenn die Messung in einen Fall als T_{aKw} und im anderen als T_w interpretiert wird.

Auf der Suche nach der Ursache für diese beiden Temperaturen (T_{aKw} , T_w) erschien es zunächst naheliegend, das abnormale Wachstum selbst, nämlich die exotherme Reaktion der Grobkornbildung dafür verantwortlich zu machen: Die während der Gefügeumwandlung freiwerdende „Rekristallisationswärme“ bewirkt, daß um diesen Betrag weniger Wärme von außen zugeführt werden muß, was einer (scheinbar) niedrigeren Wachstumstemperatur (T_w) entspricht. Eine Abschätzung des Wärmeumsatzes während der abnormalen Kornvergrößerung ergibt folgendes:

Die gesamte zur Verfügung stehende Korngrenzenenergie („Treibkraft“ p_t), die während der Kornvergrößerung freigesetzt wird, berechnet sich nach

$$p_t = \frac{2 \gamma}{d} \quad (1)$$

mit der spezifischen Korngrenzenenergie $\gamma \approx 1$ J/m² und einer mittleren Feinkorngröße $d \approx 0,2 \cdot 10^{-6}$ m zu $p_t \approx 10$ MJ/m³ = 10 J/cm³.

Die molare Wärmekapazität C_p , die mittels der empirischen Formel

$$C_p = a + (b \cdot 10^{-3})T + (c \cdot 10^{-6})T^2 \quad (2)$$

näherungsweise für Ni mit den Konstanten $a = 6,0$, $b = 1,8$ und $c = 0$ (Weast [16]) und für $T = 1473$ K ($1200^\circ\text{C} \approx$ Wachstumstemperatur) berechnet wurde, beträgt 8,65 cal/mol · K bzw. 36,2 J/mol · K.

Das bedeutet, um 1 Mol Ni (= 58,7 g bzw. 6,6 cm³) um 1 K zu erwärmen, werden 36,2 J benötigt (entspricht 5,5 J pro cm³). Geht man davon aus, daß während der spontanen Kornvergrößerung die gesamte freiwerdende Korngrenzenenergie (10 J/cm³) schnell und ohne Wärmeabfluß (adiabatisch) die Temperatur im Material erhöht, so beträgt diese Temperaturerhöhung 1,8 K. Die Energie aus der exothermen Reaktion ist somit um mehr als eine Größenordnung zu gering, um die gemessene Temperaturdifferenz zwischen T_{aKw} und T_w (ca. 25 K) zu erklären.

Gibt es eine andere energetische Erklärung? Am Beginn und im „steady state“ einer Zonenglühung sind unterschiedliche Treibkraftverhältnisse denkbar: Am Anfang der Kornvergrößerung befindet sich ein Korn, das gerade zu wachsen

beginnt, in einer Matrix von Körnern in derselben Größenordnung. In dieser Situation wird die treibende Kraft p_1 für das Kornwachstum näherungsweise durch Gl. (3) beschrieben, in die der Krümmungsradius R eingeht

$$p_1 = \frac{2 \gamma}{R} \quad (3)$$

Im anderen Fall, während des Kornwachstums, wenn ein Grobkorn einer mehr als 1000fach feineren Matrix gegenübersteht, ist die Voraussetzung für die treibende Kraft bei abnormaler Kornvergrößerung (Gl. (4)) erfüllt.

$$p_1 = \frac{2 \gamma}{d} \quad (4)$$

Die Treibkraft wird hier pauschal aus der gesamten Korngrenzenenergie des Feinkorngefüges berechnet, in die der mittlere Korndurchmesser d eingeht. Für den Fall, daß der Krümmungsradius R gleich dem Korndurchmesser d ist, sind die Gln. (3) und (4) identisch. R ist aber meist erheblich größer als d (Faktor 5 bis 10, nach Gottstein [17]), und daher ist die treibende Kraft nach Gl. (3) – entsprechend der Situation am Anfang der Kornvergrößerung – um 5 bis 10 mal kleiner als die treibende Kraft nach Gl. (4), also während des Grobkornwachstums.

Die niedrigere Treibkraft am Beginn der Kornvergrößerung kann entsprechend dem allgemeinen Zusammenhang in Gl. (5) durch eine höhere Mobilität m der Korngrenzen kompensiert werden, um eine bestimmte Korngrenzengeschwindigkeit zu gewährleisten

$$v = m \cdot p_1 \quad (5)$$

Die Mobilität einer Korngrenze steigt mit zunehmender Temperatur. Damit läßt sich qualitativ erklären, daß Kornwachstum (mit einer konstanten Geschwindigkeit v_{aKw}) sowohl bei niedrigerer Treibkraft (p_1) und höherer Temperatur (T_{aKw}) als auch bei höherer Treibkraft (p_2) und niedrigerer Temperatur (T_w) stattfinden kann, also

$$v_{aKw} = m_1 \cdot p_1 \quad (5)$$

$$v_{aKw} = m_2 \cdot p_2$$

mit

$$p_1 = \frac{2 \gamma}{R} \quad (3)$$

$$p_2 = \frac{2 \gamma}{d} \quad (4)$$

($m_{1,2}$ = Mobilitäten bei T_{aKw} bzw. T_w , mit $T_{aKw} > T_w$ ist $m_1 > m_2$)

Aus der Näherung $p_1/p_2 \approx 1/5$ müßte sich bei einer konstanten Korngrenzengeschwindigkeit v_{aKw} demnach für m_1/m_2 das reziproke Verhältnis (≈ 5) ergeben. Die Mobilität einer Korngrenze ist nach Gl. (6) (Lücke und Stüwe [18])

$$m = b^2 \cdot \frac{1}{kT} \cdot D_k \quad (6)$$

Mit

$$D_k = b^2 v_0 \exp\left(-\frac{Q_k}{kT}\right) \quad (7)$$

erhält man

$$m = b^4 v_0 \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{Q_k}{kT}\right) \quad (8)$$

wobei D_k = Korngrenzen-Diffusionskoeffizient,

b = Sprungweite (Atomabstand),

v_0 = Schwingungsfrequenz,

k = Boltzmann-Konstante und

Q_k = Aktivierungsenergie für Sprünge durch die Korngrenze.

Die Temperaturabhängigkeit von m ist durch den Ausdruck

$$m(T) \sim \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q_k}{kT}\right) \quad (9)$$

gegeben. Für das Verhältnis m_1/m_2 erhält man dann

$$\frac{m_1(T_1)}{m_2(T_2)} = \frac{\frac{1}{T_1} \exp\left(-\frac{Q_k}{kT_1}\right)}{\frac{1}{T_2} \exp\left(-\frac{Q_k}{kT_2}\right)} \quad (10)$$

Wird in Gl. (10) für $T_1 = T_{aKw}$ (1473 K), $T_2 = T_w$ (1448 K) und $Q_k = 140$ kJ/mol eingesetzt, erhält man ein Verhältnis $m_1/m_2 = 1,2$. Das bedeutet, daß ein Temperaturunterschied von 25 K keinen erheblichen Unterschied in den Korngrenzen-Mobilitäten mit sich bringt. Dieser Abschätzung zufolge müßte ein Temperaturunterschied ($T_{aKw} - T_w$) von fast 200 K vorliegen, um ein m_1/m_2 -Verhältnis von 5 zu erhalten. Die Ausgangsüberlegung, den gemessenen Temperaturunterschied auf einen Treibkraftunterschied zurückzuführen, kann durch die Abschätzung der Mobilitätsunterschiede demnach nicht erhärtet werden; der gemessene und der theoretisch zu erwartende Temperaturunterschied liegen um fast eine Größenordnung auseinander. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Rechnung nur auf der Basis von groben Näherungen (v.a. $v_{aKw} = \text{const.}$, $p_1/p_2 = 1/5$) durchgeführt werden konnte.

Die hier dargestellte Abschätzung beruht auf der Temperaturabhängigkeit der Korngrenzenmobilität. Die Beweglichkeit einer Korngrenze kann aber auch durch andere Faktoren maßgeblich kontrolliert werden. Aus zahlreichen Untersuchungen technischer Legierungen ist bekannt, daß das Rekristallisations- und Kornwachstumsverhalten durch die Gegenwart von Fremdatomen nachhaltig beeinflusst wird. Die Veränderung der Korngrenzenbeweglichkeit durch Wechselwirkung mit Fremdatomen hat in der Literatur ihren Niederschlag als „impurity-drag“-Theorie [18–21] gefunden. Jongenburger und Singer [12,13] haben nun vorgeschlagen, das abnormale Kornwachstum in ODS-Legierungen – insbesondere das spontane Einsetzen dieser Gefügeumbildung – auf der Basis der impurity-drag-Theorie zu deuten.

Eine wichtige Folge der Fremdatom-Wechselwirkung besteht darin, daß eine ruhende (oder sehr langsam wandernde) Korngrenze einer höheren Treibkraft bedarf, um in Bewegung gesetzt zu werden, während die Treibkraft einer schnell wandernden Korngrenze auf einen niedrigeren Wert zurückfallen darf, bevor die Korngrenze zur Ruhe kommt. Dieses „Hysteresse-Verhalten der Korngrenzengeschwindigkeit“ zeigt Bild 6: Erst nach Erreichen der Treibkraft p_1 steigt die Geschwindigkeit v sprunghaft an, was der Situation am Beginn der Grobkornbildung entspricht, nämlich dem Übergang vom normalen zum abnormalen Kornwachstum. Ist das obere Geschwindigkeitsregime erreicht, kann die Treibkraft abfallen, ohne daß v drastisch verändert wird; dieser Zustand entspricht dem fortschreitenden Grobkornwachstum bzw. dem „steady state“ einer Zonenglühung. Erst nach Unter-

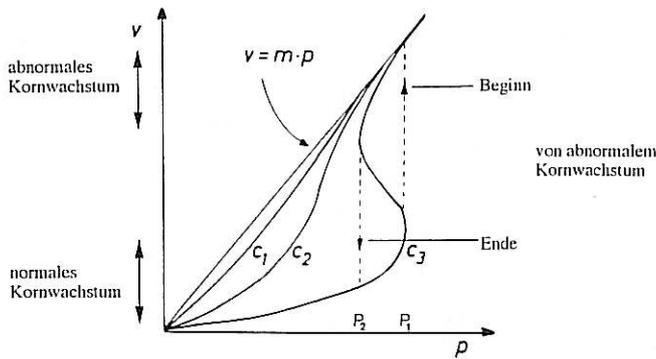


Bild 6. Korngrenzengeschwindigkeit v als Funktion der treibenden Kraft p (nach Lücke/Stüwe [10]). Die Gerade zeigt die lineare Beziehung $v = m \cdot p$ für den Fall der fremdatomfreien Korngrenze. Die drei eingezeichneten Kurven geben den Verlauf rückhaltender Kräfte durch Fremdatome unterschiedlicher Konzentrationen ($C_1 < C_2 < C_3$) wieder. Für eine niedrige Fremdatomkonzentration (C_1) nimmt v mit p zunächst langsamer zu, weil die rückhaltende Kraft mit steigendem v wirksamer wird. Nach Überschreiten eines Maximums verdünnt sich die Fremdatomwolke allmählich wieder, bei hoher Geschwindigkeit verhält sich die Korngrenze wie im reinen Metall. Mit zunehmender Konzentration (C_2) wird der Effekt auf p größer und das Maximum ausgeprägter, bis bei einer hohen Konzentration (C_3) ein instabiler Bereich auftritt, der dadurch gekennzeichnet ist, daß v bei einer kritischen treibenden Kraft diskontinuierlich zunimmt (rechte gestrichelte Linie). Die physikalische Ursache für diese Instabilität liegt in einem plötzlichen Abreißen der Fremdatomwolke von der Korngrenze und damit einer sprunghaften Änderung ihrer Geschwindigkeit.

schreitung eines unteren Grenzwertes p_2 fällt v sprunghaft wieder zurück, entsprechend dem Abbruch des abnormalen Kornwachstums bei T_w . Phänomenologisch bedeutet dies, daß es energetisch einfacher ist, eine wandernde Korngrenze in Bewegung zu halten als eine ruhende Korngrenze in Bewegung zu setzen (dynamischer Effekt der Korngrenzenmobilität). Die Analogie zwischen der Voraussage der impurity-drag-Theorie und dem tatsächlich beobachtbaren Hystereseverhalten der Grobkornbildung zwischen T_{akw} und T_w ist ein deutliches Indiz für die Wirkung von Fremdatomen, auf die die spontane Gefügeumwandlung in ODS-Legierungen zurückzuführen ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das erläuterte Konzept der beiden Temperaturen $T_w < T_{akw}$ mit der vorliegenden Arbeit einen experimentellen Nachweis gefunden hat. Dieser Nachweis stellt einen nützlichen Beitrag für das Verständnis der Zonenrekristallisation dar, weil dadurch gerichtetes Kornwachstum und damit die enorme Steigerung der Kornstreckung in befriedigender Weise erklärt werden kann. Das Ergebnis ist auch deshalb nützlich, weil es sich auf Kornvergrößerungsprozesse in anderen Legierungssystemen übertragen läßt. Die Wirkung eines Temperaturgradienten während einer Wärmebehandlung wird immer dann zu einem ausgeprägten gerichtetem Kornwachstum (parallel zum Gradienten) führen, wenn nach Überschreiten einer kritischen Temperatur das Kornwachstum spontan einsetzt und mit schneller Kinetik vonstatten geht. Wenn aber eine Kornvergrößerung durch ein allmählich einsetzendes, über einen weiten Temperaturbereich ablaufendes Wachstum gekennzeichnet ist, wird sich durch die Technik der Zonenglühung weder Korngröße noch Kornform steuern lassen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit stammen aus einem Verbundprojekt, das im Rahmen des Materialforschungsprogramms vom BMFT finanziert (Förderkennzeichen 03 M 0043) und von den Projektpartnern ABB AG Mannheim, Daimler-Benz AG Stuttgart, KFA-IRW Jülich, Metallgesellschaft AG Frankfurt und PM Hochtemper-

ratur-Metall GmbH Frankfurt bearbeitet wurde. Unser besonderer Dank gilt den Herren Dr. M. Rühle und Dr. K. Zöltzer, beide Metallgesellschaft AG Frankfurt, für die Bereitstellung neuer ODS-Legierungen. Wir möchten außerdem einige sehr hilfreiche Diskussionen mit Herrn Dipl.-Ing. A. Pichler erwähnen.

Literatur

1. Jongenburger, C. P.; Singer, R. F.: Oxiddispersionsgehärtete Superlegierung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit auf der Basis von Nickel, Europäische Patentanmeldung Nr. 87112012.7 (1987).
2. Lempenauer, K.; Fischmeister, H.; Zöltzer, K.: Superlegierungen auf Nickelbasis: Sichere Rekristallisation, Europäische Patentanmeldung Nr. P 401 461 4.6 (1990).
3. Rühle, M.: Wolframfreie ODS-Legierungen, Europäische Patentanmeldung Nr. P 41 10 543 (1991).
4. Jongenburger, C. P.; Lempenauer, K.; Arzt, E.: "The Effect of Heating Rate on the Recrystallization Behavior of High γ , ODS-Superalloys", Proc. Conf. on Solid State Powder Processing, S. H. Clauer and J. J. deBarbadillo (eds.), The Minerals, Metals & Materials Society (1990) 181.
5. Korb, G.; Sporer, D.: "Recrystallization Behaviour of PM 2000 Oxide Dispersion Strengthened Iron Base Superalloy", Proc. Conf., High Temperature Materials for Power Engineering, E. Bachelet et al. (eds.), (1990) 1417.
6. Rühle, M.; Steffens, Th.; Zöltzer, K.: "Structural Characterization of Mechanical Alloying Process", Proc. Conf. High Temperature Materials for Power Engineering, E. Bachelet et al. (eds.), (1990) 1431.
7. Korb, G.; Rühle, M.; Martinz, H. P.: "New Iron-Based ODS-Super alloys for Highly Demanding Applications", Proc. Conf. 1991 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, The American Society of Mechanical Engineers, 91-GT (1991).
8. Lempenauer, K.; Arzt, E.: "The Role of Carbide Phases in the Secondary Recrystallization of Nickel-Base ODS-Super alloys", Proc. Conf. 1991 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, The American Society of Mechanical Engineers, 91-GT-404 (1991).
9. Hotzler, R. K.; Glasgow, T. K.: "Recrystallization Characteristics of Dispersion Strengthened Nickel-Base Alloys", in Superalloys 1980: J. K. Tien et al. (eds.), ASM, Metals Park, Ohio (1980) 455.
10. Hotzler, R. K., Glasgow, T. K.: "The Influence of Gamma Prime on the Recrystallization of an Oxide Dispersion Strengthened Superalloy - MA 6000 E", Metall. Trans. A 13A (1982) 1665.
11. Singer, R. F.; Gessinger, G. H.: "The Influence of Hot Working on the Subsequent Recrystallization of a Dispersion Strengthened Superalloy - MA 6000", Metall. Trans. A 13A (1982) 1463.
12. Jongenburger, C. P.; Singer, R. F.: "Recrystallization of ODS-Super alloys", in New Materials by Mechanical Alloying Techniques: E. Arzt and L. Schultz (eds.), DGM Informationsgesellschaft - Verlag Oberursel (1989) 157.
13. Jongenburger, C. P.: "Secondary Recrystallization in Oxide Dispersion Strengthened Nickel-Base Alloys", PhD Thesis No. 773, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (1989).
14. Lempenauer, K.: "Sekundäre Rekristallisation γ -reicher ODS-Superlegierungen", VDI Fortschritt-Berichte, VDI-Verlag Düsseldorf, Reihe 5, Nr. 242 (1991).
15. Austin, C. M., Benn, R. C.: "Grain Coarsening Theory and Phenomenology in MA 6000", Inco Alloy Products Co. - Research Center, Internal Report (1983).
16. Weast, R. C.: (ed.): Handbook of Chemistry and Physics, 66th Edition, CRC-Press Inc., Boca Raton, Florida (1985) D43.
17. Gottstein, G.: "Metallkundliche Grundlagen, Ursachen und Erscheinungsformen der Rekristallisation", in: Rekristallisation metallischer Werkstoffe, DGM Informationsgesellschaft - Verlag Oberursel, G. Gottstein (Hrsg.), (1984) 33.
18. Lücke, K.; Stüwe, H. P.: "On the Theory of Impurity Controlled Grain Boundary Motion", Acta Metall. 19 (1971) 1087.
19. Lücke, K.; Detert, K.: "A Quantitative Theory of Grain Boundary Motion and Recrystallization in Metals in the Presence of Impurities", Acta Metall. 5 (1957) 628.
20. Cahn, J. W.: "The Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion", Acta Metall. 10 (1962) 789.
21. Lücke, K.; Stüwe, H. P.: in: Recovery and Recrystallization of Metals, L. Himmel (ed.), Interscience Wiley, New York (1963) 171.

(Eingegangen: 9. Oktober 1991)