

**Mikrostrukturentwicklung
während des TLP-Lötprozesses
in γ -TiAl-Legierungen:
In situ Experimente mit
hochenergetischer Röntgenbeugung**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Katja Hauschildt

Geesthacht, 2020

Erster Gutachter: Prof. Dr. Martin Müller

Zweite Gutachterin: Ass. Prof. Dr. Svea Mayer

Tag der mündlichen Prüfung: 23.03.2020

Kurzfassung

Die γ -TiAl-Legierungen zeichnen sich als hochtemperaturstabiles Leichtmetall aus und werden im Niederdruckbereich von Flugzeugturbinen als Schaufelmaterial verwendet. Um die Lebensdauer der aufwändig herzustellenden Schaufeln zu verlängern, wird das TLP-Löten (engl.: *Transient Liquid Phase bonding*) als Reparaturprozess für Risse in unkritischen Bereichen untersucht. Hierfür werden zwei verschiedene Lote miteinander verglichen (Ni- oder Fe-haltig).

Die Mikrostrukturentwicklung während des TLP-Prozesses wird zeit- und orts aufgelöst mit hochenergetischer Röntgenbeugung (HEXRD) *in situ* beobachtet. Diese zerstörungsfreien Messungen wurden an der vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht betriebenen „High Energy Materials Science“-Beamline an der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III, DESY, Hamburg, Deutschland, durchgeführt. Mithilfe der Rietveld-Analyse können erstmals die verschiedenen Phasen und deren Anteile zeit- und orts aufgelöst bestimmt werden. Neben den kristallinen Phasen wird außerdem erfolgreich der Anteil der Schmelze verfolgt. Des Weiteren kann die kontinuierliche Änderung der chemischen Zusammensetzung anhand des c/a-Verhältnisses der Gitterparameter oder des Volumens pro Atom beobachtet werden. Es ergibt sich ein einzigartiger Einblick in den TLP-Prozess, während eine komplexe Mikrostruktur entsteht.

Bei dem TLP-Prozess mit dem Ni-haltigen Lot können von Anfang an neben der Schmelze Anteile der α - und der β -Phase festgestellt werden. Im weiteren Verlauf entstehen drei Zonen parallel zum Grundmaterial. Die unterschiedlichen Änderungen in den einzelnen Zonen sind nach einem Vergleich mit dem im Gleichgewicht befindlichen ternären Al-Ni-Ti-Phasendiagramm nachvollziehbar. Da eine ternäre τ_3 -Phase existiert, werden durch die sich ändernde chemische Zusammensetzung verschiedene Phasenfelder durchlaufen. Im Gegensatz dazu führt das Fe-haltige Lot lediglich zu einer Zone in der Mikrostruktur mit großen β -Körnern, was anhand des Phasendiagramms auch zu erwarten ist, da keine weitere ternäre Phase existiert.

Anhand des komplexen Ni-haltigen Systems wird deutlich, dass die Auswertung der *in situ* HEXRD Daten zwar sehr aufwändig ist, dafür aber eine einzigartige Vielfalt an Informationen liefert, die notwendig ist, um solch komplexe Systeme zu verstehen. Nun ist es mit diesem Wissen möglich, passendere Lotlegierungen anhand bekannter Phasendiagramme zu wählen und den TLP-Lötprozess zu optimieren.

Abstract

The γ -TiAl alloys are characterized as high-temperature stable light metals. As material, they are used for blades in the low-pressure area of aircraft turbines. In order to extend the operating time of the elaborately manufactured blades, Transient Liquid Phase bonding (TLP bonding) is being investigated to repair cracks in non-critical or not highly loaded areas. For this, two different brazing solders are compared with each other (containing Ni or Fe).

During the TLP process, the development of the microstructure is observed *in situ* with high-energy X-ray diffraction (HEXRD). This non-destructive analysis was carried out at the “High Energy Materials Science” beamline operated by the Helmholtz-Zentrum Geesthacht at the synchrotron radiation facility PETRA III, DESY, Hamburg, Germany. The analysis of the data with Rietveld refinement leads to the determination of the various phases and their amounts time and space resolved for the first time. In addition to the crystalline phases, the amount of the melt is also successfully monitored. Furthermore, the continuous change in the chemical composition can be observed on the basis of the c/a ratio of the lattice parameters or the volume per atom. This results in a unique insight into the TLP process while a complex microstructure is formed.

In the TLP process with the Ni-containing brazing solder, amounts of the α and β phases can be determined in the beginning in addition to the melt, already. Subsequently, three zones develop parallel to the basic material. After a comparison with the ternary Al-Ni-Ti phase diagram at equilibrium, the different changes in the individual zones can be understood. The changing chemical composition leads to different phase compositions, since a ternary τ_3 phase exists. In contrast, the Fe-containing brazing solder leads to one zone in the microstructure with large β grains only, which is also expected with respect to the phase diagram, since there is no further ternary phase.

It becomes apparent from the complex Ni-containing system that the evaluation of the *in situ* HEXRD data is very complex, but provides a unique variety of information. They are necessary to understand such complex systems. With this knowledge, it is possible to choose more suitable brazing solder alloys based on known phase diagrams and additionally to optimize the TLP brazing process.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Danksagung	IX
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Verwendetes Material	3
2.1.1 γ -TiAl-Legierungen	3
2.1.2 Lotlegierungen	6
2.1.3 Verwendete Kenngrößen	6
2.2 Der TLP-Lötprozess	8
2.3 Streutheorie	12
2.3.1 Allgemeine Grundlagen	12
2.3.2 Rietveld-Methode	13
2.4 CALPHAD Methode	15
3 Experimentelles	17
3.1 Die Proben	17
3.1.1 Das Probenmaterial	17
3.1.2 Probenpräparation für die <i>ex situ</i> Messungen	17
3.1.3 Probenpräparation für die <i>in situ</i> Messungen	18
3.2 Rasterelektronenmikroskopie	18
3.3 Der Induktionsofen für die <i>in situ</i> Messungen	19
3.3.1 Atmosphäre	20
3.3.2 Probenhalterung	20
3.3.3 Temperaturmessung	22
3.4 Durchführung der HEXRD-Messungen	22

3.4.1	Set-up an der Beamline	22
3.4.2	Durchführung der <i>ex situ</i> Messungen	23
3.4.3	Durchführung der <i>in situ</i> Messungen	24
4	Auswertung der HEXRD-Daten	27
4.1	Die Rohdaten	27
4.2	Die Rietveld-Verfeinerung	28
4.2.1	Bestimmung der Peakform für die Rietveld-Verfeinerung	30
4.2.2	Verfeinerung des Schmelzanteils und des Untergrundes	30
4.2.3	Vorliegende Phasen	32
4.2.4	Probleme mit geringen Volumenanteilen	36
4.2.5	Anpassungsstrategie der Rietveld-Verfeinerung	36
4.3	Einfluss der Position der Proben auf der Drehachse	38
4.4	Temperatur des Grundmaterials im Induktionsofen	40
5	Das Fe-haltige Lot	43
5.1	Die Ergebnisse (nach 24 h Lötten)	43
5.2	Die Interpretation der <i>ex situ</i> Fe-Lötungen	46
6	Das Ni-haltige Lot	51
6.1	Ergebnisse und Interpretation der <i>ex situ</i> Messungen	51
6.1.1	Die Ergebnisse (nach 24 h Lötten)	51
6.1.2	Die Interpretation der <i>ex situ</i> Ni-Lötungen	54
6.2	Ergebnisse und Interpretation der <i>in situ</i> Messungen	59
6.2.1	Die Mikrostruktur und die Chemie nach dem Lötten	59
6.2.2	Die einzelnen Phasen und deren Wechselwirkungen	62
6.2.3	Die Entwicklung der einzelnen Zonen	75
6.2.3.1	Die Entwicklung der Übergangszone - Zone I	75
6.2.3.2	Die Entwicklung des Zentralbereichs - Zone II und III	80
6.2.4	Der Einfluss des Abkühlens	88
6.3	Vergleich <i>ex</i> und <i>in situ</i> Messung	92
6.3.1	Vergleich der Mikrostrukturen	92
6.3.2	Die Entstehung der <i>ex situ</i> Mikrostruktur	94
6.3.3	Abgleich mit den Thesen vor der <i>in situ</i> Messung	97
6.4	Vorschläge zur Optimierung des Prozesses mit Ni als SSE	99
7	Diskussion	101
7.1	Eignung der Messmethode	101

7.2 Vergleich Ni- und Fe-haltiges Lot	102
7.3 Kurze Betrachtung der Diffusion	104
7.4 Der TLP-Reparaturprozess bei γ -TiAl-Legierungen	104
8 Zusammenfassung und Ausblick	107
A Anhang	111
A.1 Die Kristallstrukturen	112
A.2 PID-Parameter für den Induktionsofen	113
A.3 Chemische Zusammensetzung der β -Phase anhand des Ordnungsparameters	114
A.4 Zusätzliche Ergebnisse der Ni-haltigen <i>in situ</i> Messung	115
A.5 Daten der ausgewählten Positionen der Ni-haltigen <i>in situ</i> Messung	123
Literaturverzeichnis	125
Eidesstattliche Erklärung	136

Danksagung

Im Rahmen dieser Arbeit haben mich viele Leute auf verschiedene Art und Weise sehr unterstützt und die Arbeit so vorangebracht:

An erster Stelle möchte ich mich bei Martin Müller sowohl für das entgegengebrachte Vertrauen für diese Doktorarbeit mit diesem abwechslungsreichen Thema als auch für die Betreuung in dieser Zeit bedanken.

Bei Svea Mayer bedanke ich mich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ebenfalls möchte ich Florian Pyczak für die Möglichkeit zu dieser Doktorarbeit und für viele Anregungen und interessante Diskussionen danken. Für die Gelegenheit zur Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen, bei denen ich sehr viel gelernt habe, sowie die vielen Gespräche währenddessen bin ich sehr dankbar.

Ein besonderer Dank gebührt Andreas Stark für sehr viele interessante und lehrreiche Diskussionen, die auch mal deutlich länger dauerten als gedacht und dafür, dass seine Tür weiterhin immer offen stand. Außerdem sei die Hilfe während der Messzeiten erwähnt, in denen so einiges schief lief und ich alleine vermutlich das ein oder andere Mal völlig verzweifelt wäre.

Vielen Dank auch an Peter Staron für viele Diskussionen, die stets offene Tür und die pragmatische Unterstützung dabei, das Ziel nicht aus den Augen zu verlieren.

Hilmar Burmester hat durch die vielfältige und tatkräftige Hilfe mit für mich sehr wertvollem technischem Know-how und vielen guten Ideen sehr zur Optimierung des Induktionsofens beigetragen. Besonders die Tatsache, dass er seinen Urlaub gekürzt hat und den Ofen nach einer Testmesszeit für die Hauptmesszeit umgebaut hat, möchte ich erwähnen.

Für die technische Unterstützung bedanke ich mich bei Ursula Tietze für die Vorbereitung der HEXRD-Messzeiten an der Beamline und bei Dirk Matthiessen und Bernhard Eltzhig für die Herstellung der Probenhalter, die immer in kürzester Zeit fertig waren.

Bei Torben Fischer und Norbert Schell möchte ich mich für die Unterstützung an der Beamline bedanken.

Außerdem möchte ich mich für viele spannende Diskussionen und Gespräche bei Marcus Rackel, Jonathan Paul, Heike Gabrisch, Michael Oehring, Uwe Lorenz, Ulrich Fröbel, Dieter Lott, Daniel Laipple, Victoria Kononikhina, Helmut Eckerlebe und Malte Blankenburg bedanken.

Mein Dank gilt zudem Nicola Kampner und Regina Rossmann, die immer ein offenes Ohr hatten und mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ganz herzlich bedanke ich mich schließlich noch bei meiner gesamten Familie. Besonders meinem Freund Jan Christ gilt ein großes Dankeschön für die unermüdliche Unterstützung, seine Ermutigungen und jegliches Verständnis.

1 Einleitung

Legierungen aus Al und Ti zeichnen sich als hochfestes Hochtemperaturmaterial mit einer geringen Dichte aus [1, 2]. Dabei weisen speziell γ -TiAl-Legierungen gute spezifische mechanische Eigenschaften auf [3, 4]. Sie zeigen besonders im Vergleich zu derzeit eingesetzten Ni-Basis-Superlegierungen einen deutlichen Vorteil bei der spezifischen Festigkeit und dem spezifischen Elastizitätsmodul [4, 5]. Somit sind γ -TiAl-Legierungen interessant für Anwendungen im Automobilbau und in Turbinen von Flugzeugtriebwerken oder Kraftwerken [6]. Durch das geringere Gewicht kann der Treibstoffverbrauch gesenkt werden, und zusätzlich wirkt eine geringere Fliehkraft auf das Bauteil, was ein effizienteres Design ermöglicht. Aktuell werden γ -TiAl-Legierungen als Turbinenschaufeln im Niederdruckbereich von Flugzeugtriebwerken eingesetzt. Dies ist z. B. der Fall in der A320neo mit den Triebwerken vom Typ LEAP™ der Firmen GE und SNECMA [2, 6].

Die Herstellung von Turbinenschaufeln ist u. a. wegen der exakt einzustellenden Mikrostruktur sehr aufwändig und somit kostenintensiv [3, 5–8]. Daher ist ein Reparaturprozess erstrebenswert, um z. B. Risse in unkritischen oder nicht stark belasteten Bereichen schließen und die Turbinenschaufeln in einem weiteren Flugzyklus einsetzen zu können. Dafür kommt das TLP-Löten (engl.: *Transient Liquid Phase bonding*) infrage, da es bei Ni-Basis-Superlegierungen bereits gut untersucht ist [9–11]. Hierbei findet das Löten bei einer konstanten Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Lotes und unterhalb des Schmelzpunktes des Grundmaterials statt. Mit der Zeit erstarrt die Naht durch den chemischen Ausgleich [9, 12]. Der TLP-Lötprozess eignet sich besonders gut als Reparaturverfahren wegen der Erstarrung bei konstanter Temperatur, was das Potential birgt, dass in der Naht eine zum Grundmaterial vergleichbare Mikrostruktur und chemische Zusammensetzung entstehen kann [10]. Außerdem liegen z. T. niedrigere Temperaturen vor als in anderen untersuchten Reparatur- oder Verbindungsverfahren wie z. B. dem Laserauftragschweißen oder dem Elektronenstrahlschweißen [13–16]. Dies ist für einen geringeren Einfluss auf die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften sinnvoll.

In dieser Arbeit werden Ni und Fe als schmelzpunktsenkende Elemente in der Lotlegierung untersucht. Hierfür zeigen erste Versuche [17–19], dass bei beiden Systemen eine geschlossene

Naht entsteht. Allerdings sind die Mikrostrukturen in den Löt-nahten nicht annähernd mit der des Grundmaterials zu vergleichen. Außerdem entstehen abhängig vom schmelzpunktsenkenden Element deutlich unterschiedliche Mikrostrukturen. Nun gilt es im Weiteren die Entwicklung der Mikrostrukturen und die Unterschiede zwischen diesen beiden Systemen tiefer zu analysieren. Dafür werden exemplarisch zwei binäre Lotlegierungen mit Ti und Ni bzw. Fe ausgewählt.

Zum besseren Verständnis des TLP-Lötens von γ -TiAl-Legierungen wird eine sowohl zeitlich als auch lokal aufgelöste Analyse des Prozesses benötigt. Da sich die chemische Zusammensetzung in der Naht und im angrenzenden Grundmaterial permanent ändert [10], ist eine *in situ* Beobachtung während des Prozesses sinnvoll. Hierfür bietet sich hochenergetische Röntgenbeugung an, mit der die Phasenzusammensetzung zeit- und orts aufgelöst bestimmt werden kann. Dabei ist durch die hohe Energie und Brillanz der Röntgenstrahlung, die am Synchrotron erreicht werden kann, eine gute Statistik und Zeitauflösung möglich [20–25].

Es ergeben sich für diese Arbeit mehrere Fragestellungen. Zunächst gilt es festzustellen, welche Informationen mithilfe von hochenergetischer Röntgenbeugung *in situ* ermittelt werden können und ob Rückschlüsse auf die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung möglich sind. Weiterhin ist die Frage, ob es möglich ist, die Entstehung der komplizierten Mikrostruktur der Ni-haltigen Löt-naht [17] nachzuvollziehen. Ein genaueres Wissen liefert Einflussfaktoren und zudem ein besseres Verständnis darüber, welche Informationen zu dem Prozess aus vorliegenden Phasendiagrammen ermittelt werden können. Dies führt zu der letzten Fragestellung, ob eine Vorhersage des Prozesses bei γ -TiAl-Legierungen anhand eines Phasendiagrammes möglich ist. Dadurch würden sich weitere schmelzpunktsenkende Elemente einfacher identifizieren lassen, was zu einer Optimierung des Prozesses führen kann.

Der Inhalt dieser Arbeit gliedert sich folgendermaßen. Zunächst sind in Kap. 2 die Grundlagen des verwendeten Materials, des Lötprozesses und der Untersuchungsmethode knapp zusammengefasst. Nach einer Vorstellung des experimentellen Teils der Arbeit (Kap. 3), in dem unter anderem auf die Optimierung des verwendeten Induktionsofens eingegangen wird, folgt in Kap. 4 die Vorgehensweise bei der Auswertung der Ergebnisse der hochenergetischen Röntgenbeugungsmessungen mit verschiedenen Herausforderungen der *in situ* Daten. Im Weiteren sind die Ergebnisse und die Interpretationen der Fe-haltigen Lötung in Kap. 5 und der Ni-haltigen Lötung in Kap. 6 zusammengestellt. Anschließend werden in Kap. 7 sowohl die verwendete Messmethode als auch die beiden Lötssysteme im Vergleich und der Lötprozess abschließend diskutiert. In Kap. 8 stehen schließlich die Zusammenfassung und ein Ausblick der Arbeit.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für diese Arbeit kurz zusammengefasst, und es wird auf vertiefende Literatur verwiesen. Es wird sowohl das verwendete Material vorgestellt als auch der Lötprozess. Ebenso wird auf die Untersuchungsmethode und das verwendete Auswerteverfahren der ermittelten Daten eingegangen. Zusätzlich wird knapp eine Methode zur Berechnung von Phasendiagrammen beschrieben, da im Verlauf der Arbeit mit Diagrammen verglichen wird, die extra zu diesem Zweck berechnet werden.

2.1 Verwendetes Material

2.1.1 γ -TiAl-Legierungen

Die γ -TiAl-Legierungen eignen sich als Hochtemperaturmaterial und zeichnen sich besonders durch eine geringe Dichte, eine hohe spezifische Festigkeit und gute Kriecheigenschaften bei Temperaturen bis ca. 750°C aus [3, 26]. So ist z. B. die Dichte der in diesem Temperaturbereich oft verwendeten Ni-Basis-Superlegierungen ca. doppelt so hoch wie die von γ -TiAl-Legierungen. In Abb. 2.1 ist der Vergleich von spezifischen Festigkeiten verschiedener Hochtemperaturmaterialien zu sehen [4]. Die besonderen Eigenschaften von γ -TiAl-Legierungen lassen sich wie folgt zusammenfassen [1, 3, 4]:

- hoher Schmelzpunkt von über 1450°C (je nach Zusammensetzung)
- geringe Dichte von 3,9 bis 4,2 g/cm³
- hohe spezifische Festigkeit und hohes spezifisches Elastizitätsmodul
- niedrige Diffusionskoeffizienten
- gute strukturelle Stabilität
- gute Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit
- geringere Anfälligkeit zur Entzündung (im Vgl. zu konventionellen Ti-Legierungen).

Diese guten Eigenschaften sind den entstehenden intermetallischen Phasen im binären Al-Ti-System und den hohen Entordnungstemperaturen zuzuschreiben, siehe Phasendiagramm in Abb. 2.2 [3, 27]. Die Legierungen mit technischer Relevanz weisen Al-Gehalte von

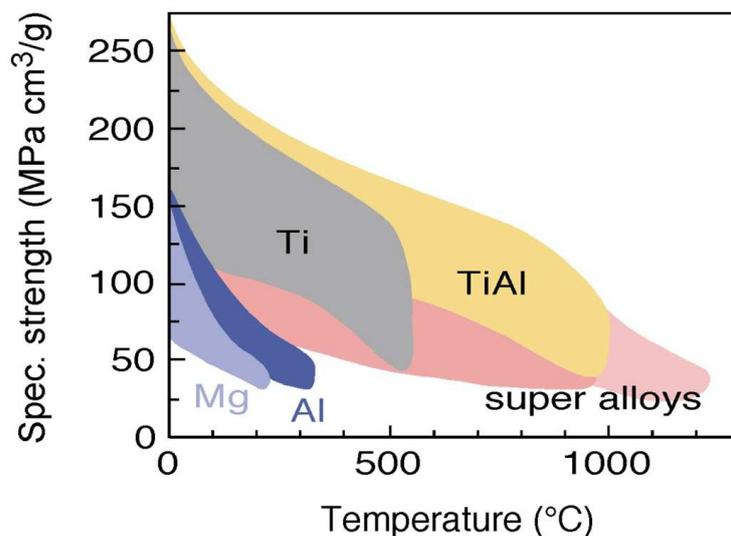


Abbildung 2.1: Die spezifischen Festigkeiten von verschiedenen Hochtemperaturmaterialien im Vergleich, nach [4]. Die verwendeten γ -TiAl-Legierungen erscheinen besonders durch ihre geringe Dichte vorteilhaft.

42 bis 48 At.-% auf und bestehen aus der tetragonalen γ -TiAl-Phase und der hexagonalen α_2 -Ti₃Al-Phase. Diese beiden Kristallstrukturen sind ebenfalls in Abb. 2.2 zu sehen. Die kompletten Daten der für diese Arbeit wichtigen Kristallstrukturen sind im Anhang A.1 in einer Tabelle zusammengefasst. Allerdings sind die binären Legierungen technisch nicht bedeutend. Durch geringe Anteile zusätzlicher Elemente werden strukturelle, mechanische und prozesstechnische Eigenschaften verbessert [3]. So wird in dieser Arbeit eine γ -TiAl-Legierung mit der Zusammensetzung Ti-45Al-5Nb-0,2B-0,2C (angegeben in At.-%) verwendet [28]. Dabei dient Nb zur Verbesserung der Kriech- und Oxidationsbeständigkeit, B zur Kornfeinung und C zur Verbesserung der Zug- und Kriechfestigkeit [3].

γ -TiAl-Legierungen weisen allerdings aufgrund der intermetallischen Natur eine geringe Duktilität bei Raumtemperatur auf. Zudem muss die Mikrostruktur durch spezifische Wärmebehandlungen oder thermomechanische Behandlungen eingestellt werden. Auch verhältnismäßig schmale Prozessfenster [29] und eine hohe Sensitivität auf chemische Verunreinigungen [27] führen zu hohen Produktionskosten [2, 6]. Somit ist gerade bei γ -TiAl-Legierungen ein Reparaturprozess sinnvoll, um ein Bauteil in einem weiteren Zyklus einsetzen zu können.

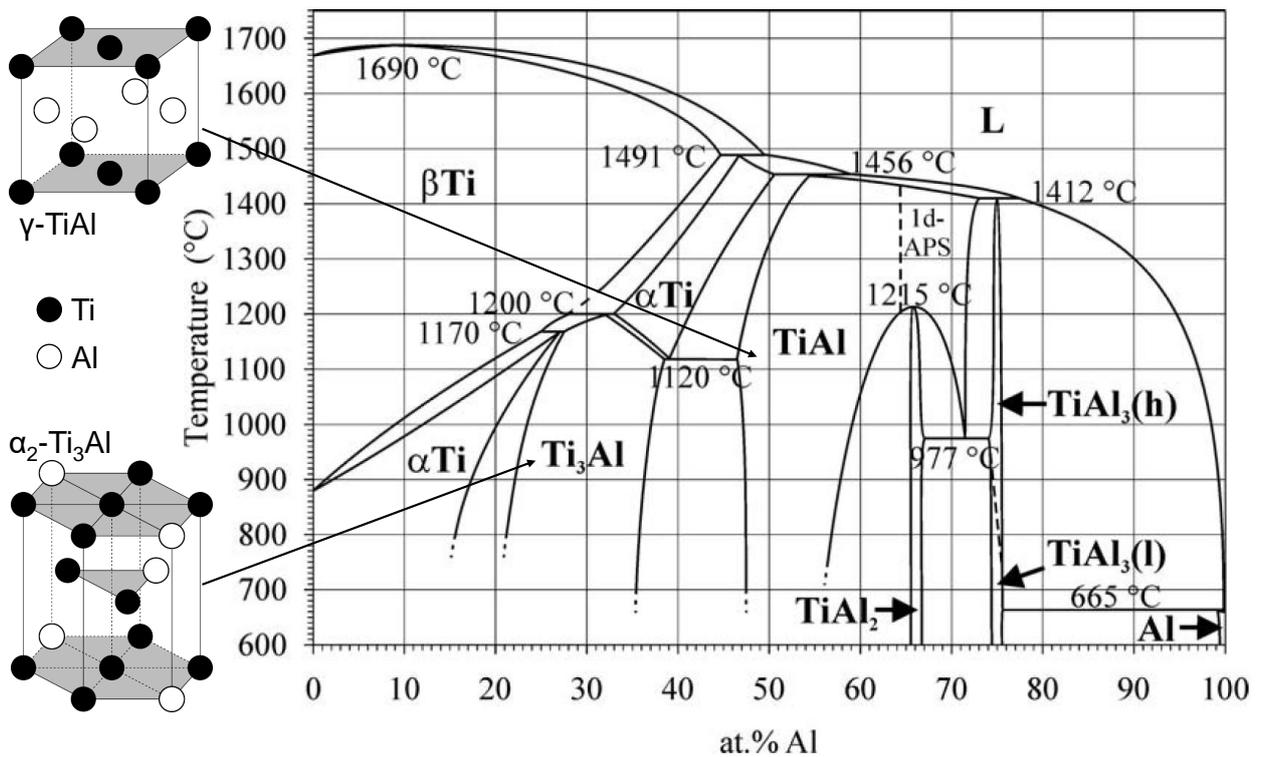


Abbildung 2.2: Das binäre Phasendiagramm von Al und Ti [27]. Die Kristallstrukturen der beiden Grundmaterialphasen γ und α_2 sind zusätzlich eingezeichnet [3, 27].

2.1.2 Lotlegierungen

Für die Lote werden zwei verschiedene Zusammensetzungen mit den Elementen Ni oder Fe untersucht. Die Zusammensetzungen Ti-24Ni und Ti-29Fe werden jeweils am eutektischen Punkt gewählt, da hier der Schmelzpunkt der Lotlegierung am niedrigsten ist [30, 31]. Damit ergeben sich die Schmelztemperaturen von 942 °C und 1078 °C für das Ni- bzw. das Fe-haltige Lot.

Das Ni-System wird gewählt, weil es die niedrigste Schmelztemperatur der infrage kommenden Zusammensetzungen aufweist. Das ternäre Al-Ni-Ti-Phasendiagramm bei 1000 °C aus der Literatur [32] ist in Abb. 2.3 gezeigt. Dabei fehlen leider Informationen in der Ti-reichen Ecke, und es fällt auf, dass viele Linien gestrichelt eingezeichnet sind. Folglich steht das Phasendiagramm nicht komplett fest. Ein weiteres Phasendiagramm bei 900 °C, was deutlich unter der verwendeten Löttemperatur liegt, ist in [33] vorgestellt. Schließlich wird in [34] ein Phasendiagramm bei 1200 °C vorgestellt, welches aber nur berechnet ist und mit wenigen experimentellen Daten abgeglichen wird. Das Fe-haltige Lot wird verwendet, da dies das System mit der niedrigsten eutektischen Temperatur ist, bei dem keine ternäre τ -Phase erwartet wird [35]. Die ternären Al-Fe-Ti-Phasendiagramme sind in [36] zusammengestellt und bewertet. Hier werden isotherme Schnitte bei 800 °C, 900 °C, 1000 °C und 1200 °C vorgestellt. Die für diese Arbeit relevanten Diagramme werden in Abb. 5.3 im Kap. 5.2 bei der Diskussion der Fe-haltigen Lötnaht gezeigt. Quaternäre Phasendiagramme, die den zusätzlichem Einfluss des Nb zeigen, gibt es für beide Systeme nicht.

Fe und Ni sind in der α_2 -Phase als schnell diffundierende Elemente bekannt [37, 38]. Für die γ -Phase gilt dies im Gegensatz dazu allerdings nicht [39]. Der Diffusionskoeffizient in der γ -Phase, die in dem verwendeten Grundmaterial zum Großteil vorliegt, beträgt bei der Löttemperatur von 1110 °C für Ni $25,94 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ und für Fe $8,56 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ [39]. Allerdings weisen die α_2 - und die γ -Phase eine geringe Löslichkeit von weniger als 2,5 At.-% bei 1000 °C für die beiden Elemente auf [40, 41].

2.1.3 Verwendete Kenngrößen

In dieser Arbeit werden zwei Kenngrößen bezüglich der Elementarzelle der verschiedenen Phasen verwendet. Eine davon ist das mittlere Volumen pro Atom (Vol./At.). Änderungen des Vol./At. können auf eine Änderung in der chemischen Zusammensetzung der Elementarzelle hindeuten [42], da sich die Atomradien der vorliegenden Elemente unterscheiden. Dabei wird angenommen, dass in der Probe keine Spannungen vorliegen. In Tab. 2.1 sind die Atomradien der für die spätere Diskussion wichtigen Elemente zusammengestellt. Und in Tab. 2.2 sind die

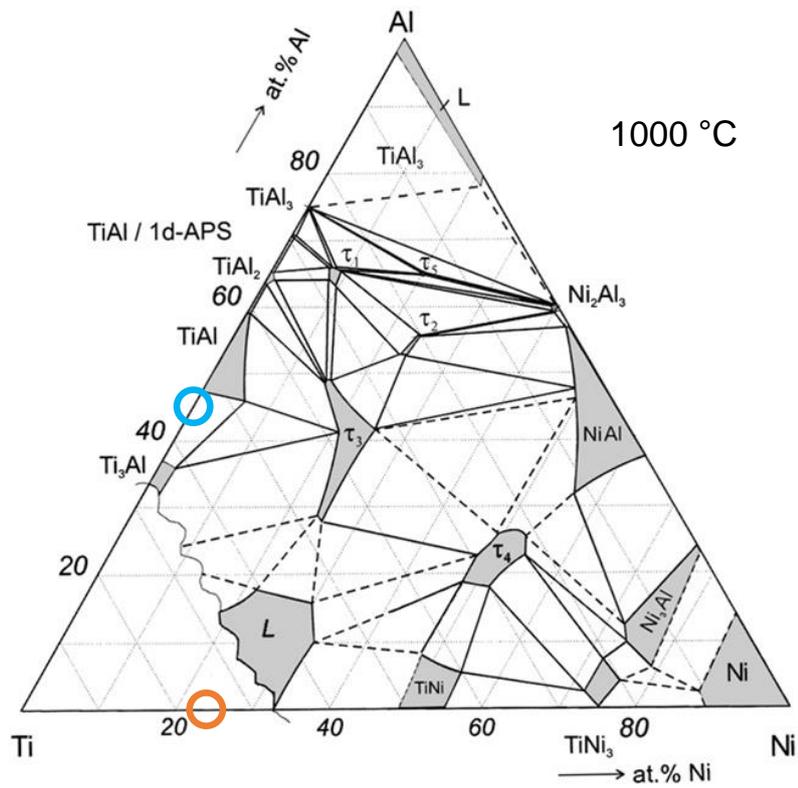


Abbildung 2.3: Das ternäre Al-Ni-Ti-Phasendiagramm bei 1000 °C aus [32]. Die Zusammensetzung der Lotlegierung und des Grundmaterials (nur binär) sind in orange und blau markiert.

Tabelle 2.1: Die Atomradien der vorliegenden Elemente [43].

Element	Atomradius / pm
Al	ca. 125
Ni	ca. 135
Ti	ca. 140
Nb	ca. 145

Tabelle 2.2: Die Formeln für das Vol./At. der einzelnen Phasen.

	tetragonale γ -Phase	kubische β/β_o -Phase	hexagonale α_2 -Phase	hexagonale α -Phase	hexagonale τ_3 -Phase
Vol./At. =	$\frac{a^2c}{4}$	$\frac{a^3}{2}$	$\frac{a^2c\sqrt{3}}{8}$	$\frac{a^2c\sqrt{3}}{2}$	$\frac{a^2c\sqrt{3}}{12}$

Formeln zur Berechnung der jeweiligen Vol./At.-Verhältnisse der einzelnen Phasen aufgeführt.

Die zweite Kenngröße ist das c/a -Verhältnis der Gitterparameter a und c der Elementarzelle einer Phase. Dieses lässt ebenfalls einen Rückschluss darauf zu, ob sich die chemische Zusammensetzung einer Phase verändert. Der Zusammenhang ist hauptsächlich für die γ -Phase untersucht [44–46]. So nimmt das c/a -Verhältnis ab, wenn die Al-Plätze in der Elementarzelle substituiert werden und die Al-Konzentration abnimmt. Entsprechend umgekehrt verhält es sich mit der Ti-Konzentration, sodass eine Abnahme des c/a -Verhältnisses auf eine Zunahme von Ti hindeutet.

2.2 Der TLP-Lötprozess

Das TLP-Löten (engl.: *Transient Liquid Phase bonding*) wurde 1974 von Duvall et al. [9] zur Verbindung und Reparatur von Ni-Basis-Superlegierungen und anderen Hochtemperaturmaterialien vorgestellt. Dabei ist es möglich, annähernd die Schmelztemperatur, die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften des Grundmaterials zu erreichen [47]. Der entscheidende Vorteil dieses Prozesses ist die isotherme Erstarrung durch den chemischen Ausgleich. Durch die Diffusion nimmt der Schmelzpunkt in der Lötnaht deutlich zu, was dazu führt, dass diese mit der Zeit bei der konstanten Löttemperatur erstarrt. Daher werden geeignete eutektische Zusammensetzungen als Lotlegierung gewählt, da somit relativ geringe Löttemperaturen verwendet werden können. Der Vorteil dabei ist, dass die Mikrostruktur des Grundmaterials möglichst wenig verändert wird und es weniger Einfluss auf die Form des Bauteils gibt. Der geringe Schmelzpunkt der Lotlegierung wird durch ein schmelzpunktsenkendes Element

(SSE) erreicht, und die Löttemperatur wird so gewählt, dass zu Beginn das Lot flüssig und das Grundmaterial fest vorliegt. Diese Temperatur bleibt während des Prozesses konstant [9, 10, 12].

Der Prozess kann in drei Zwischenschritte eingeteilt werden: das Auflösen des Grundmaterials, die isotherme Erstarrung und die Homogenisierung [10]. In Abb. 2.4 sind die Zwischenschritte anhand eines binären Systems skizziert. Dabei besteht das Grundmaterial aus dem Element A mit der Konzentration c_A und das Lot aus der Zusammensetzung des Eutektikums c_E des Systems AB . Die Löttemperatur T_B liegt oberhalb des Schmelzpunktes des Lotes und unterhalb des Schmelzpunktes des Grundmaterials. Abb. 2.4a zeigt den idealen Anfangszustand. Die Diffusion des SSE B beginnt schon beim Aufheizen, wenn das Lot noch nicht flüssig ist, und somit ist der Konzentrationsunterschied vom Grundmaterial zum Lotmaterial nur zur Vereinfachung scharf abgegrenzt dargestellt. Die Zusammensetzung des Lotmaterials muss nicht im eutektischen Punkt liegen, aber hier ist der Vorteil, dass es dann den niedrigsten Schmelzpunkt aufweist. Anschließend wird nach dem Aufschmelzen des Lotes Grundmaterial aufgelöst, und der Spalt mit Schmelze nimmt in der Breite zu, siehe Abb. 2.4b. Dadurch erreicht die Schmelze die Konzentration an der Liquiduslinie c_L . Die Auflösung des Grundmaterials endet, sobald die Konzentration des Grundmaterials angrenzend an die Schmelzzone die Soliduskonzentration c_S erreicht hat und ein lokales Gleichgewicht entstanden ist. Weiterhin findet die isotherme Erstarrung statt (Abb. 2.4c und 2.4d). Durch den Konzentrationsgradienten diffundiert das SSE B in das Grundmaterial ab, die Konzentration von B sinkt und der Bereich mit Schmelze wird schmaler. Ebenso diffundieren Elemente aus dem Grundmaterial in die Lötzone hinein. Abb. 2.4d zeigt den Moment, in dem die Konzentration des SSE über die gesamte Naht unter die Liquiduskonzentration gesunken ist und somit keine Schmelze mehr vorliegt. Üblicherweise benötigt die isotherme Erstarrung deutlich länger als das Auflösen des Grundmaterials. Die nachfolgende isotherme Homogenisierung der Mikrostruktur und der Konzentration im erstarrten Zustand ist in Abb. 2.4e zu sehen. Schließlich zeigt Abb. 2.4f den idealen Endzustand, bei dem am Ende die Konzentration von B im Grundmaterial unter die Löslichkeit bei Raumtemperatur c_R gesunken ist. Im Idealfall ist die Mikrostruktur in der gelöteten Zone nicht mehr von der des Grundmaterials zu unterscheiden. Zeitskalen des Prozesses sind nicht allgemein anzugeben, da sie abhängig sind vom Diffusionskoeffizient des SSE im Grundmaterial, dem Anteil des SSE, der abdiffundieren muss, um zu erstarren, der Breite der Lötnaht, der Löttemperatur und der Form des Phasendiagramms.

Der TLP-Lötprozess ist erfolgreich angewendet worden an Ni-Basis-Superlegierungen [9, 11, 48–50]. Hierbei ist es möglich, die einkristalline Struktur wiederherzustellen und z. T. mechanische Eigenschaften ähnlich des Grundmaterials zu erreichen. Allerdings sind die Eigenschaften und die Parameter des TLP-Lötens sehr systemspezifisch. Besonders die Entwicklung der

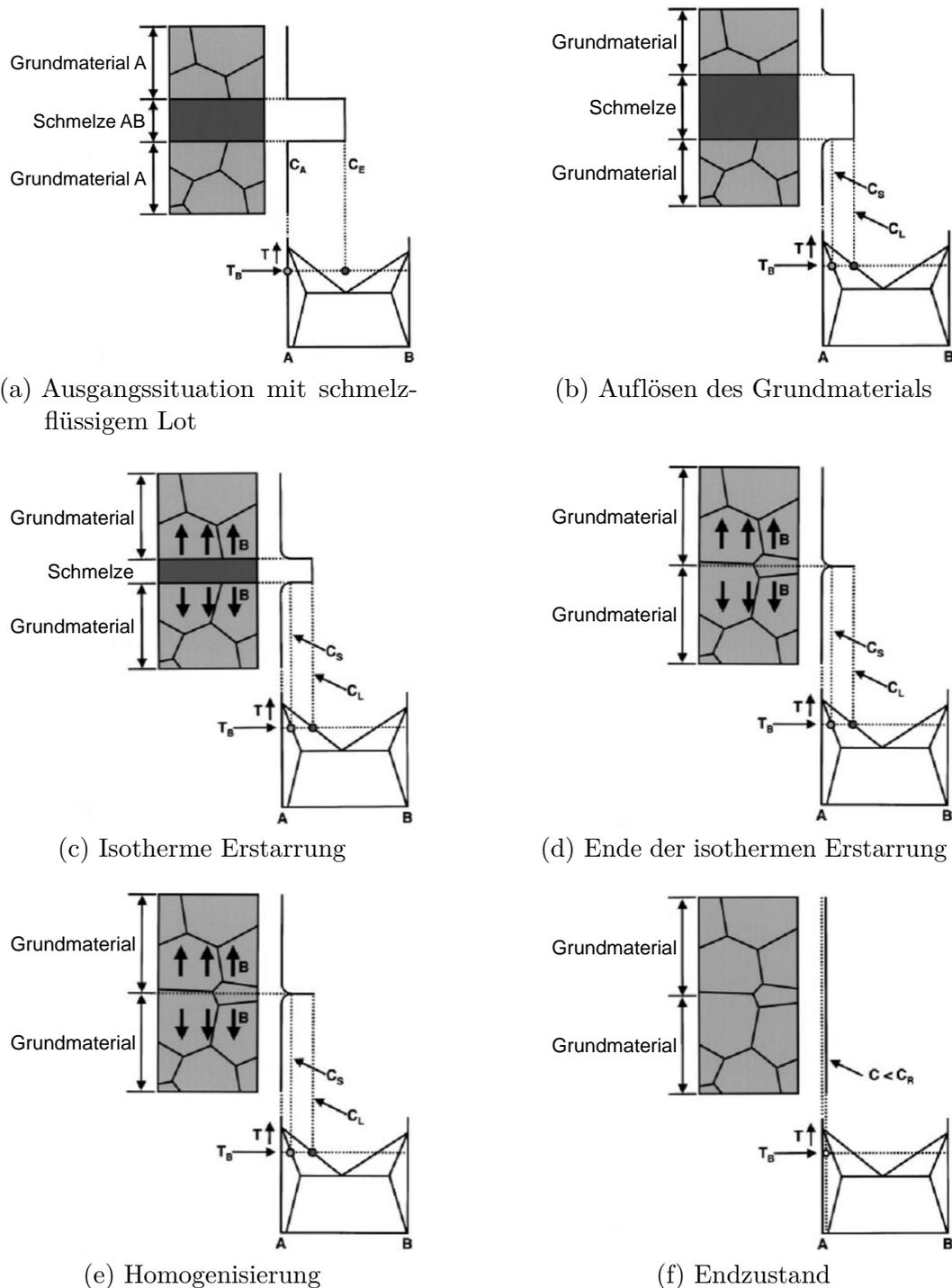


Abbildung 2.4: Die Darstellung der theoretischen Zwischenschritte beim Diffusionslöten anhand eines binären Systems [10] ausgehend vom Anfangszustand (a) zum Endzustand (f): Auflösen des Grundmaterials (b), isotherme Erstarrung (c, d) und Homogenisierung (e). Die Bezeichnungen sind im Text näher erläutert.

Mikrostruktur kann sehr kompliziert sein [10]. Somit ist ein direkter Transfer der Ergebnisse von Ni-Basis-Superlegierungen zu γ -TiAl-Legierungen nicht möglich. Folgerichtig wurde das TLP-Löten auch an γ -TiAl zur Verbindung und Reparatur getestet [10]. Es entstehen defektfreie Verbindungen. Allerdings sind oft Lötzeiten von weniger als 1 h verwendet worden [51–54]. Somit handelt es sich eher um das Hartlöten als um den TLP-Prozess, da diese kurze Zeit in der Regel bei γ -TiAl-Legierungen nicht ausreicht, um chemische Homogenität durch Diffusion herzustellen. Dabei ist nicht einmal immer geklärt, ob die Lötdauer überhaupt für die isotherme Erstarrung ausreichte. Ebenso löten Lin et al. [55] bis zu 4 h und kommen zu dem Schluss, dass diese Zeit nicht ausreicht, um eine homogene Mikrostruktur herzustellen. Und in [56] wird über 6 h auf 1100°C aufgeheizt und anschließend die Probe abgeschreckt. Abschließend wird vorgeschlagen, die Löttemperatur eine zusätzliche Zeit konstant zu halten, da diese Zeit nicht zur Homogenisierung ausreicht. Teilweise wurde auch Druck auf die zu verbindenden Teile ausgeübt [52, 53, 57], was allerdings zum Reparieren von Rissen in bestehenden Bauteilen nicht angewendet werden kann.

Für diese Arbeit werden Fe und Ni als SSE verwendet. Ni wurde bisher oft verwendet [54–58], unter anderem auch in der Verbindung mit Cu [52, 53, 59–62]. Allerdings waren die Lötzeiten zu kurz für eine chemische Homogenisierung. Das Fe wurde lediglich in [57] verwendet. Hier beträgt die Lötdauer 1 h mit einer anschließenden Wärmebehandlung für 5 h. Auch diese Mikrostruktur weist deutliche chemische Unterschiede auf. Zu Untersuchungen der Löt Nähte werden in der Regel mechanische Tests, Mikrostrukturanalysen und Phasenanalysen mit Röntgen an einzelnen Punkten durchgeführt. Teilweise wurde der Effekt einer anschließenden Wärmebehandlung diskutiert, z. B. in [54, 57]. Allerdings sind keine Veröffentlichungen bekannt, die den zeitlichen Verlauf des Prozesses untersuchen.

Neben dem TLP-Löten sind aus der Literatur weitere untersuchte Reparaturverfahren an γ -TiAl bekannt [63]. In [13] wird das Laserauftragschweißen (engl.: *laser metal deposition*) und in [14, 64] wird das Elektronenstrahlschweißen (engl.: *electron beam melting*) untersucht. Es handelt sich um additive Fertigungsverfahren, wobei das aufgetragene Material für die Reparatur durch einen Laser- oder Elektronenstrahl aufgeschmolzen wird. Somit werden hier lokal Temperaturen bis über den Schmelzpunkt des Grundmaterials erreicht und dadurch die Mikrostruktur stark verändert. Außerdem werden weitere unterschiedliche Schweißverfahren getestet [16, 65, 66]. Dabei sind allen die schnellen Heiz- und Kühlraten gemein, die das Grundmaterial lokal verändern. Weiterhin ist das Diffusionsschweißen untersucht worden [54, 67–69]. Dabei muss Druck auf die Proben ausgeübt werden, was allerdings für einen Reparaturprozess von z. B. Rissen bei fertigen Bauteilen nicht möglich ist. Im Gegensatz zu diesen erwähnten Prozessen ist der Vorteil des TLP-Lötens, dass eine verhältnismäßig geringe Temperatur verwendet werden kann. Außerdem wird kein Druck auf die Proben ausgeübt.

Weiterhin ist der Prozess bei kleinen Rissen relativ geometrieunabhängig. Allerdings ist er in der Rissbreite begrenzt, was stark von der chemischen Zusammensetzung des Grundmaterials und der Lotlegierung abhängt.

2.3 Streutheorie

Kristalline Metalle können durch eine dreidimensionale, periodische Anordnung von Atomen beschrieben werden [70, 71]. Wenn Strahlung mit einer Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände im Kristall auftritt, führt dies zu Beugung und Interferenzerscheinungen. Anhand dieser Wechselwirkungen ist es möglich, die Strukturen im Material zu untersuchen. Entsprechend kurze Wellenlängen in der Größenordnung von 1 Å weist Röntgenstrahlung auf [72]. Im Vergleich zu einer gewöhnlichen Laborröntgenquelle zeichnet sich die Synchrotronstrahlung durch eine hohe Brillanz aus und ermöglicht durch den hohen Fluss eine gute Zeitauflösung und durch die niedrige Divergenz eine hohe Ortsauflösung [73].

2.3.1 Allgemeine Grundlagen

Die Bedingung für eine konstruktive Interferenz der gestreuten Strahlung mit der Wellenlänge λ lässt sich durch die Bragg'sche Gleichung beschreiben:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}), \quad (2.1)$$

wobei d_{hkl} den Abstand der Gitterebenen in der Kristallstruktur und θ_{hkl} den Streuwinkel zu der Gitterebene angibt.

Weiterhin kann die integrale Intensität der gebeugten Strahlung eines Beugungsreflexes $I(hkl)$ im Diffraktogramm in Abhängigkeit der Millerschen Indizes h, k, l beschrieben werden mit [72]:

$$I(hkl) = I_0 \cdot K \cdot G_f(\theta) \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot H \cdot |F(hkl)|^2 \cdot A. \quad (2.2)$$

Einfluss nehmen dabei die Faktoren I_0 als Intensität der einfallenden Strahlung, K als Skalierungsfaktor, $G_f(\theta)$ als geometrischer Faktor für bestimmte Strahlgeometrien, $L(\theta)$ als Lorentz-Faktor, $P(\theta)$ als Polarisationsfaktor, H als Flächenhäufigkeitsfaktor, $F(hkl)$ als Strukturfaktor und A als Absorptionsfaktor. Die Bedeutung der verschiedenen Faktoren ist in [72] übersichtlich hergeleitet. Dabei gilt für den Strukturfaktor $F(hkl)$:

$$|F(hkl)|^2 = \left| \sum_{n=1}^N f_n \cdot e^{-B_n \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \right|^2. \quad (2.3)$$

Hier sind N Atome in der Elementarzelle eines Gitters an den jeweiligen Koordinaten x_n, y_n, z_n . Außerdem ist f_n der Atomformfaktor und B_n der isotrope Temperaturfaktor, der proportional zur mittleren quadratischen Auslenkung eines Atoms ist [72, 74, 75].

Generell zeigt das gemessene Beugungsprofil eine Verbreiterung der Reflexe, welche sowohl von der Probe selber als auch von dem Instrument beeinflusst wird [72, 76]. Zum Einfluss der Probe trägt neben der nicht unendlich ausgedehnten Kristallstruktur die nicht perfekte dreidimensionale Anordnung der Atome bei. Außerdem liefert das Instrument keinen ideal monochromatischen Strahl und sorgt so ebenfalls für eine Verbreiterung der Reflexe.

2.3.2 Rietveld-Methode

Bei der Rietveld-Methode werden alle Punkte eines gemessenen Diffraktogrammes mit einer analytischen Funktion beschrieben [21, 74, 77–80]. Diese analytische Funktion wird mittels der Methode der kleinsten Quadrate an die Messung angepasst. So können Informationen aus dem kompletten aufgenommenen Diffraktogramm ermittelt werden. Außerdem ist es möglich übereinanderliegende Reflexe mit in die Auswertung einzubeziehen, was besonders bei vielen Peaks mehrerer Phasen interessant ist. Für eine Rietveld-Verfeinerung wird die Peakverbreiterung durch das Instrument im Vorfeld bestimmt und für die Auswertung berücksichtigt, sodass die weitere Peakverbreiterung auf Effekte in der Probe zurückzuführen ist. Somit stehen weitere Informationen wie die Kristallitgröße oder die Mikrospannung zur Verfügung. Somit sind die bestimmbar Parameter im Idealfall für jede einzelne kristalline Phase: Volumenanteil, Gitterparameter, Kristallitgröße, Mikrospannung und Besetzung der Atomplätze. Nach jeder Verfeinerung ist eine Kontrolle der Ergebnisse notwendig, da sich verschiedene Parameter gegenseitig beeinflussen. Die Voraussetzung für die Bestimmung der Phasenanteile ist eine gute Kornstatistik, sodass komplett gefüllte Debye-Scherrer Ringe vorliegen. Allerdings ist es auch möglich, eine Textur, die sich durch regelmäßige Intensitätsunterschiede entlang der Debye-Scherrer Ringe auszeichnet, zu berücksichtigen.

Das Spektrum an einem Punkt $2\theta_i$ im Diffraktogramm kann berechnet werden mit einer Variante von Gleichung 2.2 [74]:

$$I_i^{calc} = I_0 \sum_j^{N_{phasen}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{peaks}} LP_k |F_{k,j}|^2 S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) T_{k,j} A_j + b_i. \quad (2.4)$$

Dabei sind die verschiedenen Faktoren I_0 die Intensität der einfallenden Strahlung, f_j der Volumenanteil der einzelnen Phasen, V_j das Volumen der Elementarzelle, LP_k der Lorentz-Polarisationsfaktor, $F_{k,j}$ der Strukturfaktor und $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ eine Funktion der Peakverbreiterung, die nach Bestimmung der Beiträge durch das Instrument nur die der Probe angibt. Des Weiteren sind $T_{k,j}$ der Texturfaktor, wodurch Abweichungen vom idealen Pulverdiffraktogramm durch Vorzugsorientierungen berücksichtigt werden können, und A_j ein Absorptionsfaktor. Zusätzlich wird eine Funktion b_i für den Untergrund benötigt [74, 81].

Verfeinerung von amorphen Anteilen

Die Streuung an amorphen Strukturen führt im Gegensatz zu eindeutigen schmalen Peaks bei kristallinen Phasen zu breiten diffusen Peaks, da keine Ordnung vorliegt. Diese sind schwer vom Untergrund der Messung zu trennen [82].

Bei Proben mit einem amorphen und einem kristallinen Anteil gibt es verschiedene Ansätze, die Anteile auszuwerten. Eine Methode ist es, der zu bestimmenden Probe einen Standard mit definiertem Anteil hinzuzufügen [82, 83]. Die bestimmten kristallinen Phasenanteile können auf den bekannten Anteil des Standards normiert werden, und der übrige Anteil entspricht dem Anteil der Schmelze. Dies ist allerdings bei massiven Metallproben nicht möglich [82]. Bei einer weiteren Methode werden bei der Rietveld-Verfeinerung die diffusen Peaks mit einer beliebigen Funktion angepasst [82]. Mit einer bekannten chemischen Zusammensetzung des Materials kann die Streuintensität von Einheiten mit definierter Zusammensetzung berechnet werden [84]. Die bestimmte Fläche unter den diffusen Peaks kann dann zu der Streuintensität der kristallinen Phasen ins Verhältnis gesetzt werden. Dies ist hier auch nicht möglich, da sich die chemische Zusammensetzung permanent verändert. Außerdem wird in [85] eine weitere Methode im Rahmen einer Rietveld-Verfeinerung vorgestellt. Hierbei wird eine Kristallstruktur mit sehr kleiner Kristallitgröße und hoher Mikrospannung verwendet, sodass die Peaks der Struktur so breit werden, dass sie die diffusen Peaks der amorphen Phase abbilden. Leider konnte für die gemessenen Daten keine passende Struktur gefunden werden, die die Positionen und die Höhen der diffusen Peaks abbilden kann. Im Kap. 4.2.2 wird näher auf die praktische Umsetzung in dieser Arbeit eingegangen.

2.4 CALPHAD Methode

Mit der Calphad-Methode (CALculation of PHase Diagrams) können thermodynamische Eigenschaften eines Systems beschrieben werden. So können z. B. Phasendiagramme von Multikomponentensystemen berechnet werden [86–89].

Dabei wird ein Modell der Gibbs'schen Energie $G(T, p, N_i)$ für jede einzelne Phase in einem Multikomponentensystem benötigt. Die Gibbs'sche Energie wird berechnet als Funktion der drei natürlichen Variablen Temperatur T , Druck p und Teilchenzahlen N_i (chemische Zusammensetzung). Dieses Modell beschreibt die jeweiligen thermodynamischen Eigenschaften der Phase. Es besteht aus Daten im thermodynamischen Gleichgewicht, die meistens experimentell bestimmt werden und durch zusätzliche Simulationen ergänzt werden können, und verfeinerbaren Parametern. Da die Energie in einem System im Gleichgewichtszustand minimiert ist, können diese Parameter mit einem Optimierungsprozess, bei dem G minimiert wird, angenähert werden. Dies wird in der Regel für binäre oder ternäre Systeme durchgeführt. Diese Gleichgewichtsdaten werden in einer Datenbank gespeichert. Die Grundlage für diese Datenbanken sind gute experimentelle Daten und sorgfältig verfeinerte Parameter. Besonders für Multikomponentensysteme ist es notwendig, dass ein konsistentes Modell $G(T, p, N_i)$ für jede Phase vorliegt. Dies ist allerdings bisher nur für gut untersuchte Systeme der Fall.

Für die Calphad-Methode gibt es spezielle Programme und entsprechende Datenbanken. Für diese Arbeit wird das Programm Thermo-Calc [90] benutzt. Dabei werden zwei Datenbanken verwendet: die Ti-Datenbank TCTI2 [91] und die Ni-Datenbank TCNI8 [92].

3 Experimentelles

3.1 Die Proben

3.1.1 Das Probenmaterial

Als Grundmaterial wird die γ -TiAl-Legierung TNB-V5 gewählt [28]. Die Zusammensetzung der Legierung ist Ti-45Al-5Nb-0,2B-0,2C (angegeben in At.-%). Das Grundmaterial besteht bei Raumtemperatur zu ca. 89 Vol.-% aus der γ -TiAl-Phase und zu ca. 11 Vol.-% aus der α_2 -Ti₃Al-Phase. Zudem liegt ein geringer Anteil von weniger als 1 Vol.-% der TiB-Phase vor [17, 93]. Die Daten aller Kristallstrukturen sind im Anhang A.1 in einer Tabelle zusammengestellt. Das Grundmaterial wurde stranggepresst zu Strängen von 225 mm auf 90 mm Durchmesser bei einer Temperatur von 1230 °C. Dies wurde durchgeführt bei der Firma Special Metals Wiggin Ltd., Hereford, Vereinigtes Königreich. Anschließend wurden die Stränge für 2 h bei 1030 °C spannungsarm gegläht.

Für die Lotlegierungen werden zwei verschiedene binäre Zusammensetzungen gewählt mit den SSE Ni und Fe. Das Ni-haltige Lot Ti-24Ni besteht bei Raumtemperatur zu 69 Vol.-% aus der Ti₂Ni-Phase und zu 31 Vol.-% aus der α -Ti-Phase. Des Weiteren besteht das Fe-haltige Lot Ti-29Fe auch aus zwei Phasen: 57 Vol.-% β -Ti und 43 Vol.-% FeTi. Diese Lotlegierungen wurden im Lichtbogenofen eingeschmolzen und mehrere Male umgeschmolzen, um Homogenität im Material zu erzeugen. Eine weitere Wärmebehandlung zur Homogenisierung war nicht notwendig, da eine eutektische Mikrostruktur entstanden ist und dies somit zeigt, dass die Elemente homogen im geschmolzenen Material verteilt sind.

3.1.2 Probenpräparation für die *ex situ* Messungen

Für die *ex situ* Messungen wurden aus dem Grundmaterial Blöcke mit der Grundfläche von 10 mm × 10 mm und einer Höhe von 5 mm herausgetrennt [17]. Aus den Proben des Lotmaterials wurden aus der Mitte dünne Scheiben herausgetrennt, welche ebenfalls auf die Grundfläche von 10 mm × 10 mm gebracht wurden. Im Weiteren wurden sie auf eine

Dicke von 300 μm heruntergeschliffen. Die Oberflächen des Grundmaterials zum Lot und des Lotes selber wurden zuletzt mit SiC-Schleifpapier der Körnung 360 geschliffen. Für das Löten wurden die TiAl-Blöcke mit dem Lot dazwischen aufeinandergestapelt, siehe Abb. 3.1a, wobei hier die Proben rund dargestellt sind, wie sie im Weiteren für die *in situ* Messungen notwendig waren. Das Löten fand im Vakuumofen bei einem Druck von 10^{-5} mbar statt. Hierbei wurde mit $1300^\circ\text{C}/\text{h}$ auf die Löttemperatur von 1110°C aufgeheizt. Im Weiteren wurden die Proben für 24 h bei konstanter Löttemperatur gehalten und anschließend im Ofen abgekühlt.

3.1.3 Probenpräparation für die *in situ* Messungen

Für die *in situ* Messungen im Synchrotronstrahl wurde eine Scheibe mit 10 mm Höhe aus dem stranggepressten Material geschnitten, aus der dann Zylinder mit einem Durchmesser von 5 mm funkenerodiert wurden. Des Weiteren wurde die Manteloberfläche abgedreht, um die Rückstände vom Funkenerodieren zu entfernen. Im Induktionsofen erschien die Naht für das Pyrometer nicht so heiß wie der Rest der Probe. Dies führt zu einem Problem bei der Temperaturmessung mit dem Pyrometer, da die Probe gedreht wird und somit dieser kältere Bereich die Temperaturmessung beeinflusst. Weiterhin wurde ein Teil der TiAl-Zylinder auf die Länge von 3 mm geschnitten. Diese wurden für die obere TiAl-Probe verwendet, um die Auslenkung zu minimieren, siehe Abb. 3.1b. Die runde Grundfläche der Lote wurde nach dem Schleifen der Lotscheiben auf 300 μm mit einem Kernlochbohrer mit einem Durchmesser von 5 mm hergestellt. Weiterhin wurden die Oberflächen der TiAl-Blöcke zum Lot und des Lotes selber mit SiC-Schleifpapier der Körnung 240 geschliffen, um eine ausreichende Rauigkeit aller Kontaktflächen zu erzeugen, damit diese beim Drehen nicht verrutschen.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Analysen im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden die Proben senkrecht zur Lötnaht aufgetrennt. Weiterhin wurden die Schnittflächen mit SiC-Schleifpapier schrittweise bis zu einer Körnung von 2500 geschliffen. Anschließend wurden die Proben zum großen Teil für ein bis zwei Tage vibrationspoliert. Einzelne wurden elektrolytisch poliert mit einem Elektrolyten bestehend aus 600 ml Methanol, 300 ml 2-Butanol und 60 ml Perchlorsäure bei einer Spannung von 37,5 V und einer Temperatur von -47°C .

Für die REM-Aufnahmen wurde ein Leo Gemini 1530 mit Feldemissionsquelle verwendet. Mit diesem Gerät ist es möglich, neben den üblichen Aufnahmen von Sekundärelektronen und

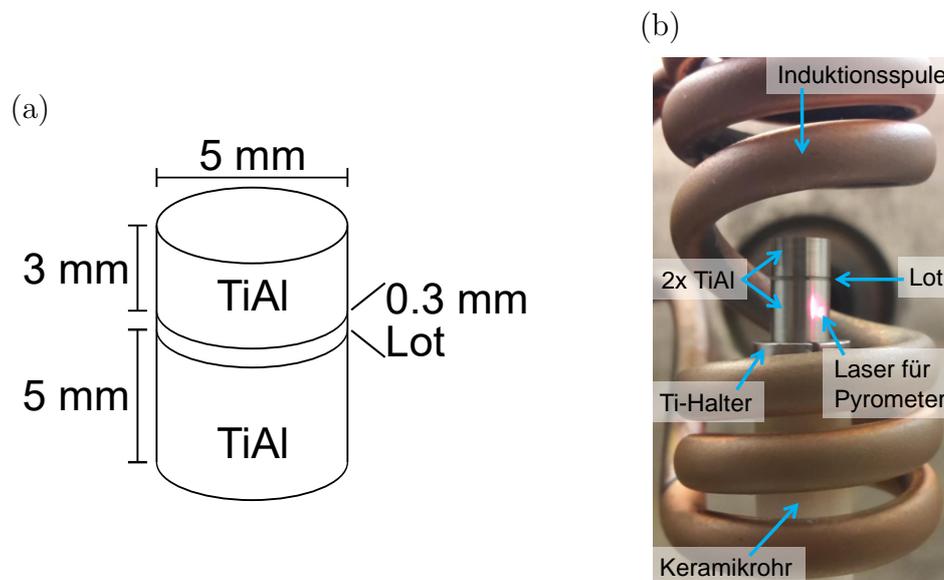


Abbildung 3.1: Die Proben für die *in situ* Lötungen: (a) Skizze einer Probe mit Abmessungen [94], (b) Foto vom Aufbau einer Probe vor dem Lötprozess im Induktionsofen.

zurückgestreuten Elektronen (BSE), auch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) mit einem System der Firma EDAX durchzuführen. Für die Aufnahmen der Mikrostrukturbilder im BSE-Kontrast wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV gewählt, wohingegen bei EDX mit 20 kV gemessen wurde. Dabei wurde jeweils mit einem Arbeitsabstand von 8,5 mm gearbeitet. Bei den EDX-Messungen wurde ein Mapping über den kompletten Nahtbereich und das angrenzende Grundmaterial durchgeführt. Darin wurden die Bereiche der einzelnen Zonen entlang der Naht ausgewählt. Die Länge der einzelnen Bereiche betrug für die *ex situ* Mikrostruktur ca. 500 μm und für die *in situ* Mikrostruktur ca. 950 μm . Die aufsummierten Spektren in jedem Bereich wurden mit der Software EDAX Genesis ausgewertet. Dabei wurde das unbeeinflusste Grundmaterial weit entfernt von der Naht als Standard angewendet und die Elemente B und C mit dem geringen Anteil von 0,2 At.-% vernachlässigt. Die mittleren Fehler der einzelnen Elemente ergaben sich zu: 0,9 At.-% für Ti, 2,2 At.-% für Al und 0,1 At.-% für Nb, Ni und Fe.

3.3 Der Induktionsofen für die *in situ* Messungen

Der Induktionsofen wurde als Zonenschmelzofen mit einer Leistung von 3 kW von der Firma iew Induktive Erwärmungsanlagen GmbH, Gumboldskirchen, Österreich, hergestellt. Um die Proben im Synchrotronstrahl messen zu können, ist die Ofenkammer zusätzlich mit zwei Kapton-Fenstern für den Ein- und Austritt der Synchrotronstrahlung ausgestattet. Nach

Optimierung des Ofens ist er sowohl unter Vakuum als auch unter Schutzgas einsetzbar. Außerdem ist die Temperaturmessung über Pyrometer oder Thermoelemente (Typ K oder S) möglich. Für die Messungen dieser Arbeit wird das Quotientenpyrometer Metis MQ11 der Firma Sensortherm GmbH, Sulzbach/Ts., Deutschland, mit der entsprechenden Regungssoftware „RegulusWin“ verwendet. Dieses Pyrometer weist einen Grundmessbereich von 700°C bis 1600°C auf und besitzt einen Laser, der die Messposition angibt und somit zur Positionierung des Pyrometers dient. Des Weiteren ist die Drehung der Probe in der Induktionsspule möglich.

Der Ofen wurde hinsichtlich verschiedener Aspekte optimiert. Zum einen betraf dies direkt den Ofen: eine undichte Ofenkammer, eine leicht schiefe Drehachse und eine schwer zu regelnde Temperatur. Zum anderen belangen diese Aspekte die Probenhalterung und das Temperaturprofil in den drei Probenteilen, die zu löten waren. Daher wurden Tests im Labor und verschiedene Messzeiten am Synchrotron mit unterschiedlichen Zuständen des Ofens durchgeführt. Besonders während der einzelnen Messzeiten fielen Schwierigkeiten auf und mussten im Nachhinein im Labor behoben werden. Im Folgenden werden die Hauptaspekte und deren Lösungsansätze erläutert.

3.3.1 Atmosphäre

Nach der Optimierung des Ofens ist ein Vakuum von bis zu 10^{-6} mbar erreichbar. Allerdings dampft bei den γ -TiAl-Proben unter diesen Bedingungen Al ab. Dies ändert die chemische Zusammensetzung der Probe und führt außerdem dazu, dass die Linse des Pyrometers beschlägt und somit die Temperaturmessung beeinträchtigt wird. Daher wurden die Messungen im Induktionsofen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Hierfür wurde das hochreine Argon 6.0 verwendet, um Verunreinigungen und somit z. B. Oxide zu verhindern. Vorher wurde die Ofenkammer zwei- bis dreimal mit einer Scroll- und einer Turbopumpe abgepumpt (bis zu 10^{-5} mbar). Zwischendurch wurde die Ofenkammer mit Argon gespült. Während der Messung wurde mit einem permanenten Argondurchfluss gearbeitet, damit in der Ofenkammer ein leichter Überdruck im Vergleich zur Umgebung herrschte. Dafür war die Ofenkammer mit einem Überdruckventil ausgestattet.

3.3.2 Probenhalterung

Bei der Probenhalterung sind zwei Aspekte getrennt zu betrachten. Zum einen muss die Drehachse des Ofens mit entsprechender Probenhalterung gerade sein, zum anderen ist die Stabilität der drei Einzelteile der Lötprobe aufeinander sicher zu stellen.

Generell ist eine Drehung der Probe notwendig, um möglichst viele Körner in der Probe in Diffraktionsbedingung zu bekommen und somit eine gute Kornstatistik über den Debye-Scherrer-Ring zu gewährleisten. Dabei ist besonders bei den Lötproben zu beachten, dass diese Drehung ohne ein Taumeln der Rotationsachse stattfindet, da die einzelnen Schichten in der Lötnaht möglichst gut aufgelöst werden sollen. Außerdem ist zu beachten, dass möglichst wenig Erschütterungen durch die Drehung in das Probensystem gelangen, da das Lot am Anfang komplett aufschmilzt und somit die Probenteile nicht mehr fest aufeinander stehen. Des Weiteren muss gewährleistet sein, dass der Drehmotor nicht zu sehr erhitzt wird, weshalb zwischen dem (Dreh-)Motor und der Probe eine schlecht wärmeleitfähige Keramik verwendet wird. Zusätzlich muss auch berücksichtigt werden, dass die induktiv geheizte Probe möglichst wenig Wärme an die Keramik abgibt, damit die beiden Blöcke möglichst gleich warm sind. Daher wurde auf die Motordrehachse eine Spannzange fixiert, in die ein Keramikrohr eingespannt wurde. Dabei wurde ein Keramikrohr entweder aus ZnO oder aus Al_2O_3 gewählt, wobei ZnO vorzuziehen ist, da die Wärmeleitfähigkeit etwas schlechter ist und es zudem exakter zu bearbeiten ist [95]. Auf dieses Keramikrohr wurde ein Block aus Ti gesetzt, der durch die Induktion mit erhitzt wird und somit die Probe von unten mit heizt. Dieser wurde an den Seiten eingeschlitzt, damit er schlechter einkoppelt und somit nicht zu heiß wird.

Die Halterung der drei Probenteile aufeinander muss zum einen gewährleisten, dass die Probe auf dem Probenhalter zentrisch stehen bleibt, und zum anderen müssen die drei Teile aufeinander geschichtet bleiben. Außerdem muss das Nachrutschen des oberen Blockes gewährleistet sein, wenn das Lot flüssig wird. Zudem darf eine Probenhalterung besonders in der Lötnaht nicht mit der Probe legieren oder mit dem flüssigen Lot reagieren. Des Weiteren muss die Temperaturmessung an der Probe gewährleistet sein, was bedeutet, dass eine Probenhalterung nicht in den Messbereich des Pyrometers kommen darf. Auch sollte die Halterung möglichst nicht im Synchrotronstrahl sein, da in der Probe schon verschiedene metallische Phasen vorliegen und Braggreflexe anderer Materialien die Interpretation der Diffraktogramme nur erschweren. All dies bedeutet, dass die Probe mit einem Probenhalter hin und her gedreht werden müsste, was auch in den ersten Messzeiten so praktiziert wurde. Dabei wurde um bis zu 90° gedreht. Allerdings führte das regelmäßige Beschleunigen und Abbremsen zu zusätzlichen Erschütterungen in der Probe. Mit permanenter, langsamer Drehung der Probe entstehen möglichst wenig Erschütterungen in der Probe. Daher wurde eine Drehgeschwindigkeit von knapp 5 Sekunden pro Umdrehung gewählt. Im Vorweg der einzelnen Lötungen wurde der untere TiAl-Block auf den Ti-Halter diffusionsgeschweißt, damit dieser beim Aufeinanderlegen der beiden oberen Teile stabil steht. Dies wurde für ca. 1 h bei 1050°C unter Vakuum durchgeführt.

3.3.3 Temperaturmessung

Die Temperaturmessung kann, wie oben schon erwähnt, mit Thermoelementen oder mit einem Pyrometer durchgeführt werden. Die Thermoelemente müssen an die Probe angeschweißt werden. Dies kann dazu führen, dass die Proben etwas aus der Position gezogen werden, wobei die drei Einzelteile möglichst exakt aufeinander positioniert sein müssen. Ein weiterer Aspekt ist, dass die Thermoelemente abfallen können, besonders wenn die Probe zusätzlich gedreht wird. Außerdem müsste mit einem angeschweißten Thermoelement hin und her gedreht werden. Wie oben schon erläutert, ist allerdings eine konstante Drehung vorzuziehen. Aus diesen Gründen wurde das Pyrometer für die Temperaturmessung gewählt. Somit musste, wie oben beschrieben, unter Schutzgas gelötet werden. Die Temperaturmessung wurde anhand der Entordnungstemperatur der α_2 -Phase im Grundmaterial kalibriert. Daraufhin wurde die Regeltemperatur von 1150 °C festgelegt, wobei die tatsächliche Löttemperatur dann wie bei den *ex situ* Versuchen 1110 °C betragen soll, siehe Kap. 4.4. Das Pyrometer wurde mithilfe des Justagelasers auf den unteren TiAl-Block eingestellt, siehe Abb. 3.1b. Für die Temperatursteuerung mussten PID-Parameter für das Aufheizen und die Haltezeit ermittelt werden. Es wurde kein festes Temperaturprogramm eingestellt, da die PID-Parameter nur so während des Betriebes angepasst werden konnten. Eine Tabelle mit den schließlich verwendeten PID-Parametern ist im Anhang A.2 zu finden. Während der Lötungen schwankte die Temperaturmessung um $\pm 5^\circ$ mit der Drehung der Probe, was vermutlich auf die Naht des Funkenerodierens zurückzuführen ist. Daher wurde die Temperaturregelung des Ofens nach Erreichen der Löttemperatur sehr träge eingestellt, sodass die Regelung darauf nicht reagierte. Zusätzlich wurde nach Erreichen der konstanten Zieltemperatur die maximale Leistung des Ofens leicht oberhalb der benötigten Leistung begrenzt, um zusätzlich ein Überschießen der Leistung und somit auch der Temperatur zu verhindern.

3.4 Durchführung der HEXRD-Messungen

3.4.1 Set-up an der Beamline

Die Röntgenbeugungsexperimente mit hochenergetischer Röntgenstrahlung wurden an der vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht betriebenen Hochenergiebeamline P07 (High-Energy Materials Science Beamline (HEMS)) am Synchrotron Speicherring PETRA III am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY), Hamburg, Deutschland, durchgeführt [96–98], siehe Abb. 3.2. Die Beamline bietet neben drei Messplätzen am Hauptstrahl auch eine Seitenstation, die für

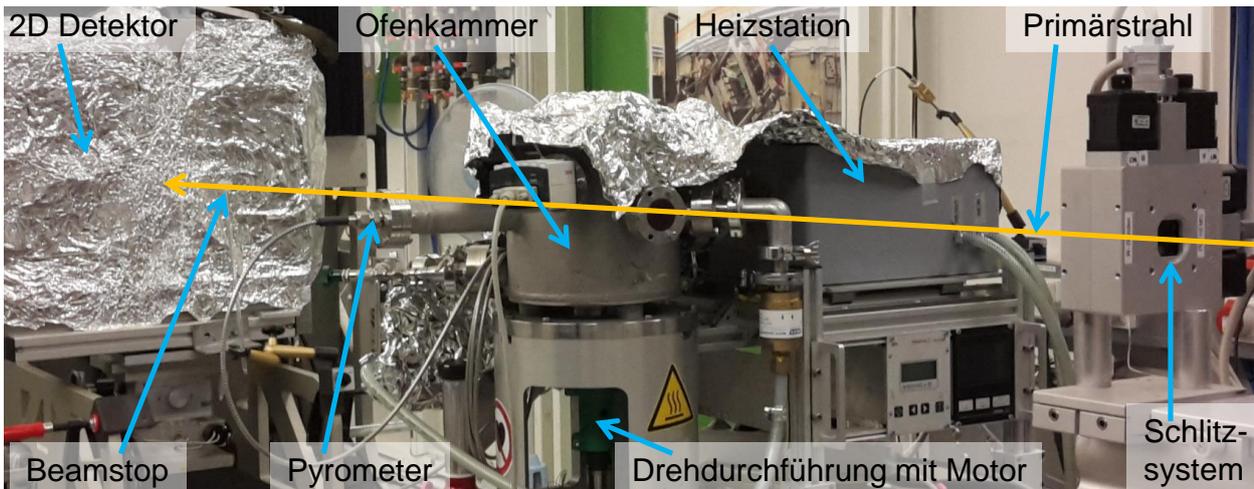


Abbildung 3.2: Foto vom Aufbau an der Beamline P07 in der EH3, dabei steht der Ofen auf einem Hexapod [94].

Testmessungen bei zwei verschiedenen Energien betrieben werden kann. Somit wurden die Vormessungen in der Seitenstation mit einer Energie von 87,1 keV ($0,14235 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Hauptmessungen wurden dann im Hauptstrahl in der Experimentierhütte 3 (EH3) bei einer Energie von 100 keV ($0,124 \text{ \AA}$) durchgeführt. Dabei wurde der Induktionsofen an der Seitenstation auf einem XY-Tisch montiert und im Hauptstrahl auf einem Hexapod, was jeweils eine vertikale Bewegung der Ofenkammer durch den Strahl ermöglichte. Somit konnte über die Lötnaht gescannt und orts aufgelöst gemessen werden. Die Beugungsringe wurden auf dem 2D-Flächendetektor Perkin Elmer XRD 1621 aufgenommen. Durch die Hochfrequenz des Induktionsofens wird der Detektor leicht gestört, und es sind horizontale Streifen auf den Detektorbildern zu sehen. Um diesen Effekt zu verringern, wurde der Hochfrequenzgenerator des Induktionsofens, dessen Ofenkammer (in der sich die Induktionsspule befindet) und der Detektor mit Alufolie abgedeckt, siehe Abb. 3.2.

3.4.2 Durchführung der *ex situ* Messungen

Die *ex situ* Proben nach 24h Lötten wurden an der Seitenstation der Beamline P07 mit einer Energie von 87,1 keV gemessen [17]. Dabei wurde in 21 Schritten mit einer Schrittweite von $25 \mu\text{m}$ über die Naht gescannt. Die Strahlgröße betrug $100 \mu\text{m}$ entlang der Lötnaht und $50 \mu\text{m}$ quer zur Lötnaht und es wurde mit einer Belichtungszeit von 40 s gemessen. Während jeder einzelnen Messung wurde die Probe um $\pm 30^\circ$ gedreht, um die Kornstatistik zu erhöhen. Schließlich wurde die gestreute Information mit einem mar345 Bildplatten-Detektor aufgenommen.

3.4.3 Durchführung der *in situ* Messungen

Während der HEXRD-Experimente wurde von den Proben zunächst der Ti-Halter mit der unteren TiAl-Probe auf das Keramikröhrchen gesetzt. Danach wurde die Probe in vertikaler Richtung abgescannt, um die Position der oberen Kante und somit den Übergang zum Lotmaterial zu bestimmen. Im Weiteren wurden das Lotmaterial und der obere TiAl-Block daraufgelegt. Dann wurde im kalten Zustand über die Probe gescannt, um anhand der Diffraktionsbilder die genaue Position des Lotmaterial festzustellen. Da bei den Vormessungen die Ausdehnung nur des unteren TiAl-Blockes bestimmt wurde, kann somit abgeschätzt werden, wo die Position des Lotmaterials bei der Löttemperatur ist. Diese Bestimmung ist wichtig für den Scanbereich der Messung, um nach dem Aufheizen den Beginn des Lötprozesses unmittelbar messen zu können. Für die Lötungen wurde die Probe in ca. 1 min auf 1000 °C aufgeheizt. Nun wurde das Scannen mit dem Synchrotronstrahl begonnen, und es wurde weiter schrittweise auf die Zieltemperatur von 1150 °C erhöht, sodass die Zieltemperatur nach ca. 2 min erreicht wurde. Bei konstanter Temperatur wurde weiterhin kontinuierlich über die Naht gescannt, wobei versucht wurde, sowohl oben als auch unten in das Grundmaterial hinein zu messen. Hierfür wurde im Hauptstrahl mit einem Strahl von $400\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ in $25\ \mu\text{m}$ -Schritten über die Naht gescannt. Aufgrund der geringeren Energie wurde an der Seitenstation eine Strahlgröße von $400\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ verwendet und in Schritten von $25\ \mu\text{m}$ gemessen. Die Geschwindigkeit der konstanten Drehung der Probe wurde mit knapp 5 Sekunden pro Umdrehung eingestellt. Dementsprechend wurde eine Belichtungszeit pro Bild von einem Vielfachen von knapp 2,5 s gewählt, um alle Körner in Diffraktionsbedingung zu bringen. Es wurden mehrere Detektorbilder aufsummiert, um einen geringeren Untergrund im Diffraktogramm zu erreichen und somit kleine Peaks besser aus dem Untergrund abzuheben. Bei der später diskutierten Ni-haltigen Lötung wurden 12 Bilder jeweils mit einer Belichtungszeit von 0,2 s aufsummiert. Somit liegt die summierte Belichtungszeit bei 2,4 s, was ca. einer halben Umdrehung der Probe entspricht. Bei dieser Messung wurde nach 16,5 h die gesamte Belichtungszeit mit 0,4 s Belichtung und weiterhin 12 aufsummierten Bildern auf knapp 5 s erhöht, um eine bessere Statistik im Diffraktogramm zu erreichen. Während der Messung wurden die Scanbereiche zwischendurch neu angepasst, da sich die Lötnaht und somit der Scanbereich mit der Zeit verbreiterten. Außerdem wurde mit längerer Lötdauer die Zeitauflösung unwichtiger und ermöglichte somit größere Scanbereiche. Am Ende der Lötung wurde bei der Löttemperatur ein großer Scan über den kompletten Bereich von einem Grundmaterial zu dem anderen durchgeführt, um auch die Parameter des durch die Lötung möglichst unbeeinflussten Grundmaterials zu ermitteln. Nach der Messung wurden die Proben mit $0,2\ \text{°C/s}$ bis auf 700 °C abgekühlt, dann wurde die Induktionsspannung abgeschaltet. Daraus resultiert eine Abkühlzeit von knapp 40 min. Ohne Abkühlrampe wäre die

Lötnaht abgeschreckt worden und damit so stark verspannt, dass ein Auftrennen der Probe senkrecht zur Lötnaht für Mikrostrukturanalysen ohne ein Zerbrechen nicht möglich wäre. Nach dem Abkühlen wurde zum Vergleich wieder ein Scan über die komplette Lötnaht mit angrenzendem Grundmaterial durchgeführt.

4 Auswertung der HEXRD-Daten

Im folgenden Kapitel wird die Auswertung der HEXRD-Messungen erläutert und auf einige Besonderheiten näher eingegangen, wobei der Fokus auf der Auswertung der Daten mittels der Rietveld-Methode liegt. Außerdem wird auf die Temperatur des Grundmaterials im Induktionsofen anhand der *in situ* Messungen eingegangen.

4.1 Die Rohdaten

In Abb. 4.1a sind ausgewählte Detektoraufnahmen mit den Debye-Scherrer-Ringen zu verschiedenen Zeiten der *in situ* Messung aus der Mitte der Ni-haltigen Lötnaht gezeigt. Dabei ist der diffuse Untergrund besonders in den beiden Bildern nach 3 min und nach 50 min auffällig, der durch die Diffraction an der Schmelze entsteht. Des Weiteren zeigen diese Bilder, dass die Kornstatistik der Debye-Scherrer-Ringe annähernd der eines Pulverdiffraktogramms entspricht. Dieses wird durch die Drehung der Probe gewährleistet und ist notwendig für die Anwendung des Rietveld-Verfahrens. Weiterhin ist zu erwähnen, dass die Kapton-Fenster des Induktionsofens für einen kleinen, breiten Reflex sorgen. Dieser liegt allerdings bei 2θ -Winkeln kleiner als 1° und befindet sich hier somit im oder am Rand des Beamstops. Dieser Bereich der Daten wird in den weiteren Schritten nicht weiter berücksichtigt, da hier keine Reflexe durch die Phasen in der Probe vorliegen. Zur weiteren Bearbeitung der Daten wurde im Vorfeld mithilfe der LaB_6 -Referenzprobe [99] der Abstand zwischen der Probe und dem Detektor und das Zentrum des Strahls bestimmt. Unter Verwendung dieser Informationen wurden die Detektorbilder in dem Programm fit2d [100–102] über den Azimutalwinkel integriert, wie in Abb. 4.1b exemplarisch gezeigt ist. Die aufsummierten Intensitäten liegen nun in Abhängigkeit des 2θ -Winkels bzw. der Q -Werte vor. Weiterhin wurden diese Daten einheitlich neu benannt, da während der Messung verschiedene Scanbereiche gewählt werden mussten, die sowohl unterschiedliche Größe als auch unterschiedliche Positionen abdeckten. Anschließend wurden die Daten auf den Untergrund normiert, da verschiedene Belichtungszeiten und eine unterschiedliche Anzahl an aufsummierten Bildern verwendet wurden. Diese Daten wurden mit der Rietveld-Methode ausgewertet. In Abb. 4.2 sind die aufsummierten Daten ausgewählter

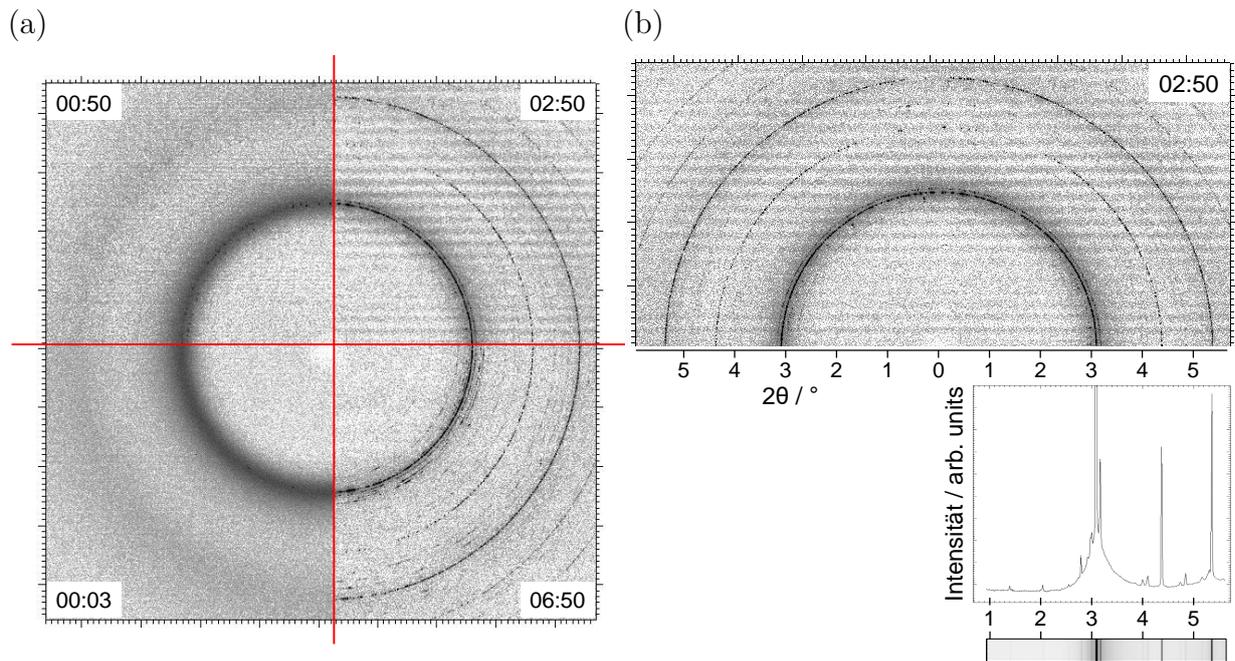


Abbildung 4.1: Die Rohdaten und deren Verarbeitung: (a) Detektorbilder zu verschiedenen Zeiten aus der Mitte der Ni-haltigen Lötnaht. Für die Zeitangabe wird das Format hh:mm verwendet. Besonders in dem Bild nach 2 h 50 min sind horizontale Linien zu sehen, die durch die Wechselwirkungen des Detektors mit der Hochfrequenz des Induktionsofens entstehen. Diese sind mal mehr oder weniger deutlich und wurden durch das Abschirmen mit Alufolie verringert, siehe Kap. 3.4.1. (b) Berechnung der Diffraktogramme durch azimuthale Integration der Daten.

Scans zu verschiedenen Zeiten über die Ni-haltige Lötnaht gezeigt. Dabei entspricht eine Lage eines Scans einem Diffraktogramm, wie in Abb. 4.1b verdeutlicht ist. Die Abbildung zeigt den Umfang des Datensatzes und zudem die verschiedenen großen Scanbereiche während der Messung. Zudem sind die Reflexe den unterschiedlichen Kristallstrukturen zugeordnet. Das Grundmaterial ist eindeutig an dem γ -Doppelpeak bei einem 2θ -Winkel von knapp $3,5^\circ$ zu erkennen.

4.2 Die Rietveld-Verfeinerung

Die Rietveld-Verfeinerung wurde in dem Programm MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) durchgeführt [81, 103]. Es bietet sich hier besonders an, da mithilfe eines Makros diverse Datensätze automatisiert ausgewertet werden können [104].

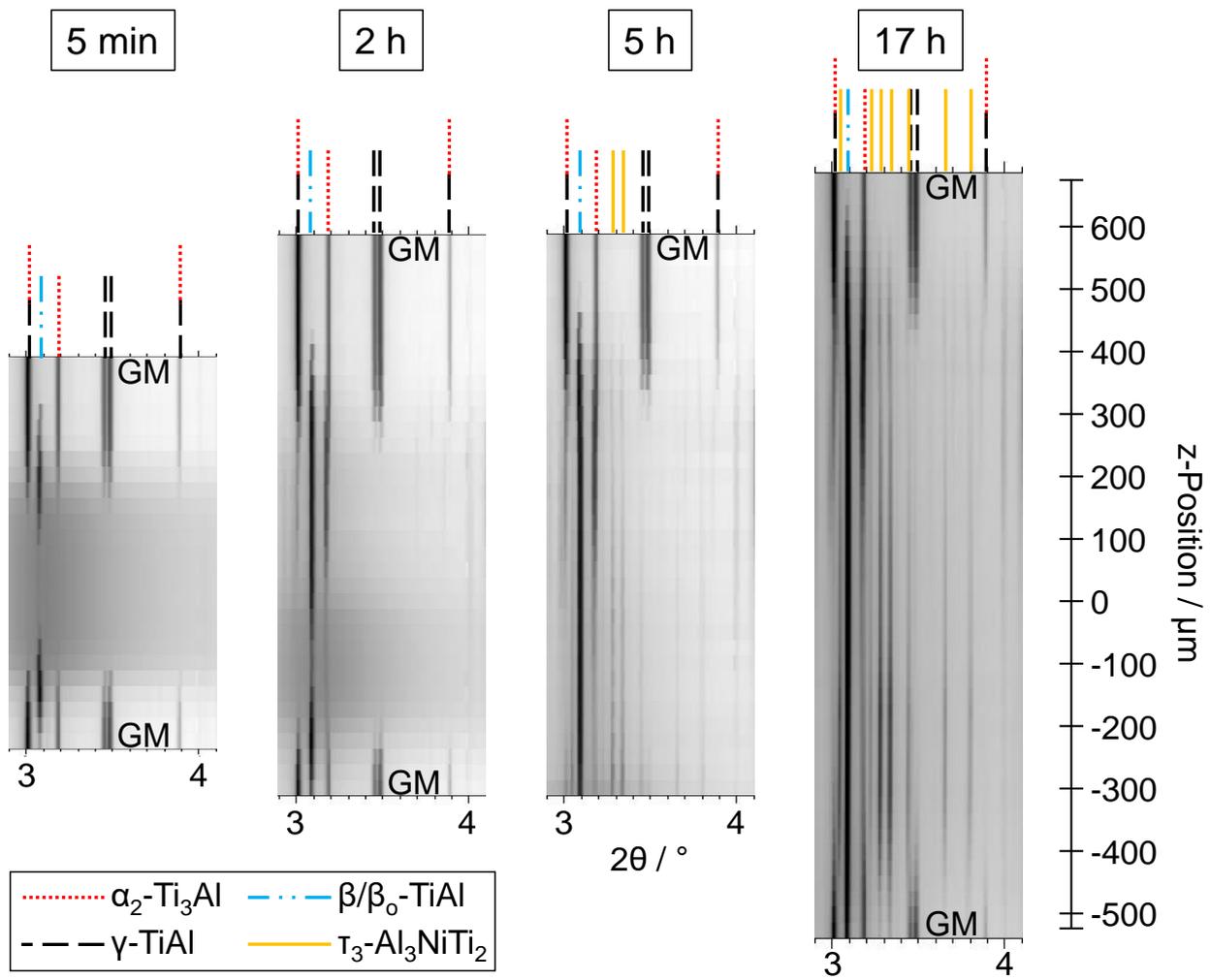


Abbildung 4.2: Ausgewählte Scans über die Naht der Ni-haltigen Lötung zu verschiedenen Zeiten. Der Beginn des Grundmaterials (GM) ist anhand des γ -Doppelpeaks bei knapp $3,5^\circ$ zu erkennen.

4.2.1 Bestimmung der Peakform für die Rietveld-Verfeinerung

Für die Rietveld-Verfeinerung wird die Peakverbreiterung durch das Instrument üblicherweise an einer Referenzprobe (z. B. LaB_6) bestimmt. In dieser Arbeit wurden diese Parameter allerdings an einer Messung des Grundmaterials bei der Löttemperatur bestimmt. Diese wurde gewählt, da die Probendicke und die Absorption die gleiche ist wie bei der *in situ* Messung. Die Parameter wurden während der weiteren Verfeinerung der Daten konstant gehalten. Die Eigenschaften der Probe, die zur Peakform beitragen, sind die Kristallitgröße und Mikrospannungen in der Kristallstruktur. Dabei wurde angenommen, dass bei der Löttemperatur von 1110°C keine Mikrospannungen in der Kristallstruktur vorliegen bzw. diese schnell wieder ausgeglichen werden. Die Kristallitgröße wurde in der Regel mitverfeinert. Daraus ergibt sich, dass die Kristallitgröße während der Verfeinerung der einzige Parameter ist, der die Peakform anpasst.

4.2.2 Verfeinerung des Schmelzanteils und des Untergrundes

Die Verfeinerung eines flüssigen Anteils ist in der Rietveld-Methode nicht direkt vorgesehen, da Flüssigkeiten lediglich zu einem diffusen Untergrund führen. Für das Programm MAUD wird empfohlen, eine Kristallstruktur mit sehr kleiner Kristallitgröße (von ca. 10 \AA bis 20 \AA) und hoher Mikrospannung und somit sehr breiten Peaks zu verwenden [81, 85, 105, 106]. Diese Methode wurde für die gemessenen Daten getestet und als nicht hinreichend erkannt, da dies zu zusätzlichen Peaks führt und die spezielle Peakform nicht wiedergibt. Somit wurde bei diesen Daten mit Gauß-Peaks gearbeitet, die auf einem linearen Untergrund liegen [94]. Dies wird auch in [107] verwendet. Außerdem wird in [82] empfohlen, eine passende analytische Funktion zu verwenden, was in diesem Fall auf die Gauß-Funktion zutrifft. Dabei wurde der lineare Untergrund an den vorderen Bereich der Daten vor dem ersten diffusen Schmelzpeak angepasst. Während der Verfeinerung wurde die Steigung konstant gehalten, da diese mit den Gauß-Peaks wechselwirken würde und damit zu falschen Ergebnissen führt. Die Höhe des linearen Untergrundes wurde verfeinert, da diese leicht variierte. Auf diesen linearen Untergrund wurden drei Gauß-Peaks verfeinert, wie in Abb. 4.3 an einer Messung exemplarisch gezeigt wird. Dabei wurden zwei Gauß-Peaks für den ersten diffusen Schmelzpeak bei einem 2θ -Winkel von ca. $3,2^\circ$ verwendet, da dieser eine asymmetrische Form aufweist. Für den zweiten diffusen Peak bei ca. $5,4^\circ$ wurde ein weiterer, deutlich breiterer Peak verwendet. Von diesen drei Gauß-Peaks wurden jeweils die Fläche unter dem Peak, die Position und die Breite bei halber Höhe verfeinert.

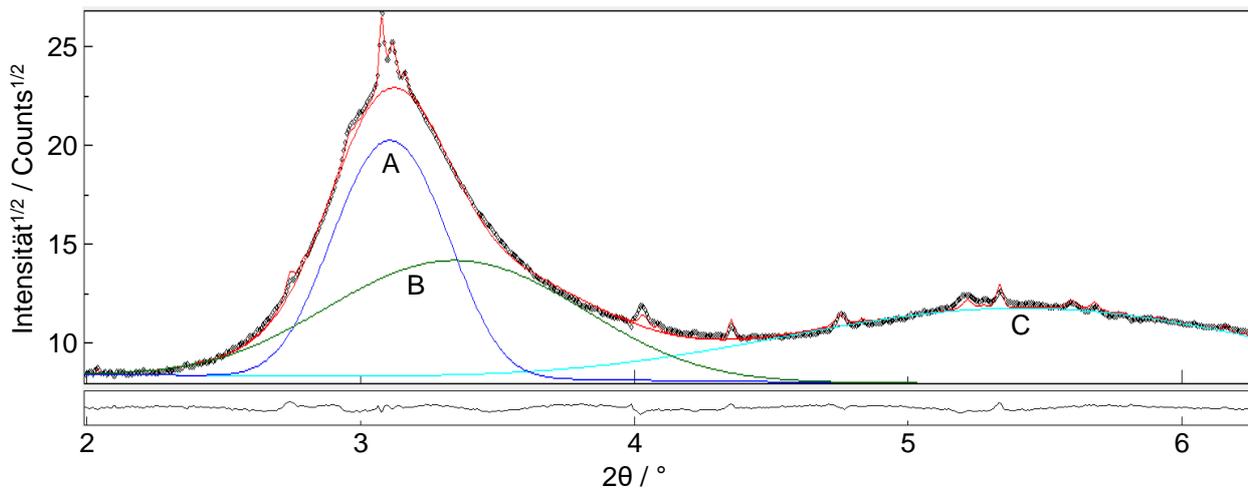


Abbildung 4.3: Die drei Gauß-Peaks (A, B und C) auf dem linearen Untergrund zur Verfeinerung des Schmelzanteils. Der Schmelzanteil beträgt hier ca. 87 Vol.-%. Die Differenzkurve von der Messung zu der verfeinerten Kurve zeigt an, dass diese gut übereinstimmen, vgl. [94].

Die Abschätzung des Anteils der Schmelze wurde im Weiteren proportional zu der Fläche unter dem ersten diffusen Peak, also den ersten beiden Gauß-Peaks zusammen, berechnet [108, 109]. Dabei ist zu beachten, dass die Gauß-Peaks mit der Verfestigung der Schmelze nicht komplett verschwinden, was auch nicht möglich ist, wenn man nur einen linearen Untergrund zugrunde legt. Für γ -TiAl-Legierungen kann nicht alleine ein linearer Untergrund verwendet werden, da immer durch Gitterfehler ein geringer diffuser Untergrund im Bereich des ersten Schmelzpeaks vorliegt. Dieser ist auch bei Raumtemperaturmessungen zu sehen. Der lineare Untergrund wurde aber aufgrund der Vergleichbarkeit konstant gehalten. Hier wäre der Zeitpunkt für einen Übergang von dem Untergrund mit linearem Verlauf und zusätzlichen Gauß-Peaks zu einem polynomischen Untergrund beliebig und somit nicht reproduzierbar. Die Fläche unter den ersten beiden Gauß-Peaks läuft eindeutig gegen einen konstanten Wert, wenn keine Schmelze mehr vorliegt. Dieser Wert variiert pro fester z-Position leicht und wurde jeweils bestimmt und zu einem Schmelzanteil von 0 Vol.-% definiert. Außerdem wurde der höchste Wert für die Fläche unter dem diffusen Peak (zu Beginn in der Mitte) zu 98 Vol.-% Schmelze angenommen, da bei dieser Messung bereits kleine definierte Peaks auf dem diffusen Untergrund zu sehen sind. Somit kann die Fläche unter dem ersten diffusen Peak linear zur Menge der Schmelze in Verbindung gesetzt werden, vgl. [82, 108, 109]. Anschließend wurden die verfeinerten Volumina der Kristallstrukturen anteilig zur verbleibenden Menge umgerechnet.

4.2.3 Vorliegende Phasen

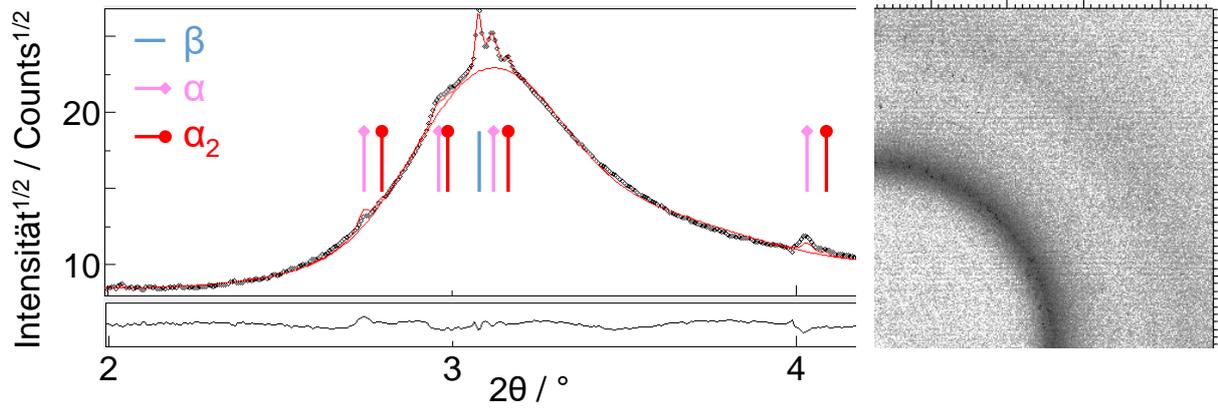
Für die Rietveld-Verfeinerung wurden die idealen Stöchiometrien der einzelnen Phasen verwendet. Diese sind in der Tabelle im Anhang A.1 zusammengestellt. Dabei ist allerdings zu erwähnen, dass sich die Chemie der Phasen durch die Diffusion permanent ändert. Wenn die Parameter zur Verfeinerung der Besetzung der einzelnen Phasen zusätzlich verfeinert würden, wären zu viele Parameter zu bestimmen, die sich gegenseitig beeinflussen. Zudem ist die Messung mit hohem Untergrund keine ideale Grundlage, um diese empfindlichen Parameter zu bestimmen. Für die Auswertung der Phasenanteile ist also die Verfeinerung mit den idealen Stöchiometrien sinnvoll.

In Abb. 4.4 sind die ausgewählte Diffraktogramme von Abb. 4.1a (Kap. 4.1) mit der berechneten Kurve der Rietveld-Verfeinerung gezeigt. Dabei ist auch anhand der Differenzkurve unter dem jeweiligen Diffraktogramm zu sehen, dass die gefitteten Kurven die gemessenen gut darstellen. Außerdem wurden die Peaks durch die Markierung über dem Diffraktogramm den einzelnen Phasen zugeordnet. Dies zeigt, dass fast alle Peaks mit den bekannten Phasen erklärt werden können. Wie in der Abb. 4.4 zu sehen ist, werden zusätzlich zu der α_2 -Ti₃Al-Phase, die aus dem Grundmaterial bekannt ist, die Phasen β -Ti, α -Ti, β_o -TiAl [3, 27] und τ_3 -Al₃NiTi₂ [33, 110, 111] zu verschiedenen Zeitpunkten in der Ni-haltigen Lötnaht gefunden. Die einzige deutliche Ausnahme bildet der Peak in Abb. 4.4c bei einem 2θ -Winkel von ca. $2,5^\circ$. Hier wird vermutet, dass es sich um einen Oxidpeak handelt. Es liegen noch wenige deutlich kleinere Peaks vor, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Diese sind vermutlich ebenfalls Peaks von Strukturen auf der Oberfläche durch z. B. Oxide oder Nitride, da die Probe trotz der Argon-Atmosphäre über die Lötdauer leicht angelaufen ist. Diese Peaks sind so klein im Vergleich zu den anderen, die eindeutig den einzelnen Phasen zugeordnet werden konnten, dass diese in der weiteren Analyse vernachlässigt werden können. Während der Rietveld-Verfeinerung wurden fünf kleine Regionen ausgeschlossen, um die Verfeinerung nicht unnötig zu beeinträchtigen.

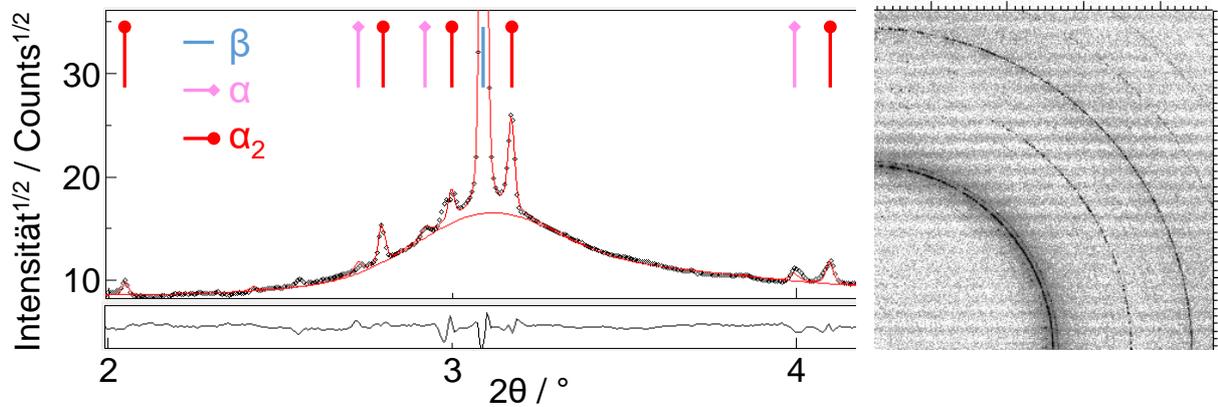
In Kap. 3.1.1 wird erwähnt, dass im Grundmaterial weniger als 1 Vol.-% der TiB-Phase vorliegt. Diese Phase wird bei Rietveld-Auswertung der *in situ* Daten allerdings nicht berücksichtigt, da sie in der Lötnaht nicht mehr gemessen wurde und der Anteil im Grundmaterial zu gering ist, um verfeinert zu werden, siehe Kap. 4.2.4 und [17].

Ordnung der β_o -Phase

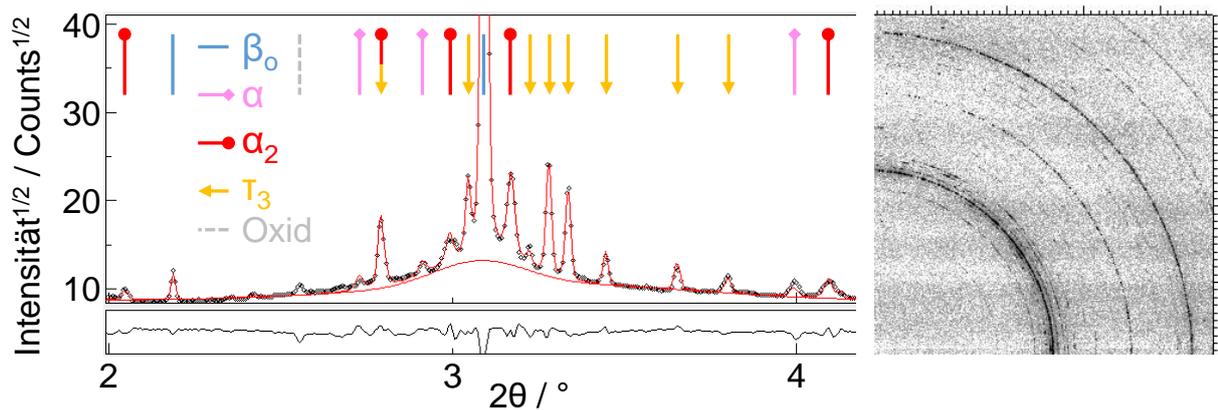
Während des Lötprozesses erscheint die β_o -TiAl-Phase mit einem geringen Ordnungsgrad, also nicht ideal geordnet. Dies äußert sich darin, dass zusätzliche Ordnungspeaks der Phase



(a) Diffraktogramm mit 87 Vol.-% Schmelze nach 50 min.



(b) Diffraktogramm mit 24 Vol.-% Schmelze nach 2 h 50 min.



(c) Diffraktogramm mit 0 Vol.-% Schmelze nach 6 h 50 min, der geringe diffuse Untergrund besteht aufgrund von Gitterfehlern.

Abbildung 4.4: Ausgewählte Diffraktogramme aus der Mitte der Ni-haltigen Lötnaht ausgewertet mit der Rietveld-Verfeinerung. Die Differenzkurve der Messung zu der angepassten Kurve ist jeweils darunter gezeigt, vgl. [94].

zu sehen und eindeutig zuzuordnen sind, diese aber deutlich zu niedrig sind, um einer idealen Ordnung zu entsprechen. Die Phase kann somit nicht anhand einer stöchiometrischen β_o -Phase angepasst werden. Im Verfeinerungsprozess wurden daher zwei ideale Strukturen verwendet:

- eine ungeordnete A2-Struktur mit 100 % Ti-Atomen auf den Gitterplätzen,
- eine ideal geordnete B2-Struktur mit einem Untergitter (Wyckoff-Position 1a) zu 100 % besetzt mit Ti-Atomen und das andere (Wyckoff-Position 1b) zu 100 % besetzt mit Al-Atomen.

Dabei sind der Gitterparameter und die Kristallitgröße beider Phasen gleichgesetzt. Da es sich nur um eine Struktur handelt, dürfen sich diese Parameter nicht unterscheiden.

Es gibt verschiedene Gründe, die dazu führen, dass die Überstruktureflexe zu niedrig sind. Zum einen ist das Verhältnis von Al- zu Ti-Atomen nicht gleich, und so müssen Al-Plätze durch Ti-Atome besetzt sein. Dies setzt die Ordnung herunter und führt somit dazu, dass die Überstruktureflexe im Verhältnis zum Hauptreflex niedriger erscheinen. Zum anderen sind zusätzlich vorliegende Nb-Atome in der β_o -Phase gebunden [3, 35, 112, 113]. Nb bevorzugt die Al-Plätze in der geordneten Struktur [114, 115]. Dadurch wird die mittlere Elektronendichte auf den Al-Plätzen angehoben, und der Unterschied in der Dichte zu den Ti-Plätzen verringert sich, was ebenso dazu führt, dass die Überstruktureflexe im Verhältnis zum Hauptreflex kleiner werden. Der Effekt ist in Abb. 4.5 gezeigt. Hier wird das Verhältnis der Intensitäten des Überstruktureflexes (100) zum Hauptreflex (110) der B2-Struktur in Abhängigkeit von verschiedenen chemischen Zusammensetzungen dargestellt. Dabei wurde angenommen, dass die Zusammensetzung lediglich auf dem Al-Untergitter (Wyckoff-Position 1b) variiert und somit die Wyckoff-Position 1a komplett von Ti-Atomen besetzt ist. Somit kann ein Verhältnis dieser beiden Peaks unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen zugeordnet werden.

Aus der Rietveld-Verfeinerung werden die Anteile der idealen Strukturen (X_β und X_{β_o}) ermittelt, und es kann bei einem konstanten Temperaturfaktor B (hier: 2,25) ein Verhältnis des (100)-Überstruktureflexes zum (110)-Hauptreflex berechnet werden:

$$\frac{I(100)}{I(110)} = \frac{X_{\beta_o} \cdot 0,07115}{X_\beta + X_{\beta_o} \cdot 0,66848} \quad (4.1)$$

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird dieses Verhältnis als „Ordnungsparameter“ bezeichnet. Im ungeordneten Zustand existiert kein Überstruktureflex und der Ordnungsparameter wird 0, für den ideal geordneten Zustand nimmt der Ordnungsparameter den Wert 0,10644 an. Für einen Ordnungsparameter von 0,015, welcher bei der Ni-haltigen Lötnaht zur Diskussion verwendet wird, werden anteilig ca. 20 Vol.-% geordnetes und ca. 80 Vol.-% ungeordnetes β

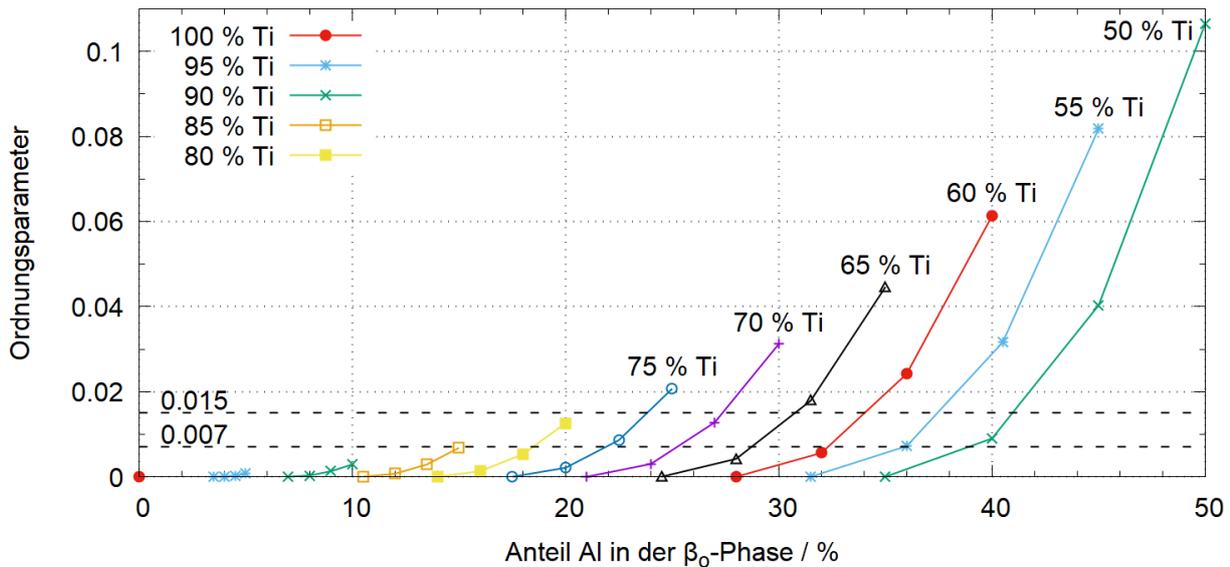


Abbildung 4.5: Simulation des Peakverhältnisses $(100)/(110)$ der β_0 -Phase (Ordnungsparameter) bei unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Variiert wird nur die Besetzung des einen Untergitters (Wyckhoff-Position 1b), das andere ist vollständig mit Ti-Atomen besetzt, daher liegen mindestens 50 % Ti vor. Der fehlende Anteil zu 100 % wird durch Nb aufgefüllt. Beim obersten Punkt jeder Reihe liegen 0 % Nb vor, beim zweiten Punkt von oben sind jeweils 10 % der variierten Plätze von Nb besetzt und beim dritten und letzten entsprechend 20 % und 30 % Nb. Die beiden markierten Ordnungsparameter 0,007 und 0,015 werden für die Interpretation der Ni-haltigen Lötnaht im Kap. 6.2 verwendet.

bestimmt. Hierfür sind bei 0 At.-% Nb 22 At.-% Al nötig. Je mehr Nb in der Phase gebunden ist, desto weniger Ti und desto mehr Al wird für diesen Ordnungsparameter benötigt. Im Anhang A.3 befindet sich eine Tabelle mit ausgewählten Verhältnissen und entsprechend möglicher chemischer Zusammensetzung.

4.2.4 Probleme mit geringen Volumenanteilen

Bei Phasen mit geringen Volumenanteilen liefert die Rietveld-Verfeinerung keine validen Ergebnisse mehr, da die Peaks zu klein werden. Dies kann zu falschen Gitterparametern, Kristallitgrößen und Volumenanteilen führen. Allerdings sind bei den hier vorliegenden Daten, dadurch dass sich Phasen während des Lötprozesses neu bilden, geringe Anteile nicht ganz zu vernachlässigen. Wenn die Peaks sichtbar werden, soll die Phase möglichst früh mit in die Verfeinerung aufgenommen werden.

So wird z. T. die Kristallitgröße so klein verfeinert, dass die Peaks sehr breit werden und dem Untergrund zugerechnet werden. Als Folge werden sowohl der Volumenanteil der Phase als auch der Untergrund falsch angegeben. Aufgrund der Verfeinerung des Schmelzanteils über den diffusen Untergrund führt dies hier zu weiteren Fehlern. Um das zu vermeiden, wurden stellenweise Kristallitgrößen oder Phasenanteile konstant gehalten. Außerdem werden teilweise Gitterparameter stark verändert und somit falschen Peaks zugeordnet, bei denen die Peakhöhen aufgrund der angenommenen idealen Stöchiometrie nicht ideal passen. Am Beispiel der α -Phase ist dieses in Abb. 4.6 gezeigt, wo der Anteil der α -Phase ca. 3 Vol.-% beträgt und die Peaks deutlich zu sehen sind. Nach der Verfeinerung stimmen die Peaks mit einem größeren Anteil des c-Gitterparameters (schwarz markiert) gut überein. Dahingegen liegen die Peaks (100) und (110) mit lediglich einem Anteil des a-Gitterparameters (rot markiert) deutlich neben dem Peak der gemessenen Kurve. Dies liegt daran, dass der Hauptpeak der Struktur, der (101)-Reflex, direkt neben dem Hauptpeak der β -Struktur bei einem 2θ -Winkel von $3,09^\circ$ liegt. Hier zeigt die rechte Schulter des β -Peaks eine leichte Wölbung. Die Verfeinerung liefert aber scheinbar kleinere Differenzen der beiden Kurven, wenn der (101)-Peak der α -Phase direkt unter den β -Reflex geschoben wird. Daraus folgt, dass die Volumenanteile der beiden Phasen nicht mehr korrekt bestimmt werden. Um dieses zu vermeiden, wurden teilweise Gitterparameter von Phasen mit geringen Anteilen manuell eingestellt und konstant gehalten.

4.2.5 Anpassungsstrategie der Rietveld-Verfeinerung

In dem Rietveld-Verfeinerungsprogramm MAUD ist es möglich, eine automatisierte Verfeinerung durchzuführen. Dafür muss ein Makro geschrieben werden, in dem jeweils neben dem

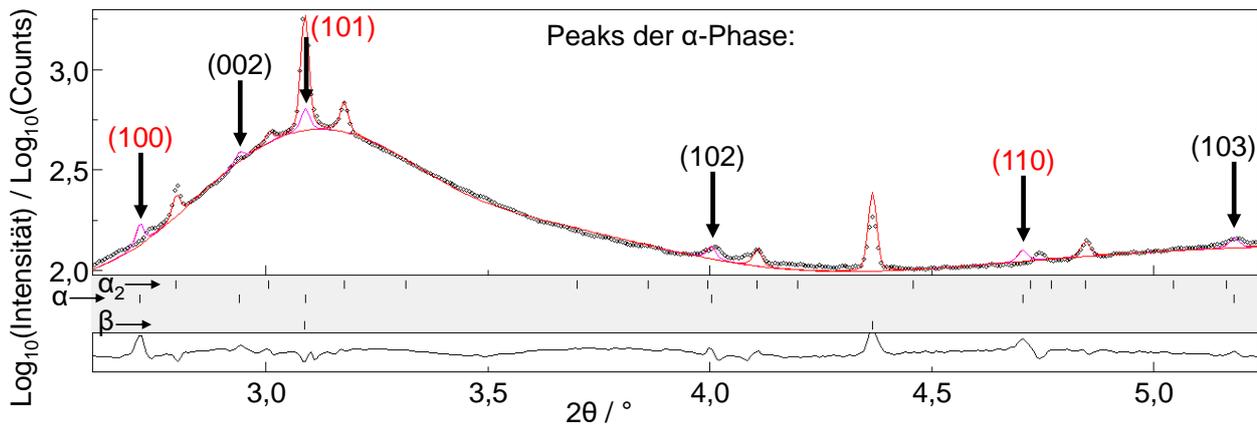


Abbildung 4.6: Die Gitterparameter der α -Phase werden bei geringen Anteilen (hier: 2,1 Vol.-%) falsch verfeinert.

zu verfeinernden Datensatz die Datei angegeben wird, mit deren Startparametern gearbeitet werden soll [104].

Es wurde immer eine fixe z-Position über die Zeit ausgewertet und erst danach die danebenliegende Position. Dabei wurde jeweils ein Diffraktogramm verfeinert und dessen Parameter als Startparameter für die Messung zeitlich davor oder danach genutzt. Da eine automatisierte Verfeinerung nicht funktioniert, wenn neue Phasen hinzukommen, wurde in der Regel immer in die Richtung abnehmender Anteile, besonders bei Phasen mit kleinen Anteilen, gearbeitet. Daraus folgt, dass ein Teil der Daten pro fester z-Position mit der Zeit des Lötprozesses, also mit abnehmender Schmelze, verfeinert wurden. Der andere Teil wurde beginnend beim letzten Diffraktogramm entgegengesetzt der Zeit des Lötprozesses (mit abnehmenden Anteilen von τ_3 und β_o) verfeinert. Die Ergebnisse der beiden Verfeinerungsrichtungen stimmten jeweils beim Aufeinandertreffen gut überein. Bei der *in situ* Lötung der Ni-haltigen Lötnaht ergab sich dieser Übergang bei der Entstehung der τ_3 -Phase nach ca. 5 h. Außerdem wurde für die erste Zeit eine Messung ausgewählt, bei der die vorliegenden Phasen neben dem Hauptanteil der Schmelze eindeutig zu verfeinern waren. Dann wurde entgegen der Zeit des Lötprozesses mit abnehmenden Anteilen der Phasen verfeinert. Dies war bei der Ni-haltigen *in situ* Lötung nach ca. 1 h Löttdauer der Fall.

Nach jedem automatisierten Durchlauf wurden einzelne Verfeinerungen begutachtet und auf Fehler überprüft. Wenn Parameter falsch verfeinert wurden, wurde manuell eingegriffen, entsprechend korrigiert und ab hier ein neuer Durchlauf gestartet. Daraus resultiert, dass die drei gerade beschriebenen Verfeinerungsabschnitte jeweils in mehrere einzelne automatisierte Durchläufe getrennt werden mussten. So wurde am Ende ein kompletter Datensatz für eine feste z-Position ermittelt.

Begonnen wurde mit dem Datensatz in der Mitte der Lötnaht, da hier die größte Menge an Schmelze vorliegt. Für die z-Position daneben wurden Startdateien von der vorherigen Position gewählt. Dabei wurden der letzte Datensatz des Lötprozesses (für entgegen der Zeit) und ein Datensatz nach ca. 1 h (für mit der Zeit und für die erste Stunde entgegen der Zeit) gewählt.

Folgende Parameter wurden während der Rietveld-Analyse verfeinert:

- die Höhe des linearen Untergrundes
- die drei Parameter der drei Gauß-Peaks
- die Phasenanteile der vorliegenden Phasen
- die Gitterparameter der vorliegenden Phasen
- die Kristallitgröße der vorliegenden Phasen.

Teilweise wurden einzelne Parameter konstant gehalten, weil ansonsten falsche Ergebnisse bei der Verfeinerung entstanden. Dabei wurde selten und nur für einzelne Datensätze die Position oder die Halbwertsbreite des zweiten Gauß-Peaks festgesetzt. Außerdem musste z. T. der Phasenanteil der α -Phase festgesetzt werden, weil dieser zu gering verfeinert wurde, wie in Kap. 4.2.4 beschrieben ist. Daher musste auch teilweise ein oder sogar beide Gitterparameter der α -Phase festgesetzt werden. Gleiches gilt generell für die Kristallitgrößen von Phasen mit geringen Volumenanteilen (bis zu ca. 3 Vol.-%).

Der Temperaturfaktor B wurde für alle Phasen gleich eingestellt und konstant bei $2,25 \text{ \AA}^2$ gehalten, da sich die Temperatur während des TLP-Lötens nicht ändert. Dieser wurde am Grundmaterial anhand einer Messung bei verschiedenen Temperaturen ermittelt (siehe Kap. 4.4) und stimmt mit Literaturwerten überein [116, 117]. Für die Auswertung der Raumtemperaturmessungen wurde dieser Faktor auf $0,8 \text{ \AA}^2$ gesetzt.

4.3 Einfluss der Position der Proben auf der Drehachse

Ein Scan nach ca. 50 min über die Lötnaht zeigt Schwankungen der beiden Gitterparameter a und c der γ -Phase von einem Messpunkt zum nächsten, siehe Abb. 4.7a und b. Betrachtet man nur die Schwankungen aus dem Bereich mit Grundmaterial und konstantem γ -Anteil von knapp 90 Vol.-%, beträgt die Differenz bei dem a -Gitterparameter ca. $0,005 \text{ \AA}$ und bei dem c -Gitterparameter ca. $0,006 \text{ \AA}$. Wenn diesen Änderungen Temperaturschwankungen zugrunde liegen, würde dies einer abgeschätzten Temperaturdifferenz von ca. 20°C entsprechen. Allerdings ist die Temperatur laut Pyrometer konstant und auch die Ofenleistung zeigt keine Schwankungen. Daher ist zu vermuten, dass die Probe nicht exakt mittig auf der Drehachse steht, womit sich der Detektorabstand leicht ändert. Da pro halbe Umdrehung ein

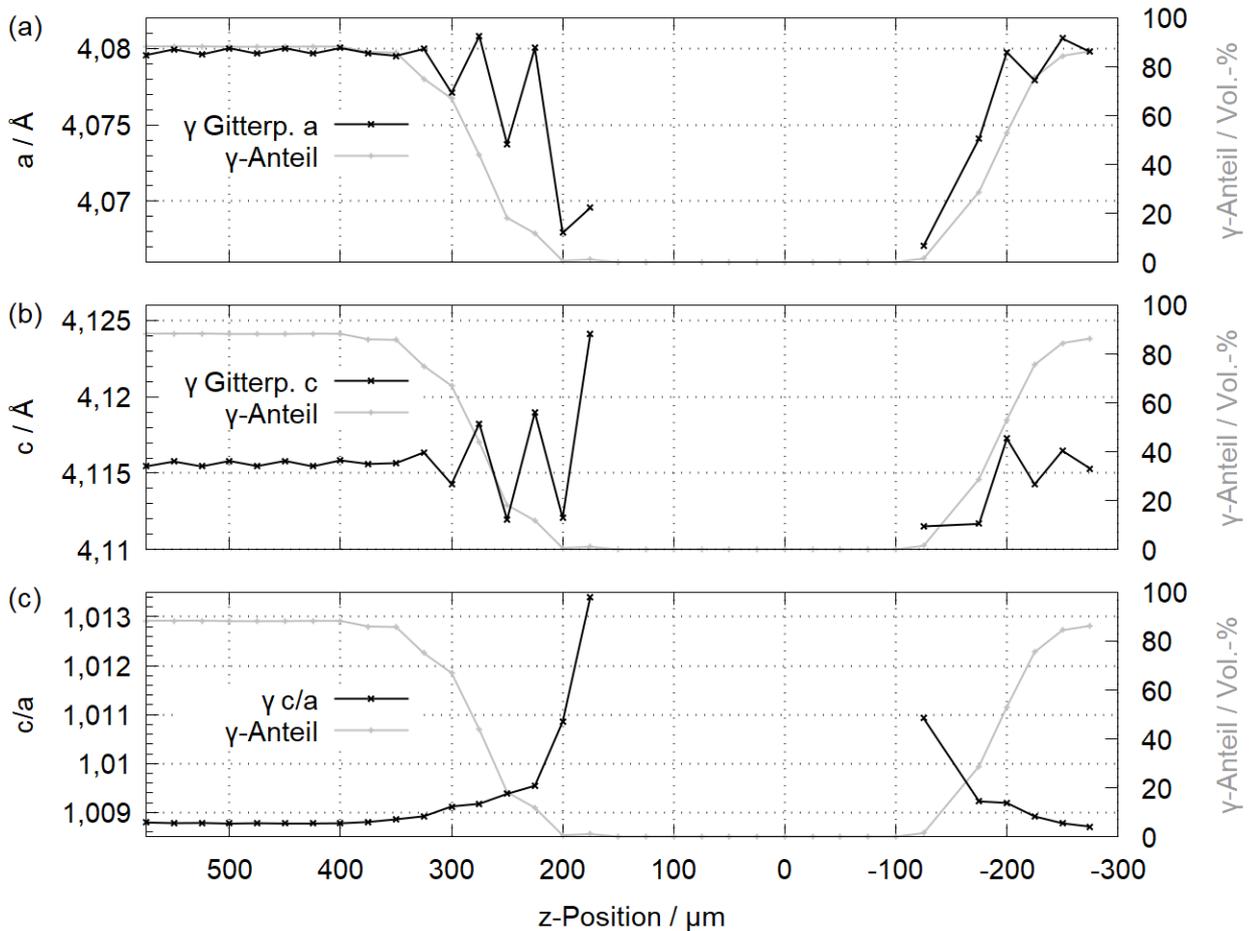


Abbildung 4.7: Die Gitterparameter der γ -Phase bei einem Scan nach ca. 50 min über die Naht.

Detektorbild aufgenommen wurde, schwankt der Detektorabstand von einem zum anderen Bild jeweils gleich, und so entsteht diese regelmäßige Schwankung. Diese Änderungen des Gitterparameters entsprechen einer Differenz des Abstands des Detektors zur Probe um ca. $100 \mu\text{m}$, die vermutlich beim Einbauen entstand, da der untere Block nach Augenmaß einjustiert wurde. Das c/a -Verhältnis gleicht diese Schwankungen aus und zeigt einen ebenen Verlauf, siehe Abb. 4.7c. Außerdem sind die Schwankungen selbst im Verhältnis zu den tatsächlichen Effekten zu vernachlässigen.

4.4 Temperatur des Grundmaterials im Induktionsofen

Zu Beginn der Messzeit wurden zwei Blöcke Grundmaterial mit den gleichen Abmessungen wie für die Lötungen, aber ohne Lot dazwischen, gemessen. Das Grundmaterial wurde schrittweise von 1000°C bis 1290°C aufgeheizt. Dabei wurde bei verschiedenen Temperaturen gehalten und ein Scan über die Naht durchgeführt, um Phasenanteile, Gitterparameter und den Temperaturfaktor B von beiden Blöcken temperaturabhängig bestimmen zu können. Einige Daten sind in Abb. 4.8 gezeigt. Dadurch kann anhand der Phasenanteile, der Entordnung der α_2 -Phase und der Gitterparameter die Temperaturmessung des Pyrometers kalibriert werden. Zusätzlich lässt sich durch den Vergleich der Parameter der Temperaturunterschied der beiden Blöcke beurteilen.

Überprüfung der Temperaturmessung des Pyrometers

Die Entordnungstemperatur von α_2 wurde mit einer Messung am Dilatometer abgeglichen. Hier wird die Temperatur mittels Thermoelementen bestimmt. Diese Messung wurde ebenfalls im Synchrotronstrahl durchgeführt, womit ein Vergleich der Parameter der Phasen möglich ist. Bei dieser Messung wurde die Entordnungstemperatur der α_2 -Phase zu ca. 1150°C bestimmt. Im Induktionsofen nimmt der γ -Anteil am unteren Block, an dem das Pyrometer die Temperatur misst, ab einer Temperatur von ca. 1150°C ab, siehe Abb. 4.8. Im Gegensatz dazu beginnt die α_2 -Phase zu entordnen und der α -Anteil steigt an. Aber die Entordnung der α_2 -Phase findet nach dem Pyrometer erst bei knapp 1190°C statt. Somit scheint das Pyrometer ca. 40°C zu tief zu messen. Daher wird anstelle der Löttemperatur von 1110°C eine Zieltemperatur von 1150°C gewählt.

Temperaturunterschied der beiden Blöcke

Für den Temperaturunterschied werden die Phasenanteile, die Gitterparameter und der Temperaturfaktor B beider Blöcke verglichen. Bis ca. 1100°C scheinen der obere und der untere Block annähernd die gleiche Temperatur zu haben, siehe Abb. 4.8. Anhand der Gitterparameter der α_2 -Phase (nicht gezeigt) ist der obere Block bis 1100°C leicht kälter als der untere. Weiterhin nimmt allerdings die Temperatur des oberen Blocks über 1100°C nicht so stark zu wie die des unteren. Schließlich nimmt diese Differenz bei Temperaturen über 1150°C deutlich zu, allerdings wird hier nicht gelötet. Bei 1150°C am unteren Block ist der obere nach Auswertung der verschiedenen Parameter um (57 ± 13) °C kälter.

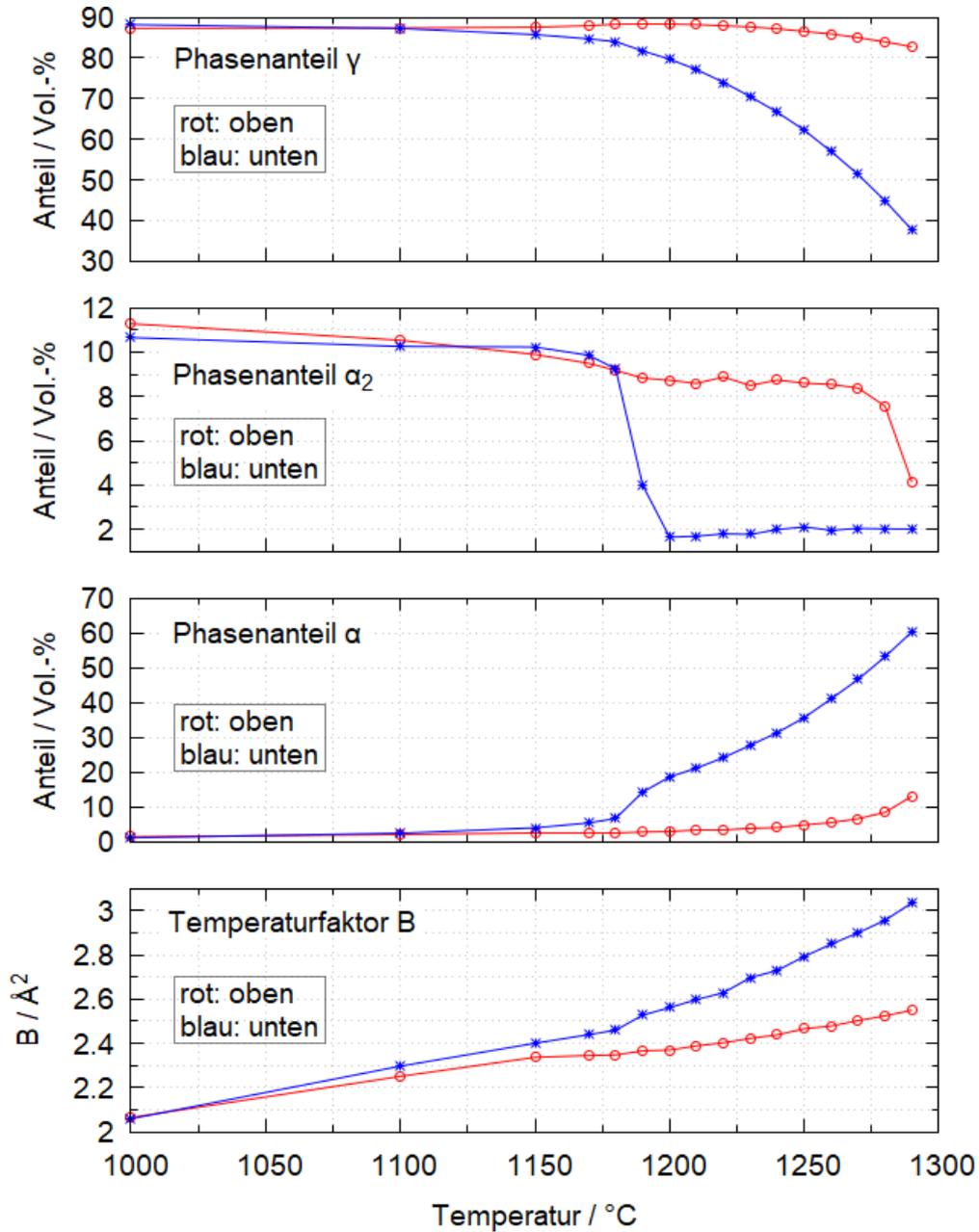


Abbildung 4.8: Die Phasenanteile der beiden unterschiedlichen Grundmaterialblöcke in Abhängigkeit der Temperatur.

5 Das Fe-haltige Lot

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der *ex situ* Messung des Fe-haltigen Lotes beschrieben und interpretiert. Die Lötung mit dem Lot der Zusammensetzung Ti-29Fe fand im Vakuumofen für 24 h bei 1110 °C statt. Anschließend wurde die Probe im Ofen abgekühlt. Im Folgenden werden die Mikrostruktur, die orts aufgelösten HEXRD-Ergebnisse und die chemische Analyse der einzelnen Zonen erläutert. Dabei wurden die Mikrostruktur und die HEXRD-Ergebnisse schon in der Masterarbeit [17] behandelt. Im Weiteren wurden die EDX-Messungen und die Diskussion im Rahmen der Doktorarbeit weitergeführt und veröffentlicht [19].

5.1 Die Ergebnisse (nach 24 h Löten)

Die Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Naht ist in Abb. 5.1a gezeigt und unterscheidet sich deutlich von der des Grundmaterials. Der Nahtbereich erscheint im Bild mit BSE-Kontrast deutlich heller, weil hier die schwereren Elemente Ti und Fe durch die Zusammensetzung des Lotes mit höherer Konzentration vorliegen. Im Folgenden wird die hellere Region als Naht bezeichnet und die dunklere Region als Grundmaterial. Zum besseren Verständnis werden hier den verschiedenen Grautönen bereits Phasen zugeordnet, die erst mit dem Wissen der HEXRD-Messungen eindeutig bekannt sind.

Die Mikrostruktur der Naht zeigt zwei Zonen: die Übergangszone (Zone I) und den Zentralbereich (Zone II). Die gesamte Lötnaht hat eine Breite von ca. 275 μm und weist keine Poren oder Risse auf. Im Detail zeigt der Zentralbereich (Zone II) zwei Reihen von großen, blockartigen β_o -Körnern jeweils mit einer Breite von ca. 100 μm und einer Länge größer als 100 μm . Zusätzlich dazu sind dunkle γ -Nadeln zu sehen. Diese dunklen Nadeln liegen unter anderem in den Korngrenzen der hellen Körner vor und markieren diese somit. Daher ist auch ein dunkler Saum entlang der kompletten Naht in der Nahtmitte zu sehen. Die Übergangszone (Zone I) hat auf beiden Seiten neben dem Grundmaterial eine ähnliche Breite. Hier sind zusätzlich hellgraue, globulare α_2 -Körner zu sehen. Das Grundmaterial weist direkt

neben der Naht einen Bereich auf, der durch die Diffusion sichtbar beeinflusst ist. Hier sind die Körner etwas größer als im unbeeinflussten Grundmaterial und zudem sind kleine, helle β_o -Körner zu sehen.

Die Phasenanalyse mittels HEXRD

Die Phasenanteile sind in Abb. 5.1b zu sehen. Im Bereich der Lötnaht reduziert sich der γ -Anteil kontinuierlich vom diffusionsbeeinflussten Grundmaterial zum Zentralbereich der Naht von ca. 80 Vol.-% auf ca. 11 Vol.-%. Der Anteil von α_2 nimmt vom Grundmaterial her im diffusionsbeeinflussten Grundmaterial ab, steigt (nochmals) leicht in der Zone I an und liegt in der Zone II mit ca. 2 Vol.-% kaum vor. Dafür steigt der Anteil von $\beta_o + \omega''$ [118] kontinuierlich vom Grundmaterial über Zone I bis zur Zone II von 0 Vol.-% auf ca. 87 Vol.-%. In Zone II liegt der Anteil mit hohem Wert konstant vor. In Abb. 5.2 wird ein Diffraktogramm aus Zone II gezeigt. Hier sind neben den Hauptreflexen der β -Phase zusätzlich Überstruktureflecke der geordneten β_o - und der ω'' -Phase zu sehen. Allerdings sind die Intensitäten der Überstruktureflecke zu niedrig für eine ideal geordnete β_o -Phase. Zudem konnten alle Peaks der ω'' -Phase ermittelt werden, wobei allerdings die Aufspaltung des Hauptreflexes (bei $q = 27,8 \text{ nm}^{-1}$) nicht zu sehen ist. Zusätzlich sind alle einzeln stehenden Peaks dieser Phase deutlich verbreitert im Vergleich zu den Peaks der β_o - und γ -Phase (hier besonders an dem (100)-Reflex zu sehen).

Die chemische Analyse mittels EDX

In Abb. 5.1c sind die Ergebnisse der EDX-Messungen in den einzelnen Zonen zu sehen. Die Anteile von Al und Nb nehmen vom Grundmaterial her in den Zentralbereich ab. Dabei beträgt der Anteil von Al in der Zone II schon 35,2 At.-% und der Anteil von Nb schon 3,2 At.-%, obwohl beide Elemente im Lot nicht enthalten waren. Des Weiteren nimmt der Fe-Anteil vom Grundmaterial her in Zone II zu, was dem zu erwartenden Konzentrationsgradienten entspricht. Allerdings scheint ein hoher Anteil Fe schon in das Grundmaterial hineindiffundiert zu sein, da der mittlere Anteil in Zone II nur noch bei 5,5 At.-% liegt, wobei die Zusammensetzung des Lotes aus 29 At.-% Fe bestand. Dabei ist das Fe homogen in den hellen Körnern der Naht verteilt. Neben der Naht im diffusionsbeeinflussten Grundmaterial liegen 1,8 At.-% Fe vor, was im Grundmaterial nicht der Fall ist. Im Gegensatz zu den anderen Elementen zeigt die Ti-Konzentration einen weniger stetigen Verlauf. Der Anteil nimmt vom Grundmaterial her zum diffusionsbeeinflussten Grundmaterial leicht ab, steigt deutlich an in Zone I und nimmt wieder etwas ab in Zone II. Die Zusammensetzung des diffusionsbeeinflussten Grundmaterials

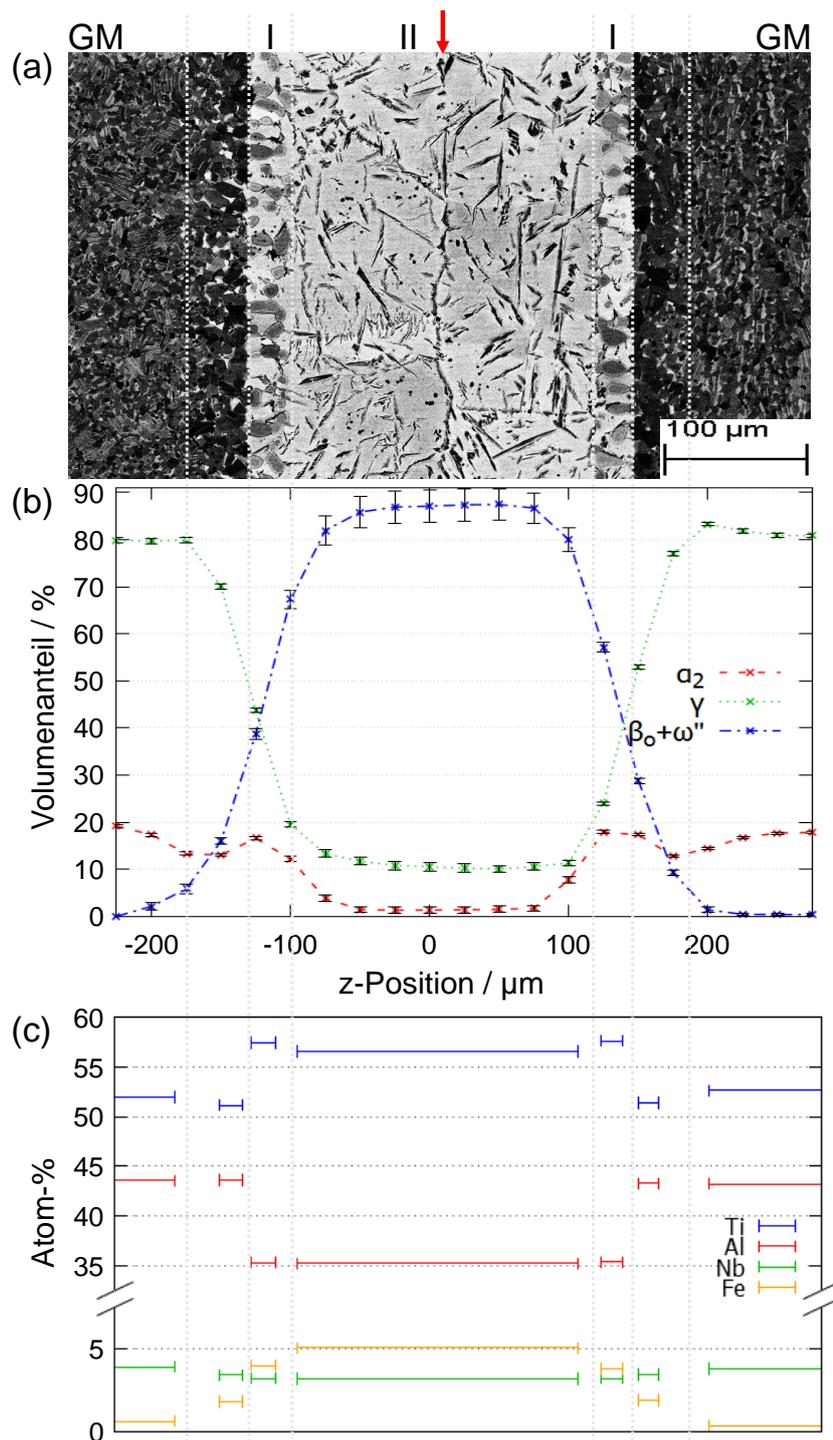


Abbildung 5.1: Die ortsaufgelösten Messungen der Fe-haltigen Lötnaht nach 24h Lötten, vgl. [17, 19]: (a) die Mikrostruktur, (b) die Phasenanteile und (c) die chemische Zusammensetzung. Die einzelnen Zonen sind markiert (GM: Grundmaterial) und der rote Pfeil kennzeichnet die Nahtmitte. Das durch Diffusion beeinflusste Grundmaterial ist ebenfalls mit einer vertikalen Linie markiert.

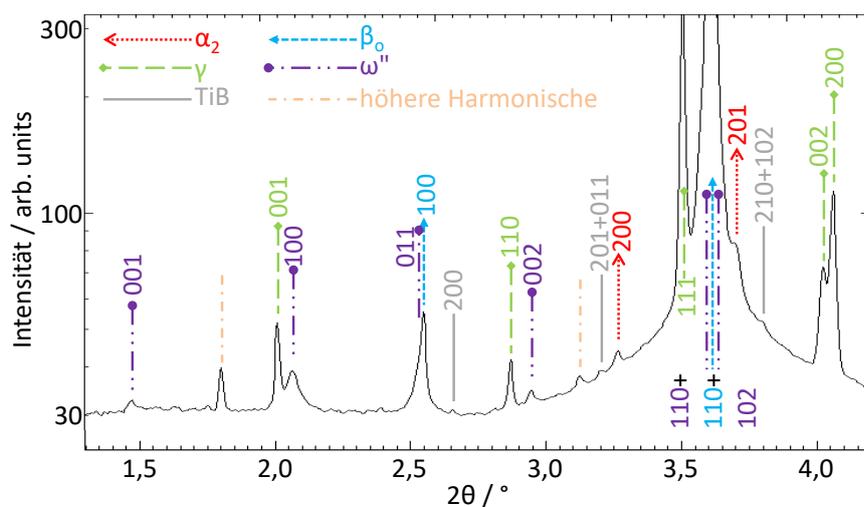


Abbildung 5.2: Diffraktogramm aus der Mitte der Fe-haltigen Lötnaht mit Peaks der Phasen α_2 , γ , TiB, β_0 und ω'' . Zusätzlich sind zwei Peaks markiert, die durch die höhere harmonische Wellenlänge an der Beamline entstehen, vgl. [19].

weicht nur wenig vom mikrostrukturell unbeeinflussten ab. Sie deutet aber an, dass Al und Nb in die und Fe und Ti aus der Lötnaht diffundiert sind.

5.2 Die Interpretation der *ex situ* Fe-Lötungen

Als Grundlage für die Diskussion werden die beiden ternären Al-Fe-Ti-Phasendiagramme bei 1000 °C und 1200 °C aus [36] verwendet. Sie sind in Abb. 5.3a und b gezeigt. Zunächst wird das Nb nicht berücksichtigt, da es kein quaternäres Phasendiagramm gibt und Nb den geringsten Anteil einnimmt. Das binäre Fe-Ti-Phasendiagramm hat bei der eutektischen Zusammensetzung einen Schmelzpunkt von 1087 °C und somit liegt bei der Löttemperatur von 1110 °C Schmelze vor, während im Phasendiagramm bei 1000 °C keine Schmelze zu erwarten ist. Die im Folgenden diskutierte Entwicklung der Phasen ist in Abb. 5.3c als Fließdiagramm dargestellt.

Bei Erreichen des Schmelzpunktes des Lotes schmilzt dieses auf und löst angrenzendes Grundmaterial an. Die chemische Zusammensetzung der Schmelze und des angrenzenden Grundmaterials ändern sich permanent bei konstanter Temperatur. Somit bewegt sich die Zusammensetzung in Richtung zunehmender Al- und abnehmender Ti- und Fe-Konzentration in das Zweiphasenfeld $L+\beta$. Nach einem Vergleich mit dem Phasendiagramm bei 1200 °C wird angenommen, dass zunächst ungeordnetes β aus der Schmelze ausscheidet. Daher wachsen β -Körner auf beiden Seiten auf der Grenzfläche zum Grundmaterial. In der Folge

kristallisiert die gesamte Lötnaht aus, wobei sich die chemische Zusammensetzung vermutlich im großen β -Einphasenfeld befindet, welches in den beiden Phasendiagrammen (bei 1000 °C und 1200 °C) zu sehen ist. Weitere Änderungen der chemischen Zusammensetzung beeinflussen die Phasenzusammensetzung nicht. Mit andauernder Zeit bei der Löttemperatur können die β -Körner ungehindert wachsen, da sich die chemische Zusammensetzung der Lötnaht weiterhin im Einphasenfeld befindet. Dies führt zu den homogenen, großen Körnern in der Naht. Während des weiteren Prozesses findet in unmittelbarer Nähe des Grundmaterials schneller ein chemischer Ausgleich statt als in der Nahtmitte. Somit entsteht die Übergangszone (Zone I) neben dem Grundmaterial. Hauptsächlich weist diese chemisch eine geringere Fe-Konzentration auf als Zone II, wodurch sich die chemische Zusammensetzung mit der Zeit in das Zweiphasenfeld $\beta + \alpha_2$ verschiebt, welches im Phasendiagramm bei 1000 °C zu sehen ist.

Nach 24 h Löten zeigen die Diffraktogramme aus der Zone II Überstruktureflexe der β -Phase, was auf eine Ordnung in dieser Phase hindeutet. Die Ordnung der β -Phase kann durch weitere Änderungen der chemischen Zusammensetzung entstehen [119]. Wie in Kap. 4.2.3 beschrieben, kann dies durch eine Zunahme an Al und Nb erfolgen [113, 114]. Dabei sind die Überstruktureflexe zu niedrig, um eine ideale Ordnung anzuzeigen. Dies kann daran liegen, dass die Phase einen geringeren Ordnungsgrad aufweist, oder durch das zusätzliche Nb begründet sein (Kap. 4.2.3). Zudem ist der Einfluss des Fe auf die Höhe des Überstruktureflexes der β_o -Phase nicht klar. Zusätzlich liegen neben den Überstruktureflexen der β_o -Phase nach 24 h Löten Reflexe der ω'' -Phase vor. Diese Phase ist eine Übergangsphase bei der Umwandlung von β_o zu ω_o [118, 120, 121]. Diese Umwandlung wird durch Nb stabilisiert und entsteht zwischen 700 °C und 900 °C. Dass eindeutig nur Peaks der ω'' -Phase zu identifizieren sind, bestätigt, dass diese Umwandlung erst beim Abkühlen entstanden ist, da hier zu wenig Zeit für die weitere Umwandlung in ω_o war. Dass die Reflexe der ω'' -Phase eine deutliche Peakverbreiterung im Vergleich zu den anderen Phasen zeigen, weist darauf hin, dass beim Abkühlen nur kleine Domänen entstanden sind. Nach [122] können außerdem γ -Nadeln beim Abkühlen entstehen, wenn β_o in ω_o umwandelt. Dies erklärt, dass nach 24 h Löten und dem anschließenden Ofenabkühlen neben β_o und ω'' die γ -Phase vorliegt.

Mit Thermo-Calc [90] wurde ein Al-Fe-Ti-Phasendiagramm bei 1110 °C berechnet, wobei die TCTI2-Datenbank verwendet wurde. Wie in Abb. 5.3d zu sehen ist, weist dies nur ein kleines reines Schmelzgebiet auf und zeigt daneben ein großes Zweiphasenfeld $\beta + \text{FeTi}$. Demnach wäre die FeTi-Phase auch in der Lötnaht zu erwarten. Diese Phase hat die gleiche Struktur wie die β_o -Phase, liegt also von Anfang an geordnet vor. Allerdings unterscheiden sich die beiden Phasen durch den Gitterparameter. Die *in situ* Messung dieses Lotes weist auch darauf hin, dass während des Lötens eine geordnete und eine ungeordnete Phase dieser Struktur mit unterschiedlichen Gitterparametern vorliegt [123]. Allerdings wurde diese Messung aus

Zeitgründen nicht weiter ausgewertet. Möglicherweise ist innerhalb der 24 h Lötdauer die FeTi-Phase durch Abnahme der Fe-Konzentration zu β_o umgewandelt. Allerdings zeigt die Mikrostruktur nach dem Löten keinen Hinweis auf diese zwei unterschiedlichen Phasen. Zudem deuten die veröffentlichten Phasendiagramme von Palm et al. auch nicht notwendigerweise auf zwei Phasen hin. Das berechnete Phasendiagramm zeigt die gleichen Phasen wie die veröffentlichten Phasendiagramme. Allerdings sind die Phasengrenzen nicht verlässlich, da die Datenbank für dieses ternäre System mit geringer Relevanz vermutlich nicht optimiert ist. Somit ist ohne die Auswertung der *in situ* Messung nicht eindeutig festzustellen, ob die β - und die FeTi-Phase bei der Löttemperatur parallel vorliegen und wie sie sich mit der Zeit entwickeln.

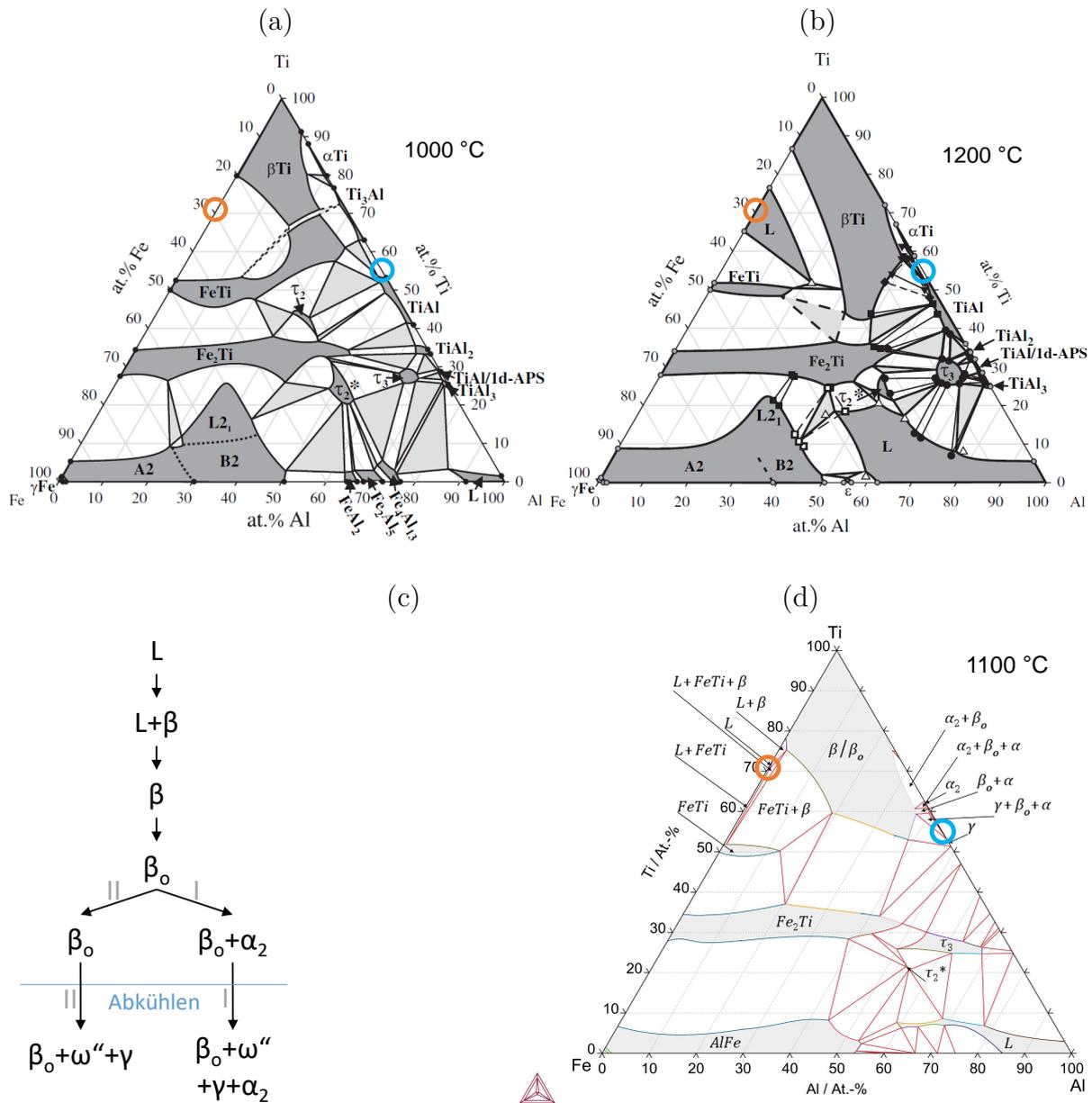


Abbildung 5.3: Die zwei veröffentlichten ternären Al-Fe-Ti-Phasendiagramme in der Nähe der Löttemperatur aus [36] bei (a) 1000 °C und (b) 1200 °C. (c) Das Fließdiagramm zeigt die vermuteten Phasenzusammensetzungen und Änderungen in den unterschiedlichen Zonen der Fe-haltigen Lötnaht [19]. In (d) ist ein mit der TCTI2-Datenbank berechnetes Phasendiagramm bei 1100 °C zu sehen. Die Zusammensetzungen der Lotlegierung und des Grundmaterials (nur binär) sind in orange und blau markiert.

6 Das Ni-haltige Lot

6.1 Ergebnisse und Interpretation der *ex situ* Messungen

Zunächst wird die *ex situ* Lötung mit dem Lot Ti-24Ni für 24 h im Vakuumofen vorgestellt. Die Mikrostruktur und die HEXRD-Ergebnisse der Lötung wurden schon in der Masterarbeit behandelt [17]. Die zusätzlichen EDX-Messungen und die Diskussion wurden im Rahmen der Doktorarbeit weitergeführt und als Ganzes veröffentlicht [19]. Im Folgenden wird zunächst die Lötnaht analysiert und beschrieben. Im Weiteren werden zwei Interpretationsmöglichkeiten der Ergebnisse vorgestellt, die den Verlauf der Phasenumwandlungen während des Lötprozesses wiedergeben könnten.

6.1.1 Die Ergebnisse (nach 24 h Löten)

Die Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Naht (Abb. 6.1a) unterscheidet sich deutlich von der des Grundmaterials. Dabei erscheint der Nahtbereich im BSE-Bild heller, weil die verhältnismäßig schwereren Elemente Ti und Ni hier durch die ursprüngliche Zusammensetzung des Lotmaterials mit höherer Konzentration vorliegen als im Grundmaterial. Zum besseren Verständnis werden bei der Beschreibung der Mikrostruktur den verschiedenen Grautönen bereits Phasen zugeordnet, die erst mit dem Wissen der HEXRD Messungen eindeutig bekannt sind.

In der Mikrostruktur sind keine Poren oder Risse sichtbar, und die Nahtbreite, also die Breite der offensichtlich veränderten Mikrostruktur, beträgt ca. 370 μm . Es sind verschiedene Zonen sichtbar, die symmetrisch entlang der Mitte der Lötnaht angeordnet sind. In der Mitte sind zwei Zonen mit dunklen, größeren, rechteckförmigen α_2 -Körnern zu sehen (Zone II). Neben den beiden Zonen aus α_2 -Körnern sind größere Bereiche mit einer feinkörnigen, eutektischen Mikrostruktur aus heller ω_o und dunkler α_2 -Phase zu sehen (Zone III). An den Korngrenzen der α_2 -Körner und im Bereich der feinkörnigen Mikrostruktur liegen zudem Säume mit hellen, feinen Nadeln (τ_3 -Phase) vor, siehe Abb. 6.2. Die Zone mit der feinkörnigen

Mikrostruktur (Zone III) geht über in die Übergangszone neben dem Grundmaterial (Zone I). Hier sind zusätzlich neben der feinkörnigen Struktur globulare, dunklere α_2 -Körner zu sehen. Unmittelbar neben dem Nahtbereich weist das Grundmaterial etwas größere Körner auf als die unbeeinflusste Mikrostruktur etwas weiter von der Naht entfernt. Zusätzlich sind hier einzelne hellere Körner (ω_o oder τ_3) zu sehen. Obwohl dieser Bereich noch durch die Diffusion beeinflusst ist, wird diese Zone im Weiteren bei der Bezeichnung dem Grundmaterial zugeordnet, da die Mikrostruktur diesem deutlich mehr gleicht als der Naht.

Die Phasenanalyse mittels HEXRD

Die Phasenzusammensetzung variiert mit jeder Zone, wobei die α_2 -Phase in allen Zonen den größten Anteil ausmacht, siehe Abb. 6.1b. Die dunklen α_2 -reichen Zonen in der Mitte (Zone II) bestehen mit ca. 95 Vol.-% fast ausschließlich aus α_2 . In der feinkörnigen Mikrostruktur daneben (Zone III) liegen im Mittel knapp 70 Vol.-% α_2 vor. Die Unterschiede in der Phasenzusammensetzung zwischen den beiden feinkörnigen Zonen neben den α_2 -reichen Zonen (Zone III) entsteht dadurch, dass mit der Strahlbreite von 50 μm nicht nur die Zone gemessen wurde und somit das Ergebnis durch die angrenzenden Bereiche beeinflusst wird. Des Weiteren ist die γ -Phase fast ausschließlich im Grundmaterial und der Übergangszone zu messen. Im mittleren Bereich der Naht liegen weniger als 5 Vol.-% γ vor. Neben diesen beiden Phasen, die auch im Grundmaterial vorliegen, werden die ω_o - und die τ_3 -Phase in der Zone mit der feinkörnigen Mikrostruktur (Zone III) und in der Übergangszone (Zone I) ermittelt. Dabei beträgt der Anteil der ω_o -Phase maximal 26 Vol.-% und der Anteil der τ_3 -Phase maximal 7 Vol.-%. Der schmale Saum zwischen den beiden α_2 -reichen Zonen konnte aufgrund der Strahlgröße nicht aufgelöst werden. Lediglich nach dem Erscheinungsbild der Mikrostruktur ist zu vermuten, dass hier die ω_o - und/oder die τ_3 -Phase vorliegen.

Die chemische Analyse mittels EDX

Wie erwartet, ergibt die Analyse der chemischen Zusammensetzung, dass die Anteile von Ti und Ni in der Naht höher sind als im Grundmaterial, siehe Abb. 6.1c. Dahingegen sind die Konzentrationen von Al und Nb in der Naht niedriger als im Grundmaterial. Die chemische Zusammensetzung ist in der feinkörnigen Struktur (Zone III) und in der Übergangszone (Zone I) annähernd die gleiche. Allerdings ist ein deutlicher Unterschied zu den dunklen α_2 -reichen Zonen (Zone II) zu sehen. Diese weisen weniger Nb und Ni und mehr Ti und ein wenig mehr Al auf als die angrenzenden Zonen. Dabei gleicht der helle Saum zwischen diesen beiden dunklen Zonen eher der chemischen Zusammensetzung der feinkörnigen Mikrostruktur. Punktmessungen in den hellen Korngrenzen ergeben eine chemische Zusammensetzung

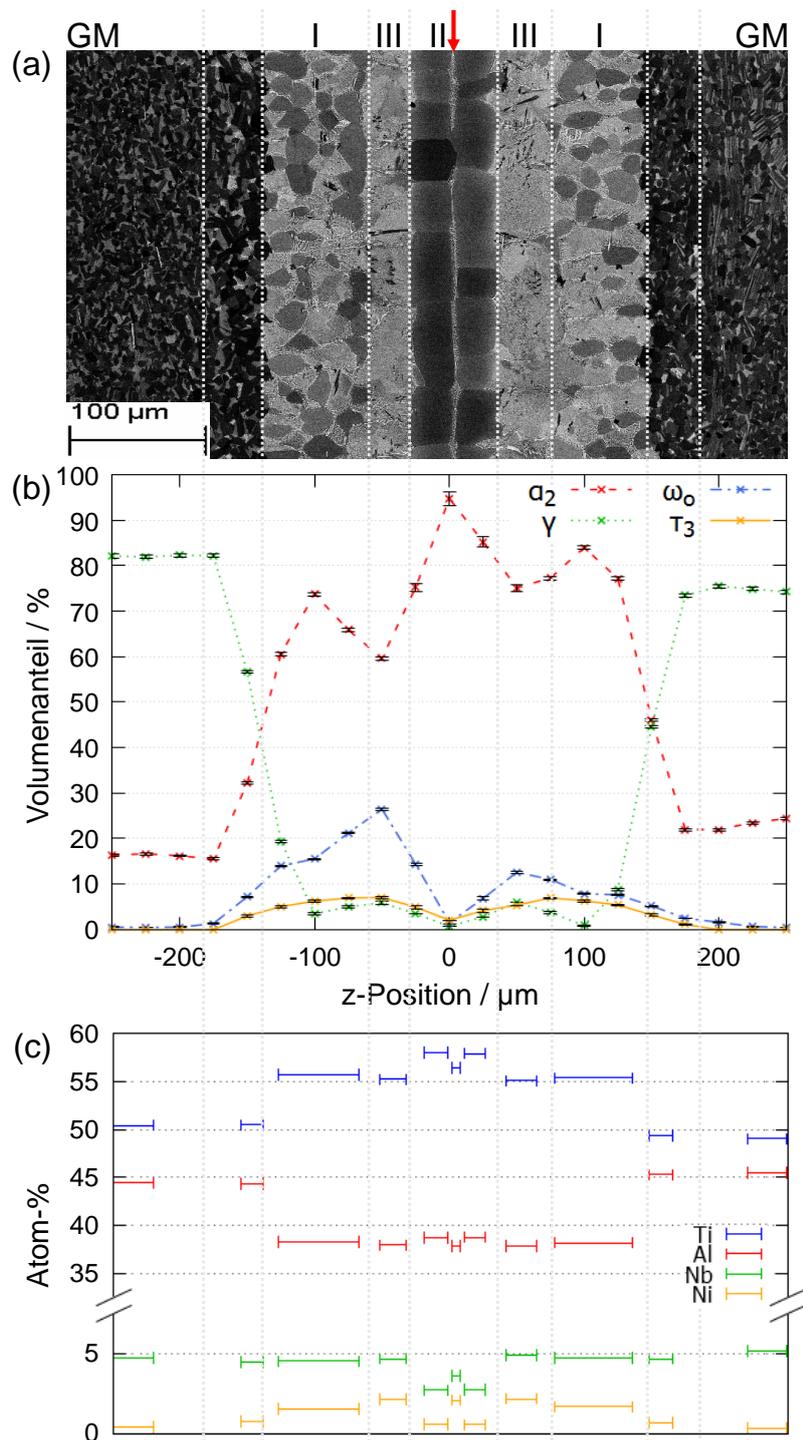


Abbildung 6.1: Die ortsaufgelösten Messungen der Ni-haltigen Lötnaht nach 24 h Löten, vgl. [17, 19]: (a) die Mikrostruktur, (b) die Phasenanteile und (c) die chemische Zusammensetzung. Die einzelnen Zonen sind markiert (GM: Grundmaterial) und der rote Pfeil kennzeichnet die Nahtmitte. Das durch Diffusion beeinflusste Grundmaterial ist ebenfalls mit einer vertikalen Linie markiert.

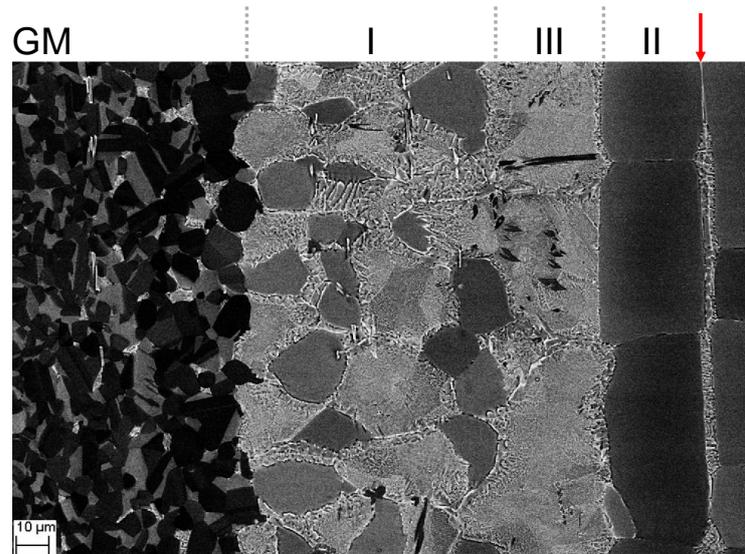


Abbildung 6.2: Ein höher aufgelöster Ausschnitt aus der Ni-haltigen Lötnaht (die linke Hälfte), in dem die feinen, weißen τ_3 -Nadeln an den Korngrenzen deutlich zu sehen sind [17]. Zusätzlich sind die einzelnen Zonen benannt (GM: Grundmaterial) und die Nahtmitte mit einem roten Pfeil markiert.

von ca. 45 At.-% Ti, 40 At.-% Al, 5 At.-% Nb und 10 At.-% Ni. Damit liegt hier über die gesamte Naht die lokal höchste Ni-Konzentration vor. Des Weiteren weist das durch Diffusion beeinflusste Grundmaterial neben der Naht mit ca. 0,7 At.-% Ni eine leicht abweichende Zusammensetzung auf als das unbeeinflusste Grundmaterial.

6.1.2 Die Interpretation der *ex situ* Ni-Lötungen

Nun wird auf Basis der Daten, die nach dem Lötprozess ermittelt wurden, versucht, die Entstehung der Naht nachzuvollziehen. Die Elemente Al und Nb in der Lötnaht stammen offensichtlich aus dem Grundmaterial und gelangen durch Auflösen des Grundmaterials und durch Diffusion in die Naht hinein. Die Konzentrationen von Ti und Ni sind aus den gleichen Gründen in der Naht geringer als in der ursprünglichen Zusammensetzung des Lotmaterials. Für eine Diskussion der Entwicklung der Phasen wird ein verlässliches Phasendiagramm benötigt, das im Optimalfall alle vier Elemente berücksichtigt und zusätzlich noch die Löttemperatur abbildet. Allerdings existieren keine solchen quaternären Phasendiagramme in der Literatur. Daher wird auf ternäre Al-Ni-Ti-Phasendiagramme verwiesen, da das Nb den geringsten Anteil aufweist. Weiterhin gibt es kein veröffentlichtes Phasendiagramm bei 1100 °C und zusätzlich fehlt dem für 1000 °C von Schuster et al. veröffentlichten die Ti-reiche Ecke [32], siehe Abb. 2.3 im Kap. 2.1.2. Daher müssen Annahmen getroffen werden, die im Weiteren

zu diskutieren sind. Aufgrund der Mikrostruktur und der Phasenzusammensetzung bieten sich zwei unterschiedliche Thesen zur Entwicklung in der Naht an. Die zwei verschiedenen Umwandlungswege sind in Abb. 6.3b und 6.4b skizziert.

1. These: Erstarrung in zwei Schritten (β und α_2)

Nach Bursik et al. [124] wird die Annahme getroffen, dass das β -Einphasenfeld in der Ti-reichen Ecke des Phasendiagramms bei 1110°C groß ist. Daraus kann unmittelbar angenommen werden, dass entsprechend ein Dreiphasenfeld $L+\beta+\alpha_2$ sehr klein ist. Ein mögliches Phasendiagramm ist zur Veranschaulichung in Abb. 6.3a skizziert. Somit kann sich die folgende Interpretation ergeben, die zudem in Abb. 6.3b dargestellt ist.

Beim Erreichen der Löttemperatur ist das Lotmaterial aufgeschmolzen und löst Grundmaterial an bzw. auf. Dadurch ändert sich die Konzentration der Schmelze zu mehr Al und zu weniger Ti und Ni. Somit verschiebt sich die chemische Zusammensetzung im Phasendiagramm in das Zweiphasenfeld $L+\beta$. Folglich scheiden β -Kristalle aus der Schmelze aus und können als β -Körner auf der Grenzfläche zum Grundmaterial in die Naht hineinwachsen (später die hellgrauen Bereiche mit der feinkörnigen Mikrostruktur (Zone I und III)). Weiterhin ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze zu mehr Al und weniger Ti und Ni und trifft das Dreiphasenfeld $L+\beta+\alpha_2$. Durch die angenommene geringe Größe des Dreiphasenfeldes befindet sich die Zusammensetzung schnell im Zweiphasenfeld $L+\alpha_2$. Dadurch findet hier schlagartig eine Änderung der Ausscheidungsphase aus der Schmelze statt (zunächst β , dann α_2). Dies führt zu der deutlichen Teilung in der Mikrostruktur in die dunklen α_2 -reichen Zonen (Zonen II) und die später feinkörnige Mikrostruktur (β -Körner) (Zone I und III) daneben.

Im Weiteren ändert sich die Zusammensetzung in der Mitte im Bereich der α_2 -Ausscheidungen (Zone II) durch weitere Zunahme an Al und Abnahme an Ti in das Dreiphasenfeld $L+\alpha_2+\tau_3$ und weiter in das Zweiphasenfeld $\alpha_2+\tau_3$. Daher kristallisiert die Restschmelze, die sich an den Korngrenzen der α_2 -Körner befindet, als feinkörnige $\alpha_2+\tau_3$ -Struktur aus. Im Bereich der β -Körner (Zone I und III) ändert sich die chemische Zusammensetzung vom Zweiphasenfeld $L+\beta$ durch weitere Diffusion in das β -Einphasenfeld. Im äußeren Teil dieses Bereichs (Zone I) verändert sich die Zusammensetzung durch die Nähe des Grundmaterials schneller zu mehr Al und weniger Ti und Ni. Folglich ist diese chemische Zusammensetzung im Zweiphasenfeld $\beta+\alpha_2$ positioniert, und es entstehen in der Übergangszone (Zone I) die zusätzlichen α_2 -Körner. Die chemische Zusammensetzung im inneren Bereich der β -reichen Zone (Zone III) bleibt im β -Einphasenfeld und führt hier zu größeren Körnern. Diese sind in der Mikrostruktur durch die hellen Nadeln an den vorherigen Korngrenzen der β -Körner gut zu sehen. Somit

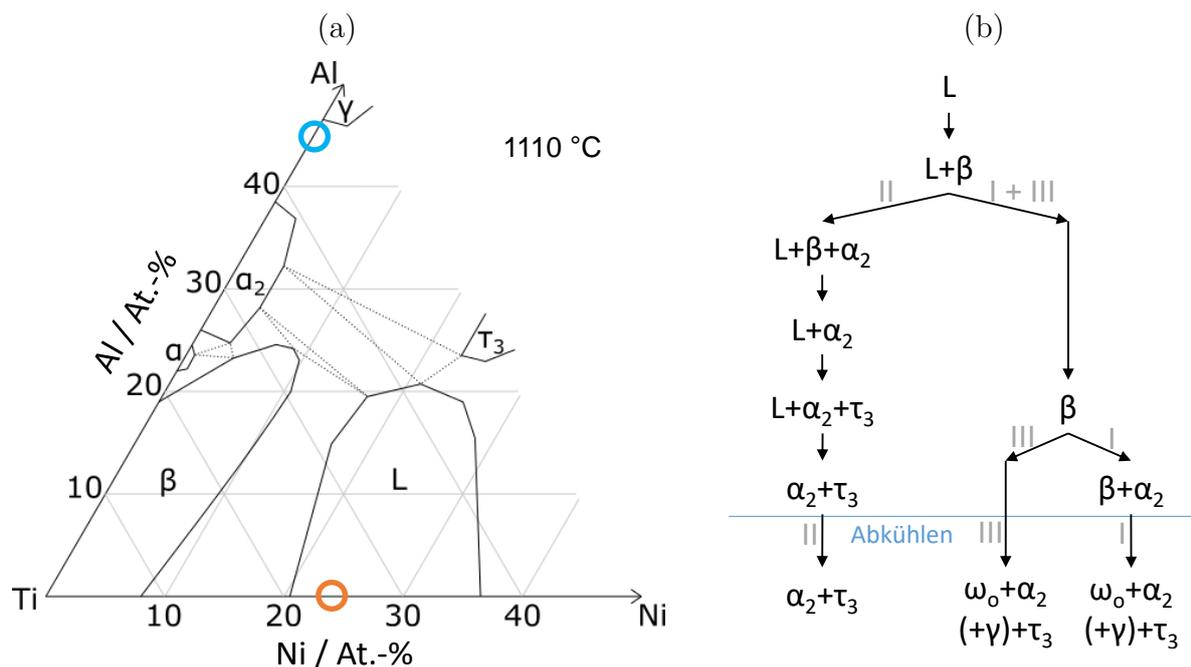


Abbildung 6.3: Bilder zu der ersten These der Entwicklung der Ni-haltigen Lötnaht, vgl. [19]:
 (a) Skizze eines angenommenen ternären Al-Ni-Ti-Phasendiagrammes bei 1110 °C. Die Zusammensetzung der Lotlegierung und des Grundmaterials (nur binär) sind in orange und blau markiert. (b) Das Fließdiagramm zeigt die vermuteten Phasenzusammensetzungen und Änderungen in den unterschiedlichen Zonen.

erstarrt die Naht in der Mitte im Bereich der α_2 -Körner (Zone II) als $\alpha_2+\tau_3$, in der später feinkörnigen Mikrostruktur (Zone III) lediglich als β und in der Übergangszone (Zone I) als $\beta+\alpha_2$. Dies bedeutet, dass den einzelnen Zonen unterschiedliche Erstarrungspfade zugeordnet werden können.

Nach der Erstarrung wachsen die α_2 - und β -Körner bei der konstanten Temperatur, und die Diffusion schreitet weiter fort. Somit ist durch die anhaltende Ni-Diffusion zu erklären, dass am Ende an den Korngrenzen der β -Körner (Zone I und III) weiße τ_3 -Nadeln zu erkennen sind. Während des Abkühlens zerfällt die β -Phase komplett in $\alpha_2+\omega_o$ und einen geringen Anteil γ , worauf die mit HEXRD gemessenen Phasen am Ende bei Raumtemperatur in der feinkörnigen Mikrostruktur hindeuten.

2. These: Erstarrung in einem Schritt (β)

Im Gegensatz zur ersten These ist im berechneten Phasendiagramm von Zeng et al. bei 1200°C [34] und dem mit Thermo-Calc berechneten Phasendiagramm (Datenbank TCNI8) kein Zweiphasenfeld $L+\alpha_2$ zu sehen. Stattdessen zeigen diese Diagramme ein Zweiphasenfeld $\beta+\tau_3$. Dies ist in Abb. 6.4a zu sehen. Zusätzlich ist in Abb. 6.4b das Fließdiagramm mit den Phasenzusammensetzungen gezeigt.

Demnach befindet sich die chemische Zusammensetzung nach dem Zustand der kompletten Schmelze im Zweiphasenfeld $L+\beta$, so wie auch in der ersten These angenommen. Im Bereich der Übergangzone neben dem Grundmaterial (Zone I) verändert sich die chemische Zusammensetzung durch schnellere Abdiffusion des Ni in das β -Einphasenfeld und die Zone kristallisiert komplett aus. Weiterhin bewegt sich die Zusammensetzung durch die Zunahme von Al aus dem angrenzenden Grundmaterial in das Zweiphasenfeld $\beta+\tau_3$ und in das Dreiphasenfeld $\beta+\alpha_2+\tau_3$. Währenddessen bewegt sich die chemische Zusammensetzung im Zentralbereich der Naht (Zone II und III), also im Bereich der späteren α_2 -reichen Zonen (Zone II) und der feinkörnigen Mikrostruktur (Zone III), von dem Zweiphasenfeld $L+\beta$ in das Dreiphasenfeld $L+\beta+\tau_3$ und weiter in das Zweiphasenfeld $\beta+\tau_3$. Demnach würde der komplette Zentralbereich hauptsächlich als β -Phase auskristallisieren. Zusätzlich reichert sich das Ni an den Korngrenzen der β -Körner an und sorgt hier für die τ_3 -Ausscheidungen.

Das Nb, welches als langsam diffundierendes Element in TiAl gilt [39], muss vom Grundmaterial während des Prozesses in den Nahtbereich hineindiffundieren (mit Ausnahme des Auflöses des Grundmaterials zu Beginn). Es entsteht der Eindruck, dass der scharfe Übergang von dem später feinkörnigen Bereich (Zone III) zu den α_2 -reichen Zonen (Zone II) die Diffusionsfront des Nb aus dem Grundmaterial in die Naht hinein nach 24 h Lötten markiert. Diese Annahme wird durch die EDX-Ergebnisse gestützt (Abb. 6.1c).

Während des Abkühlens wandelt dann das Nb-arme β in der Nahtmitte (Zone II) in α_2 -Phase um und das Nb-reiche β näher zum Grundmaterial (Zone III) in $\alpha_2+\omega_o$ mit kleinen Anteilen von γ . Dies geschieht durch den ω_o -stabilisierenden Effekt des Nb [118]. Somit wäre die Aufspaltung in die beiden unterschiedlichen Zonen im Zentralbereich der Naht (Zone II und III) erst beim Abkühlen entstanden und nicht während des Lötprozesses. Ebenso wie die erste These entspricht diese Erklärung auch den gemessenen Phasen, der chemischen Zusammensetzung und der Mikrostruktur nach 24 h Lötten.

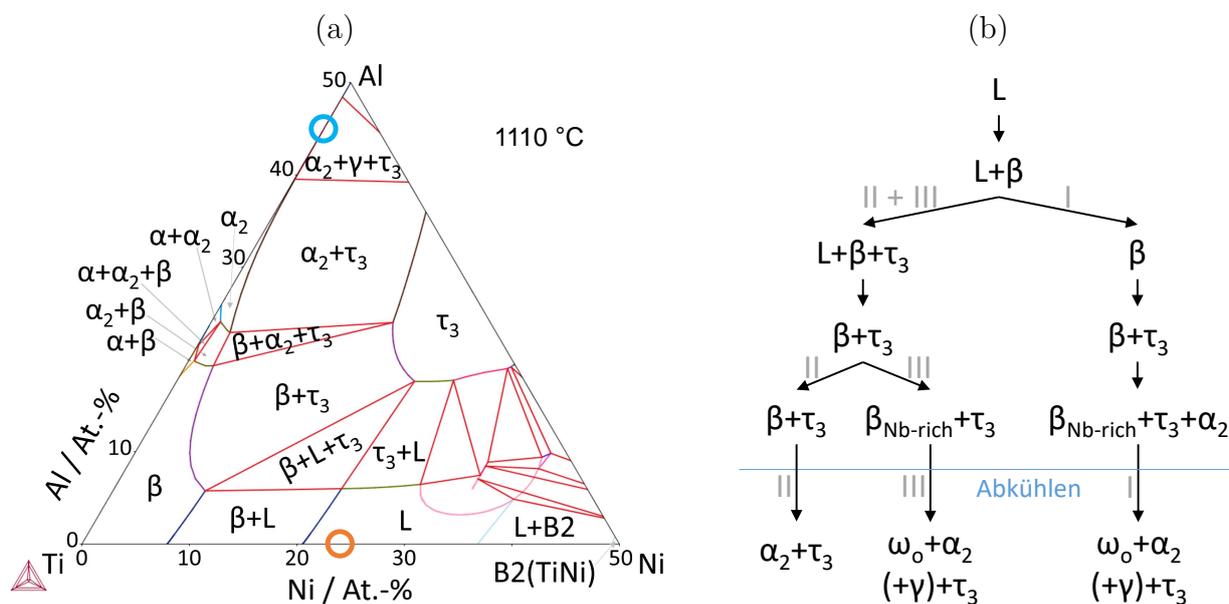


Abbildung 6.4: Bilder zu der zweiten These der Entwicklung der Ni-haltigen Lötnaht, vgl. [19]:
 (a) Berechnetes ternäres Al-Ni-Ti-Phasendiagramm bei 1110 °C (Datenbank TCNI8). Die Zusammensetzung der Lotlegierung und des Grundmaterials (nur binär) sind in orange und blau markiert. (b) Das Fließdiagramm zeigt die vermuteten Phasenzusammensetzungen und Änderungen in den unterschiedlichen Zonen.

6.2 Ergebnisse und Interpretation der *in situ* Messungen

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wird, kann die Entstehung der komplexen Mikrostruktur in der Ni-haltigen Lötnaht im Nachhinein nicht eindeutig nachvollzogen werden. Dafür fehlt zum einen ein korrektes und vollständiges ternäres Al-Ni-Ti-Phasendiagramm und zum anderen ist der Einfluss des Nb nicht eindeutig zu klären. Außerdem ist nicht klar, wie gut der dynamische Prozess des TLP-Lötens mit einem Phasendiagramm, welches lediglich den Gleichgewichtszustand zeigt, vorhergesagt werden kann. Zudem konnten bisher nur Vermutungen zu dem zeitlichen Ablauf der Phasenumwandlungen in der Lötnaht angestellt werden. Somit ist es notwendig, die Lötnaht während des Prozesses zeit- und orts aufgelöst zu beobachten. Dies ist mit HEXRD *in situ* möglich. Im Folgenden wird zunächst auf die Entwicklung der einzelnen Phasen und im Weiteren auf ihre Wechselwirkungen während des TLP-Lötprozesses eingegangen.

6.2.1 Die Mikrostruktur und die Chemie nach dem Löten

Zunächst werden die Mikrostruktur (Abb. 6.5) und die chemische Zusammensetzung (Abb. 6.6) der ausgewerteten *in situ* Lötnaht beschrieben. Dieser Zustand ist nach 19 h Löten und zusätzlich ca. 40 min Abkühlen entstanden.

Die Mikrostruktur

Die Nahtbreite der Lötnaht beträgt nach der Lötung ca. 1000 μm , siehe Abb. 6.5. Hierbei sind verschiedene Zonen parallel zur Oberfläche des Grundmaterials entstanden, die allerdings nicht symmetrisch auf beiden Seiten erscheinen. Die einzelnen Zonen der *ex situ* Mikrostruktur finden sich in dieser deutlich breiteren *in situ* Mikrostruktur trotzdem wieder. Außerdem ist durch die breite Naht *in situ* eine höhere lokale Auflösung der einzelnen Zonen möglich, was die Interpretation der Ergebnisse vereinfacht. Zudem dauert die Homogenisierung dieser breiten Naht deutlich länger, was somit auch zeitlich eine bessere Auflösung ermöglicht.

Im Detail zeigt die Mikrostruktur der *in situ* Lötung oben und unten eine Übergangszone vom Grundmaterial in die Naht, wobei diese oben dünner ausfällt als unten. Der Bereich zwischen diesen Übergangszonen wird im Weiteren als Zentralbereich bezeichnet. Unter der Übergangszone (Zone I) oben ist eine Zone mit dunklen, gleichförmigen α_2 -Körnern (Zone II) zu sehen. Darüber, zwischen der Übergangszone (Zone I) und den α_2 -Körnern (Zone II), befinden sich vermehrt kleine, helle τ_3 -Körner. Unter der Zone mit α_2 -Körnern (Zone II) ist ein Bereich (in Zone IIIa) mit großen, dunklen α_2 -Körnern zu sehen, die größer sind und nicht so geordnet vorliegen wie in der Zone darüber. Daneben sind zum Teil helle τ_3 -Körner

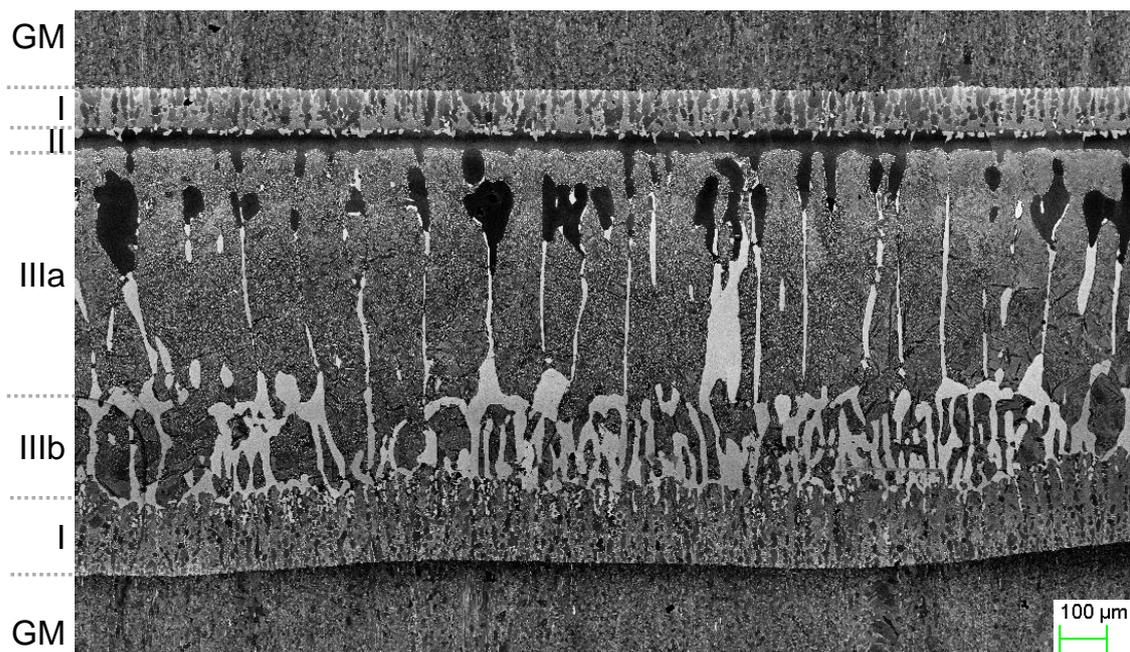


Abbildung 6.5: Die Mikrostruktur der *in situ* Ni-haltigen Lötung. Zusätzlich sind die einzelnen Zonen markiert (GM: Grundmaterial)

zu sehen. Diese Körner sind eingebettet in eine Matrix, die aus eutektischem Gefüge mit dunkler α_2 - und heller τ_3 -Phase gebildet wird. Unter dieser Zone liegen in der gleichen Matrix lange, schmale, helle τ_3 -Körner ohne die größeren α_2 -Körner vor (Zone IIIa). Weiter unten in der Naht befindet sich ein Bereich mit einer größeren Anzahl an weißen τ_3 -Körnern und entsprechend geringerem Anteil der α_2 -/ τ_3 -Matrix (Zone IIIb). Diese Zone liegt neben der Übergangszone (Zone I) in das untere Grundmaterial.

Auffällig sind zwei Unterschiede zu der Mikrostruktur der *ex situ* Lötungen. Zum einen zeigt die Mikrostruktur der *in situ* Messungen einen asymmetrischen Aufbau der Zonen. Dies ist mit der unterschiedlichen Temperatur der beiden Grundmaterialblöcke zu erklären, wobei der untere während der Messung wärmer war als der obere (vgl. Kap. 4.4). Somit wird unten zu Beginn vermutlich mehr Grundmaterial angeschmolzen und im weiteren Verlauf findet schnellere Diffusion statt. Dies sorgt für den asymmetrischen Verlauf. Zum anderen ist diese Naht mit ca. 1000 μm deutlich breiter als nach der *ex situ* Lötung mit ca. 370 μm . Dieser Unterschied ist auf die unterschiedlichen Atmosphären zurückzuführen. Die *ex situ* Lötungen wurden bei einem Vakuum von ca. 10^{-5} mbar durchgeführt, wohingegen die *in situ* Lötung unter Schutzgas mit einem geringen Überdruck gelötet wurde, siehe Kap. 3.3.1. Durch den Unterdruck läuft im Vakuum einiges an schmelzflüssigem Lot heraus. Dahingegen wird das schmelzflüssige Lot durch den leichten Überdruck der Argon-Atmosphäre in der Naht gehalten.

Die chemische Zusammensetzung

In Abb. 6.6 ist eine mittlere chemische Zusammensetzung der einzelnen Zonen zu sehen. Dabei wird der Unterschied der einzelnen Elemente in diesen Zonen deutlich. Im Bereich der Zone mit den α_2 -Körnern (Zone II) springt die chemische Zusammensetzung am stärksten. Zudem weisen die beiden Übergangszonen (Zone I) eine ähnliche Zusammensetzung auf, wobei unten mehr Ni und dafür weniger Ti vorliegt.

Obwohl das Lot aus 76 At.-% Ti bestand, liegt der Anteil an Ti in der Naht nach dem Lötvorgang bei 60 At.-% oder weniger. Die einzige Ausnahme bilden die α_2 -Körner (Zone II) mit 64,3 At.-%. Zudem liegt die Konzentration von Al in der ganzen Naht zwischen 30 At.-% und 40 At.-%, wobei zu Beginn kein Al im Lotmaterial enthalten war. Des Weiteren liegt die Nb-Konzentration unter der vom Grundmaterial, beträgt aber schon deutlich über 3 At.-%. Hierbei bildet die Zone II mit den α_2 -Körnern mit 2,65 At.-% wieder eine Ausnahme. Schließlich liegt die Ni-Konzentration im Mittel unter 13 At.-%, wobei das ursprüngliche Lot 24 At.-% enthalten hat. Allerdings wird in den α_2 -Körnern (Zone II) lediglich 0,82 At.-% Ni gemessen.

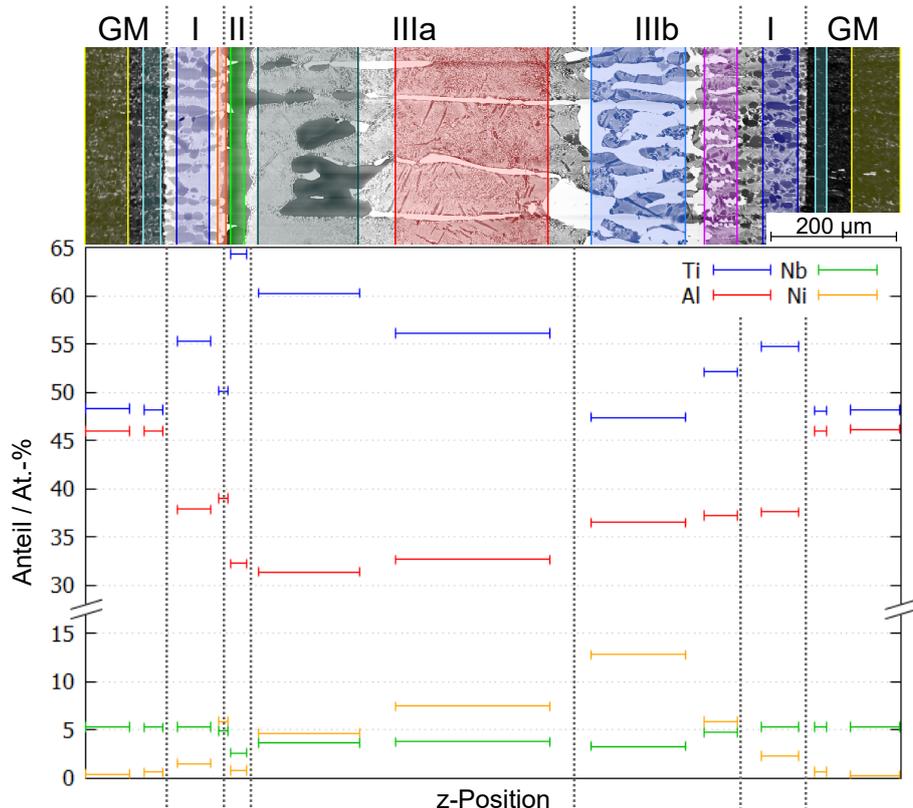


Abbildung 6.6: Die EDX-Messung in den einzelnen Zonen der Ni-haltigen *in situ* Lötung.

6.2.2 Die einzelnen Phasen und deren Wechselwirkungen

In diesem Kapitel wird zunächst die Entwicklung der einzelnen Phasen zeit- und orts aufgelöst betrachtet. Außerdem wird auf Wechselwirkungen mit einzelnen anderen Phasen hingewiesen. In den Abbildungen der Ergebnisse (Abb. 6.7 bis 6.18) sind z. T. weiße Bereiche zu sehen, die dadurch entstehen, dass aus verschiedenen Gründen keine Detektorbilder vorliegen. Zu Beginn entsteht dies dadurch, dass zu Beginn der Scanbereich schmaler eingestellt war als im späteren Verlauf der Messung. Die zwei großen, weißen Bereiche in der Mitte der Messung sind durch Detektorausfälle entstanden und bei den kleinen Feldern sind einzelne Bilder nicht gespeichert worden. Zusätzlich sind farbige, runde Markierungen eingezeichnet, die für die weitere Analyse der Entwicklung der Zonen in Kap. 6.2.3 von Bedeutung sind. Dabei markiert grün die Übergangszone (Zone I), rosa die α_2 -reiche Zone II, dunkelblau die β_o -reiche Zone IIIa und hellblau die τ_3 -reiche Zone IIIb. Außerdem kennzeichnet dunkelrot den Zentralbereich zu Beginn und grau die Zone III vor der Aufspaltung in die beiden Zonen IIIa und IIIb. Zunächst werden diese Markierungen bei der Betrachtung der einzelnen Phasen kaum benötigt.

Die Schmelze

Beim Anteil der Schmelze (Abb. 6.7a) ist auffällig, dass er nach etwa einer Viertelstunde einen asymmetrischen Verlauf zeigt und sich nach unten bewegt. Der Anteil der Schmelze beträgt nie 100 Vol.-%, sondern höchstens 98 Vol.-%, da von Anfang an auch in der Nahtmitte ($z=0$) kleine Peaks zu sehen sind, die der β - und der α -Phase zugeordnet werden können. Dabei beträgt der Anteil der Schmelze lediglich in der ersten halben Stunde im Zentralbereich mehr als 90 Vol.-%. Weiterhin kristallisiert nach ca. 2 h 45 min Zone II, in rosa markiert, deutlich vor Zone III aus. In der Mitte der schmelzflüssigen Zone halten sich im Weiteren bis ca. 4,5 h Lötten ca. 70 Vol.-% Schmelze. Daneben bleibt in der Nahtmitte nach der Bewegung des Hauptanteils nach unten ein Plateau mit 10–20 Vol.-% Schmelze zurück. Nach ca. 5 h entsteht die τ_3 -Phase und der schmelzflüssige Anteil nimmt deutlich ab. Dies passiert annähernd gleichzeitig sowohl in der Mitte der schmelzflüssigen Zone mit ca. 40 Vol.-% als auch im Bereich des Plateaus mit ca. 10 Vol.-%. Nach 6 h ist alles auskristallisiert.

Der komplette schmelzflüssige Anteil über die gesamte Nahtbreite lässt sich bis ca. 3 h Löttdauer ermitteln (Abb. 6.7b). Während dieser Zeit nimmt die Gesamtmenge der Schmelze in der Naht linear ab. Nach ca. 3 h bewegt sich die Schmelze z. T. aus dem Scanbereich, weshalb der weitere Verlauf des kompletten Anteils über die Naht nicht mehr aussagekräftig ist. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass dieses Ergebnis nur durch die *in situ* Messung und das zusätzliche permanente Scannen über die Naht zu ermitteln ist.

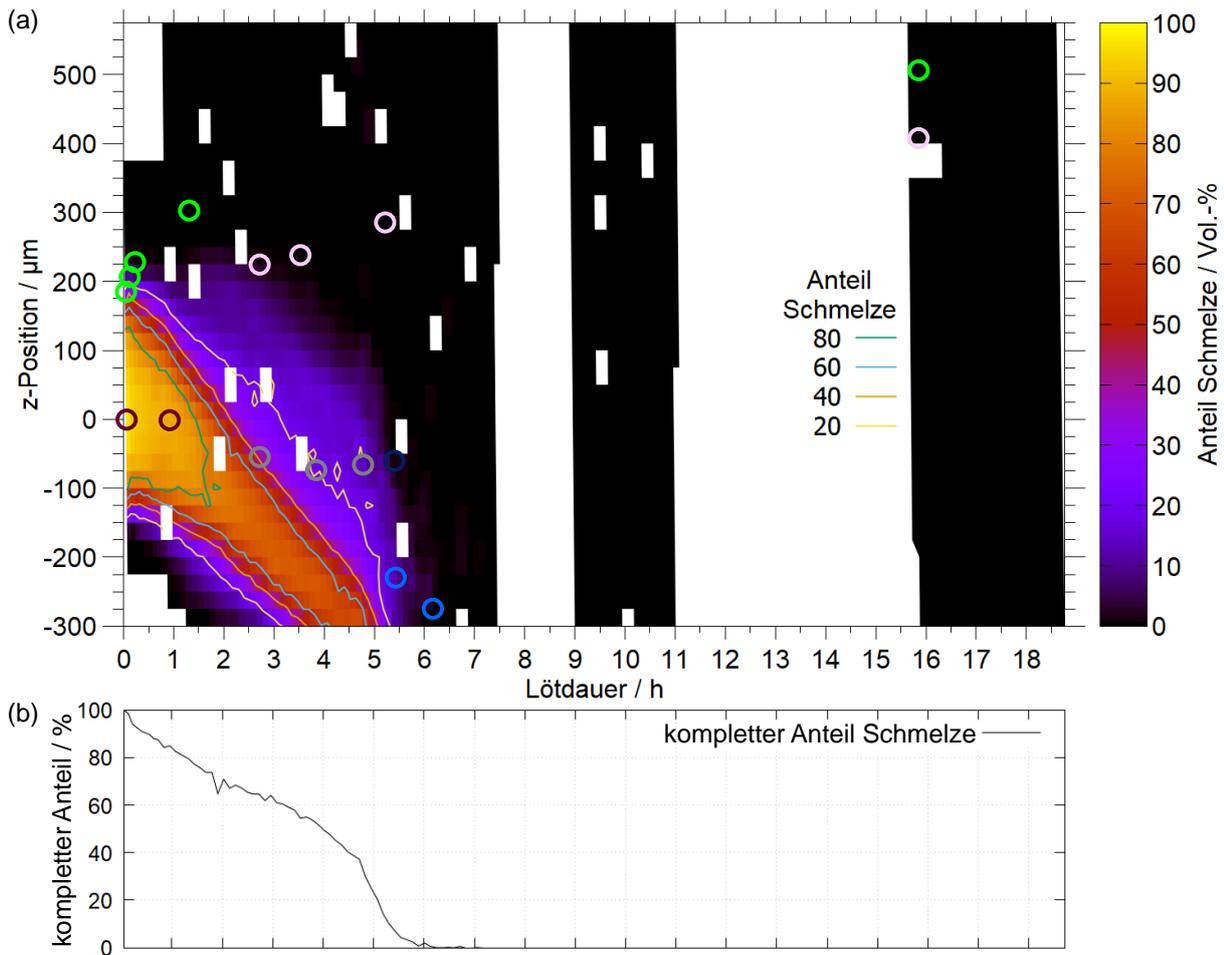


Abbildung 6.7: Der Anteil der Schmelze: (a) zeit- und orts aufgelöst, (b) der komplette Anteil der Schmelze über die gesamte Nacht.

Die γ -Phase

Die γ -Phase wird als Marker für das Grundmaterial verwendet, da diese Phase nur dort und entsprechend in der Übergangszone (Zone I (grüne Markierungen)) vorliegt, siehe Abb. 6.8a. Im Grundmaterial ist der Anteil zu ca. 89 Vol.-% bei der Löttemperatur bestimmt worden. Zu Beginn des Lötprozesses ist die γ -Phase lediglich in der Mitte auf einer Breite von ca. 250 μm nicht zu messen, da sich hier das Lotmaterial mit der ursprünglichen Dicke von 300 μm befindet. Im weiteren Verlauf ist eine Aufweitung des Nahtbereichs bis auf über 875 μm festzustellen. Diese Aufweitung findet am Anfang sehr deutlich statt. Dabei verschiebt sich die obere Übergangszone (Zone I) in der ersten Stunde um ca. 100 μm nach außen, wohingegen unten nur eine Aufweitung um ca. 50 μm zu sehen ist. Der Grund hierfür könnte sein, dass oben angelöste Körner des Grundmaterials in der Schmelze durch den Dichteunterschied nach unten sinken. Nach ca. 2 h zeigt die Aufweitung oben schließlich einen linearen Verlauf. Am unteren Rand liegen permanent ca. 2 Vol.-% γ über die gesamte Löttdauer vor. Somit kann abgeschätzt werden, dass der Scanbereich der *in situ* Messung bis knapp vor die Übergangszone in das untere Grundmaterial reichte. Unten fehlen jedoch weitere Informationen, um eine endgültige Aussage treffen zu können. Oben nimmt die Breite der Übergangszone (Zone I) mit der Zeit etwas zu. Die Gitterparameter der γ -Phase sind im Anhang A.4 gezeigt.

In Abb. 6.8b ist das c/a-Verhältnis der γ -Phase am oberen Rand des jeweiligen Scanbereichs zu sehen. Es zeigt einen nahtlosen Übergang von der z-Position 375 μm (rot) auf 575 μm (schwarz) nach 45 min, was anzeigt, dass jeweils unbeeinflusstes Grundmaterial gemessen wurde. Die Änderung in den ersten 45 min zeigt, dass das Grundmaterial so lange benötigt, um bei der konstanten Löttemperatur ein chemisches Gleichgewicht einzustellen. Die folgende Entwicklung kann auf die Veränderung der chemischen Zusammensetzung durch die Diffusion zurückgeführt werden. Bis nach ca. 5 h wird am oberen Rand des Scans nicht beeinflusstes Grundmaterial gemessen. Danach steigt das c/a-Verhältnis an und weist auf eine Änderung in der chemischen Zusammensetzung hin, wobei der Anteil der γ -Phase noch konstant bleibt.

In der Übergangszone von der Naht in das Grundmaterial (Zone I) liegen das mittlere Volumen pro Atom (Vol./At.) (Abb. 6.9) und das c/a-Verhältnis (Abb. 6.10) der γ -Phase konstant, aber leicht verändert zum Grundmaterial, vor. Dies zeigt, dass die chemische Zusammensetzung quer über die gesamte Übergangszone konstant bleibt, obwohl sich der Anteil der Phase vom Grundmaterial in die Naht stark verändert. Das Vol./At. (Abb. 6.9) in der Übergangszone (Zone I) ist geringer als im Grundmaterial. Diese Entwicklung deutet darauf hin, dass entweder die Al-Konzentration zunimmt und/oder die Ti-Konzentration abnimmt.

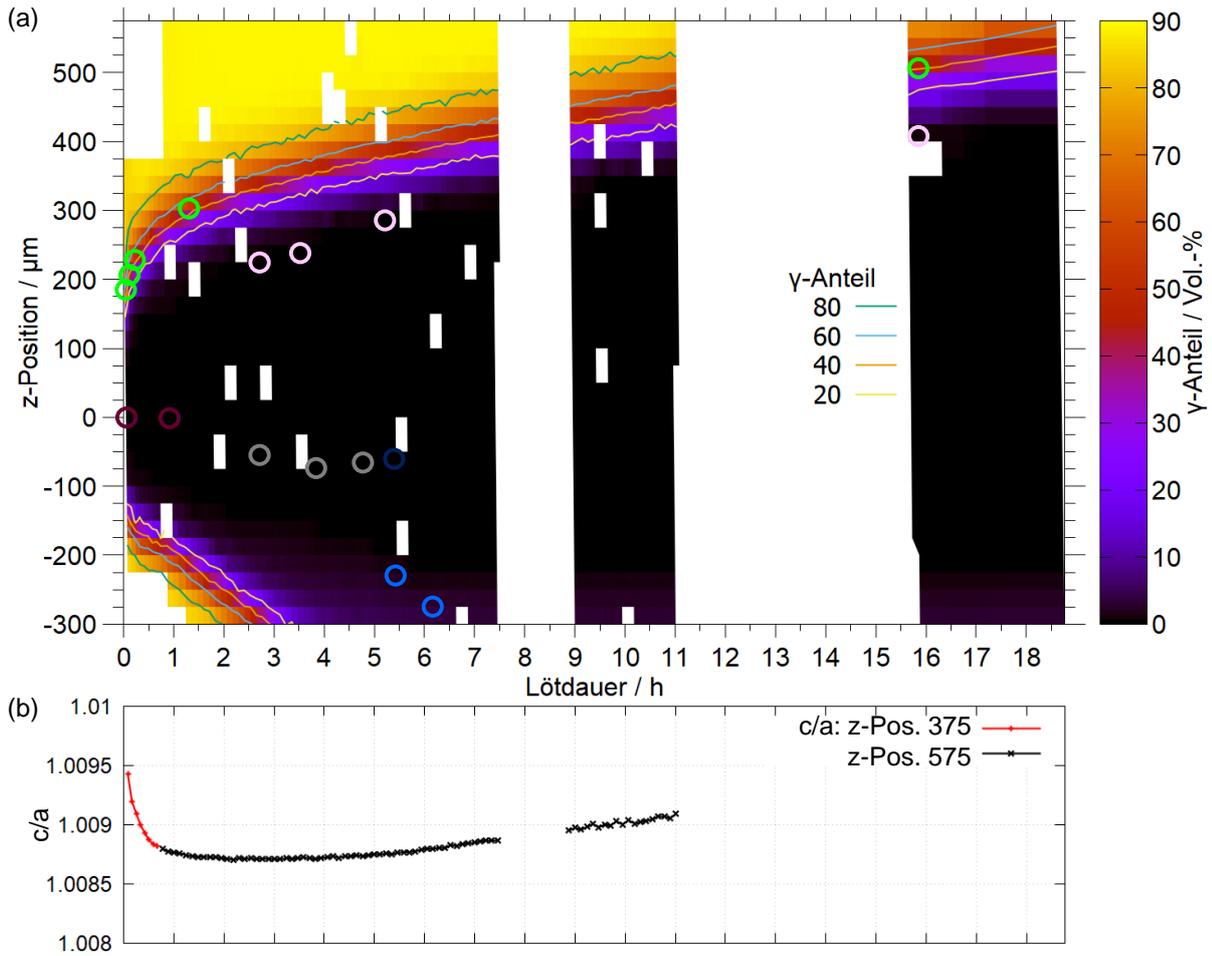


Abbildung 6.8: Die γ -Phase: (a) der zeit- und orts aufgelöste Anteil, (b) das c/a -Verhältnis jeweils am obersten Rand des Scanbereichs.

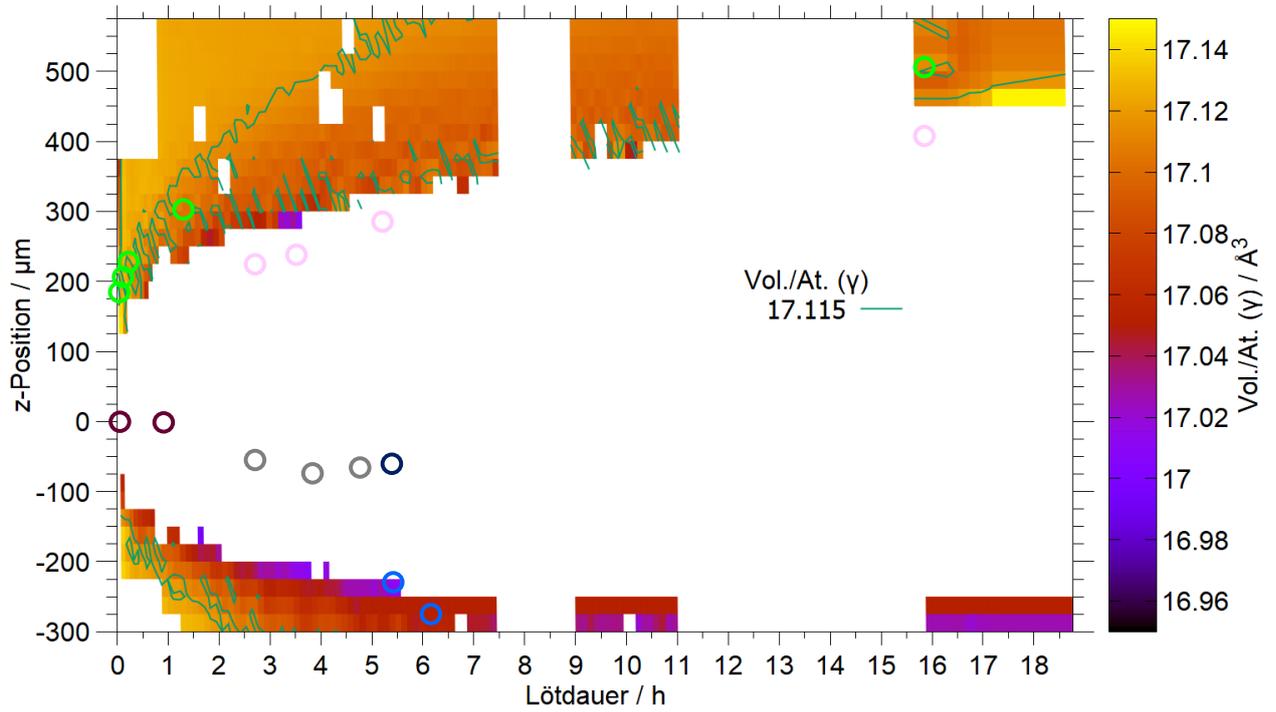


Abbildung 6.9: Das zeit- und orts aufgelöste Vol./At. der γ -Phase.

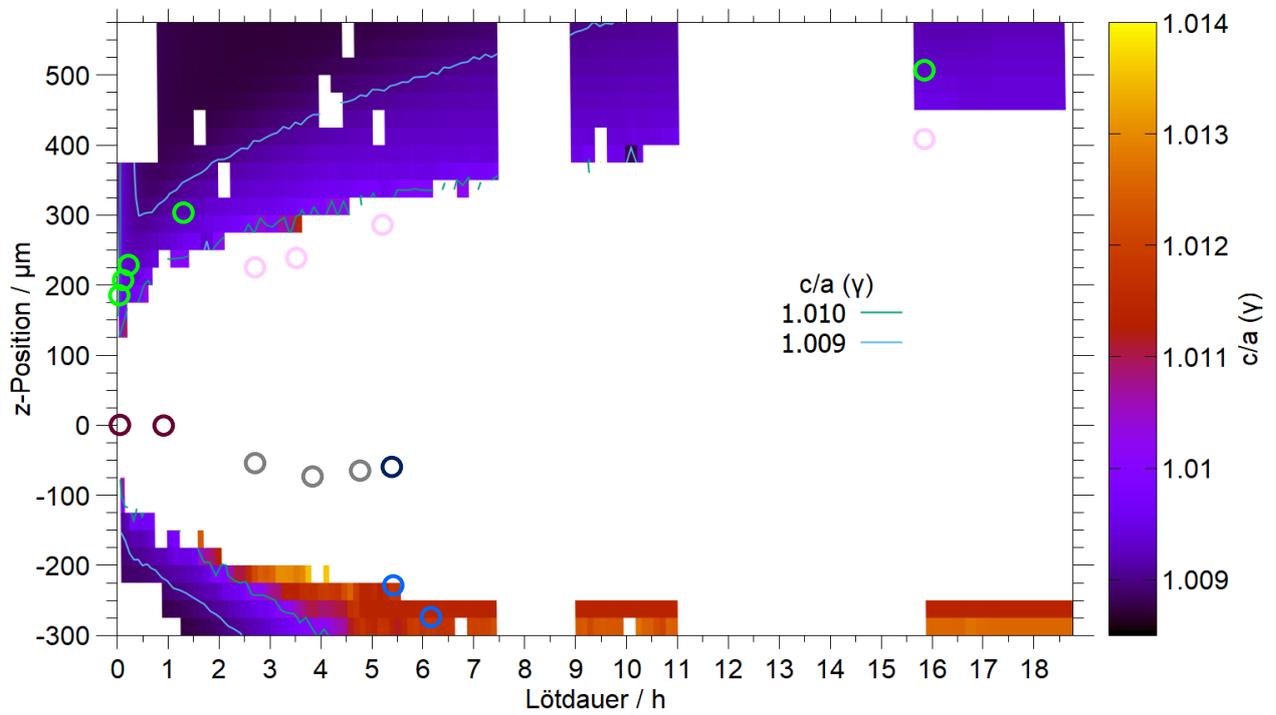


Abbildung 6.10: Das zeit- und orts aufgelöste c/a-Verhältnis der γ -Phase.

Beides ist allerdings im Bereich direkt neben der Naht wegen der Konzentrationsgradienten gerade gegenteilig zu erwarten. Außerdem könnte es eine Zunahme der Ni-Konzentration oder Abnahme der Nb-Konzentration andeuten, was beides an dieser Stelle naheliegt. Allerdings ist dies aufgrund der geringen Diffusion beider Elemente nicht auf der vorliegenden Breite zu erwarten. Das c/a-Verhältnis (Abb. 6.10) ist in diesem Bereich größer als im unbeeinflussten Grundmaterial. Eine Zunahme dieses Verhältnisses deutet bei der γ -Phase auf eine Zunahme der Al-Konzentration hin [45, 46]. Dies ist hier allerdings, wie bereits beim Vol./At. erwähnt, nicht zu erwarten. Generell zeigt ein ansteigendes c/a-Verhältnis in der γ -Phase eine Substitution von Atomen auf den Ti-Plätzen an [44]. Auf eine Abnahme der Ti-Konzentration deutet die Entwicklung des Vol./At. ebenfalls hin, obwohl dies durch die hohe Ti-Konzentration in der angrenzenden Lötnaht nicht zu erwarten ist. Gleichzeitig zu der Abnahme des Anteils der γ -Phase steigt der Anteil der β_o -Phase im Übergang von der Naht in das Grundmaterial. Diese ist generell Ti-reicher im Vergleich zu der γ -Phase und beeinflusst somit eventuell die chemische Zusammensetzung der γ -Phase.

Die β_o -Phase und deren Ordnung(-sparameter)

Die Karte mit Anteilen der β/β_o -Phase zeigt eine Summe aus den Anteilen der ungeordneten β -Phase und der ideal geordneten β_o -Phase, siehe Abb. 6.11, deren Gitterparameter gleich verfeinert wurden, da es sich immer nur um eine Phase handelt. Die ungeordnete β -Phase liegt von Anfang an in der Naht zusammen mit der Schmelze vor, und im Grundmaterial gibt es keine β/β_o -Phase.

Zu Beginn ist in der Mitte der Naht ein Bereich mit Anteilen von bis zu 25 Vol.-% zu sehen, der sich zusammen mit dem Hauptanteil der Schmelze nach unten bewegt. Kurze Zeit nach Lötbeginn entsteht oben und unten in der Naht zwischen dem Hauptanteil der Schmelze (Zentralbereich) und der Übergangszone neben dem Grundmaterial (Zone I) ein Bereich mit hohem Anteil an β -Phase (bei $z=+200$ und -150). Der obere Bereich nimmt nach ca. 1,5 h deutlich ab. Der untere bildet sich nicht so stark aus wie oben, da dieser Bereich von der nach unten wandernden Schmelze verdrängt wird. Nach ca. 3 h beginnt in der Mitte (um $z=0$) ein β -reicher Bereich mit einem hohen Anteil von bis zu 75 Vol.-%. Im weiteren Verlauf nimmt dieser eine Breite von ca. 350 μm ein und folgt mit der Zeit einem Trend nach oben. Dieser Bereich ist der Zone IIIa in der Mikrostruktur nach dem Löten (Abb. 6.5) zuzuordnen. Parallel dazu verläuft die obere Übergangszone (Zone I) neben dem Grundmaterial. Allerdings bleibt hier der β/β_o -Anteil nicht konstant wie in der Mitte, sondern nimmt mit der Zeit etwas ab. Die Ordnung der β -Phase beginnt im Zentralbereich der Naht nach ca. 4 h einheitlich auf einer Breite von 300 μm , siehe Abb. 6.12. Dort nimmt die Ordnung in der ersten halben Stunde zu

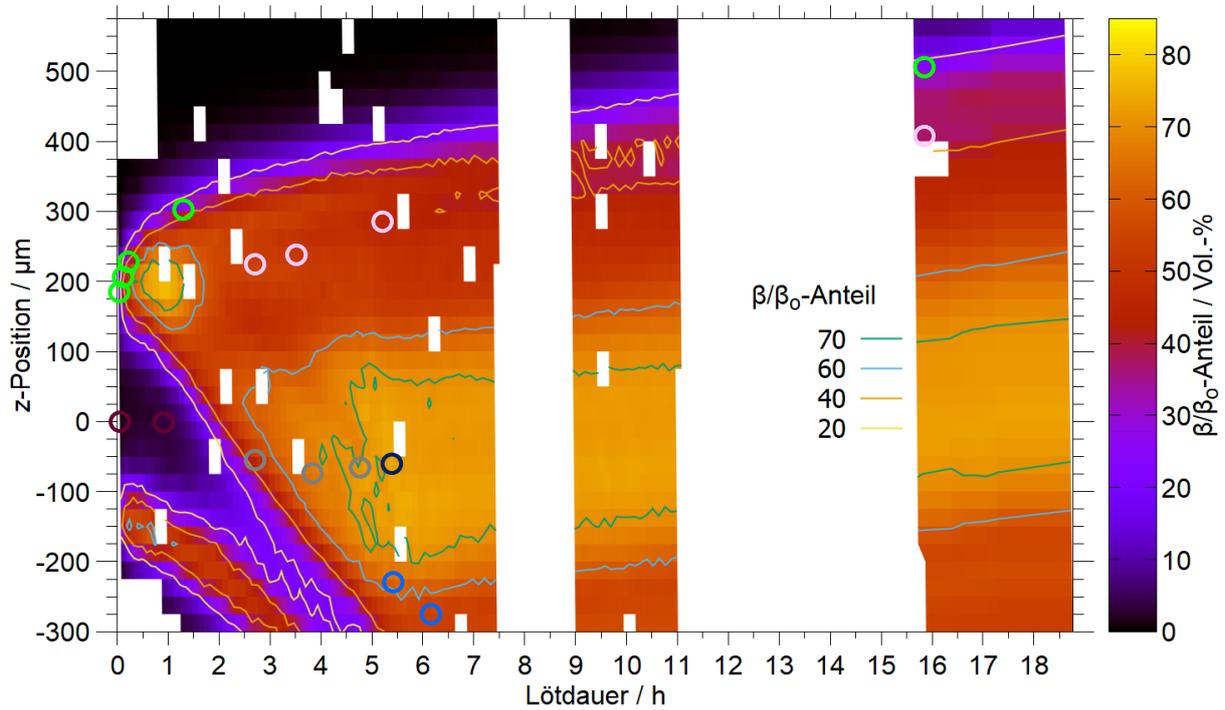


Abbildung 6.11: Der zeit- und ortsauflöste Anteil der β/β_0 -Phase.

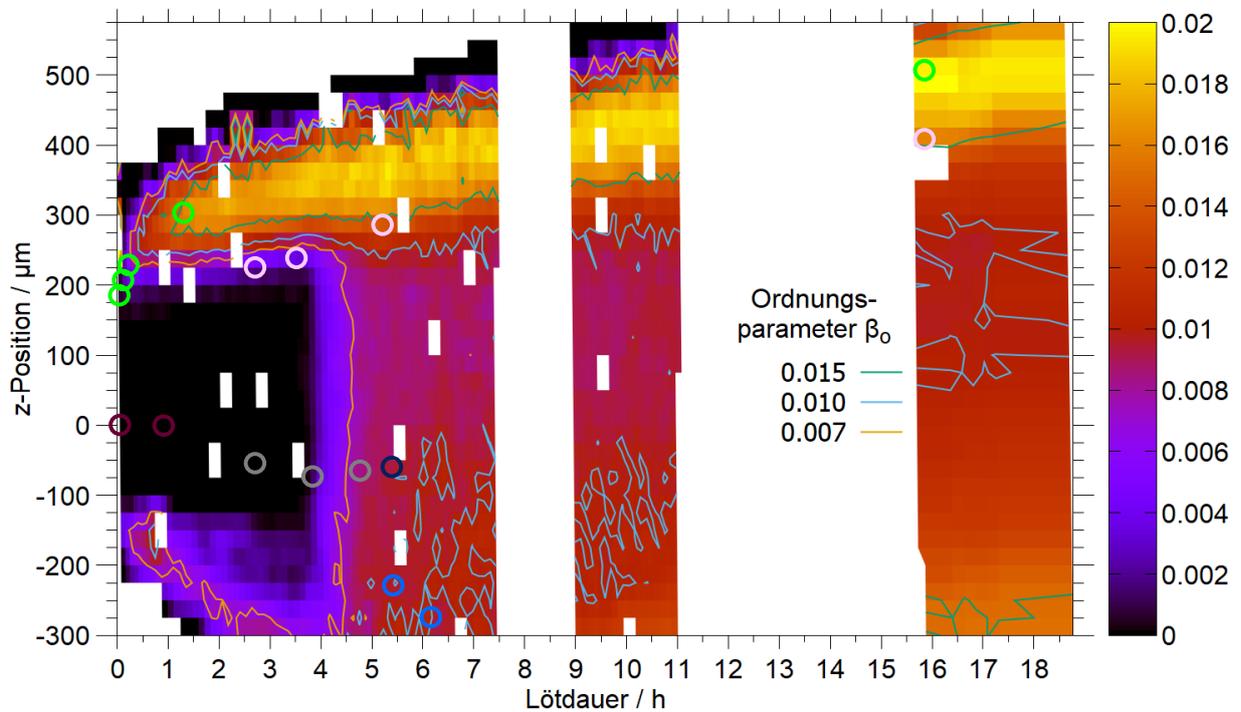


Abbildung 6.12: Das zeit- und ortsauflöste Ordnungsparameter der β_0 -Phase.

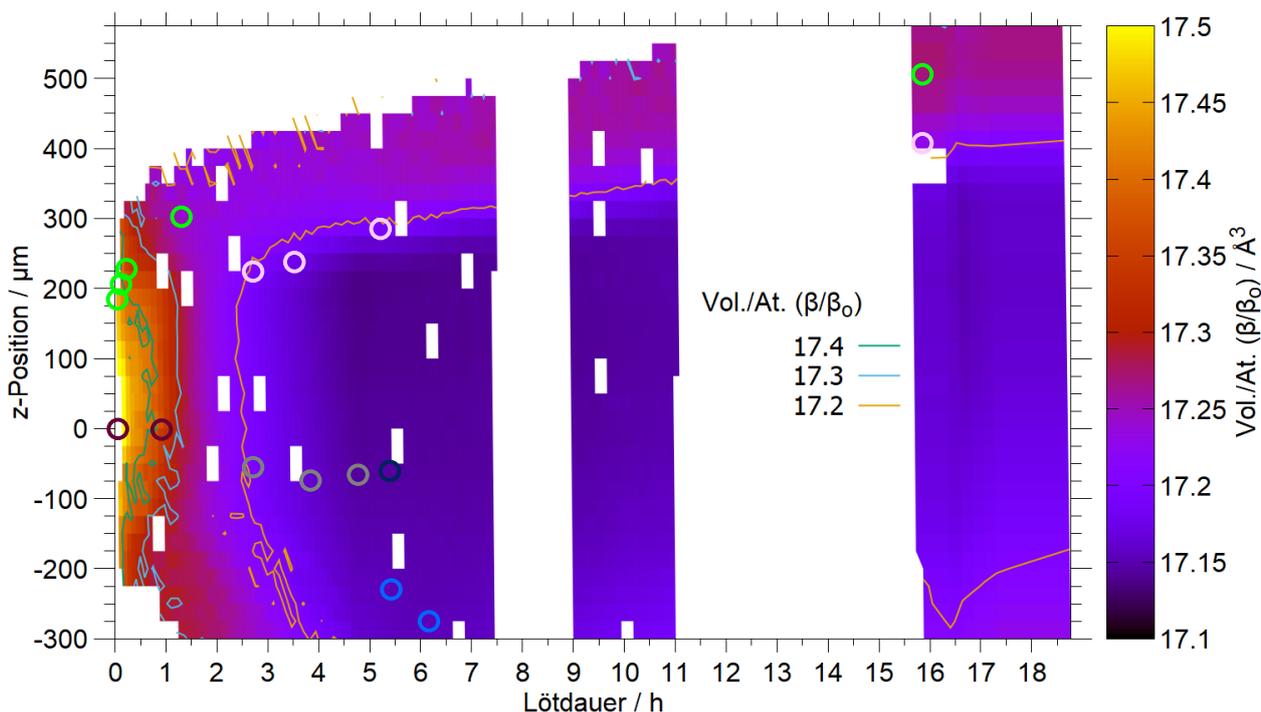


Abbildung 6.13: Das zeit- und ortsauflöste Vol./At. der β/β_o -Phase.

und bleibt danach annähernd konstant. Nach 16 h Löten ist der Ordnungsparameter leicht höher als in den ersten 11 h. In der Übergangszone zum Grundmaterial liegt die β_o -Phase fast von Beginn an geordnet vor. Dort ist der Ordnungsparameter bereits nach weniger als 1 h höher als im Zentralbereich während des gesamten Prozesses. Für die Interpretation der Ergebnisse und die Entwicklung der einzelnen Zonen wird im Weiteren zwischen dem gering geordneten β_o im Zentralbereich und dem höher geordneten β_o^* in der Übergangszone (Zone I) unterschieden. Dabei wird β_o^* ab einem Ordnungsparameter von 0,015 verwendet, welcher im Zentralbereich nie erreicht wird. Anhand der Berechnung zum Ordnungsparameter (Kap. 4.2.3 und Anhang A.3) sind bei 1 At.-% Nb mindestens 24 At.-% Al und höchstens 75 At.-% Ti in der β_o -Phase gebunden. Die Position der höher geordneten β_o^* -Zone entspricht dem Bereich, in dem der γ -Anteil abnimmt und somit die Übergangszone (Zone I) markiert. Am Ende nimmt der Ordnungsparameter unten in der Naht auch wieder etwas zu, was ein Hinweis darauf ist, dass der Scanbereich knapp vor der Übergangszone in das untere Grundmaterial endet. Dies entspricht auch der Analyse anhand der γ -Phase. Der maximale Ordnungsparameter in der Übergangszone (Zone I) bleibt nach ca. 4 h annähernd konstant, und die Zone wird mit der Zeit um ca. 50 μm breiter.

Der Gitterparameter (Anhang A.4) und entsprechend auch das Vol./At. (Abb. 6.13) der β/β_o -Phase weisen zu Beginn den höchsten Wert auf und nehmen in den ersten 2 h über die

gesamte Nahtbreite deutlich ab. Dabei sind die Werte im Zentralbereich etwas höher als in der Übergangszone (Zone I). Im weiteren Verlauf bleiben die Werte in der Übergangszone etwas größer als im Zentralbereich. Mit Einsetzen der Ordnung nach 4 h im Zentralbereich verändern sich der Gitterparameter und somit auch das Vol./At. nicht mehr merklich.

Die α_2 -Phase

Die α_2 -Phase liegt im Grundmaterial mit ca. 11 Vol.-% bei der Löttemperatur vor und ist somit auch in der Übergangszone (Zone I) zu messen, siehe Abb. 6.14. Lediglich zu Beginn im Zentralbereich liegt auf einer Breite von ca. 300 μm kein α_2 vor, was der Position des Lotes entspricht. Hier entsteht die α_2 -Phase auf der gesamten Breite annähernd zeitgleich nach ca. 50 min. Unmittelbar nach der Entstehung ist im Zentralbereich eine Aufteilung in einen α_2 -reichen und einen α_2 -armen Bereich zu erkennen, was sich auch noch in der Mikrostruktur nach dem Abkühlen widerspiegelt (Abb. 6.5). Dabei liegen im unteren Nahtbereich lediglich ca. 10 Vol.-% vor (Zone III) und im oberen mit der Zeit bis zu 55 Vol.-% (Zone II). Dieser hohe Anteil liegt direkt neben der Übergangszone (Zone I). Diese Zone mit den α_2 -Körnern ist in der Mikrostruktur nach dem Löten deutlich zu sehen (Zone II). Die Entstehung dieser Zone fängt somit bereits nach ca. 1,5 h Löten an und bleibt über die gesamte Löt-dauer erhalten. Die Zone folgt mit der Zeit dem Trend nach oben wie auch die β_o -Phase. Dabei nimmt die Breite der Zone mit der Zeit von 300 μm nach ca. 3 h auf am Ende 400 μm zu. Ebenso wie das Vol./At. (Abb. 6.15) weisen das c/a-Verhältnis und die beiden Gitterparameter (alles Anhang A.4) bei der Bildung am Anfang im Zentralbereich den für diese Phase größten Wert auf. Im weiteren Verlauf zeigt das Vol./At., sowie das c/a-Verhältnis und die Gitterparameter auch die Aufspaltung in die zwei Bereiche im Zentralbereich und folgen entsprechend dem Trend nach oben. Dies deutet darauf hin, dass zwei chemisch verschiedene α_2 -Phasen entstehen. Das Vol./At. ist in der α_2 -reichen Zone (Zone II) kleiner als in der α_2 -armen (Zone III), was darauf hindeutet, dass die Phase in der Zone mit höherem Anteil eine höhere Al-Konzentration enthält.

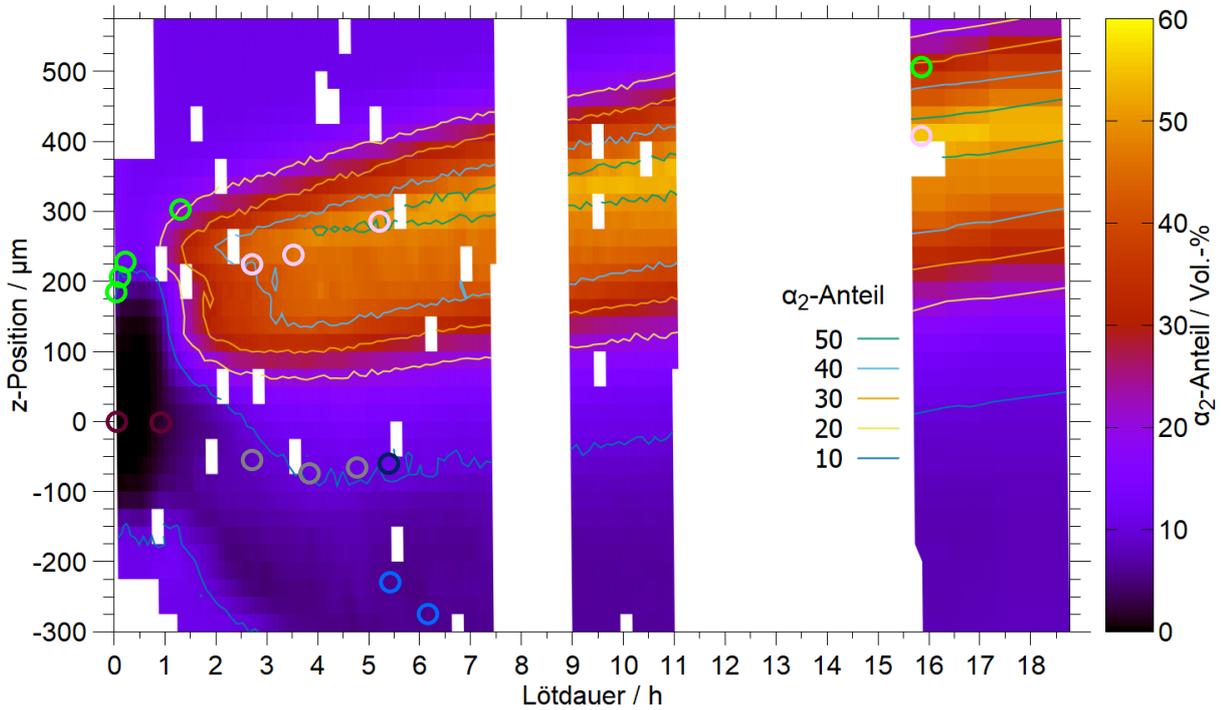


Abbildung 6.14: Der zeit- und ortsauflöste Anteil der α_2 -Phase.

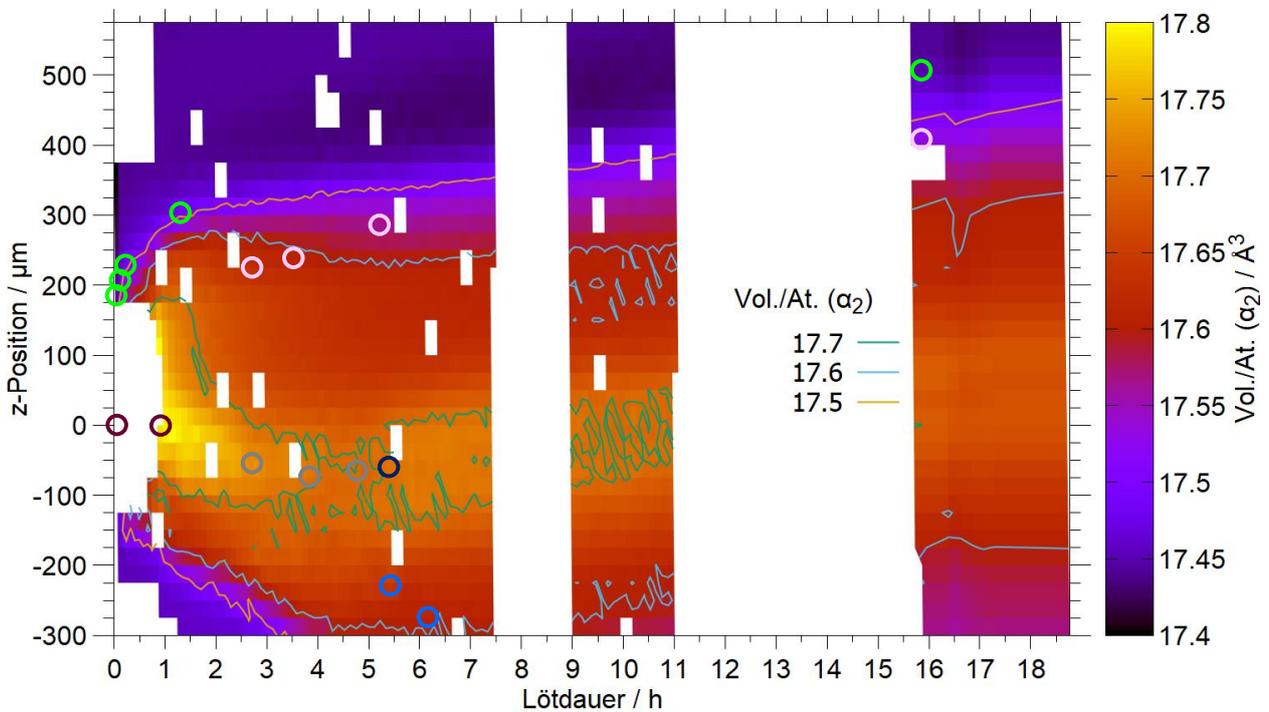


Abbildung 6.15: Das zeit- und ortsauflöste Vol./At. der α_2 -Phase.

Die α -Phase

Die ungeordnete α -Phase ist von Beginn an zu kleinen Anteilen in der Naht zu messen, wobei sie im Grundmaterial nicht vorliegt, siehe Abb. 6.16. Die Phase liegt hauptsächlich in den ersten 3 h im Zentralbereich der Naht auf einer Breite von knapp $300\ \mu\text{m}$ mit einem Anteil von 5–10 Vol.-% vor. Dabei weist sie ein Maximum mit über 8 Vol.-% zwischen 30 min und 50 min Löttdauer im Zentralbereich auf einer Breite von ca. $175\ \mu\text{m}$ auf. Danach nimmt der Anteil der α -Phase deutlich ab, wenn nach 50 min die geordnete α_2 -Struktur entsteht. Nach 3 h Löttdauer liegen auch im Zentralbereich nur noch weniger als 5 Vol.-% vor. Im Weiteren bestehen über die gesamte Löttdauer und die ganze Nahtbreite, also auch über alle Zonen, konstant ca. 2–3 Vol.-% neben der geordneten α_2 -Struktur. Die beiden Strukturen sind eindeutig zu trennen, da die ungeordnete α -Phase bei gleicher Aufstellung der Elementarzelle größere Gitterparameter aufweist als die geordnete Struktur. Dies ist auch nach der Literatur zu erwarten [3, 27]. Die Gitterparameter, sowie das c/a-Verhältnis und das Vol./At. (alle Anhang A.4) beginnen mit dem für diese Phase kleinsten Wert und nehmen im weiteren Verlauf auf der ganzen Breite der Naht zu. Das Verhalten des Vol./At. weist auf eine Zunahme des Ti-Gehalts in dieser Struktur hin.

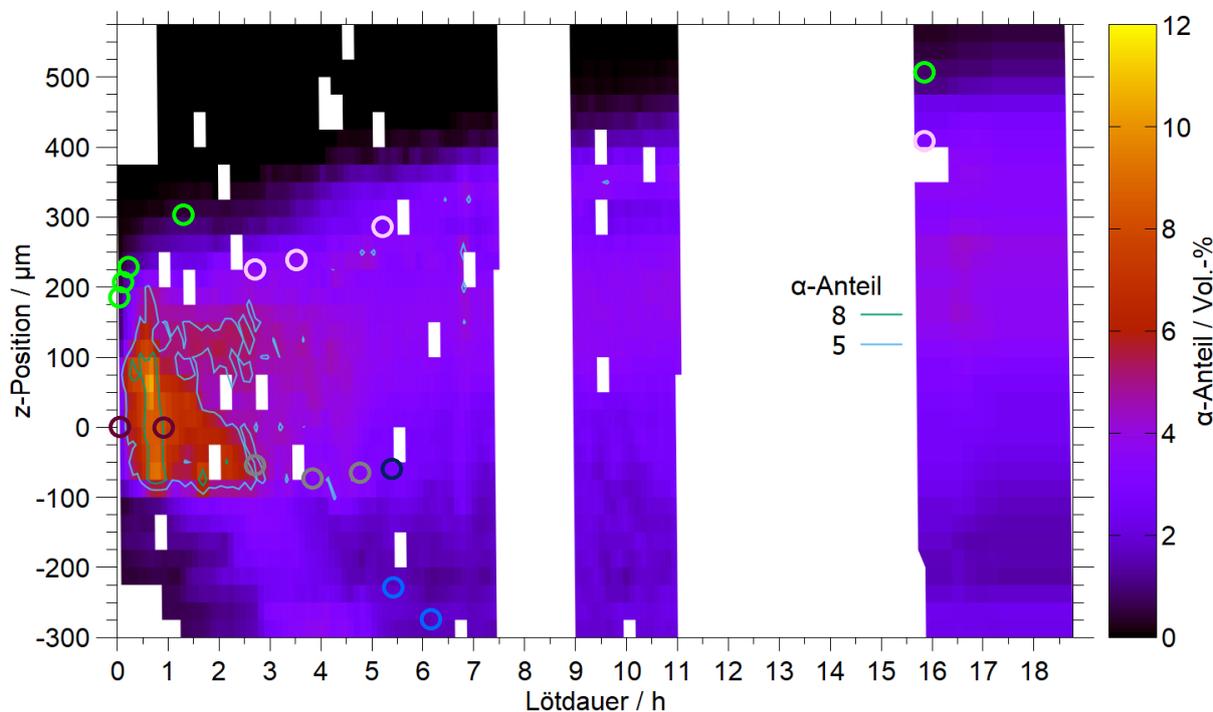


Abbildung 6.16: Der zeit- und ortsauflösende Anteil der α -Phase.

Die τ_3 -Phase

Die τ_3 -Phase entsteht nach ca. 5 h auf der ganzen Breite der Naht, wobei zwei verschieden ausgeprägte Bereiche entstehen, siehe Abb. 6.17. Oben im α_2 -reichen Bereich (Zone II) bleibt der Anteil zunächst unter 5 Vol.-%. Dabei zeigt der Anteil dort ein Plateau mit einer leichten Senke und nimmt zur Übergangszone (Zone I) hin nochmal leicht zu (> 5 Vol.-%). Im Gegensatz dazu nimmt der Anteil im unteren Bereich der Naht so stark zu, dass dieser eine Stunde nach Entstehung der Phase bereits über 35 Vol.-% beträgt. Dieser Bereich entspricht der Zone IIIb in der Mikrostruktur nach dem Löten (Abb. 6.5). Der Anteil mit mehr als 35 Vol.-% liegt lediglich mit einer Breite von 50 μm vor und die Zone folgt dem Trend der anderen Phasenanteile nach oben. Dabei wandert der Bereich (Zone IIIa) in der Mitte zwischen dem α_2 - und dem τ_3 -reichen Bereich über die Zeit kaum verändert mit. Die Phasenanteile bleiben 1 h nach Entstehung der Phase konstant. Die Gitterparameter und somit auch das c/a -Verhältnis (alle Anhang A.4) und das Vol./At. (Abb. 6.18) verändern sich mit der Zeit und über die Nahtbreite kaum. Lediglich im Bereich zwischen dem Übergang in das Grundmaterial und der α_2 -reichen Zone oben weisen alle Parameter einen größeren Wert auf als im Rest der Naht, was hier auf eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Phase hindeutet. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Verfeinerung der Gitterparameter bei so einem geringen Phasenanteil nicht belastbar ist.

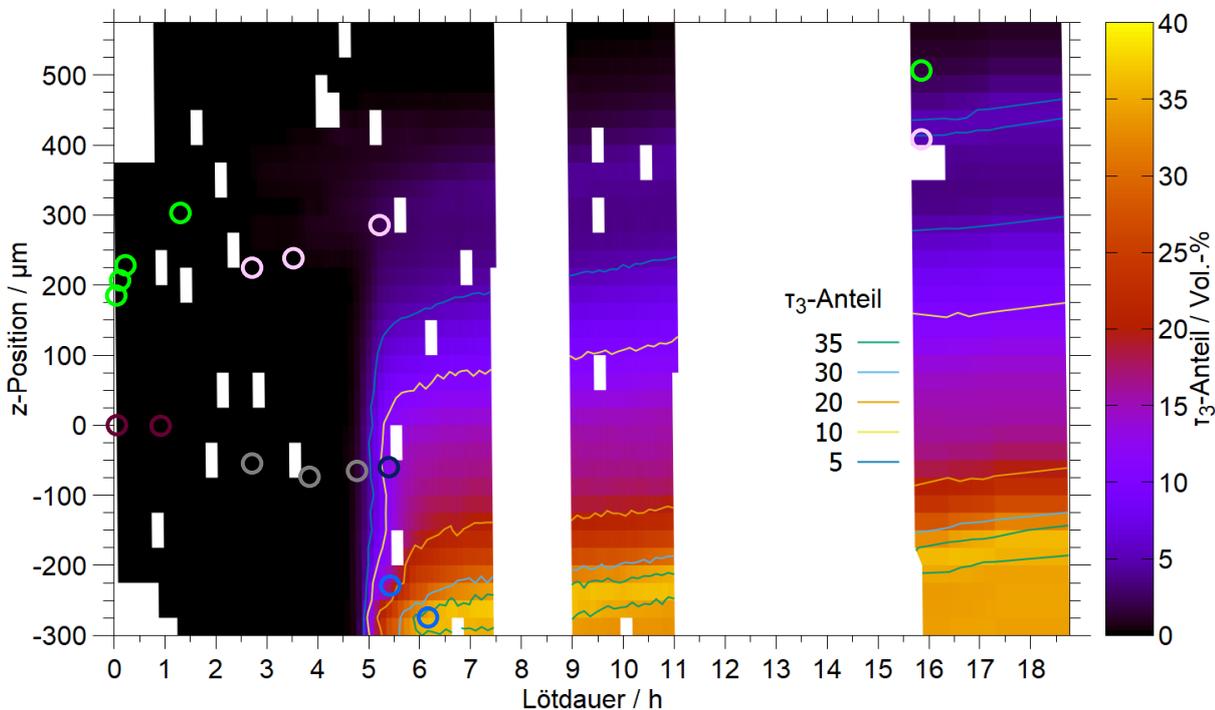
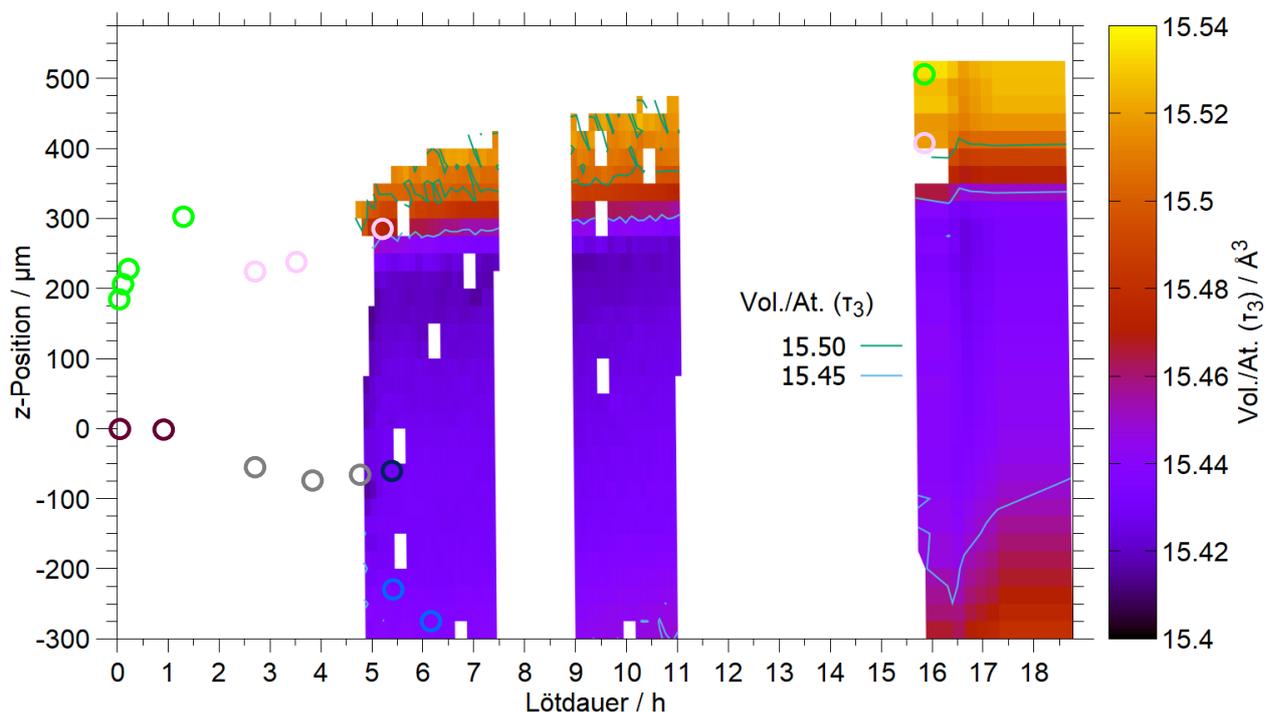


Abbildung 6.17: Der zeit- und orts aufgelöste Anteil der τ_3 -Phase.

Abbildung 6.18: Das zeit- und ortsauflöste Vol./At. der τ_3 -Phase.

Die Bewegung der Zonen nach oben

Sowohl bei der β_o -, als auch bei der α_2 - und der τ_3 -Phase ist mit der Zeit ein Verschieben der Zonen nach oben zu sehen. Dies überrascht besonders bei der τ_3 -Phase, bei der durch die Spaltaufweitung eher eine Bewegung nach unten zu erwarten wäre. Zudem liegt unten permanent ein sehr kleiner γ -Anteil vor, der anzeigt, dass der Beginn der Übergangszone zum Grundmaterial nach ca. 6 h an der gleichen Position bleibt und hier die Naht nicht aufweitet. Dies widerspricht der Theorie des Lötprozesses, dass die Nahtaufweitung symmetrisch verläuft. Außerdem wäre nach dem Verlauf der Schmelze und der Tatsache, dass der untere Grundmaterialblock bei der Lötung wärmer ist, eher ein Verschieben der ganzen Zonen nach unten zu erklären. Daher liegt die Vermutung nahe, dass sich das Probensystem mit der Zeit leicht nach oben verschiebt. Dies könnte daran liegen, dass sich der Keramik-Halter mit der Zeit durch die abgeleitete Wärme ausdehnt. Zwar ist die Wärmeleitfähigkeit der Keramik schlecht, aber trotzdem ist nicht zu erwarten, dass dieser Effekt bis zum Ende nach 19 h konstant anhält. Eine weitere Vermutung betrifft den Hexapod unter dem Ofen. Dieser erwärmt sich eventuell mit der Zeit des Betriebes, da er durch das Scannen über die Naht permanent auf und ab bewegt wird. Allerdings ist durch diese leichte Unstimmigkeit kein Problem beim Verständnis des Prozesses zu erwarten, da die Entwicklung der einzelnen Zonen eindeutig zu beobachten ist und das Verständnis somit nicht weiter beeinflusst.

6.2.3 Die Entwicklung der einzelnen Zonen

Nachdem die einzelnen Phasen beschrieben wurden, wird dies nun zusammengefasst und die Entwicklung der einzelnen Zonen in der Mikrostruktur der *in situ* Lötung beschrieben und diskutiert. Dafür werden markante Positionen in den einzelnen Ergebniskarten der Phasen eingetragen. Diese markieren in der Regel ein Verschwinden oder Hinzukommen einer Phase. So können alle Einzelergebnisse der Phasen übersichtlicher verknüpft und die Entwicklung in den einzelnen Zonen verständlicher dargestellt und diskutiert werden. In Abb. 6.19 ist die im Folgenden verwendete Nummerierung gezeigt. Zusätzlich sind die verschiedenen Zonen in unterschiedlichen Farben markiert. Dabei ist die Übergangszone neben dem Grundmaterial (Zone I) in grün markiert (Pos. 13–17) und der Zentralbereich zu Beginn in dunkelrot (Pos. 1–2). Dieser Zentralbereich teilt sich im Verlauf in die α_2 -reiche Zone II (rosa) (Pos. 3–6) und die Zone III (grau) (Pos. 7–9) auf. Außerdem spaltet sich Zone III in die β_o -reiche Zone IIIa (dunkelblau) (Pos. 10) und die τ_3 -reiche Zone IIIb (hellblau) (Pos. 11–12) auf. Zusätzlich ist in Abb. 6.20 zum besseren Verständnis ein zeit- und orts aufgelöstes Schema der Naht mit den verschiedenen Zonen gezeigt. Außerdem ist in Abb. 6.21 ein Fließdiagramm mit dem Verlauf der Phasenzusammensetzung der einzelnen Zonen zu sehen. Eine Tabelle mit den Phasenanteilen an den einzelnen Positionen befindet sich in Anhang A.5.

6.2.3.1 Die Entwicklung der Übergangszone - Zone I

Zunächst wird die Entstehung der Übergangszone in der Naht neben dem Grundmaterial diskutiert und die Ergebnisse der Pos. 13–17 interpretiert. Da diese Zone als erstes auskristallisiert, wird sie als Zone I bezeichnet. Die einzelnen Änderungen in der Phasenzusammensetzung sind in den Ergebniskarten in Kap. 6.2.2 grün markiert und im Fließdiagramm (Abb. 6.21) auf der linken Seite dargestellt. Daraus wird deutlich, dass sich die Phasenzusammensetzung immer von der im Zentralbereich unterscheidet. Da der γ -Anteil diese Zone deutlich markiert, sind die Pos. 13–17 dieser Zone immer so gewählt, dass der γ -Anteil ca. 40–60 Vol.-% beträgt. Zu Beginn ist der Übergangsbereich schwer zu messen, da sich der Nahtbereich schnell aufweitet und sich dadurch die Position dieser zunächst schmalen Zone stark verändert. In den ersten 10 min beträgt die Änderung über 50 μm und nach der ersten Stunde ist die Zone I um ca. 100 μm in den Bereich des ursprünglichen Grundmaterials gewandert. Die Theorie des TLP-Lötens besagt, dass zu Beginn das Grundmaterial aufgelöst oder angelöst wird, was hier deutlich zu sehen ist. In dieser Zone liegen von Beginn an die Phasen aus dem Grundmaterial γ und α_2 vor. Zudem sind die Phasen L , β und α zu identifizieren.

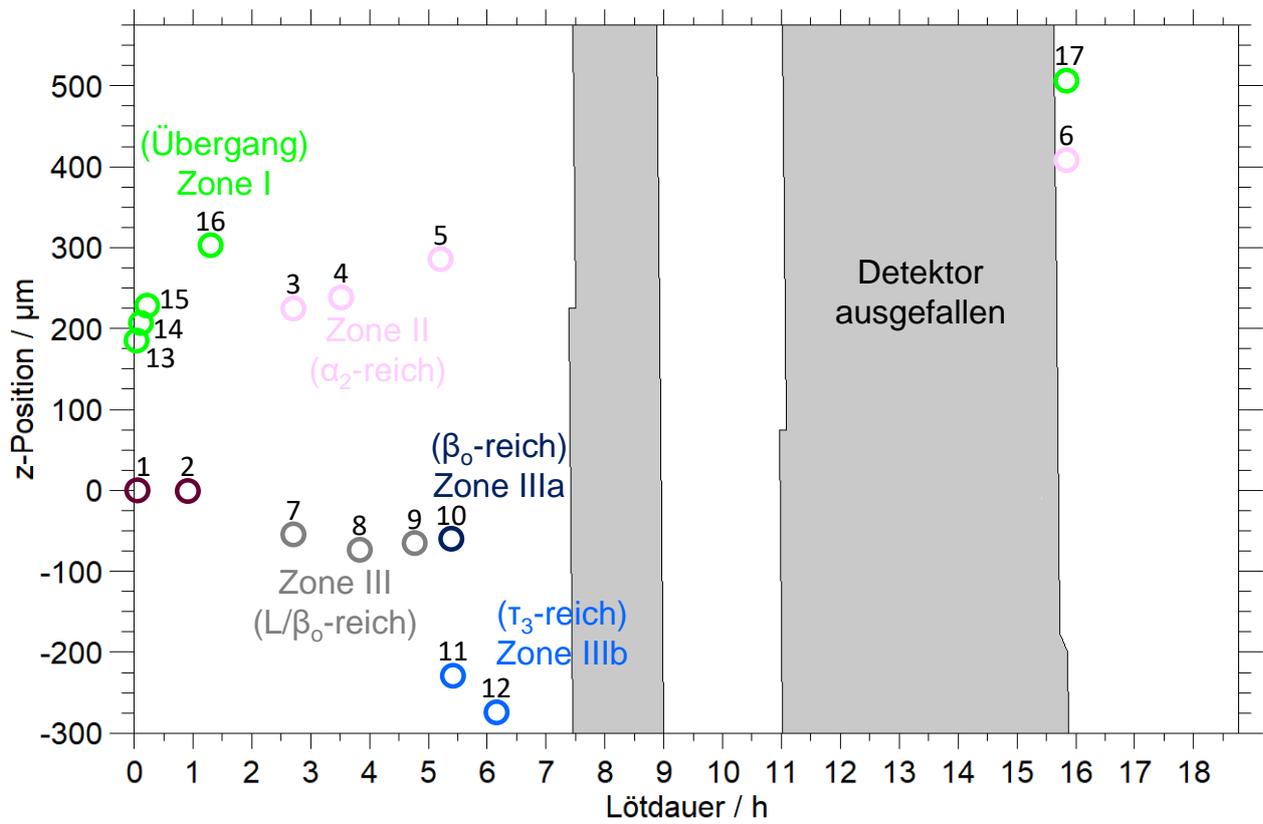


Abbildung 6.19: Die Nummerierung der markierten Positionen (Pos.).

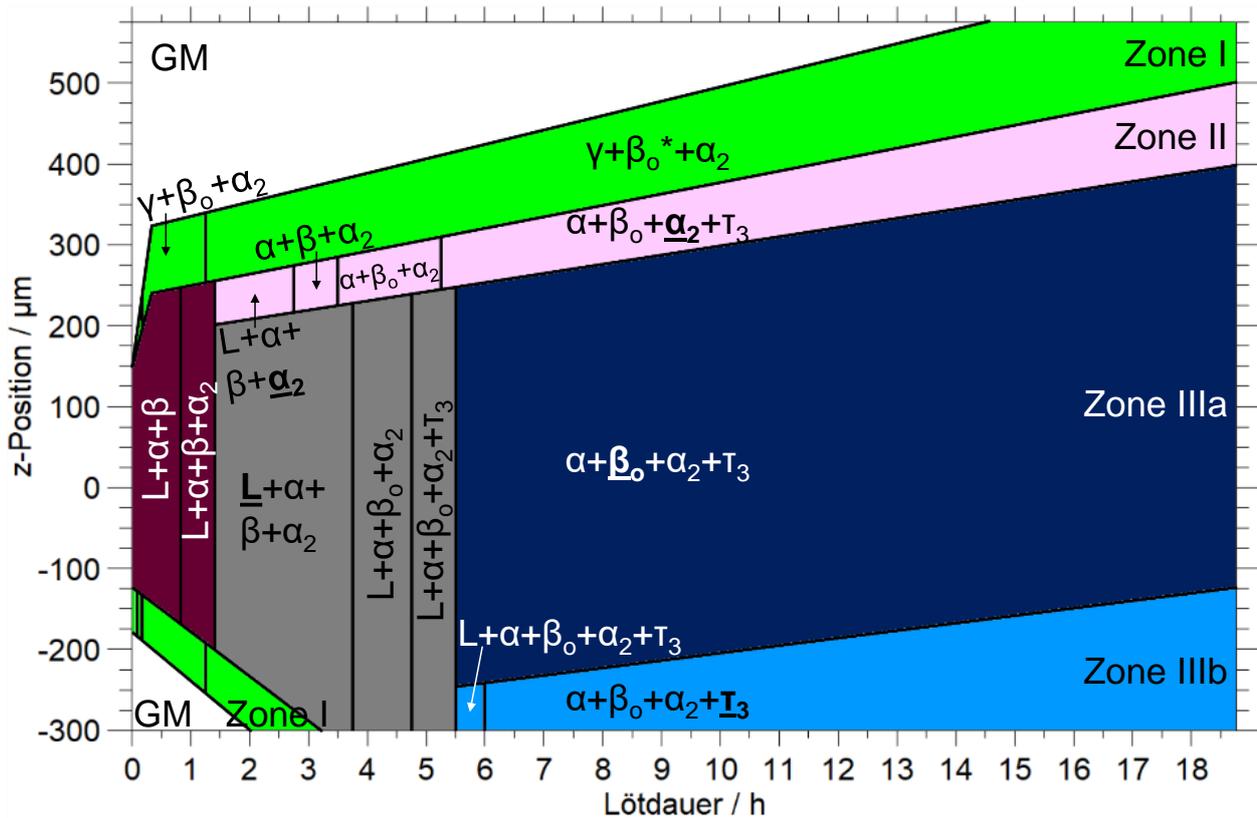


Abbildung 6.20: Schema der Entwicklung der Phasenzusammensetzung und der Zonen in der Ni-haltigen *in situ* Messung. Dabei entspricht die gewählte Farbe den Markierungen in den Ergebniskarten und im Fließdiagramm (Abb. 6.21) (GM: Grundmaterial). Wenn in mehreren Zonen zeitgleich die gleichen Phasen vorliegen, ist die dominierende Phase unterstrichen.

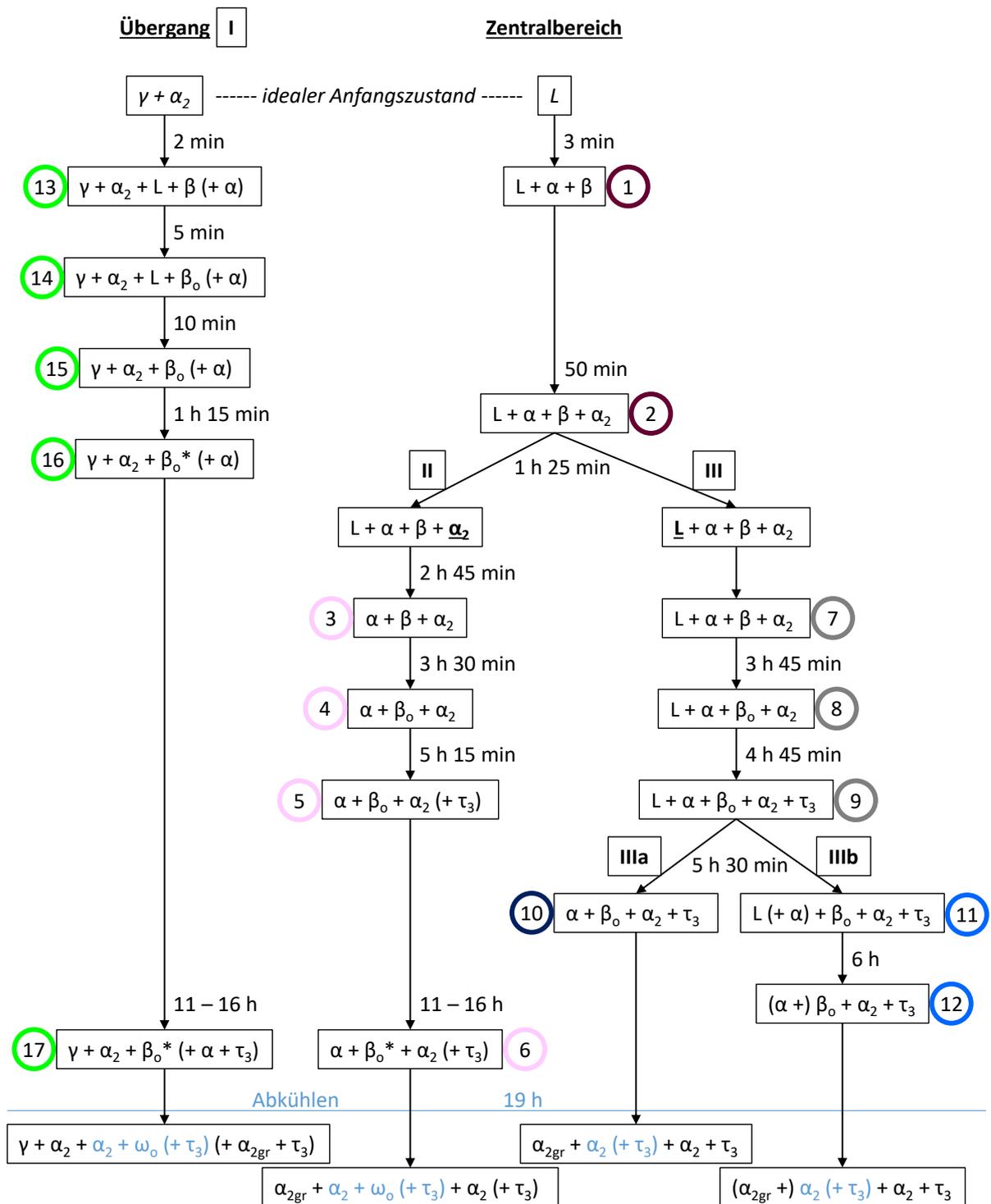


Abbildung 6.21: Schema der Phasenverläufe und daraus resultierende Entwicklung der einzelnen Zonen. Phasen mit geringen Anteilen stehen in Klammern. Nach der Aufspaltung in Zone II und III sind die entscheidenden Phasenanteile markiert, da zunächst noch die gleichen Phasen vorliegen. Blau markierte Phasen nach dem Abkühlen entstehen aus dem Zerfall der β_o/β_o^* -Phase.

Die Übergangszone zum unteren Grundmaterial verhält sich zu Beginn etwas anders als die zum oberen, was am Verlauf des Anteils der γ -Phase zu sehen ist. Allerdings bewegt sich die Zone unten aus dem Scanbereich und kann spätestens nach 2 h Löttdauer nicht mehr beobachtet werden. Daher bezieht sich diese Analyse auf die Übergangszone in das obere Grundmaterial. Dabei sehen sich die Mikrostrukturen dieser beiden Übergangszonen am Ende sehr ähnlich, was darauf hindeutet, dass die Entwicklung auf beiden Seiten die gleiche ist. Dies wird auch nach der Theorie des TLP-Lötens erwartet.

Im Folgenden wird der Verlauf und die Veränderung der einzelnen Phasen mit der Zeit innerhalb der Zone I beschrieben. Der Anteil der Schmelze nimmt gleich zu Beginn ab und die Zone I ist nach ca. 10 min auskristallisiert, was die Pos. 15 markiert. Die lokale chemische Zusammensetzung verschiebt sich durch das Anlösen des Grundmaterials schnell, womit folglich die Ni-Konzentration abnimmt und sich der Anteil der Schmelze reduziert. Der Anteil der γ -Phase bleibt nach der Auswahl der Positionen konstant. Ebenso ändern sich deren Gitterparameter mit Ausnahme des Anfanges, wo sich das Grundmaterial noch homogenisiert, im Verlauf der Zeit nicht deutlich. Somit scheint die chemische Zusammensetzung der γ -Phase in dieser Zone I mit der Zeit konstant zu sein. Ebenso wie der Anteil der γ -Phase bleibt der Anteil der β_o -Phase in dieser Zone mit der Zeit konstant. Die β -Phase liegt von Beginn an in der Naht vor und es ergibt sich somit, dass sie auch in Zone I stabil ist. Dabei nimmt sowohl der Gitterparameter als auch das Vol./At. mit der Zeit ab, was auf eine Zunahme der Al- und eine Abnahme der Ti-Konzentration hindeutet. Dies ist in der Nähe des Grundmaterials aufgrund des Konzentrationsunterschiedes zu erwarten. Diese Änderung der chemischen Zusammensetzung führt dazu, dass sich die Phase bereits nach 5 min zu ordnen beginnt, was die Pos. 14 markiert. Die Ordnung der β -Phase entsteht durch eine ausreichend hohe Al- und Nb-Konzentration, die hier unmittelbar neben dem Grundmaterial schnell erreicht wird. Nach ca. 1 h 15 min erreicht der Ordnungsparameter einen Wert von 0,015 und markiert somit den Beginn des verhältnismäßig hoch geordneten β_o^* (Pos. 16). Der Ordnungsparameter nimmt bis zu 4 h Löttdauer weiterhin zu, was anzeigt, dass die Ti-Konzentration abnimmt, was ebenso durch die Änderungen des Vol./At. bestätigt wird. Während der Ordnungsparameter danach konstant bleibt, nimmt das Vol./At. über die Zeit weiter leicht zu, was zeigt, dass sich die chemische Zusammensetzung der β_o -Phase im Gegensatz zu der γ -Phase mit der Zeit leicht ändert.

Die α_2 -Phase liegt in der Zone I von Anfang an vor, da sie auch im Grundmaterial enthalten ist. Der Anteil bleibt zunächst unverändert mit einem Wert wie auch im Grundmaterial. Er nimmt im weiteren Verlauf zu Pos. 16 und 17 leicht zu und liegt hier somit etwas über dem des Grundmaterials. Dabei ist zu berücksichtigen, dass durch die Strahlbreite von 25 μm ein Einfluss der α_2 -reichen Zone unmittelbar daneben nicht ausgeschlossen werden kann und

dazu führen könnte, dass der α_2 -Anteil hier höher bestimmt wird, als er lokal tatsächlich ist. Das Vol./At. ist in Zone I etwas größer als im Grundmaterial, weil die Ti-Konzentration durch das Lot höher ist. Nach ca. 1 h 30 min (nach Pos. 16) gleicht sich mit der Zeit das Vol./At. dem des Grundmaterials an, was somit auch für die chemische Zusammensetzung gilt. Des Weiteren liegt die α -Phase von Beginn an in der Zone I vor, aber mit geringerem Anteil als im Zentralbereich. Sie bleibt über die gesamte Zeit erhalten. Nach 16 h Lötdauer ist die τ_3 -Phase in Zone I auch mit einem geringen Anteil festzustellen, dies markiert die Pos. 17 und gleichzeitig den äußersten Rand der Phase in der Lötnaht.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass diese Zone somit bereits nach 10 min auskristallisiert ist. Danach sind Änderungen der chemischen Zusammensetzung bis zu 4 h Lötdauer deutlich zu sehen.

6.2.3.2 Die Entwicklung des Zentralbereichs - Zone II und III

Nun wird die Entwicklung des Zentralbereichs diskutiert, dessen Änderungen in der Phasenzusammensetzung durch die Pos. 1–12 markiert werden. Dies ist im Fließdiagramm (Abb. 6.21) auf der rechten Seite zu sehen. Zunächst werden entscheidende Änderungen im Zentralbereich in dunkelrot markiert. Ab der Aufspaltung des Zentralbereichs in die Zonen II und III werden die entsprechenden Farben wie im Fließdiagramm verwendet. Dies ist außerdem in dem Schema der Entwicklung dieser Naht in Abb. 6.20 zu sehen. In diesem Unterkapitel werden die Entwicklungen zwischen den einzelnen, markierten Positionen diskutiert, um die Entwicklungen der Phasen und der Mikrostruktur verständlich zu machen. Dabei wird der Zentralbereich nach der Aufspaltung in die zwei Zonen II und III zunächst weiterhin gemeinsam behandelt, weil jeweils die gleichen Änderungen stattfinden (vgl. Fließdiagramm Abb. 6.21), nur etwas zeitverschoben oder weniger bzw. stärker ausgeprägt.

1 (L+ β + α) nach 3 min - Zentralbereich

In der Mitte ist der Anteil der Schmelze zu Beginn mit 98 Vol.-% am höchsten. Hier haben sich auch von Anfang an schon die β - und die α -Phase gebildet, deren Anteile zu jeweils ca. 1 Vol.-% bestimmt werden. Beide Phasen liegen in einer ungeordneten Kristallstruktur vor. Das FWHM der Peaks der α -Phase ist mehr als 1,5-mal so groß wie das der β -Phase, was darauf hindeutet, dass die Kristallite der α -Phase kleiner sind als die der β -Phase. Hier in der Mitte liegt durch den hohen Anteil der Schmelze ein geringerer Anteil der β -Phase vor als zeitgleich im Übergang (Zone I) zum Grundmaterial. In der Schmelze findet permanent Bildung, Auflösung und Wachstum von Keimen statt.

Die β -Phase entsteht vermutlich direkt aus der Schmelze. Die beiden binären Phasendiagramme Ni-Ti und Al-Ti legen dies nahe, wobei man sich in der Naht zu Beginn vermutlich hauptsächlich auf das Ni-Ti-Phasendiagramm berufen sollte. Die β -Phase startet mit einem großen Vol./At., welches mit der Zeit abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Struktur zu Beginn sehr Ti-reich ist, was auch zur Stöchiometrie der ungeordneten β -Ti-Phase passt.

Die α -Phase ist nach dem binären Ni-Ti-Phasendiagramm bei dieser Löttemperatur nicht zu erwarten. Nach dem Al-Ti-Phasendiagramm wird lokal 19 At.-% Al für die Struktur bei dieser Temperatur benötigt [27]. Dies deutet darauf hin, dass die α -Phase durch das Al aus dem Grundmaterial stabilisiert wird. Vermutlich liegt durch Inhomogenitäten in der Schmelze lokal ausreichend Al für α -Keime vor. Diese Inhomogenitäten können zum einen von angelösten Körnern aus dem Grundmaterial kommen. Zum anderen bilden sich Ti-reiche β -Körner, die lokal wiederum zu einem Al-Überschuss führen können. Die α -Phase beginnt mit dem für diese Phase kleinsten Vol./At., was auch darauf hindeutet, dass die Keime zu Beginn verhältnismäßig Al-reich sind.

1 \rightarrow 2 (+ α_2) nach 50 min - Zentralbereich

Nach ca. 50 min entsteht die geordnete α_2 -Phase im Zentralbereich der Lötnaht auf der ganzen Breite von ca. 300 μm . Die Phase liegt im Grundmaterial und entsprechend in Zone I von Beginn an vor, nur im Zentralbereich in den ersten ca. 50 min nicht.

Von Pos. 1 zu 2 nimmt der Anteil der Schmelze etwas ab (um ca. 10 Vol.-%), wohingegen die Anteile der vorliegenden Phasen α und β zunehmen. Dabei nimmt der α -Anteil mit ca. 7 Vol.-% deutlicher zu als der Anteil der β -Phase mit ca. 2 Vol.-%. In der Schmelze finden weiterhin permanent Bildung, Wachstum und Auflösung von Keimen statt, während der Schmelzpunkt durch die Änderung der chemischen Zusammensetzung ansteigt. Bei der β -Phase nimmt das Vol./At. ab, was darauf hindeutet, dass mehr Al-Atome bzw. weniger Ti-Atome in der Struktur vorliegen. Dies passt zu der zu erwartenden Änderung der chemischen Zusammensetzung der Schmelze durch die Diffusion.

Nach dem binären Al-Ti-Phasendiagramm sind bei der Löttemperatur ca. 25 At.-% Al für die Bildung der α_2 -Phase nötig. Dies weist darauf hin, dass nach 50 min Löten ein entsprechend hoher Al-Anteil in der gesamten Lötnaht vorliegt und somit die geordnete α_2 -Phase stabilisiert. Da zusätzlich die α_2 -Phase eine geringe Löslichkeit für Ni aufweist, wird angenommen, dass der Al-Gehalt ausschlaggebend für die Bildung der α_2 -Phase ist. Ab der Entstehung der α_2 -Phase verringert sich der Anteil der α -Phase deutlich, geht aber nicht komplett zurück. Die Gitterparameter der beiden Strukturen sind bei der Entstehung der geordneten Phase gleich, was anzeigt, dass die α_2 -Phase aus der vorliegenden α -Phase entsteht. Vermutlich

ordnen sich die α -Keime lokal durch den zunehmenden Al-Anteil in der umgebenden Schmelze. Allerdings steigt der α_2 -Anteil sehr deutlich an, sodass der Anteil schnell über dem von α liegt. Unmittelbar nach Entstehung der geordneten Struktur nehmen deren Gitterparameter ab. Im Vergleich dazu nehmen die Gitterparameter der α -Phase gleichzeitig zu. Diese Relation passt zu den bekannten Gitterparametern [3, 45]. Das Vol./At. der α_2 -Phase nimmt direkt nach Entstehung ab, was mit weiter zunehmendem Al-Anteil zu begründen ist. Im Gegensatz dazu nimmt das Vol./At. der α -Phase ab der Bildung der geordneten Struktur zu, was mit zunehmendem Ti-Anteil zu begründen ist. Das heißt, im Folgenden nähern sich die beiden Strukturen den idealen Stöchiometrien an und liegen nebeneinander vor.

2 \rightarrow 3 oder 7 (- L oder L nur reduziert) nach 2 h 45 min - Zone II und III

Nach ca. 1 h 25 min ist eine Aufspaltung des Zentralbereichs in zwei unterschiedliche Zonen mit weiterhin den selben Phasen, nur verschiedenen Anteilen, zu sehen. Dabei entsteht oben die α_2 -reiche Zone II und in der Mitte die Zone III, die reich an β und Schmelze ist. Erst nach ca. 2 h 45 min kristallisiert die Zone II komplett aus zu $\beta + \alpha_2 + \alpha$ (Pos. 3). Dabei nimmt dort der Anteil der Schmelze in weniger als 2 h um ca. 88 Vol.-% ab. In der anderen Zone bleibt die Schmelze zum Teil vorhanden und nimmt lediglich um ca. 55 Vol.-% ab (Pos. 7), sodass weiterhin die gleichen Phasen vorliegen wie in Pos. 2 ($L + \beta + \alpha_2 + \alpha$). In beiden Zonen sind die Änderungen der einzelnen Parameter der Phasen gleich, lediglich unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies zeigt, dass die Diffusion in beiden Zonen stattfindet, allerdings entstehen verschieden hohe Konzentrationen, was durch die unterschiedlichen Änderungen der Parameter deutlich wird.

In beiden Zonen steigt der Anteil der β -Phase ähnlich deutlich an. Dessen Vol./At. nimmt im Vergleich zu Pos. 2 ab, was anzeigt, dass im Verlauf die Konzentration von Al zu bzw. von Ti abnimmt. Dabei verhält sich die Änderung in beiden Zonen gleich, was darauf hindeutet, dass die chemische Zusammensetzung der β -Phase homogen über beide Zonen ist. Die Entwicklung der β -Phase nimmt somit keinen Einfluss auf die Aufteilung in die zwei Zonen. Auch der Anteil der α_2 -Phase steigt in beiden Zonen an. Dabei bildet sich allerdings in Zone II deutlich mehr α_2 als in Zone III. Das Vol./At. und das c/a-Verhältnis der α_2 -Phase sind dabei in den beiden Zonen deutlich unterschiedlich, was darauf hindeutet, dass zwei chemisch verschiedene α_2 -Phasen entstehen. Generell nimmt das Vol./At. auf der ganzen Breite der Naht ab, was auf eine Zunahme von Al hindeutet. In Zone II steigt der Anteil an Al deutlicher an als in Zone III und stabilisiert hier die α_2 -Phase. In Zone III ist bei keiner Phase eine so deutliche Änderung des Al-Gehaltes zu sehen. Allerdings liegt hier durch den Temperaturunterschied der Grundmaterialblöcke ein hoher Anteil Schmelze vor, die chemisch nicht analysiert werden konnte. Diese nimmt hier zunächst vermutlich einen großen Anteil des nachdiffundierenden Al

auf. In Zone II wachsen die α_2 -Körner, und somit kristallisiert Zone II im Weiteren komplett aus. Während der Anteil der α_2 -Phase zunimmt, sinkt der Anteil der ungeordneten α -Phase. Dabei nimmt deren Vol./At. zu, die Struktur wird also Ti-reicher. Damit nähern sich beide Phasen weiterhin ihrer idealen Stöchiometrie an. Hierbei werden zunächst die Elemente Al und Ti betrachtet, da diese den höchsten Anteil ausmachen. Das Nb liegt vermutlich in der β -Phase vor, da es dort nach dem binären Ti-Nb-Phasendiagramm löslich ist. Allerdings ist der Effekt bei 5 At.-% im Grundmaterial im Gegensatz zu 45 At.-% Al vermutlich zunächst gering. Des Weiteren wird vermutet, dass das Ni sich wegen des schmelzpunktsenkenden Effektes hauptsächlich in der Restschmelze befindet.

Somit ist zusammenzufassen, dass hauptsächlich die Diffusion von Al aus dem Grundmaterial zu der Teilung in diese beiden Zonen führt. Dabei reichert sich das Al in Zone II in der α_2 -Phase und in Zone III in der Schmelze an. Im Weiteren werden nachfolgende Änderungen in diesen beiden Zonen zunächst zusammen beschrieben, weil die Änderungen der vorliegenden Phasen im Zentralbereich gleich sind. Allerdings ändern sich in beiden Zonen die einzelnen Anteile der Phasen, worauf jeweils eingegangen wird.

3 → 4 und 7 → 8 ($\beta \rightarrow \beta_o$) nach 3 h 30 min bzw. 3 h 45 min - Zone II und III

Nach mehr als 3 h beginnt sich die β -Phase annähernd über die ganze Nahtbreite zeitgleich zu ordnen. Die Phasenanteile ändern sich entsprechend der Zonen unterschiedlich. In Zone II nimmt der Anteil der α_2 -Phase zu und gleichzeitig der Anteil der β -Phase ab. In Zone III hingegen nimmt der Anteil der β -Phase zu, während der Anteil der Schmelze abnimmt und der Anteil von α_2 annähernd konstant bleibt. Der Anteil der α -Phase bleibt über beide Zonen konstant niedrig. Alle Parameter der beiden Phasen α_2 und α ändern sich kaum. Dies lässt darauf schließen, dass die beiden Strukturen keinen Einfluss auf die Ordnung der β -Phase nehmen. Generell nimmt das Vol./At. von α_2 leicht ab (mehr Al) und von α leicht zu (mehr Ti), was der bisherigen Entwicklung entspricht.

Der Anteil der β -Phase ändert sich in beiden Zonen unterschiedlich, wobei deren Vol./At. annähernd über die ganze Nahtbreite gleich bleibt, was zeigt, dass die chemische Zusammensetzung über die ganze Nahtbreite weiterhin ähnlich ist. Es nimmt lediglich ein wenig ab, was darauf hinweist, dass die Al-Konzentration in der Phase stetig zunimmt. Das Vol./At. der β -Phase ändert sich bei der Entstehung der Ordnung nicht schlagartig.

Für die Ordnung der β -Phase wird bei der Löttemperatur nach den entsprechenden binären Phasendiagrammen [27, 125] und dem ternären Al-Nb-Ti-Phasendiagramm von Witusiewicz [113] sowohl Nb als auch Al benötigt. Nach dem Phasendiagramm sind zwischen 1060 °C und 1150 °C ca. 10 At.-% Nb und ca. 20 At.-% Al notwendig. Dabei ist zu berücksichtigen,

dass die Linie zwischen der ungeordneten und geordneten Phase gestrichelt eingezeichnet ist, also nur abgeschätzt ist. Im ternären Al-Ni-Ti-Phasendiagramm ist bei hohen Temperaturen keine Ordnung eingezeichnet. Allerdings gilt hier die Vermutung, dass das Ni mit dem schmelzpunktsenkenden Effekt in der Restschmelze verbleibt und nur einen geringen oder gar keinen Einfluss auf die Ordnung der β -Phase hat. Durch die permanente Diffusion entsteht ab einer bestimmten Nb-Konzentration eine Ordnung der β -Phase, die in Zone II ca. 15 min vor Zone III zu sehen ist. In Zone II wachsen die α_2 -Körner und bauen vermutlich nur wenig Nb ein, was zur Folge hat, dass im sie umgebenden Bereich ein höherer Nb-Gehalt vorliegen könnte, der wiederum zu einer Ordnung in der β -Phase führt. Auf der gesamten Breite von Zone III (Pos. 8) entsteht die Ordnung zur gleichen Zeit. Hier liegt, im Gegensatz zu Zone II, noch Schmelze vor. Diese sorgt entlang der Korngrenzen für einen relativ schnellen chemischen Ausgleich der Nb- und Al-Konzentration. Im weiteren Verlauf ist recht schnell ein Ordnungsparameter von ca. 0,007 erreicht. Nach Kap. 4.2.3 ist anhand des Ordnungsparameters eine Abschätzung der chemischen Zusammensetzung möglich. Wenn bei diesem Ordnungsparameter von wenigstens 1 At.-% Nb ausgegangen wird, müssen mindestens 18 At.-% Al vorliegen. Zone II weist diese Ordnung bereits nach ca. 30 min auf, und in Zone III liegt diese ca. 1 h später vor.

Im Zentralbereich entsteht die Ordnung der β -Phase deutlich später als in der Zone I und bei kleinerem Vol./At., also bei einer anderen chemischen Zusammensetzung. Dies ist damit zu begründen, dass im Zentralbereich zunächst hauptsächlich Al neben Ti vorliegt, was zu dem geringeren Vol./At. führt, und es länger braucht bis die Nb-Konzentration für die Ordnung ausreichend hoch ist.

4 \rightarrow 5 und 8 \rightarrow 9 (+ τ_3) nach 5 h 15 min bzw. 4 h 45 min - Zone II und III

Nach ca. 5 h entsteht in der ganzen Naht die Ni-reiche τ_3 -Phase. Weiterhin ändern sich die Phasenanteile in der Naht wie in den vorhergehenden Schritten. In Zone II nimmt der Anteil von α_2 zu und von β_o ab. In der Zone III nimmt weiterhin der β_o -Anteil zu und der Anteil der Schmelze ab, wobei der α_2 -Anteil unverändert bleibt. In beiden Zonen liegt die α -Phase weiterhin mit einem kleinen, konstanten Anteil vor. Die Phasenzusammensetzung scheint keinen großen Einfluss auf die Bildung der τ_3 -Phase zu haben, da sie über die gesamte Naht (also auch über beide Zonen) hinweg entsteht.

Der β_o -Anteil ist in Zone III (Pos. 9) um ca. 30 Vol.-% höher als in Zone II (Pos. 5). Dabei bleibt das Vol./At. von β_o in Zone II konstant und nimmt in Zone III ab, was anzeigt, dass hier die Al-Konzentration ansteigt. Daraus folgt, dass sich die β_o -Phase chemisch nicht mehr in beiden Zonen gleich entwickelt. Der steigende Al-Gehalt in der Naht reichert sich in Zone III in der β_o -Phase an und sorgt für einen Anstieg des Phasenanteils. Im Gegensatz

dazu befindet sich der höhere Al-Gehalt in Zone II in der α_2 -Phase. Hier nimmt das Vol./At. ab und der α_2 -Anteil zu, wohingegen beides in Zone III konstant bleibt.

Die ternäre τ_3 -Phase erstreckt sich im Al-Ni-Ti-Phasendiagramm über einen großen Bereich, wobei nach dem Phasendiagramm von Schuster et al. [32] bei 1000 ° mindestens 15 At.-% Ni vorliegen müssen und höchstens 47 At.-% Ti. Nach dem mit Thermo-Calc berechneten ternären Phasendiagramm wird bei 1110 °C mehr als 20 At.-% Ni und weniger als 56 At.-% Ti benötigt. Diese Werte dienen nur der Orientierung, aber es wird klar, dass die τ_3 -Phase durch eine verhältnismäßig hohe Ni-Konzentration und eine im Vergleich zur Lotlegierung deutlich niedrigere Ti-Konzentration stabilisiert wird. Der Al-Anteil liegt in der Naht schon früher ausreichend hoch vor, was durch die Ordnung in der β_o -Phase deutlich wird. Da die bisher vorliegenden Phasen eine geringe Löslichkeit von Ni aufweisen und das Ni als schmelzpunktsenkendes Element eingesetzt wird, ist zu vermuten, dass es sich hauptsächlich in der Restschmelze befindet. Die Restschmelze bewegt sich nach unten (Zone III), was dazu führt, dass hier eine höhere Ni-Konzentration vorliegt. Daher entsteht die τ_3 -Phase in Zone III früher als in Zone II. In Zone II liegt keine Restschmelze mehr vor, aber die Entstehung der τ_3 -Phase lässt darauf schließen, dass die Korngrenzen der α_2 -Körner Ni-reich sind. Somit entsteht die τ_3 -Phase aus der Restschmelze (Zone III) oder etwas später in Zone II an den Ni-reichen Korngrenzen. Dies bestätigt auch die Mikrostruktur nach dem Löten. Die τ_3 -Phase entsteht zeitgleich über die ganze Zone III, was darauf hindeutet, dass die Restschmelze weiterhin chemisch homogen ist. Dahingegen ist das Vol./At. von τ_3 in Zone III kleiner als in Zone II, was anzeigt, dass sich die chemische Zusammensetzung der Phase in den beiden Zonen unterscheidet.

Die τ_3 -Phase entsteht später, als es nach den verschiedenen ternären Phasendiagrammen zu erwarten wäre. Dies könnte daran liegen, dass das Nb die β_o -Phase stabilisiert und die Phasengrenzen damit deutlich verschiebt. Evtl. wird zudem durch die Ordnung mehr Al in der β_o -Phase gebunden und beeinflusst somit auch die Phasengrenzen.

Unterschied der Zonen II und III

Eine Aufspaltung des Zentralbereichs ist bereits nach ca. 1 h 25 min zu sehen. Die Ordnung der β -Phase und das Entstehen der τ_3 -Phase findet in beiden Zonen statt, lediglich zeitlich etwas verschoben. Allerdings ändern sich mit der Zeit die Phasenanteile unterschiedlich. In Zone II nimmt der α_2 -Anteil deutlich zu und zudem ist diese Zone nach ca. 2 h 45 min komplett auskristallisiert. Im weiteren Verlauf nimmt dort der Anteil der β/β_o -Phase ab. Dahingegen liegt in Zone III neben einem hohen und außerdem zunehmendem β/β_o -Anteil lange Schmelze vor. Dieser Anteil nimmt mit der Zeit ab, bleibt aber insgesamt ca. 2 h 45 min länger erhalten als in Zone II. Hier steigt der Al-Anteil deutlich in der α_2 -Phase an, wohingegen dies in

Zone III zunächst anhand keiner Phase zu sehen ist. Daher liegt hier die Vermutung nahe, dass das nachdiffundierende Al aus dem Grundmaterial hier zunächst hauptsächlich in der Schmelze vorliegt. Somit entstehen in den zwei Zonen chemisch verschiedene α_2 -Phasen, während die β/β_o -Phase eine einheitliche chemische Zusammensetzung aufweist.

5 → 6 ($\beta_o \rightarrow \beta_o^*$) nach 11-16 h - Zone II

In Zone II überschreitet die β_o -Phase nach 11–16 h den Ordnungsparameter von 0,015 und wird nun als β_o^* bezeichnet. Dies ist in Zone III zu keiner Zeit zu sehen. In der Zone II nimmt mit der Zeit der Anteil der α_2 -Phase zu und der Anteil der β_o -Phase ab. Zudem steigt der Anteil der τ_3 -Phase leicht an, und der Anteil der α -Phase bleibt konstant niedrig.

Laut gemessener Mikrostruktur liegt in dieser Zone nach 19 h Lötten hauptsächlich α_2 vor mit kleinen Anteilen der β_o - und τ_3 -Phase in den Korngrenzen. Auffällig ist, dass quer über Zone II ein Gradient beim Anteil der β_o -Phase und bei dem zugehörigen Ordnungsparameter zu beobachten ist. Dieses Ergebnis könnte durch Ungenauigkeiten in der Messung hervorgerufen werden. Da die Strahlgröße 25 μm beträgt und zusätzlich die Rotationsachse bei der Drehung der Probe vermutlich leicht taumelt, sind Einflüsse von benachbarten Zonen nicht auszuschließen. In der angrenzenden Zone I liegt das höher geordnete β_o^* vor und beeinflusst die Ordnung in Pos. 6 vermutlich deutlich. Die α_2 -Körner wachsen mit der Zeit, was daran zu erkennen ist, dass die Struktur der Debye-Scherrer-Ringe (trotz der Mittelung über alle Körner) etwas körniger wird. Ein Wachsen der α_2 -Körner führt dazu, dass Ni in das Grundmaterial geschoben wird, da es in der α_2 -Phase nicht eingebaut wird und nur langsam abdiffundiert. So ist zwischen den Zonen I und II ein geringer Anstieg des Anteils der τ_3 -Phase zu sehen.

Generell gilt hier, dass die Zone II mit der Zeit ausgeprägter wird, indem der Anteil der α_2 -Phase immer weiter zunimmt, deren Körner wachsen und somit eine massive Barriere mit wenigen Korngrenzen entsteht. Dies zeigt sich in den EDX-Messungen (Abb. 6.6), die klare Unterschiede zwischen ober- und unterhalb der Zone mit den großen, rechteckförmigen α_2 -Körnern aufweisen.

9 → 10 oder 11 (- L oder L konstant) nach 5 h 30 min - Zone IIIa und IIIb

Nach ca. 5 h 30 min spaltet sich Zone III in die Zonen IIIa und IIIb auf, wobei die Zone IIIa in der Mitte der Naht liegt und die Zone IIIb im unteren Teil der Naht positioniert ist. Die Aufspaltung zeigt sich daran, dass der Anteil der Schmelze von Pos. 9 zu Pos. 10 (Zone IIIa) abnimmt und die Zone vollständig auskristallisiert, wohingegen der Anteil von Pos. 9 zu Pos. 11 konstant bleibt. Der Anteil der τ_3 -Phase nimmt in beiden Zonen deutlich zu. Dafür

bleiben die Anteile der β_o - und der α_2 -Phase in der auskristallisierten Zone IIIa konstant und nehmen in Zone IIIb ab, in der der Schmelzanteil konstant bleibt.

Der Gitter- und der Ordnungsparameter der β_o -Phase ändert sich in beiden Zonen nicht deutlich. Dies deutet darauf hin, dass die chemische Zusammensetzung der Phase erhalten bleibt. Das Vol./At. der α_2 -Phase sinkt lediglich leicht in der Zone IIIb, in der auch der Anteil der Phase abnimmt. Während der Anteil der τ_3 -Phase deutlich zunimmt, bleibt das Vol./At. unverändert und weist keinen Unterschied zwischen Zone IIIa und IIIb auf, was anzeigt, dass die chemische Zusammensetzung der τ_3 -Phase nach der Bildung konstant bleibt.

11 → 12 (- L) nach ca. 6 h - Zone IIIb

In Zone IIIb kristallisiert die Restschmelze nach ca. 6 h vollständig aus. Der vorherige Trend der Anteile der kristallinen Phasen setzt sich hier fort. Zusätzlich zu der Reduktion der Schmelze sinkt der Anteil der β_o -Phase und entsprechend steigt der Anteil der τ_3 -Phase weiterhin deutlich an. Die Anteile der α_2 - und α -Phase ändern sich nicht mehr. Während des Lötens hat sich die Ni-reiche Schmelze in diesen unteren Bereich der Naht bewegt. Daher befindet sich hier der Hauptanteil des schmelzpunktsenkenden Elements Ni, welches die τ_3 -Phase stabilisiert. Die Parameter der β_o -Phase bleiben unverändert, was darauf hindeutet, dass die chemische Zusammensetzung auch konstant bleibt. Dahingegen nimmt das Vol./At. der α_2 -Phase weiterhin etwas ab, was auf einen Anstieg der Al-Konzentration näher zum unteren Grundmaterial hindeutet.

Unterschied der Zonen IIIa und IIIb

Zone IIIa kristallisiert früher aus als Zone IIIb, weil sich die Ni-reiche Schmelze in der Naht nach unten bewegt hat. Während die Anteile von β_o und α_2 in Zone IIIa konstant bleiben und die Gitterparameter keine Änderungen der chemischen Zusammensetzung andeuten, nimmt der τ_3 -Anteil zu und der Anteil der Schmelze ab. Daher ist zu vermuten, dass die τ_3 -Phase hier eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie die Restschmelze aufweist. Im Gegensatz dazu entsteht die τ_3 -Phase in Zone IIIb zunächst auf Kosten der β_o - und der α_2 -Phase, da der Anteil der Schmelze konstant bleibt. Bei der α_2 -Phase nimmt nach dem Vol./At. lediglich der Ti-Gehalt etwas ab, während die β_o -Phase eine konstante chemische Zusammensetzung aufweist. In dieser Zone ist der Ni-Gehalt höher als in Zone IIIa, was zu dem höheren τ_3 -Anteil führt. Daher kristallisiert Zone IIIb später aus als Zone IIIa. Trotzdem weist das Vol./At. der τ_3 -Phase auf eine einheitliche chemische Zusammensetzung in den Zonen IIIa und IIIb hin.

6.2.4 Der Einfluss des Abkühlens

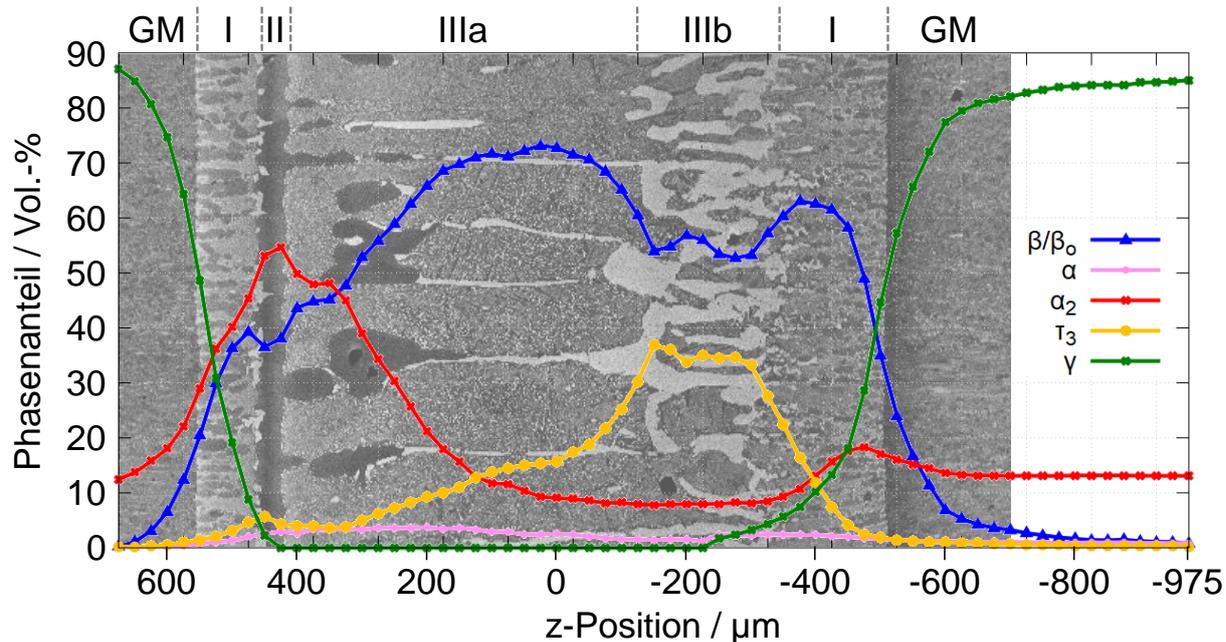
In diesem Kapitel wird der Einfluss des Abkühlens über 40 min nach 19 h Halten bei Löttemperatur diskutiert. Die unterschiedliche Phasenzusammensetzung in den einzelnen Zonen nach dem Abkühlen ist am Ende des Fließdiagramms (Abb. 6.21) ebenfalls gezeigt. Dabei sind Phasen in blau geschrieben, wenn sie aus dem Zerfall der β_o/β_o^* -Phase während des Abkühlens entstehen.

Für den Einfluss des Abkühlens werden zwei Scans über die Naht verglichen. Vor dem Abkühlen wird ein letzter Scan über die komplette Naht gemessen (Abb. 6.22a) und nach dem Abkühlen über 40 min wird ein weiterer Scan bei Raumtemperatur durchgeführt (Abb. 6.22b). Die beiden Verläufe passen sehr gut zu der Mikrostruktur nach dem Abkühlen. Dabei sind die einzelnen Zonen jeweils deutlich zu unterscheiden. Allerdings sind die Übergänge zwischen den Zonen etwas verschmiert, weil zum einen die Strahlgröße 25 μm beträgt und zum anderen die Rotationsachse bei der Drehung vermutlich ein wenig taumelte.

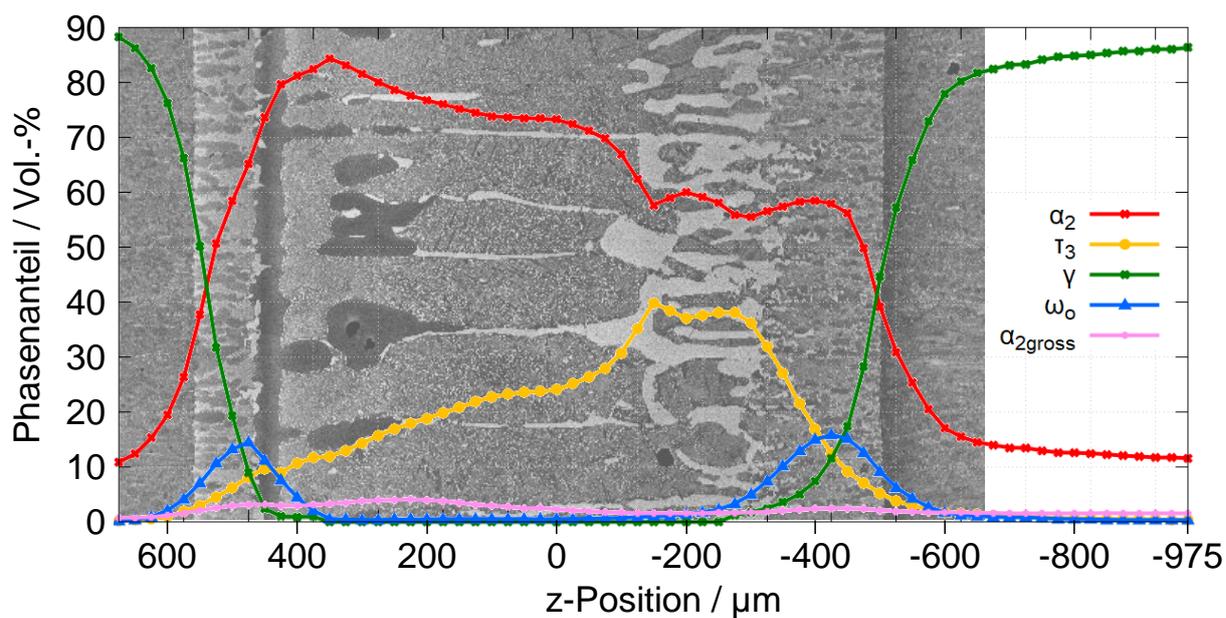
Die Verläufe des γ -Phasenanteils sind vor und nach dem Abkühlen gleich. Dabei liegt die γ -Phase im Zentralbereich (Zone II und III) der Naht nicht vor und zeigt unterschiedlich breite Übergangszonen (Zone I), was zu der Mikrostruktur passt. Die β_o -Phase liegt bei der Löttemperatur über die gesamte Naht mit einem hohen Anteil vor. Im Gegensatz dazu liegt die β_o -Phase nach dem Abkühlen gar nicht mehr vor, was bedeutet, dass sie während des Abkühlens komplett umwandelt. Der Anteil der α_2 -Phase zeigt bei der Löttemperatur den höchsten Anteil in Zone II und in dem angrenzenden Bereich. Diese Bereiche sind auch eindeutig in der Mikrostruktur nach dem Abkühlen zu erkennen. Der α_2 -Anteil steigt nach dem Abkühlen in allen Zonen deutlich an und ist dann die dominierende Phase in der Naht. Die α -Phase liegt nach dem Abkühlen geordnet vor, ist aber durch die größeren Gitterparameter deutlich von dem Haupt- α_2 zu unterscheiden. Der Anteil der Phase wird durch das Abkühlen nicht weiter beeinflusst. Auch bei der τ_3 -Phase ähneln sich der Verlauf vor und nach dem Abkühlen. Allerdings ist der Verlauf nach dem Abkühlen etwas glatter und der Anteil hat über die gesamte Naht um ca. 5–10 Vol.-% zugenommen. Schließlich wird die ω_o -Phase lediglich bei Raumtemperatur gemessen. Diese Phase liegt nur in den Zonen I auf beiden Seiten der Naht vor und oben in der angrenzenden Zone II.

Anhand der Differenzkurve (Abb. 6.23) wird deutlich, dass die β_o -Phase in Zone IIIa und IIIb in ca. 85 Vol.-% α_2 und ca. 15 Vol.-% τ_3 zerfällt. Passend dazu zeigt die Mikrostruktur nach dem Abkühlen die Bereiche mit feiner, eutektischer Mikrostruktur mit dunklen Anteilen der α_2 -Phase und hellen Anteilen der τ_3 -Phase, in Abb. 6.23 exemplarisch markiert mit einem schwarzen Kasten. Eine lokale Auswertung über die Grauwerte in einem vermutlich ehemaligen β_o -Korn bestätigt die Phasenanteile aus der HEXRD-Auswertung. Somit sind

die feinkörnigen Strukturen in der Naht erst beim Abkühlen entstanden und waren bei der Löttemperatur größere β_o -Körner. Dabei weist der eutektoide Zerfall darauf hin, dass das Ni in der β_o -Phase bei der Löttemperatur homogen verteilt vorliegt. In der Übergangszone (Zone I) und in Zone II ist nach dem Abkühlen zusätzlich ω_o zu messen. Dies bedeutet, dass hier die β_o -Phase, deren Anteil sich nach wie vor als einziger reduziert, in die Phasen $\alpha_2 + \tau_3 + \omega_o$ zerfällt. Dies passiert in der gesamten Lötnaht lediglich in dem Bereich, wo das höher geordnete β_o^* bei der Löttemperatur vorliegt. Das Vol./At. der β_o^* -Phase in Zone I deutet auf einen höheren Nb-Gehalt hin. Ebenso zeigt die EDX-Messung in den beiden Zonen I einen höheren Nb-Gehalt als im Zentralbereich der Lötnaht. Aus der Literatur ist bekannt, dass die β_o -Phase mit einem hohen Nb-Anteil bei γ -TiAl Legierungen beim Abkühlen in einem Temperaturbereich von 700–800 °C in die ω_o -Phase umwandelt [118]. Dies passiert im Gegensatz zu Zone I im Zentralbereich der Naht durch die geringere Nb-Konzentration nicht. Durch den direkten Vergleich der beiden Messungen vor und nach dem Abkühlen ist nun bekannt, dass die β_o -Phase bis zum Schluss bei der Löttemperatur vorliegt und erst während des Abkühlens in die feinkörnige Mikrostruktur zerfällt. Dabei sind zwei verschiedene Wege des Zerfalls bedingt durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung zu beobachten.



(a) Phasenzusammensetzung der Lötnaht bei Löttemperatur direkt vor dem Abkühlen.



(b) Phasenzusammensetzung der Lötnaht nach dem Abkühlen für 40 min.

Abbildung 6.22: Die Änderung der Phasenzusammensetzung vor und nach dem Abkühlen. Zur besseren Orientierung ist im Hintergrund bei beiden Bildern die Mikrostruktur nach dem Abkühlen im BSE-Kontrast gezeigt: (a) die Phasenzusammensetzung der Lötnaht bei Löttemperatur direkt vor dem Abkühlen, zusätzlich sind die Zonen markiert (GM: Grundmaterial), (b) die Phasenzusammensetzung der Lötnaht nach dem Abkühlen für 40 min.

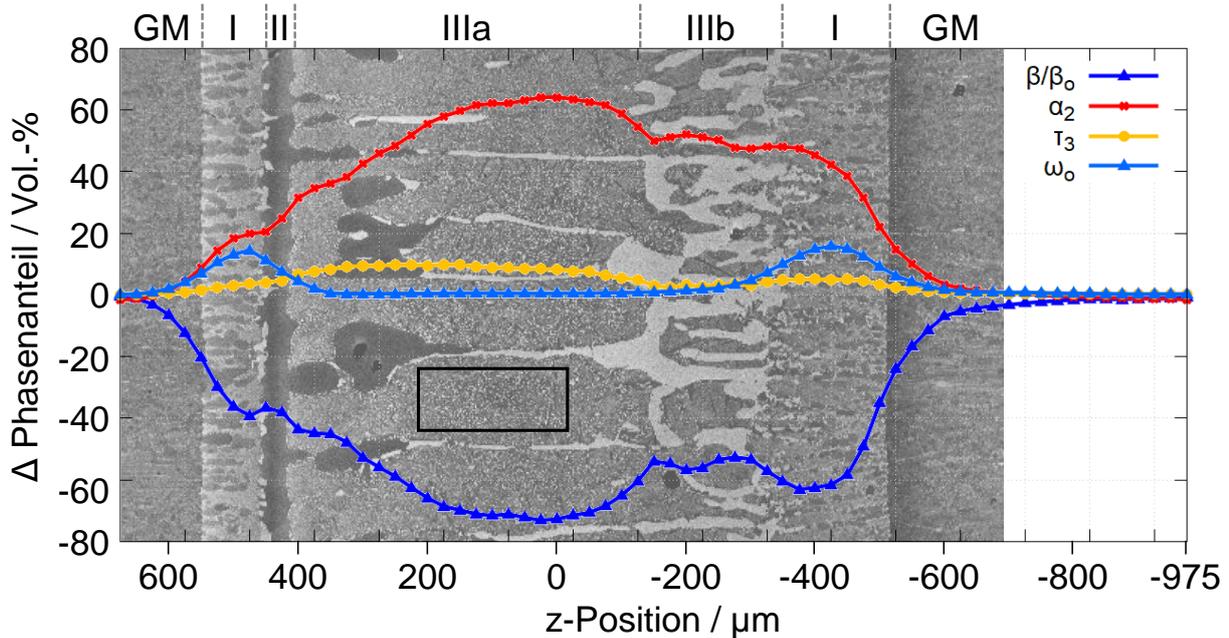


Abbildung 6.23: Die Differenz der Phasenzusammensetzung vor und nach dem Abkühlen. Hier sind die Anteile der γ - und α -Phase nicht eingetragen, da die Differenz sehr nah an 0 liegt. Zur besseren Orientierung ist im Hintergrund die Mikrostruktur nach dem Abkühlen im BSE-Kontrast gezeigt, und die Zonen sind markiert (GM: Grundmaterial). Zusätzlich ist in schwarz ein exemplarischer Bereich markiert, in dem die eutektische Mikrostruktur nach dem Zerfall der β_o -Phase in α_2 - und τ_3 -Phase zu sehen ist.

6.3 Vergleich *ex* und *in situ* Messung

Obwohl die *ex situ* Messung 5 h länger dauerte, lässt sich der Unterschied zu der *in situ* Messung gut abschätzen, da die Diffusion im Festkörper langsam stattfindet. Generell unterscheiden sich die beiden Mikrostrukturen der ausgewerteten Ni-haltigen Lötnahte in zwei Aspekten. Zum einen zeigt die *in situ* Mikrostruktur eine deutlich breitere Lötnaht und zum anderen sind dort die einzelnen Zonen nicht symmetrisch angeordnet. Allerdings lassen sich gewisse Informationen gerade erst durch die Breite der *in situ* Lötnaht gewinnen. Somit lässt sich die Entwicklung der Mikrostruktur während der *ex situ* Lötung anhand der Ergebnisse aus der *in situ* Lötung schlüssig erklären.

6.3.1 Vergleich der Mikrostrukturen

Zunächst werden die beiden Mikrostrukturen verglichen, um Gemeinsamkeiten zu verdeutlichen. Dabei wird klar, dass in beiden Mikrostrukturen jeweils die gleichen einzelnen Zonen entstanden sind, sich aber anders angeordnet haben. In Tab. 6.1 sind jeweils die chemischen Zusammensetzungen gegenübergestellt.

Die Zone I aus den *in situ* Messungen, also die Übergangszone neben dem Grundmaterial, weist in beiden zu vergleichenden Lötungen eine ähnliche Struktur auf. Zudem ähneln sich sowohl die Phasenzusammensetzung als auch die chemische Zusammensetzung stark. Weiterhin ist auch die α_2 -reiche Zone II in beiden Mikrostrukturen zu finden. Dabei ist das Aussehen der Zone mit den großen, rechteckförmigen α_2 -Körnern gleich. Allerdings unterscheidet sich die Position innerhalb der Naht. Außerdem ist *in situ* nur eine Zone dieser Körner zu sehen. In der *in situ* Lötnaht fällt die Zone schmaler aus und sie zeigt einen höheren Anteil von ω_o - und τ_3 -Phase, was durch die Grenzen der Auflösung der Messung zustande kommt. Außerdem ist die Tendenz der chemischen Zusammensetzung gleich. Dabei liegt hier der höchste Ti-Anteil in der Naht vor und es wird weniger als 1 At.-% Ni gemessen.

Die nach dem Abkühlen feinkörnige Zone IIIa der *in situ* Messung entspricht *ex situ* dem ebenfalls feinkörnigen Bereich neben der Übergangszone in das Grundmaterial. *In situ* ist nach ca. 1 h bei $z=200\ \mu\text{m}$ und $z=-150\ \mu\text{m}$ unterhalb und oberhalb von der Mitte ein hoher β -Anteil entstanden. Dies ist der Ursprung der Zone neben der Übergangszone, wie er *ex situ* auch am Ende symmetrisch auf beiden Seiten vorliegt. Da sich aber die Schmelze nach unten bewegt hat und die Naht dadurch unsymmetrisch verläuft, wird diese Zone in der *in situ* Mikrostruktur verdrängt. Im weiteren Verlauf (nach ca. 3 h) bildet sich diese Zone IIIa erneut neben der Zone mit dem Hauptanteil an Schmelze (bei $z=0\ \mu\text{m}$ bis $-200\ \mu\text{m}$). Die chemische Zusammensetzung unterscheidet sich etwas und weist darauf hin, dass die *ex situ*

Tabelle 6.1: Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Zonen in der *ex situ* und der *in situ* Messung. Der deutliche Unterschied bei der Zone II kann daher rühren, dass die *ex situ* Lötung 5 h länger gelaufen ist und sich schon etwas besser homogenisiert hat. In der *ex situ* Lötung wurde an den Korngrenzen in den hellen τ_3 -Nadeln Punktmessungen durchgeführt, was unter der Zone IIIb eingetragen ist, da dies dem Bereich mit der Restschmelze entspricht.

Zone	Element	<i>ex situ</i>	<i>in situ</i>
		Anteil / At.-%	Anteil / At.-%
I	Ti	55.51	55,0
	Al	38.25	37,7
	Nb	4.64	5,3
	Ni	1.61	2,0
II	Ti	57.94	64,4
	Al	38.77	32,2
	Nb	2.73	2,6
	Ni	0.58	0,8
IIIa	Ti	55.15	58,2
	Al	37.91	32,0
	Nb	4.79	3,7
	Ni	2.16	6,1
IIIb	Ti	ca. 45	47,4
	Al	ca. 40	36,5
	Nb	ca. 5	3,3
	Ni	ca. 10	12,8

Struktur besser homogenisiert ist. Durch die geringere Nahtbreite und die etwas längere Lötdauer ist dies auch zu erwarten. Die Phasenzusammensetzung bei Raumtemperatur zeigt in beiden Strukturen kein β_o nach dem Abkühlen, sondern einen hohen Anteil α_2 mit τ_3 . Dabei ist der τ_3 -Anteil *in situ* höher, weil keine Schmelze und somit auch kein Ni aus der Naht herausgelaufen ist. Die Phasenzusammensetzung zeigt *ex situ* in dieser Zone bereits ω_o und ein wenig γ . Durch die schmalere Lötnaht und die längere Lötdauer liegen eine höhere Al- und Nb-Konzentration vor. Dabei führt das Nb zu einer Umwandlung des β_o in $\alpha_2 + \tau_3 + \omega_o$, was in der Mikrostruktur der *in situ* Messung lediglich in der Übergangszone stattgefunden hat. Außerdem stabilisiert der höhere Al-Anteil etwas mehr γ als in der *in situ* Mikrostruktur. Daher sind diese beiden Zonen unmittelbar miteinander vergleichbar.

Schließlich ist die Zone IIIb der *in situ* Messung mit den großen τ_3 -Körnern *ex situ* nicht zu sehen, dafür aber die hellen Nadeln in den Korngrenzen. Vermutlich lag hier in den Korngrenzen der letzte Anteil der Schmelze vor ebenso wie in Zone IIIb der *in situ* Lötung. Die mittlere chemische Zusammensetzung der beiden Bereiche unterscheidet sich nicht sehr stark, was darauf hinweist, dass diese Annahme gerechtfertigt ist. So kann ein Rückschluss auf die Restschmelze in den Korngrenzen gezogen werden. Dies ist nur durch die unbeabsichtigte Breite und Asymmetrie der *in situ* Naht möglich. In der *ex situ* Struktur ist allerdings im Gegensatz zu *in situ* am Ende kein Hinweis auf ein zweites ungeordnetes α während des Prozesses zu sehen.

6.3.2 Die Entstehung der *ex situ* Mikrostruktur

Nun wird die Entwicklung der *ex situ* Mikrostruktur mit dem Wissen der *in situ* Ergebnisse erklärt. In Abb. 6.24 ist dies schematisch dargestellt. Zunächst ist *ex situ* einiges an Schmelze aus der Naht herausgelaufen, was außen an den Proben zu sehen ist. Da die Nahtbreite nach dem *ex situ* Löten nur ca. ein Drittel der Breite der *in situ* Lötung beträgt, wird abgeschätzt, dass dies auch für die Breite der Schmelze zu Beginn gilt. Somit wäre der mittlere Bereich der Naht mit dem Hauptanteil Schmelze zu Beginn ca. 100 μm breit. Außerdem ist anzunehmen, dass die *ex situ* Struktur schneller erstarrt ist, da die Nahtbreite deutlich schmaler ist. Allerdings ist hier nur der Vergleich zur Zeitskala der *in situ* Messung möglich. Zu Beginn weitet sich der Nahtbereich deutlich auf und nimmt im weiteren Verlauf linear zu, wie *in situ* zu sehen ist. In der schematischen Zeichnung in Abb. 6.24 ist die Aufweitung der Naht allerdings vereinfacht und rein linear dargestellt.

Zunächst kristallisiert die Übergangszone (Zone I) neben dem Grundmaterial komplett aus, was *in situ* nach ca. 10 min geschieht. Das Grundmaterial wird angelöst und der Nahtbereich weitet auf. Neben den Phasen vom Grundmaterial γ und α_2 liegt zusätzlich die β -Phase und

schneller mehr Al aufnimmt. Es ist anzunehmen, dass die Schmelze eine recht homogene chemische Zusammensetzung hat [71]. Durch die Zunahme der Al-Konzentration kristallisiert mit der Zeit vermehrt die α_2 -Phase aus (*in situ* nach ca. 50 min). Da *ex situ* am Ende nichts mehr auf das ungeordnete α hindeutet, wird davon ausgegangen, dass diese Struktur komplett zu geordneter α_2 -Phase umwandelt. Durch die geringere Breite der Schmelze-reichen Zone liegen eventuell weniger Inhomogenitäten vor, die die α -Phase stabilisieren könnten. Die α_2 -Kristallite bilden sich in der Schmelze bevorzugt auf der „Oberfläche“ der β -Körner oben und unten in der Naht. Dadurch entsteht die deutliche Trennung der beiden Zonen, was *in situ* nach ca. 1 h 25 min zu sehen ist. Diese Zonen werden wie bei der *in situ* Diskussion im Weiteren als Zone II (α_2 -reich) und III (β -reich) bezeichnet. Der Haupteinfluss für die Bildung dieser beiden Zonen ist somit durch die Al-Differenz in der Schmelze und den ersten auskristallisierten Körnern begründet. Die Entwicklung dieser Aufspaltung wird in Kap. 6.2.3.2 ausführlich beschrieben.

In der Folge kristallisiert die Zone II komplett aus. Dies wird *in situ* nach ca. 2 h 45 min beobachtet und wird in Kap. 6.2.3.2 beim Schritt 2 \rightarrow 3 bzw. 7 ausführlich beschrieben. Die Al-Konzentration der α_2 -Phase nimmt konstant zu und die Körner wachsen mit der Zeit. Dabei baut die α_2 -Phase kaum Ni ein, was sich folglich an den Korngrenzen anreichert und in die danebenliegende Zone III verdrängt wird. Da die α_2 -Körner von beiden Seiten des Grundmaterials wachsen und kaum Ni einbauen, entsteht in der Mitte der beiden Zonen II ein Bereich mit Ni-reicher Restschmelze, der nicht zur Zone II hinzugezählt wird. Es entstehen zwei chemisch verschiedene α_2 -Phasen in den beiden Zonen II und III, wobei in Zone II mehr Al vorliegt und eingebaut wird. Folglich kristallisiert die Zone II komplett aus. Nebenbei nimmt auch der Anteil von β in beiden Zonen zu, welches durch das mit hoher Konzentration vorliegende Ti stabilisiert wird. So scharf abgegrenzt wie die *ex situ* Mikrostruktur es am Ende zeigt, sind die Zonen zu diesem Zeitpunkt noch nicht. Im Folgenden ordnet sich die β -Phase im Zentralbereich der Naht, also in Zone II und III. Dies wird ausführlich in Kap. 6.2.3.2 (Pos. 3 \rightarrow 4 bzw. 7 \rightarrow 8) beschrieben und ist *in situ* nach ca. 3 h 30 min zu beobachten. Die Ordnung tritt vermutlich durch eine ausreichend hohe Nb-Konzentration auf, wobei die Al-Konzentration ebenfalls ausreichend hoch sein muss, was hier aber vermutlich noch vor der Nb-Konzentration erreicht wird. *In situ* tritt die Ordnung in beiden Zonen annähernd zeitgleich auf, was in der schmaleren Naht auch zu erwarten ist und darauf hindeutet, dass der Nb-Gehalt einigermaßen homogen über die Nahtbreite vorliegt. Im weiteren Verlauf wird der Unterschied in der Phasenzusammensetzung zwischen den beiden Zonen II und III immer deutlicher. In Zone II wachsen die α_2 -Körner und in Zone III die β_o -Körner.

Die Entstehung der τ_3 -Phase ist *in situ* nach ca. 5 h zu sehen und wird ausführlich in Kap. 6.2.3.2 (Pos. 4 \rightarrow 5 bzw. 8 \rightarrow 9) diskutiert. Ebenso wie die Ordnung der β -Phase tritt

auch die τ_3 -Phase annähernd zeitgleich auf der gesamten Breite der Naht auf. Dies wird bei der schmaleren *ex situ* Lötnaht vermutlich genauso sein, da die Restschmelze an den Korngrenzen ebenso chemisch homogen angenommen werden kann. Nach einer gewissen Zeit erreicht die Restschmelze in den Korngrenzen eine kritische Konzentration, und die Ni-reiche τ_3 -Phase entsteht. Im Folgenden kristallisieren große Anteile der β_o -reichen Zone III aus, es verbleibt aber Restschmelze an den Korngrenzen in der Naht. Dies wird *in situ* durch die Aufspaltung der Zone III in die Zonen IIIa und IIIb nach ca. 5 h 30 min sichtbar und ist in Kap. 6.2.3.2 (Pos. 9 \rightarrow 10 bzw. 11) beschrieben. Im kompletten Bereich der Zone III nimmt der τ_3 -Anteil deutlich zu, wobei sich die chemische Zusammensetzung der vorliegenden Phasen nicht mehr erkennbar ändert. An den Korngrenzen der Zone II, also auch in der Mitte zwischen den beiden Zonen mit α_2 -Körnern befindet sich ein Teil der Ni-reichen Restschmelze. Diese gehört somit ebenfalls zu Zone IIIb. Die endgültige Kristallisation der Zone IIIb an den Korngrenzen der Zonen II und IIIa findet *in situ* nach ca. 6 h statt und wird im Kap. 6.2.3.2 (Pos. 11 \rightarrow 12) beschrieben.

6.3.3 Abgleich mit den Thesen vor der *in situ* Messung

In diesem Unterkapitel werden die beiden Thesen zur Entwicklung der Lötnaht, die nach der *ex situ* Lötung aufgestellt wurden (Kap. 6.1.2), mit den Ergebnissen der *in situ* Lötung verglichen. Bezüglich der Phasenzusammensetzung muss zunächst darauf hingewiesen werden, dass die Ordnung der β -Phase *ex situ* überhaupt nicht nachvollziehbar ist. Daher musste spekuliert werden, ob β geordnet oder ungeordnet vorliegt und ob die Phase während des Prozesses ordnet. Durch die chemischen Unterschiede und die starke Diffusion verändern sich die Gleichgewichtszustände permanent. Dies ist im Vergleich mit einem Phasendiagramm, welches den Gleichgewichtszustand zeigt, nicht eindeutig nachzuvollziehen. Zusätzlich gibt es in diesem Ni-haltigen System das Problem, dass kein vollständiges Phasendiagramm bei der Löttemperatur existiert.

Zu Beginn stimmen beide Thesen darin überein, dass zunächst in der gesamten Naht nur Schmelze vorliegt. Dies kann so durch die *in situ* Messung nicht bestätigt werden, da es immer eine Aufspaltung in Übergangszone und Zentralbereich gibt. Dabei besteht die Übergangszone nur zu einem kleinen Anteil aus Schmelze.

Die Übergangszone besteht von Anfang an aus $L+\gamma+\beta+\alpha_2$. Bereits nach 5 min ordnet sich die β -Phase und nach weiteren 5 min ist die gesamte Zone I wieder komplett auskristallisiert. Somit entsprechen auch die weiteren Schritte der beiden Thesen hier nicht der Realität. In der ersten These spaltet sich zunächst der Zentralbereich weiter auf und daraus entsteht erst dann die spätere Übergangszone. Dahingegen spaltet sich nach der zweiten These zumindest

die Übergangszone als erstes von dem restlichen Bereich der Naht ab. Dies ist näher an der Realität als die erste These, wird aber trotzdem deutlich zu spät angenommen. Zudem stimmt auch der weitere Verlauf nach der zweiten These über das β -Einphasenfeld nicht, da immer die beiden Phasen aus dem Grundmaterial vorliegen. Außerdem wird in These 2 die Existenz der τ_3 -Phase vor der α_2 -Phase vorhergesagt, was auch nicht richtig ist. Immerhin wird im Gegensatz zur ersten These erkannt, dass τ_3 während des Diffusionsprozesses hinzukommt. Des Weiteren entsteht γ fälschlicherweise nach beiden Thesen erst während des Abkühlens.

Die Zusammensetzung der Mitte der Lötnaht wird in beiden Thesen zunächst gleich vermutet und soll (auch nach der Theorie des Prozesses) nur aus Schmelze bestehen. Dies wird durch die *in situ* Messungen nur bedingt bestätigt, da von Anfang an jeweils ein geringer Anteil der β - und der α -Phase ermittelt werden kann. Im weiteren Verlauf wird angenommen, dass sich die Phasenzusammensetzung zu $L+\beta$ ändert. Allerdings nimmt im Gegensatz dazu zu Beginn besonders der Anteil der α -Phase zu.

Im Folgenden wird zunächst die **erste These**, also die Erstarrung in zwei Schritten, analysiert. Nach der These spaltet die Naht in zwei Zonen auf: $L+\beta+\alpha_2$ und β . Daran hat sich nur als richtig herausgestellt, dass sich die Naht in zwei Zonen aufspaltet. Allerdings kommt α_2 auf ganzer Breite der Lötnaht hinzu und das β -Einphasenfeld wird nicht durchlaufen. Die β_o -reiche Zone IIIa erstarrt somit nicht, wie nach der These, im β -Einphasenfeld. Anstelle dessen kristallisiert sie zu $\beta_o+\alpha_2+\tau_3$ aus. Des Weiteren wird in Zone II die Entwicklung $L+\beta+\alpha_2 \rightarrow L+\alpha_2$ vorhergesagt, was nach der *in situ* Messung so nicht stimmt. Es bleibt immer ein Anteil β_o erhalten, allerdings nimmt der β_o -Anteil deutlich ab, womit die These zumindest grundlegend bestätigt werden kann. Die weitere Entwicklung der Zone II wird insofern richtig verstanden, dass um die α_2 -Körner ein Anteil Ni-reicher Restschmelze vorliegt, welcher erst später auskristallisiert.

Laut der **zweiten These** spaltet sich der Zentralbereich der Naht während des Lötprozesses nicht auf, was ebenfalls nicht den *in situ* Ergebnissen entspricht. Außerdem wird vermutet, dass α_2 während des Prozesses gar nicht vorliegt, wohingegen die Phase tatsächlich lediglich in den ersten 50 min im Zentralbereich fehlt. Weiterhin wird vermutet, dass die Aufspaltung in die beiden Zonen aufgrund der Diffusionsfront des Nb entsteht und erst beim Abkühlen auftritt. Das entspricht nicht der Realität, da *in situ* anhand der Ordnung der β -Phase zu erkennen ist, dass das Nb früher und mit einem deutlichen Anteil homogen über die Naht verteilt vorliegt.

Anhand dieser Diskussion lässt sich feststellen, dass die Entwicklung der Mikrostruktur nicht mit dem berechneten Al-Ni-Ti-Phasendiagramm übereinstimmen kann, da nicht mal annähernd ein binäres Phasenfeld $\beta+\tau_3$ beobachtet wird. Zudem wäre die Entstehung von

α_2 nach der τ_3 -Phase zu erwarten, was die *in situ* Messung nicht bestätigt. Allerdings wird in beiden Thesen die Umwandlung während des Abkühlens von β/β_o in $\omega_o+\alpha_2+\tau_3$ richtig erkannt. Zusammenfassend ist zu sagen, dass in den Thesen nach der *ex situ* Messung zu wenig Phasen parallel vermutet werden, da unter anderem Nb als viertes Element nur schwer berücksichtigt werden kann. Im Allgemeinen wird die Entstehung der Zone I in der These 2 besser dargestellt, obwohl dies erst später vermutet wird. Allerdings wird die Aufspaltung des Zentralbereichs bei der Löttemperatur in zwei unterschiedliche Zonen lediglich in der These 1 erkannt, dies jedoch mit falschen Phasenzusammensetzungen. Daraus ergibt sich, dass beide Thesen nicht der Realität entsprechen.

Anhand der Ergebnisse aus den *in situ* Messungen wird deutlich, dass in der Schmelze ein schnellerer chemischer Ausgleich als in den auskristallisierten Körnern stattfindet und somit nicht mehr die gleiche chemische Zusammensetzung im gesamten Zentralbereich der Naht vorliegt. Dadurch kristallisieren zu unterschiedlichen Zeiten verschiedene Phasen aus der Schmelze aus. Dies wird nach den *ex situ* Messungen z. T. vermutet, aber es wird nicht erkannt, wie ausgeprägt die Unterschiede sind. Anhand der Daten der *in situ* Messung lassen sich speziell über die Entwicklung des Vol./At. der einzelnen Phasen Rückschlüsse zur Änderung der chemischen Zusammensetzung ziehen. Mit diesem Wissen lassen sich die Abweichungen vom Gleichgewichtsphasendiagramm noch besser verstehen.

Abschließend ist festzustellen, dass sich die ternären Phasenfelder $L+\beta+\alpha_2$ und $\beta+\alpha_2+\tau_3$ gegenseitig in einem ternären Phasendiagramm ausschließen. Diese beiden Dreiphasenfelder werden allerdings in Zone III nach der *in situ* Messung nacheinander durchlaufen, selbst wenn geringe Anteile anderer Phasen und die Ordnung der β -Phase vernachlässigt werden. Dies ist in den Pos. 7 und 8 für $L+\beta+\alpha_2$ und in den Pos. 10, 11 und 12 für $\beta+\alpha_2+\tau_3$ der Fall. Damit folgt, dass die Phasenzusammensetzung der Ni-haltigen Naht über die Zeit nicht komplett anhand eines ternären Phasendiagrammes verstanden werden kann. Somit ist es für ein tieferes Verständnis und daraus folgende Optimierung des Prozesses besonders bei diesem komplizierten System mit zudem schlechter Kenntnis der Phasendiagramme notwendig, den Lötprozess mit HEXRD *in situ* zu untersuchen.

6.4 Vorschläge zur Optimierung des Prozesses mit Ni als SSE

Generell ist deutlich geworden, dass der Prozess sehr sensibel auf Temperaturunterschiede des Grundmaterials reagiert. Daher ist in weiteren Versuchen darauf zu achten, dass eine möglichst einheitliche Temperatur in der gesamten Probe vorliegt.

Für das System Ni und Ti gilt, dass es durch die Bildung eines Eutektikums einen erstrebenswert niedrigen Schmelzpunkt aufweist. Allerdings ist die Löslichkeit von Ni in den TiAl-Phasen schlecht, was zu der Bildung einer ternären Phase führt. Mit einem besseren Verständnis des Prozesses nach der *in situ* Analyse sollte die Löttemperatur geändert werden. Zum einen könnte mit einer niedrigeren Temperatur erreicht werden, dass die Schmelze schneller auskristallisiert. Dadurch würde vermutlich unterbunden werden, dass nacheinander unterschiedliche Phasen auskristallisieren und somit weniger Zonen entstehen. Dies wäre zudem positiv für eine geringere Kornvergrößerung im Grundmaterial, allerdings würde die Diffusion langsamer stattfinden. Zum anderen ist eine höhere Löttemperatur ebenfalls interessant. Damit könnte nach Berechnungen mit Thermo-Calc das α_2 -Phasenfeld und entsprechend die Unterteilung in die zwei Zonen umgangen werden. Eine höhere Temperatur führt allerdings zu schnellerer Kornvergrößerung, aber auch zu schnellerer Diffusion.

Um die τ_3 -Phase zu umgehen, sollte versucht werden, die Temperatur deutlich zu erhöhen, bevor diese Phase entsteht. Dabei würde die Diffusion schneller ablaufen und eventuell könnte so der Konzentrationsbereich, in dem die τ_3 -Phase stabil ist, umgangen werden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Körner im Grundmaterial nicht zu sehr vergrößern. Allerdings ist die τ_3 -Phase auch bei einer Lötung bei 1250°C entstanden [17] und ist somit eventuell nicht zu umgehen. Eine weitere Idee ist, die Temperatur herunter zu setzen, nachdem die Schmelze auskristallisiert ist. Dabei sollte die Umwandlungstemperatur von β_o zu $\alpha_2 + \tau_3$ unterschritten werden. In diesem Fall würden mehr Korngrenzen für schnellere Diffusion zur Verfügung stehen. Diese unterschiedlichen Zeitpunkte, um die Temperatur zu ändern und somit die Mikrostruktur zu beeinflussen, können durch HEXRD *in situ* eindeutig ermittelt werden.

Ein weiterer konsequenter Schritt besteht darin, der Lotlegierung Al hinzuzugeben, damit der Konzentrationsunterschied zwischen dem Grundmaterial und dem Lotmaterial nicht so groß ist. Dies wurde in der Masterarbeit z. B. mit der Zusammensetzung Ti-20Ni-20Al bei einer Löttemperatur von 1250°C durchgeführt. Die Lotlegierung hat immer noch einen niedrigen Schmelzpunkt von 966°C und könnte somit auch bei niedrigerer Temperatur gelötet werden. Zusätzlich sollte Bor der Lotlegierung hinzugefügt werden. Es bewirkt eine Kornfeinung und liegt sowieso im Grundmaterial mit 0,2 At.-% vor. Dies gilt besonders für das Fe-haltige Lot, ist aber auch für die Ni-haltige Mikrostruktur sinnvoll.

7 Diskussion

7.1 Eignung der Messmethode

Nur mit HEXRD *in situ* kann die Phasenentwicklung direkt während eines Prozesses beobachtet werden. Dabei ist es möglich, sowohl die verschiedenen kristallinen Phasen als auch die Schmelze gleichzeitig zeit- und orts aufgelöst zu beobachten. Somit können Informationen über die zeitlichen Abläufe des Prozesses erlangt und außerdem die verschiedenen Zonen in der Naht parallel beobachtet werden. Beides ist für ein tieferes Verständnis des Prozesses unerlässlich, da dies für eine weitere Optimierung benötigt wird.

Gerade bei komplizierten Systemen oder Systemen mit kaum bekanntem Phasendiagramm ist diese Messung notwendig, um zu verstehen, was während des Prozesses passiert. So konnten auch die mit der Calphad-Methode berechneten Phasendiagramme nicht zur Aufklärung beitragen, da die verwendete Datenbank nicht auf solch untypische Legierungselemente optimiert ist. Diese Systeme sind experimentell zu wenig untersucht, was dazu führt, dass die Datengrundlage zur Optimierung der thermodynamischen Datenbanken zu gering ist. Außerdem werden bei der Calphad-Methode Gleichgewichtsinformationen berechnet. Allerdings liegt das zu löten System während des Prozesses nicht immer im Gleichgewichtszustand vor bzw. strebt diesem Zustand durch Inhomogenitäten nicht ideal entgegen. Dies ist mit den berechneten Daten somit ebenfalls nicht zu berücksichtigen. Mithilfe der *in situ* Messung konnten Zwischenschritte verfolgt, der Lötprozess verstanden und Ideen zur Optimierung des TLP-Prozesses entwickelt werden. Wie in Kap. 6 gezeigt wird, lässt sich die Entstehung der komplizierten Mikrostruktur der Ni-haltigen Lötnaht ohne die Ergebnisse der *in situ* Messung nicht komplett verstehen.

Allerdings sind die Messung und besonders die Auswertung der Daten aufwändig. Es konnte gezeigt werden, dass die Messmethode mit permanentem Drehen der Probe gut funktioniert, um eine ausreichende Kornstatistik zu erreichen, ohne dass die einzelnen Teile der zu löten Probe herunterfallen. Dabei muss beachtet werden, dass die Drehachse möglichst exakt senkrecht zur Lötnaht steht und nicht taumelt. Außerdem muss die Probe exakt auf der Drehachse positioniert werden, damit sich der Abstand zum Detektor während der Drehung

nicht ändert. Nach der aufwändigen Einrichtung läuft die Messung selber fast automatisch. Vor allem ist im Weiteren die Auswertung der Daten mit viel Aufwand verbunden. Das hier vorgestellte Verfahren zur Bestimmung des Schmelzanteils funktioniert gut und muss nur für diese Information nicht notwendigerweise mit einer zusätzlichen Rietveld-Verfeinerung kombiniert werden. Trotz der Vorteile der Rietveld-Methode ist zu beachten, dass diese einiger Einarbeitungszeit bedarf. Besonders die Verfeinerungsstrategie muss genau geprüft werden, da die Verfeinerung durch den diffusen Untergrund, verursacht durch die vorliegende Schmelze und den zusätzlichen thermischen Einfluss bei der Löttemperatur, nicht stabil ist. Gerade bei so vielen Phasen und Änderungen müssen die Ergebnisse der automatischen Verfeinerung immer wieder überprüft werden, und im Zweifelsfall muss eingegriffen werden. Besonders beim Hinzukommen oder Verschwinden von Phasen ist ein manuelles Eingreifen in der Regel notwendig. Allerdings stehen nach erfolgreicher Rietveld-Verfeinerung viele Daten der einzelnen Phasen zur Verfügung, die ohne diese Analyse nicht bekannt wären. Es konnte gezeigt werden, dass sich mithilfe des Vol./At. Rückschlüsse auf die Änderungen der chemischen Zusammensetzung jeder einzelnen Phase ziehen lassen. In dem Ni-System ist diese Information unerlässlich, um Hinweise auf die Entwicklung der Mikrostruktur zu bekommen.

Die aufwändige Auswertung mittels Rietveld-Verfeinerung ist eventuell nicht immer nötig. Allein die Abbildungen der HEXRD-Messdaten geben Aufschluss über die Phasenzusammensetzung und die Entwicklung der einzelnen Phasen. In diesem Fall fehlen allerdings die Informationen zu den Anteilen der Phasen und z. B. dem Vol./At., also der Chemie. Es muss vor der Untersuchung abgewogen werden, ob der beschriebene Aufwand notwendig ist. Allerdings liefert die *in situ* HEXRD-Messung eine einzigartige Vielfalt an Daten, die nötig ist, um solche komplexen Abläufe, wie die Entstehung der Ni-haltigen TLP-Lötnaht, zu verstehen. Ebenso ist die Abschätzung des Schmelzanteils im Verlauf des Prozesses nur mit dieser Methode möglich.

7.2 Vergleich Ni- und Fe-haltiges Lot

Das Verständnis der Entstehung der Fe-haltigen Lötnaht ist nach der Auswertung der Ni-haltigen Lötung *in situ* besonders im Hinblick auf die Übergangszone neben dem Grundmaterial (Zone I) teilweise anzupassen. In dem ursprünglichen Verständnis gehörte diese Zone zunächst zu dem komplett geschmolzenen Bereich der Lötnaht. Nach dem Vergleich mit der Ni-haltigen Lötnaht besteht diese Zone I allerdings vermutlich nur zu einem geringen Anteil aus Schmelze und einem hohen Anteil aus den Phasen des Grundmaterials γ und α_2 und

etwas zusätzlicher β -Phase. Im Weiteren ist diese Zone vermutlich schneller auskristallisiert als in der Ni-haltigen Lötnaht (schneller als 10 min), da der Schmelzpunkt des Fe-Ti-Systems höher liegt. Die Fe-haltige Naht ist daher auch deutlich schneller komplett erstarrt als die Ni-haltige Lötnaht. Die aus der Schmelze entstehenden β -Körner wachsen somit vermutlich nicht auf der Grenzfläche zum Grundmaterial, sondern neben der Zone I.

Die Diffusionskoeffizienten von Fe und Ni in γ -TiAl unterscheiden sich etwas. Der dreimal größere Diffusionskoeffizient von Ni führt dazu, dass die Naht nach 24 h etwas breiter ist. Dabei ist die Löslichkeit von beiden schmelzpunktsenkenden Elementen (SSE) in der γ - und der α_2 -Phase ähnlich schlecht. Die großen Unterschiede in der Mikrostruktur lassen sich mit den Phasendiagrammen erklären. Es liegen zwei sehr unterschiedlich aussehende Phasendiagramme zugrunde, was dazu führt, dass die Lötnahte unterschiedlich auskristallisieren und sich auch im weiteren Verlauf unterschiedlich verhalten.

Wie in Kap. 5.2 diskutiert wird, weist das ternäre Al-Fe-Ti-Phasendiagramm bei der Löttemperatur ein großes β -Einphasenfeld auf. Daher sind im relevanten Bereich keine ternären Al-Fe-Ti-Phasen stabil. Diese hohe Löslichkeit des Fe in der β -Phase sorgt für eine homogenere Mikrostruktur als im Fall des Ni-haltigen Lotes. Allerdings entstehen somit nur β -Körner, die über die gesamte Löttdauer ungehindert wachsen können. Dies ist für die mechanischen Eigenschaften nicht vorteilhaft. Zudem liegen wenig Korngrenzen vor, an denen schnellere Diffusion zur Homogenisierung stattfinden könnte. Dahingegen ist im ternären Al-Ni-Ti-System kein Phasenfeld besonders ausgeprägt und zudem ist die ternäre τ_3 -Phase stabil. Dadurch liegen mehrere, kleine Zwei- oder Dreiphasenfelder im chemisch relevanten Bereich vor. Wie mithilfe der *in situ* Messung beobachtet werden konnte, entstehen somit während des Prozesses mehrere Zonen mit unterschiedlicher Phasenzusammensetzung. Die klaren Grenzflächen, die dadurch zwischen den einzelnen Zonen entstehen, sind jedoch mechanisch nicht erwünscht. Ebenso führen die geringe Löslichkeit von Ni in den TiAl-Phasen und die somit stabile Ni-reiche τ_3 -Phase in der Naht dazu, dass lokal deutliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung entstehen. Außerdem ist die τ_3 -Phase durch die Konstitution vermutlich spröder als das Grundmaterial. Allerdings liegen in der Ni-haltigen Lötnaht durch die τ_3 -Phase zumindest verschiedene Phasen vor, wodurch die einzelnen Körner im Wachstum eingeschränkt sind. Diese kleineren Körner sind für bessere mechanische Eigenschaften erwünscht. Außerdem kann durch die höhere Anzahl der Korngrenzen mehr Diffusion stattfinden.

Die Aussagen zu den mechanischen Eigenschaften werden auch durch Ergebnisse von Zugversuchen bei Raumtemperatur bestätigt. Dabei zeigt die Ni-haltige Lötnaht eine etwa 1,5-mal höhere Festigkeit als die Fe-haltige. Allerdings erreichen beide die Streckgrenze des Grundmaterials nicht und brechen spröde.

7.3 Kurze Betrachtung der Diffusion

Bevor der TLP-Lötprozess abschließend als Ganzes diskutiert wird, soll hier kurz die Diffusion betrachtet werden. Diffusion, also der Platzwechsel einzelner Atome, in Metallen erfordert Leerstellen oder Zwischengitterplätze in der Kristallstruktur [71]. Dahingegen findet Diffusion in einer Schmelze durch das Fehlen der Fernordnung deutlich schneller statt. Daher wird davon ausgegangen, dass die chemische Zusammensetzung der Schmelze annähernd homogen über die Nahtbreite vorliegt [71, 126]. Da die Diffusion in den Kristalliten, die aus der Schmelze wachsen, deutlich langsamer stattfindet, unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung im Vergleich zur Schmelze und zu früher bzw. später entstehenden Körnern deutlich. Beim TLP-Löten ist die Homogenisierung nicht abgeschlossen, wenn die Naht komplett auskristallisiert, und so muss der chemische Ausgleich über Diffusion im Festkörper fortgesetzt werden [10]. Generell findet Diffusion in γ -TiAl-Legierungen nur langsam statt [3]. Dies ist mit der geordneten Struktur zu erklären, zusätzlich liegt Nb vor, welches als langsam diffundierendes Element in γ -TiAl-Legierungen gilt [39]. Daher sind Grenzflächen, die den idealen Kristallaufbau unterbrechen und an denen Leerstellen vermehrt vorliegen, für die Diffusion entscheidend. Somit ist eine Mikrostruktur mit kleineren Körnern für eine schnellere Homogenisierung der chemischen Zusammensetzung vorzuziehen. So beträgt z. B. die Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion von Ti an den Grenzflächen der γ -Phase ungefähr die Hälfte im Vergleich zu der im Korn [127]. Zusätzlich bekommt die Diffusion an den Korngrenzen mehr Gewicht im Vergleich zu der Diffusion im Korn, je niedriger die Temperatur ist [126]. Der Vorteil beim TLP-Löten ist gerade, dass die Temperatur nicht bis an die Schmelztemperatur des Grundmaterials heranreicht, weshalb die Betrachtung der Korngrenzen umso entscheidender ist.

7.4 Der TLP-Reparaturprozess bei γ -TiAl-Legierungen

Mit dem TLP-Löten konnte erfolgreich mit beiden Lotlegierungen eine geschlossene, stabile Verbindung von zwei Blöcken aus der γ -TiAl-Legierung TNB-V5 hergestellt werden [17, 19]. Allerdings unterscheidet sich die Mikrostruktur in der Naht noch deutlich von der des Grundmaterials. So zeigen die Ergebnisse, dass 24 h zur Homogenisierung der untersuchten Löt-nahte nicht ausreichend sind. Dies zeigt sich auch daran, dass sich die Mikrostruktur nach einer weiteren Woche Wärmebehandlung deutlich verändert hat [17, 19]. Durch die geringe Löslichkeit der SSE in den Grundmaterialphasen entstehen aus der Schmelze z. T. Phasen, die nur vorübergehend stabil sind. Durch die weitere Homogenisierung können sie sich zwar wieder auflösen, aber es wird durch die Diffusion viel Zeit dafür benötigt.

Generell ist deutlich geworden, dass der Prozess sehr sensitiv auf Temperaturunterschiede zwischen den beiden Grundmaterialblöcken reagiert. Zudem ist das Ergebnis bei diesem Aufbau unterschiedlich ausgefallen, abhängig von Vakuum oder Schutzgasatmosphäre. Unter Schutzgas sollte ein Durchgang ohne Überdruck getestet werden. So sollte es wieder möglich sein, dass die Menge der Schmelze durch das Herauslaufen reduziert wird, und es entsteht vermutlich wieder die Mikrostruktur der *ex situ* Lötung. Speziell bei dem Ni-haltigen Lot ist deutlich geworden, dass die Entwicklung der Mikrostruktur sehr kompliziert ist und eine aufwändige Untersuchung nötig ist, um die Phasenzusammensetzung in den verschiedenen Zonen nachvollziehen zu können.

Durch den Vergleich der beiden SSE Ni und Fe werden zwei Systeme mit deutlich unterschiedlichen Phasendiagrammen untersucht. Dabei wird deutlich, dass ein großes Einphasenfeld nach der Schmelze nicht erstrebenswert ist, da dadurch große Körner in der Naht entstehen. Im Gegensatz dazu führen mehrere kleinere Zwei- oder Dreiphasenfelder zu kleineren Körnern, aber ebenso auch dazu, dass die Mikrostruktur und die chemische Zusammensetzung in der Naht deutlich inhomogener sind. Daraus lässt sich schließen, dass ein großes Zweiphasenfeld im Phasendiagramm nach der Schmelze optimal wäre. So würden zwei verschiedene Phasen parallel mit kleineren Körnern und entsprechend mehr Korngrenzen entstehen. Dabei wäre ein Zweiphasenfeld aus $\beta + \alpha$ ideal, da beide Phasen in γ -TiAl-Legierungen vorliegen. Zudem sind diese beiden Phasen ungeordnet, was die Diffusion begünstigt.

Obwohl sich die Lötnaht nicht im Gleichgewichtszustand befindet, lassen sich Rückschlüsse aus den Phasendiagrammen auf die entstehende Mikrostruktur ziehen. So gibt die Größe des Feldes mit Schmelze Aufschluss darüber, wie lange Schmelze vorliegt. Von besonderem Interesse ist, welche Phasen neben der Schmelze liegen und demnach zuerst in der Naht auskristallisieren. Kommen hier verschiedene Phasenfelder infrage und gibt es ein großes Zweiphasenfeld mit Schmelze, kann dies darauf hindeuten, dass mehrere Zonen mit unterschiedlicher Phasenzusammensetzung entstehen und folglich zu einer inhomogenen Mikrostruktur führen können. Wie bereits beschrieben, kann ebenfalls eine Vorhersage über die Korngröße getroffen werden. Bei all diesem muss allerdings das Phasendiagramm bekannt sein. Gerade dies ist bei Hochtemperaturmaterialien mit einem zusätzlichen Element, das zu einem schmelzpunktsenkenden Effekt führt, nicht unbedingt gegeben.

Mit diesem Wissen können weitere SSE vorgeschlagen werden. Allerdings konnte kein ideales Phasendiagramm gefunden werden. Auch mit Einschränkungen ist die Auswahl der infrage kommenden Elemente nur klein. So bietet sich Cobalt an, da es mit 1020°C im binären System mit Ti bei 23,2 At.-% Co einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweist als das Fe-haltige Lot [30]. Aus der Schmelze scheidet ebenso wie beim Fe-haltigen Lot β/β_0 aus. Zusätzlich dazu ist im System mit Al eine ternäre Phase zu erwarten (Al_2CoTi) [128–130], die zwar

wieder zu Inhomogenitäten führt, aber im Gegensatz zum Fe-System das Wachstum der β/β_o -Körner begrenzen kann. Als weiteres Element wird Rhodium in Betracht gezogen. Leider liegt der Schmelzpunkt im binären Rh-Ti-System bei ca. 1300 °C (bei einer Zusammensetzung von Ti-25Rh) [30, 131]. Außerdem ist ein ternäres Phasendiagramm mit Al nicht detailliert bekannt. Aber das binäre Phasendiagramm zeigt angrenzend an die Schmelze ein großes β -Phasenfeld. Bei 600 °C weist β eine Löslichkeit von Rh von etwas mehr als 20 At.-% auf und unter ca. 12 At.-% Rh ist ein Zweiphasenfeld von α und β zu sehen. Eine weitere Idee ist, statt einer vollständigen Schmelze ein Lot zu verwenden, das sich bei der Löttemperatur im Zweiphasenfeld von Schmelze und einer kristallinen Phase befindet. In diesem Fall ist der Vorteil der Schmelze, die in einen Spalt, der geschlossen werden soll, hineinlaufen kann, weiterhin gegeben. Im Hinblick auf die Auswahl an SSE erscheint dies sinnvoll, da es nicht so viele Elemente gibt, die mit Ti bei einer sinnvollen Zusammensetzung ein Eutektikum bilden. Allerdings weisen dadurch infrage kommende Elemente (z. B. La oder Mg) [30] keine oder nur eine ganz geringe Löslichkeit in Ti auf. Wie beim Ni-haltigen Lot bereits erwähnt wird, ist zusätzliches Bor in kleinen Anteilen als Kornfeiner zu testen. Dieses Element ist sowieso in vielen γ -TiAl-Legierungen mit geringen Anteilen enthalten.

Generelle Probleme bei dem TLP-Lötprozess für γ -TiAl-Legierungen sind die geringe Löslichkeit und langsame Diffusion der SSE im Grundmaterial. Eine logische Konsequenz ist, die Konzentrationsunterschiede zwischen Lot und Grundmaterial zu verringern, sodass insgesamt weniger Diffusion stattfinden muss. Wie im Ni-Kapitel bereits beschrieben wird, sind somit ternäre Lote mit Al für die Anwendung interessant. Eine andere Möglichkeit ist, die Löttemperatur zu erhöhen, um die Diffusion zu beschleunigen. Dabei vergrößert allerdings die Mikrostruktur des Grundmaterials deutlich, was zu Veränderungen der mechanischen Eigenschaften führt. Folglich muss eventuell die Mikrostruktur des Bauteils neu eingestellt werden. Ein Verkleinern der Körner ist in der verwendeten Legierung allerdings nur durch thermomechanisches Umformen möglich (z. B. Strangpressen oder Schmieden), was bei einem fertigen Bauteil nicht anwendbar ist. Im Gegensatz dazu wäre die Kornfeinung bei β -erstarrenden γ -TiAl-Legierungen durch eine gezielte Wärmebehandlung möglich. Die Temperatur dieser Wärmebehandlung wurde als Löttemperatur für erste Versuche verwendet und es konnte erfolgreich eine deutlich weniger veränderte Mikrostruktur in der Naht im Vergleich zum Grundmaterial erreicht werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wird das TLP-Lötverfahren (engl.: *Transient Liquid Phase bonding*) an γ -TiAl-Legierungen *in situ* mittels hochenergetischer Röntgenbeugung (HEXRD) näher untersucht. Dabei werden die zwei schmelzpunktsenkenden Elemente Fe und Ni verwendet, wobei diesen beiden Systemen deutlich unterschiedliche Phasendiagramme zugrunde liegen.

Zunächst ist bei den Messungen deutlich geworden, wie sensibel sich der Prozess verhält. So spielen z. B. kleine Temperaturunterschiede in beiden Grundmaterialteilen und die umgebende Atmosphäre eine Rolle. Daher unterscheidet sich bei der Ni-haltigen Lötnaht die Mikrostruktur der *in situ* Messungen sowohl in der Breite als auch in der Anordnung der einzelnen Zonen von der *ex situ* Mikrostruktur. Allerdings ist dies für das Verständnis des Prozesses nicht hinderlich, da die einzelnen entstandenen Zonen aus der *ex situ* Lötung in der *in situ* Mikrostruktur ebenso zu identifizieren sind. Dafür können sogar zusätzliche Informationen durch die breitere Naht der *in situ* Messung ermittelt werden.

Zunächst ist die Frage, welche Informationen mit HEXRD *in situ* ermittelt werden können. Die Auswertung der Daten ist aufwändig, liefert aber zeit- und orts aufgelöst Informationen über den Prozess, die nicht anders zu erhalten sind. Dabei können nicht nur die kristallinen Phasen, deren Anteile und deren Gitterparameter beobachtet werden, sondern auch die Entwicklung der Schmelze und deren Anteil. Weiterhin können mithilfe des mittleren Volumen pro Atom (Vol./At.), welches mit den ermittelten Gitterparametern berechnet wird, Hinweise auf die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Phasen gewonnen werden. Außerdem ist eine Aussage zu der Ordnung der β_o -Phase durch die Verfeinerung mit zwei idealen Strukturen möglich. Dies lässt ebenso Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und mögliche Änderungen zu. Somit wird erfolgreich gezeigt, dass trotz des hohen Untergrundes durch die Schmelze all diese Informationen nach der Auswertung der *in situ* HEXRD-Messungen zur Verfügung stehen. Wie sich im Weiteren erwiesen hat, sind diese Daten notwendig, um besonders komplizierte Systeme oder Systeme, bei denen das Phasendiagramm wenig bekannt ist, zu verstehen und zu optimieren.

Für die Fe-haltige Lötnaht erscheint die Mikrostrukturbildung zunächst ohne die *in situ* HEXRD-Messung verständlich. Es entstehen große β/β_o -Körner in der Naht, die im Laufe der

Lötdauer wachsen, da sie nicht durch weitere Phasen beeinflusst werden. Allerdings könnte anhand der Phasendiagramme zunächst sowohl die geordnete FeTi- als auch die β -Ti-Phase vorliegen. Die beiden Kristallstrukturen unterscheiden sich nur dadurch, dass die FeTi-Phase geordnet vorliegt und einen anderen Gitterparameter aufweist. Für den eindeutigen Nachweis, und um den Einfluss abschätzen zu können, ist die *in situ* Messung der Fe-haltigen Lötung notwendig. Aufgrund der aufwändigen Auswertung dieser Daten wird das Augenmerk jedoch auf die Entwicklung in der deutlich komplizierteren Ni-haltigen Lötnaht gelegt.

Bei der Ni-haltigen Lötnaht wird anhand der *in situ* Messung deutlich, dass sich die Naht um mindestens das Dreifache innerhalb von knapp 20 h verbreitert. Außerdem kann beobachtet werden, dass die Übergangszone neben dem Grundmaterial (Zone I) bereits nach 10 min vollständig auskristallisiert ist. Im Zentralbereich der Naht liegen neben der Schmelze bereits von Anfang an kleine Anteile der α - und β -Phase vor. Im Weiteren entsteht nach 50 min Lötdauer dort zusätzlich die α_2 -Phase. Anschließend ist eine Aufspaltung des Zentralbereichs in zwei Zonen zu sehen, welche über die weitere Lötdauer erhalten bleiben, wobei die erste nach 2 h 45 min auskristallisiert. Diese zwei Zonen entstehen dadurch, dass sich die chemische Zusammensetzung der Schmelze durch die aus dem Grundmaterial nachdiffundierenden Elemente schneller ändert als die der auskristallisierten Körner. Im weiteren Verlauf ist nach 3 h 30 min eine Ordnung der β -Phase zeitgleich über den gesamten Zentralbereich der Naht (ohne den Übergangsbereich) zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass die β -Phase über die Naht chemisch homogen vorliegt und ebenso die Nb-Konzentration über den gesamten Zentralbereich der Naht annähernd homogen ist. Weiterhin entsteht die ternäre τ_3 -Phase nach 4 h 45 min auch annähernd zeitgleich über die gesamte Breite der Naht aus den restlichen Anteilen der Schmelze, welche daher weiterhin über die Breite der Naht chemisch homogen zu sein scheint. Nach 5 h 30 min kristallisiert der Hauptteil des Zentralbereichs der Naht aus. Durch die Asymmetrie der *in situ* Lötnaht (im Vergleich zu der *ex situ* Mikrostruktur) kann eine Zone direkt beobachtet werden, die chemisch vermutlich den Korngrenzen in der *ex situ* Mikrostruktur entspricht und in dieser Struktur sonst nicht hätte aufgelöst werden können. Dieser Bereich kristallisiert als letztes nach 6 h aus.

Bezüglich der zweiten Fragestellung dieser Arbeit wird gezeigt, dass es mithilfe von HEXRD *in situ* möglich ist, die Entstehung der komplexen Ni-haltigen Mikrostruktur nach 24 h Löten nachzuvollziehen. Ohne diese Informationen kann der Weg der Kristallisation in den einzelnen Zonen nicht eindeutig verstanden werden.

Die dritte Fragestellung bezieht sich auf die Vergleichbarkeit mit einem Phasendiagramm und somit der möglichen Vorhersage des Prozesses. Das ternäre Al-Ni-Ti-Phasendiagramm zeigt, soweit es bekannt ist, neben der Schmelze mit abnehmender Konzentration des schmelzpunkt-senkenden Elements (SSE) verschiedene Zwei- oder Dreiphasenfelder. Diese Phasenfelder

werden zu unterschiedlichen Zeiten an unterschiedlichen Positionen der Naht durchlaufen. Dadurch kristallisieren verschiedene Phasen aus, was zu kleineren Körnern führt. Allerdings ist diese Mikrostruktur dadurch deutlich inhomogener als die der Fe-haltigen Lötnaht. Letztere zeigt eine Mikrostruktur mit großen β -Körnern. Genau dies ist nach dem ternären Al-Fe-Ti-Phasendiagramm auch zu erwarten, da neben der Schmelze ein großes β -Einphasenfeld angezeigt ist. Dementsprechend ist eine grundlegende Vorhersage der entstehenden Mikrostruktur anhand eines bekannten Phasendiagrammes für ein anderes schmelzpunktsenkendes Element möglich. Im Idealfall ist ein großes Zweiphasenfeld zu favorisieren. Allerdings ist der Lötprozess sehr dynamisch und recht komplex, weshalb die Phasenzusammensetzung nicht im Detail nur anhand von Phasendiagrammen nachvollzogen werden kann. Daher ist eine *in situ* Untersuchung mit HEXRD notwendig.

Diese Ergebnisse führen zu verschiedenen Ideen, wie der Lötprozess mit dem Ni-haltigen Lot verbessert werden kann. So sollte z. B. eine höhere Löttemperatur getestet werden, um das α_2 -Phasenfeld, und somit die Entstehung der größeren, massiven Körner, zu umgehen oder zumindest deren Einfluss zu verringern. Ebenso wird darauf eingegangen, dass es mit dem Wissen der *in situ* HEXRD-Messung möglich ist, verschiedene Temperaturänderungen während des Prozesses gezielt auszuwählen und einzustellen. Eine Möglichkeit dabei ist, nach der kompletten Erstarrung der Naht eine niedrigere Temperatur zu wählen, um die Umwandlung von β_o zu $\alpha_2 + \tau_3$ zu nutzen und somit mehr Korngrenzen für schnellere Diffusion zur Verfügung zu stellen. Außerdem werden mögliche Änderungen der chemischen Zusammensetzung des Lotes diskutiert. Eine Möglichkeit hierbei ist, die Lotlegierungen mit den untersuchten SSE durch Hinzunahme von Al oder B zu verbessern. Aufgrund des Verständnisses des Prozesses können ebenso alternative SSE, wie z. B. Cobalt, identifiziert werden.

Der TLP-Lötprozess wird mit den untersuchten binären Loten nicht zur Anwendung gelangen. Allerdings wird durch diese Arbeit das Verständnis des Prozesses deutlich erweitert, was eine Optimierung bis zur praktischen Umsetzung ermöglicht. Parallel zu dieser Arbeit wurden bereits zwei Patente zum TLP-Löten eingereicht. Diese basieren zum einen auf komplexeren Lotlegierungen und zum anderen auf einer höheren Löttemperatur zur Beschleunigung des Prozesses für eine andere γ -TiAl-Legierung. In Zukunft werden die Datenbanken von γ -TiAl-Legierungen zur Berechnung von Phasendiagrammen verbessert. Damit ist zu erwarten, dass mit dem Wissen dieser Arbeit eine Simulation des TLP-Lötprozesses möglich ist, was die Prozessentwicklung vereinfacht.

A Anhang

A.1 Die Kristallstrukturen

Tabelle A.1: Übersicht über die Kristallstrukturen der in dieser Arbeit relevanten Phasen.

Phase	Pearson-Symbol	Raumgruppe	Strukturbericht	Wyckoff-Position	Gitterparameter	Quelle
α -Ti	hP2	P6 ₃ /mmc, #194	A3	2c: Ti	$a = 2,952 \text{ \AA}$ $c = 4,683 \text{ \AA}$	[3, 30]
α_2 -Ti ₃ Al	hP8	P6 ₃ /mmc, #194	DO ₁₉	2d: Al 6h: Ti	$a = 5,765 \text{ \AA}$ $c = 4,625 \text{ \AA}$	[3]
β -Ti(Al,Nb)	cI2	Im $\bar{3}$ m, #229	A2	1a: Ti, Al, Nb	$a = 3,307 \text{ \AA}$	[3]
β_o -TiAl(Nb)	cP2	Pm $\bar{3}$ m, #221	B2	1a: Ti 1b: Al, Nb	$a = 3,216 \text{ \AA}$	[3]
FeTi	cP2	Pm $\bar{3}$ m, #221	B2	1a: Ti 1b: Fe	$a = 2,988 \text{ \AA}$	[30, 31]
γ -TiAl	tP4	P4/mmm, #123	L1 ₀	1a: Al 1c: Al 2e: Ti	$a = 4,016 \text{ \AA}$ $c = 4,068 \text{ \AA}$	[3]
τ_3 -Al ₃ NiTi ₂	hP12	P6 ₃ /mmc, #194	C14	2a: Ni 4f: Ti 6h: Al	$a = 4,990 \text{ \AA}$ $c = 8,040 \text{ \AA}$	[33], [110], [111]
TiB	oP8	Pnma, #62	B27	4c: B 4c: Ti	$a = 6,110 \text{ \AA}$ $b = 3,050 \text{ \AA}$ $c = 4,560 \text{ \AA}$	[3]
Ti ₂ Ni	cF96	Fd $\bar{3}$ m, #227	-	16d: Ti 32e: Ni 48f: Ti	$a = 11,338 \text{ \AA}$	[30]
ω'' -Ti ₄ Al ₃ Nb	hP6	P $\bar{3}$ m1, #164	-	1a: Ti 1b: Nb, Al 2d ₁ : Al 2d ₂ : Ti	$a = 4,580 \text{ \AA}$ $c = 5,520 \text{ \AA}$	[118], [120]
ω_o -Ti ₄ Al ₃ Nb	hP6	P6 ₃ /mmc, #194	B8 ₂	2a: Ti, Al, Nb 2c: Al 2d: Ti	$a = 4,580 \text{ \AA}$ $c = 5,520 \text{ \AA}$	[118], [120]

A.2 PID-Parameter für den Induktionsofen

Tabelle A.2: Die nacheinander angefahrenen Temperaturen während der *in situ* Messzeit und die verwendeten PID-Parameter zur Steuerung des Induktionsofens.

Phase (Zeitraum)	Zieltemperatur / °C	PID-Parameter			Stellgröße (minimal)	Stellgröße (maximal)
		/ %	/ s	/ s	/ %	/ %
Aufheizen	1000	5	10	0,1	0	50
	1050	5	10	0,1	0	50
	1080	20	10	0,1	0	50
	1100	20	10	0,1	0	50
	1120	20	10	0,1	0	50
	1140	20	10	0,1	0	50
	1150	20	10	0,1	0	50
Halten	1150	200	90	0,2	30	43
Abkühlen	800	20	20	0,8	0	43
	700	15	20	0,6	0	43

A.3 Abschätzung der chemischen Zusammensetzung der β -Phase anhand des Ordnungsparameters

Tabelle A.3: Ausgewählte chemische Zusammensetzungen, die zu dem jeweiligen Ordnungsparameter der β_o -Phase führen.

Ordnungsparameter	verfeinerte Anteile β/β_o	Ti	Al / At.-%	Nb	Anmerkung
0,0074	β : 90 Vol.-% β_o : 10 Vol.-%	84,50	15,50	0,00	zu wenig Nb
		80,00	18,65	1,35	zu wenig Nb
		76,65	21,00	2,35	
		75,00	22,15	2,85	
		70,00	25,65	4,35	
		65,00	29,10	5,90	
		60,00	32,60	7,40	zu viel Nb
		55,00	36,10	8,90	zu viel Nb
		54,50	36,40	9,10	zu viel Nb
		50,00	39,50	10,50	zu viel Nb
0,0152	β : 80 Vol.-% β_o : 20 Vol.-%	78,30	21,70	0,00	zu wenig Nb
		75,00	23,90	1,10	zu wenig Nb
		70,00	27,45	2,55	
		67,65	29,10	3,25	
		65,00	31,00	4,00	
		60,00	34,50	5,50	
		55,00	37,90	7,10	zu viel Nb
		50,00	41,35	8,65	zu viel Nb
0,0194	β : 75 Vol.-% β_o : 25 Vol.-%	75,80	24,20	0,00	zu wenig Nb
		75,00	24,80	0,20	zu wenig Nb
		70,00	28,20	1,80	
		65,00	31,80	3,20	
		63,60	32,75	3,65	
		60,00	35,30	4,70	
		55,00	38,75	6,25	zu viel Nb
		50,00	42,20	7,80	zu viel Nb

A.4 Zusätzliche Ergebnisse der Ni-haltigen *in situ* Messung

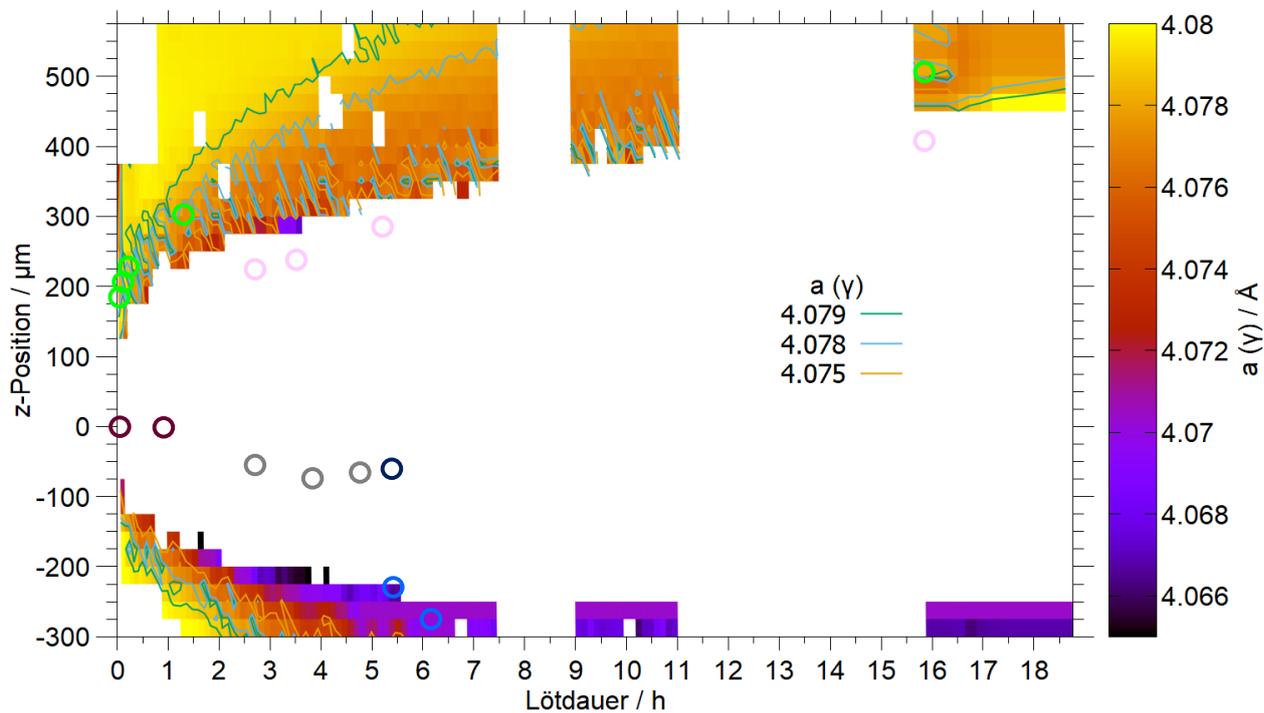


Abbildung A.1: Der zeit- und orts aufgelöste a-Gitterparameter der γ -Phase.

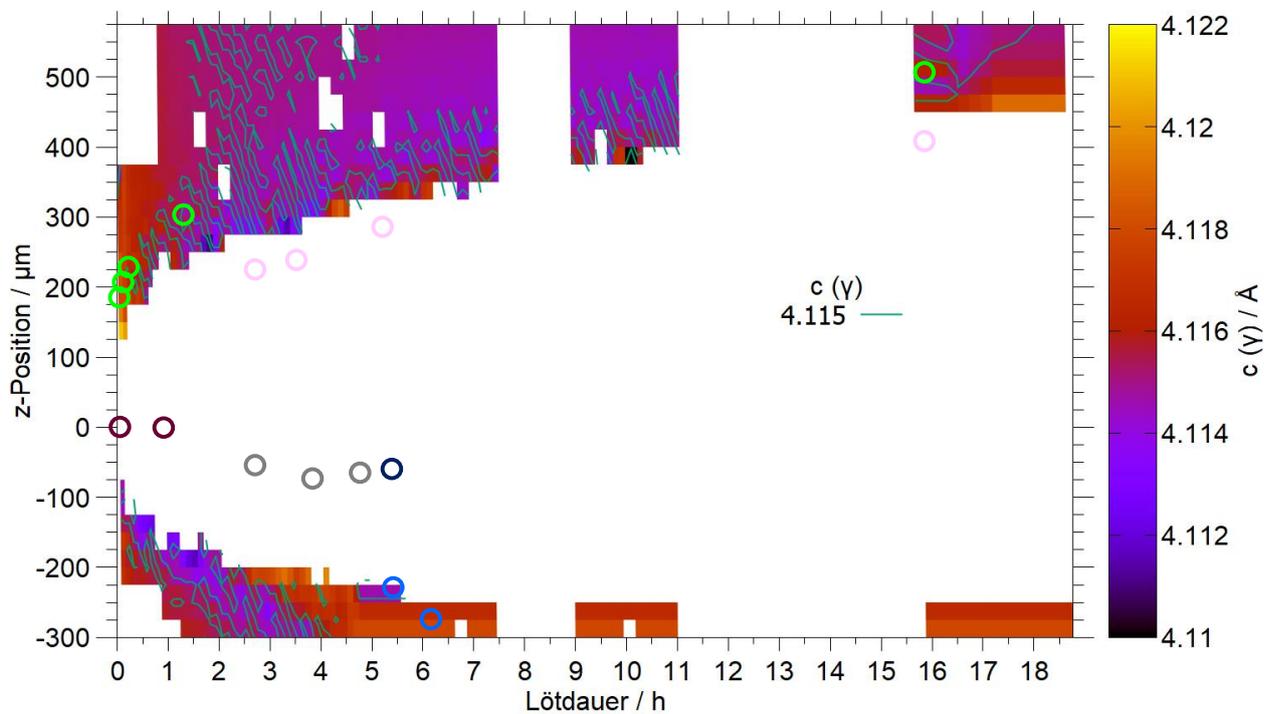


Abbildung A.2: Der zeit- und orts aufgelöste c-Gitterparameter der γ -Phase.

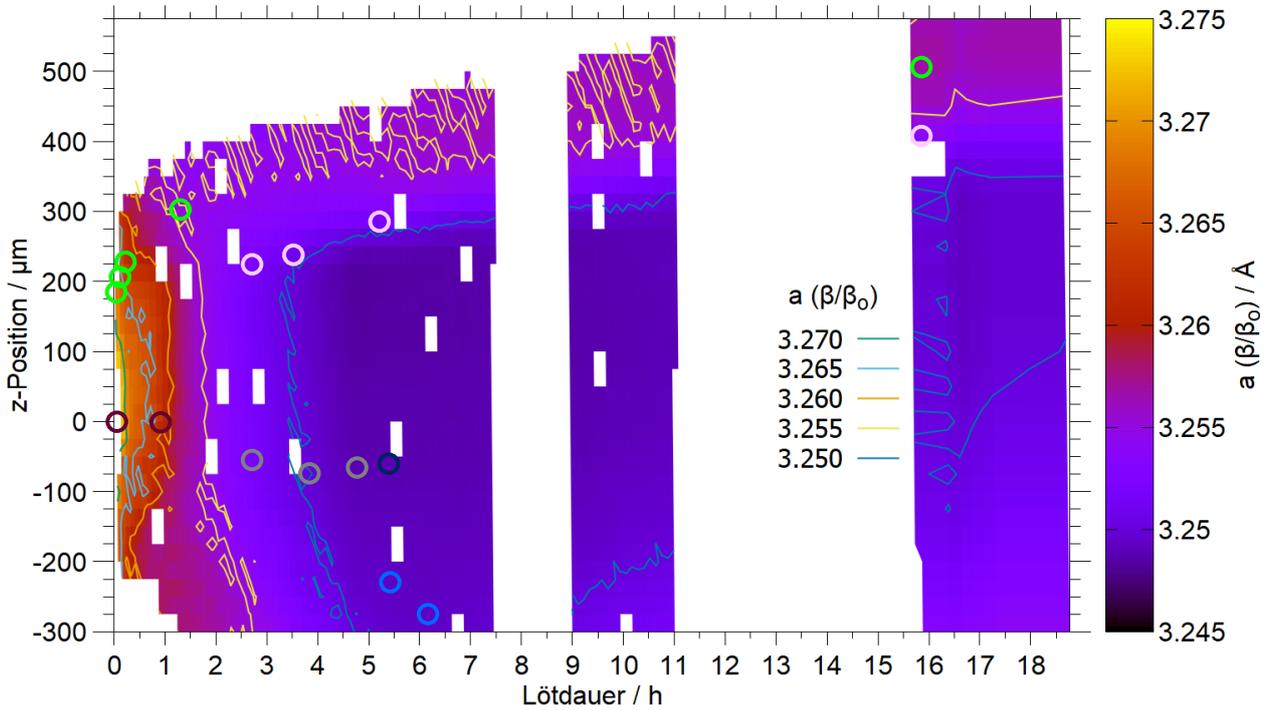


Abbildung A.3: Der zeit- und orts aufgelöste a-Gitterparameter der β/β_o -Phase.

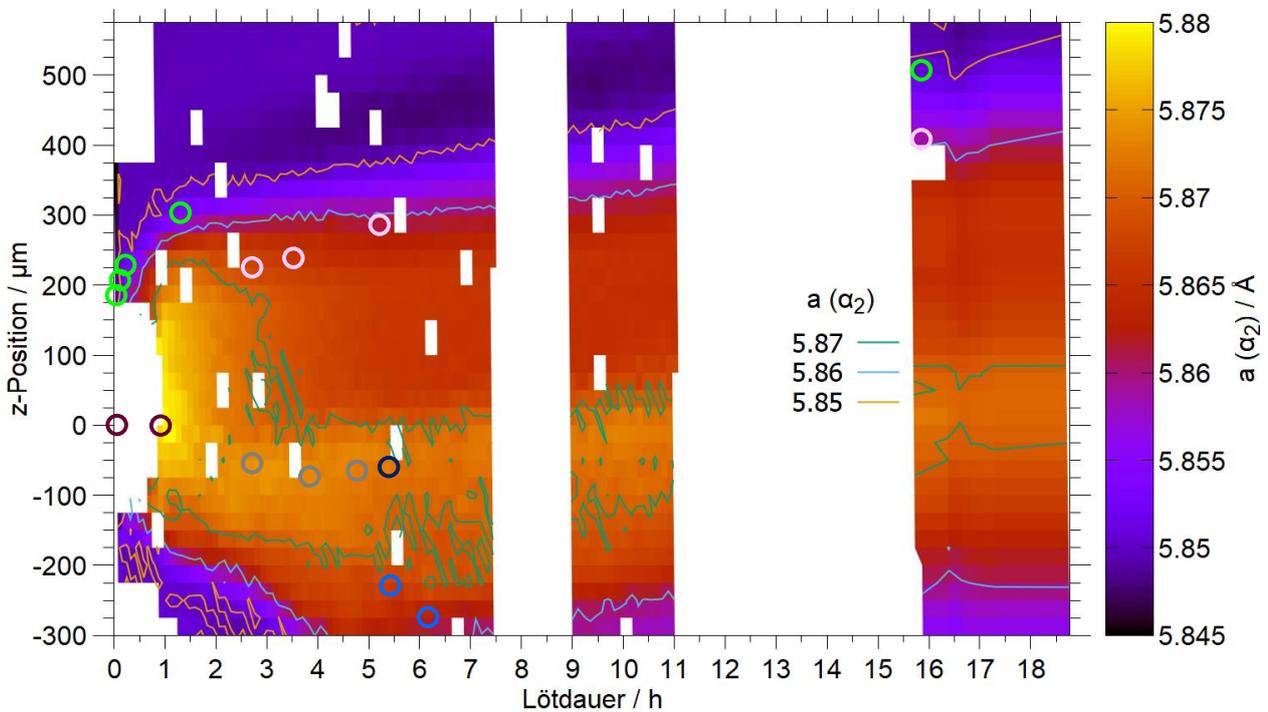


Abbildung A.4: Der zeit- und orts aufgelöste a-Gitterparameter der α_2 -Phase.

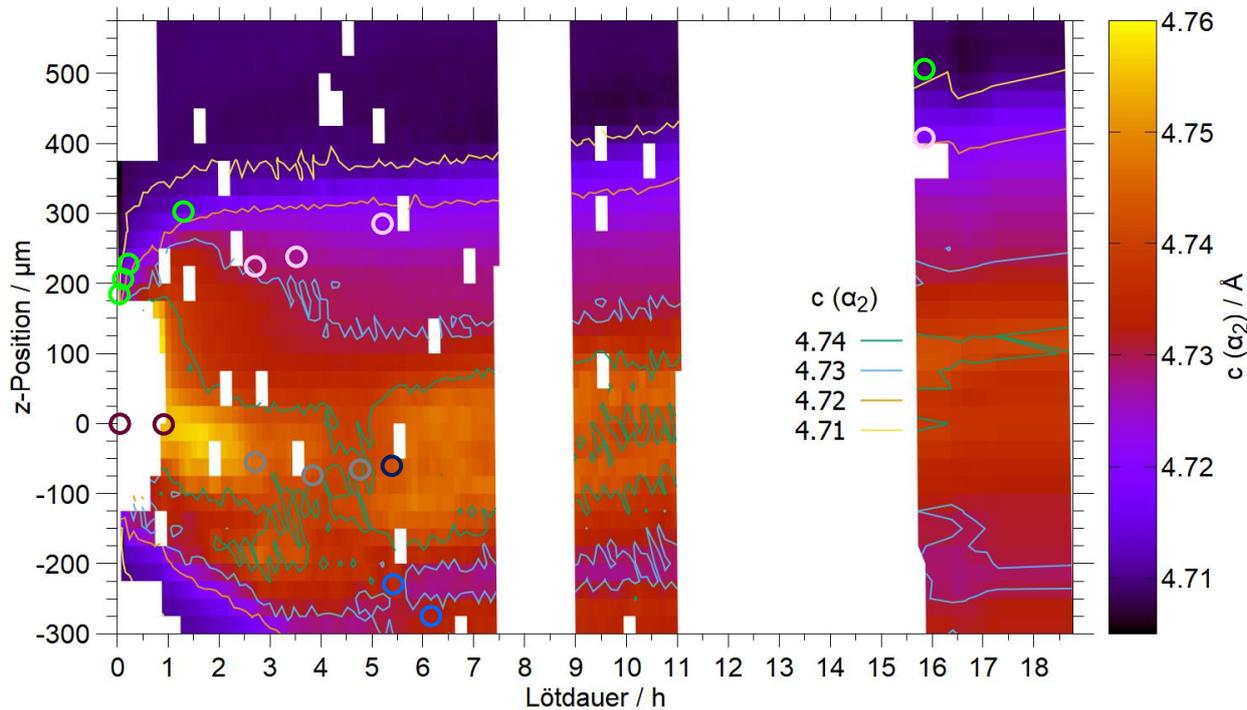


Abbildung A.5: Der zeit- und ortsaufgelöste c -Gitterparameter der α_2 -Phase.

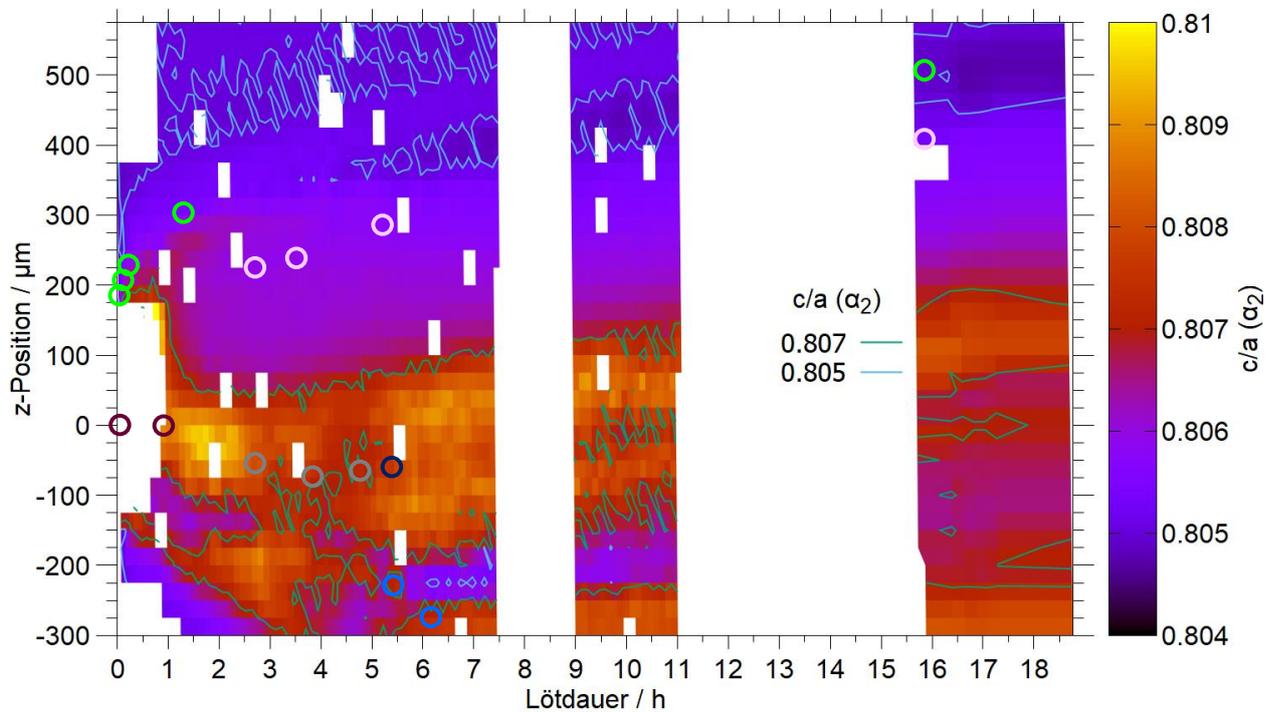


Abbildung A.6: Das zeit- und ortsaufgelöste c/a -Verhältnis der α_2 -Phase.

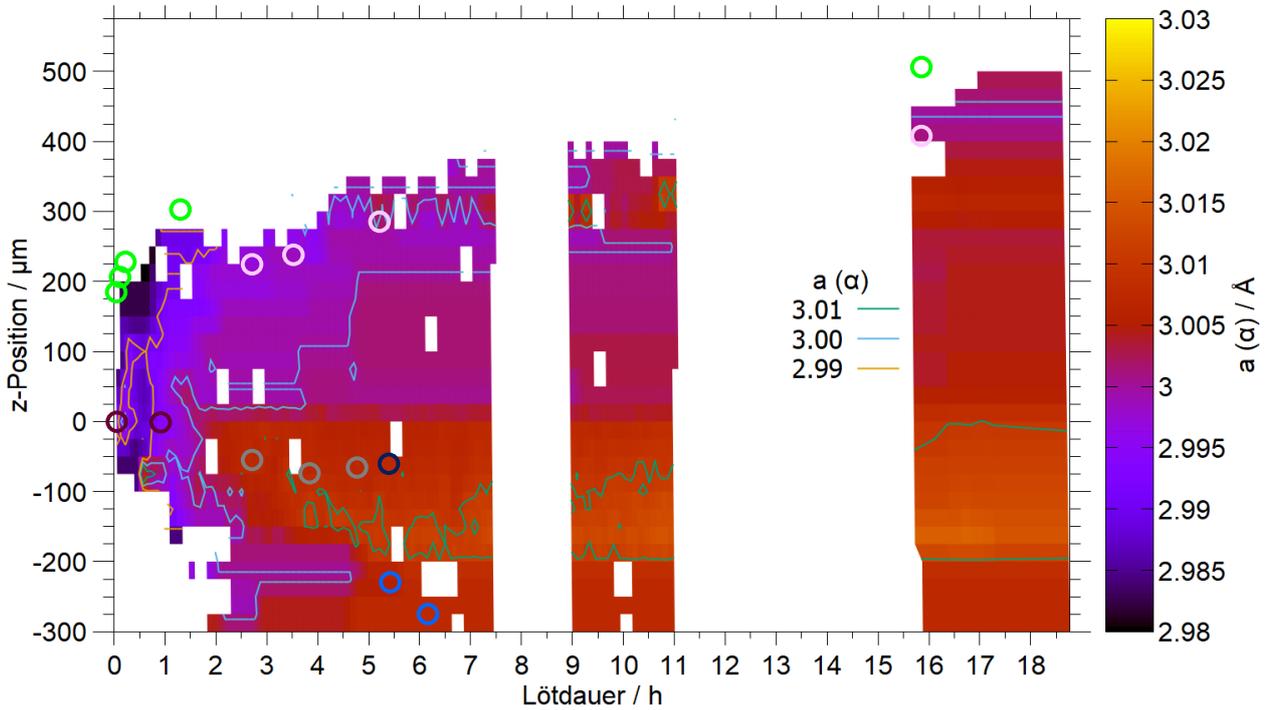


Abbildung A.7: Der zeit- und orts aufgelöste a-Gitterparameter der α -Phase.

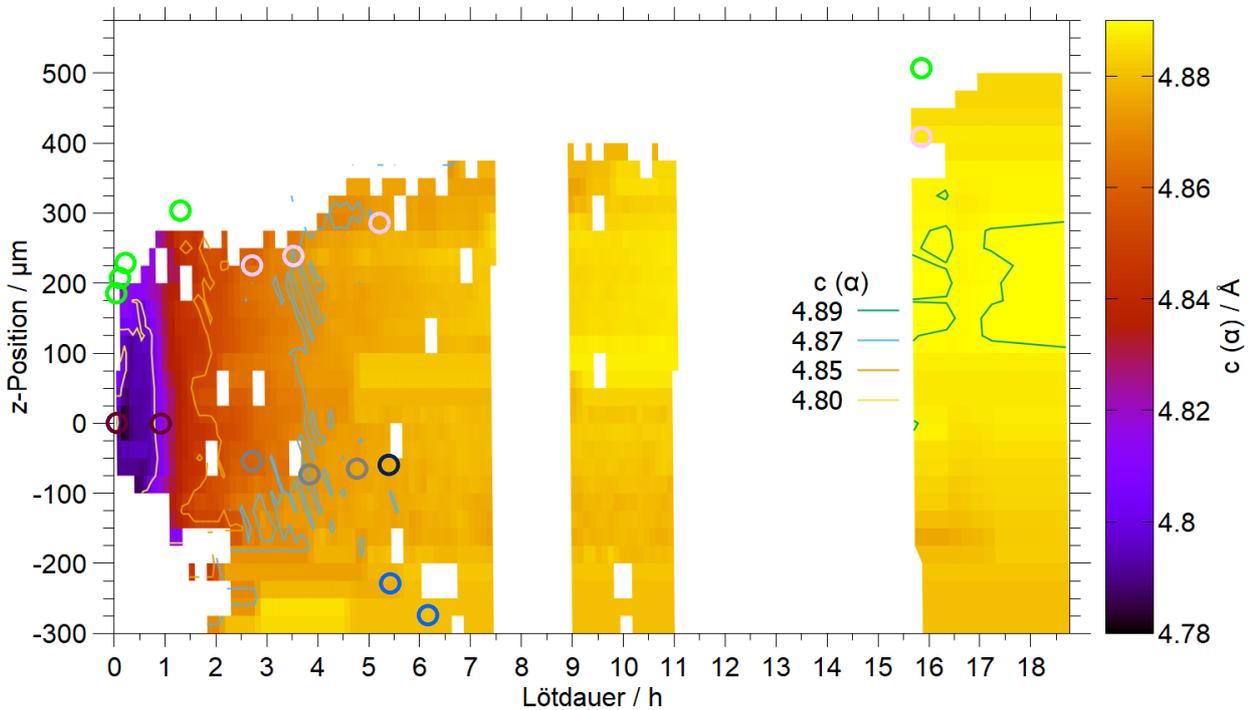
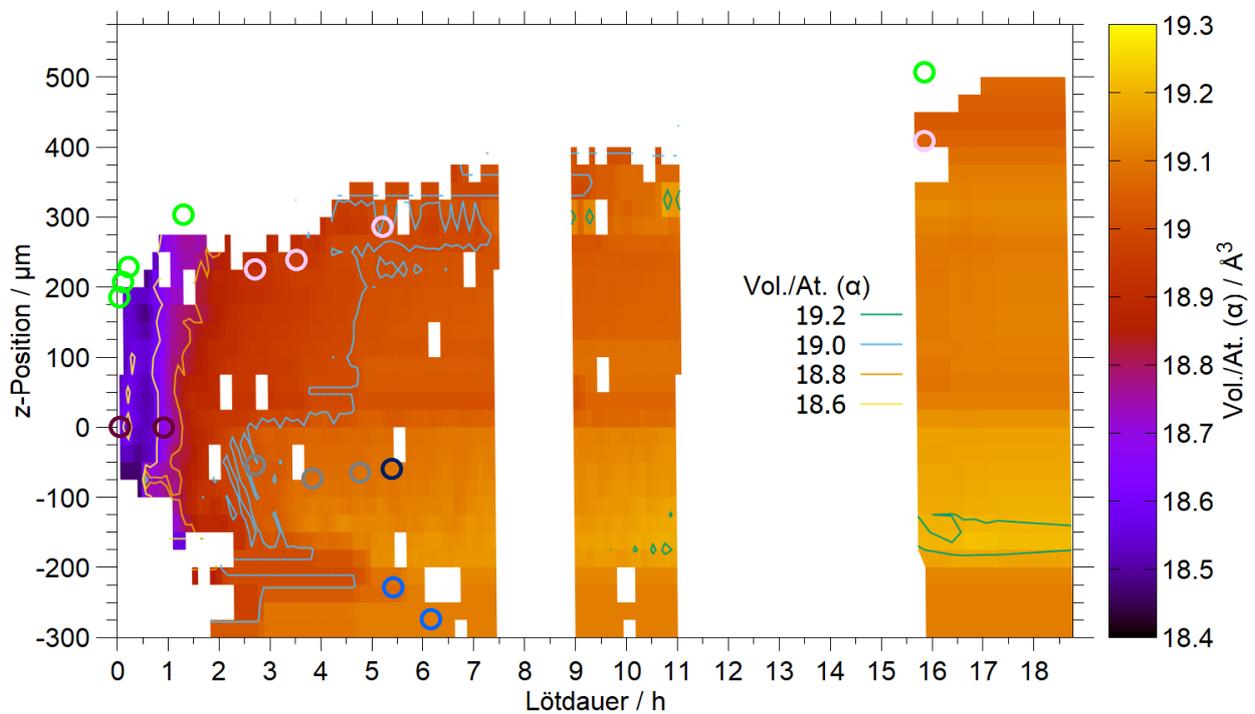
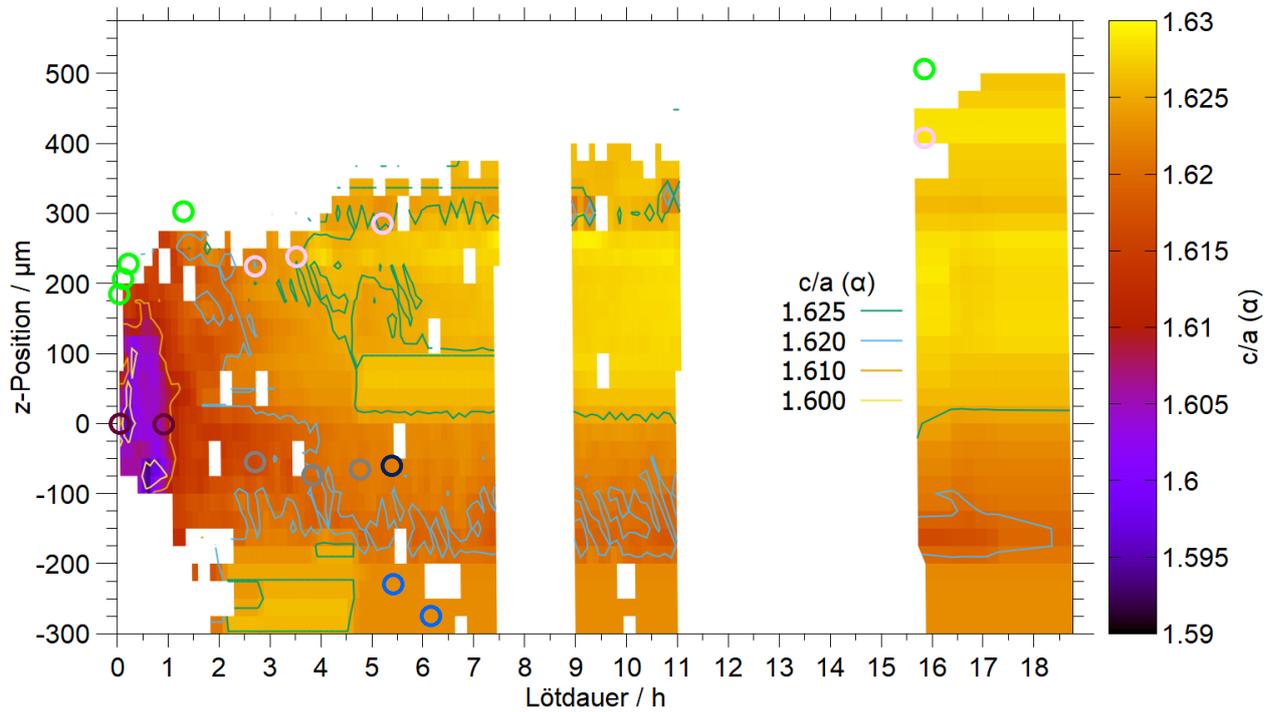


Abbildung A.8: Der zeit- und orts aufgelöste c-Gitterparameter der α -Phase.



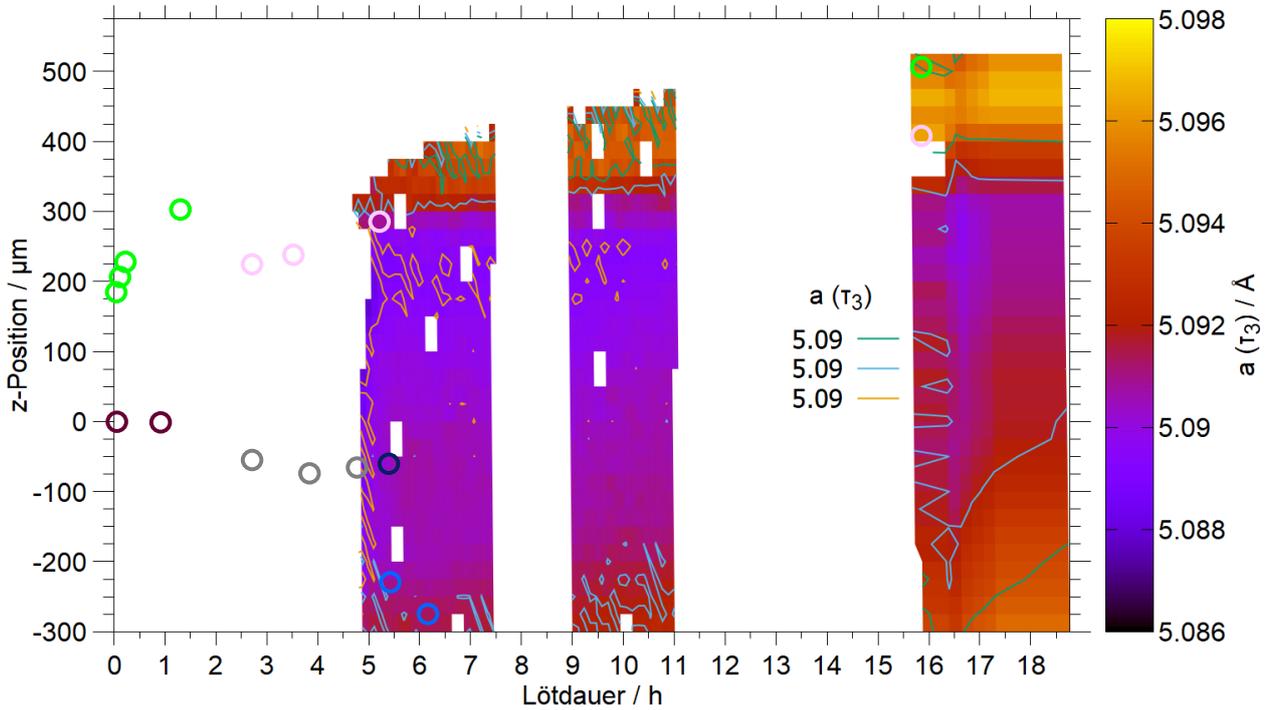


Abbildung A.11: Der zeit- und orts aufgelöste a-Gitterparameter der τ_3 -Phase.

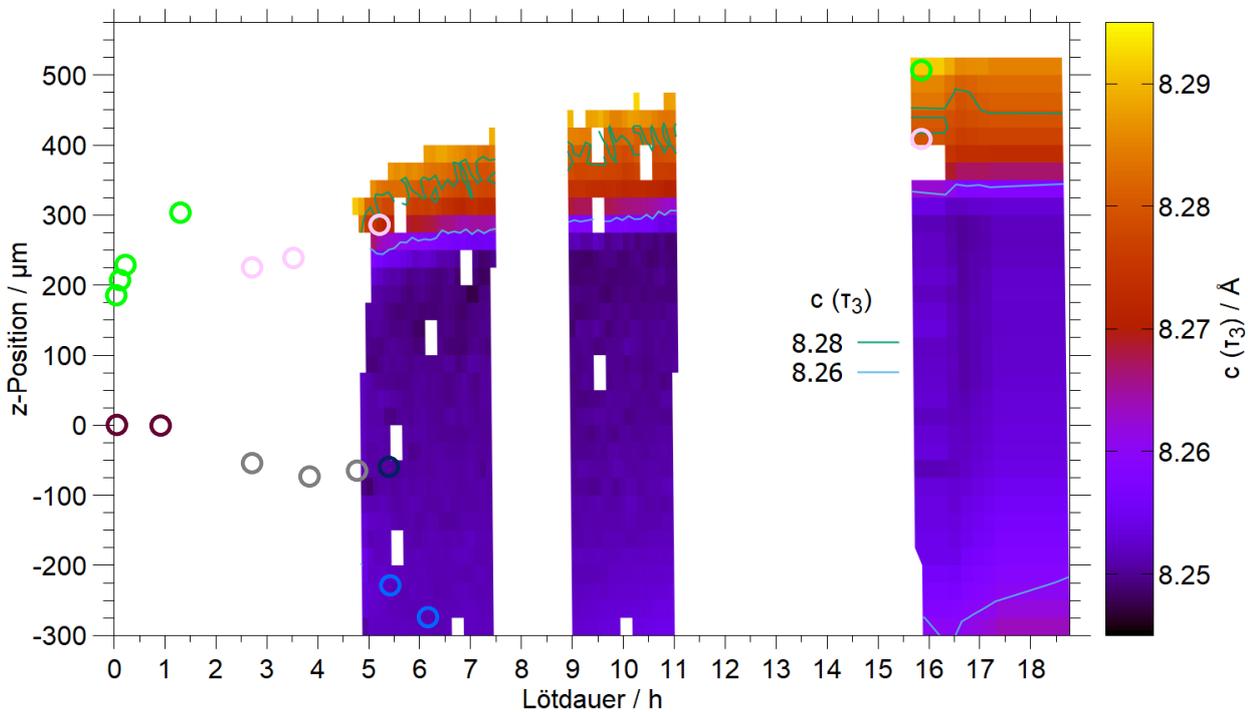


Abbildung A.12: Der zeit- und orts aufgelöste c-Gitterparameter der τ_3 -Phase.

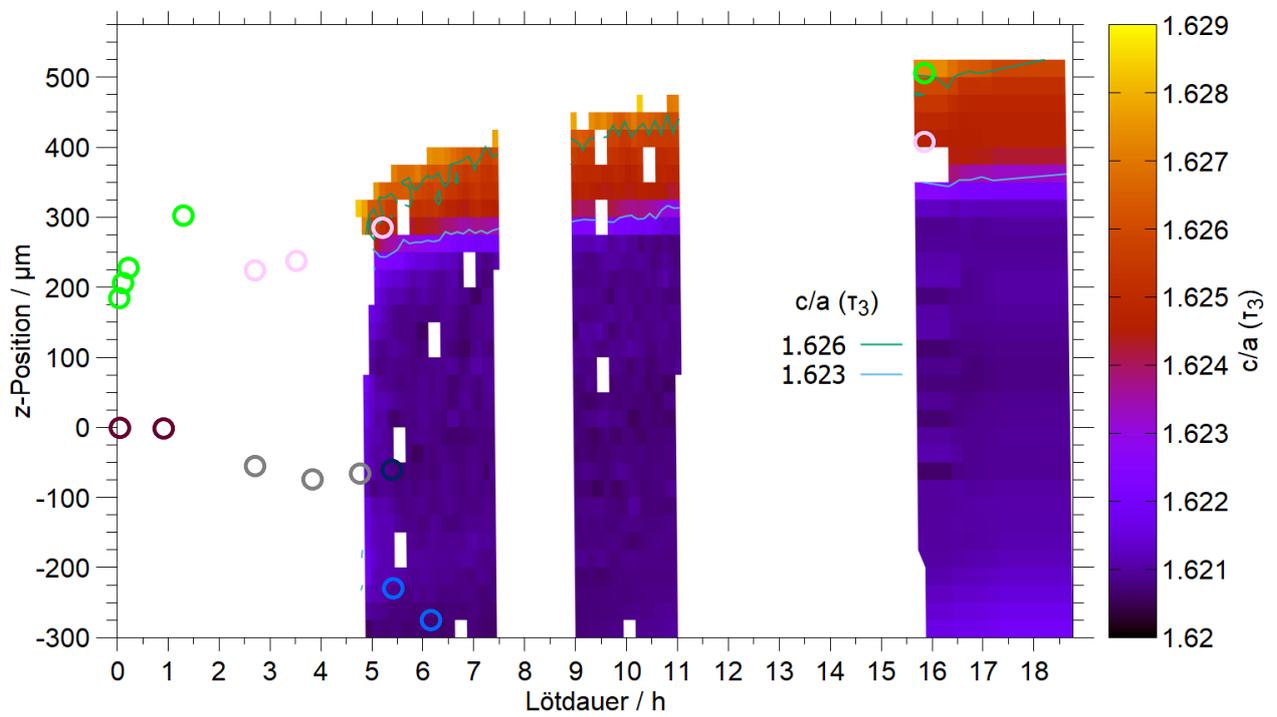


Abbildung A.13: Das zeit- und orts aufgelöste c/a -Verhältnis der τ_3 -Phase.

A.5 Daten der ausgewählten Positionen der Ni-haltigen *in situ* Messung

Tabelle A.4: Die Phasenzusammensetzungen an den ausgewählten Positionen in der Ni-haltigen *in situ* Messung.

		Anteil L	Anteil γ	Anteil β/β_o / Vol.-%	Anteil α_2	Anteil α	Anteil τ_3
Zentral-	Pos. 1	98	-	1	-	1	-
bereich	Pos. 2	88	-	3	1	8	-
Zone II	Pos. 3	-	-	56	40	4	-
Zone II	Pos. 4	-	-	50	46	4	-
Zone II	Pos. 5	-	-	44	50	4	2
Zone II	Pos. 6	-	-	37	55	3	5
Zone III	Pos. 7	33	-	52	10	5	-
Zone III	Pos. 8	18	-	66	11	5	-
Zone III	Pos. 9	11	-	74	11	3	1
Zone IIIa	Pos. 10	-	-	73	11	3	13
Zone IIIb	Pos. 11	11	-	65	6	2	16
Zone IIIb	Pos. 12	-	-	54	6	2	38
Zone I	Pos. 13	29	52	8	10	1	-
Zone I	Pos. 14	19	33	39	8	1	-
Zone I	Pos. 15	-	44	42	13	1	-
Zone I	Pos. 16	-	47	32	20	1	-
Zone I	Pos. 17	-	46	22	30	1	1

Literaturverzeichnis

- [1] PETERS, M. (Hrsg.); LEYENS, C. (Hrsg.): *Titan und Titanlegierungen*. 1. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2002
- [2] BEWLAY, B. P.; WEIMER, M.; KELLY, T.; SUZUKI, A.; SUBRAMANIAN, P. R.: The Science, Technology, and Implementation of TiAl Alloys in Commercial Aircraft Engines. In: *MRS Proceedings* 1516 (2013), 49-58
- [3] APPEL, F.; PAUL, J. D. H.; OEHRING, M.: *Gamma Titanium Aluminide Alloys*. 1. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2011
- [4] DIMIDUK, D. M.: Gamma titanium aluminide alloys—an assessment within the competition of aerospace structural materials. In: *Materials Science and Engineering: A* 263 (1999), Nr. 2, 281-288
- [5] CLEMENS, H.; SMARSLY, W.: Light-Weight Intermetallic Titanium Aluminides - Status of Research and Development. In: *Advanced Materials Research* 278 (2011), 551-556
- [6] BEWLAY, B. P.; NAG, S.; SUZUKI, A.; WEIMER, M. J.: TiAl alloys in commercial aircraft engines. In: *Materials at High Temperatures* 33 (2016), Nr. 4-5, 549-559
- [7] LASALMONIE, A.: Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? In: *Intermetallics* 14 (2006), Nr. 10, 1123-1129
- [8] AGUILAR, J.; SCHIEVENBUSCH, A.; KÄTTLITZ, O.: Investment casting technology for production of TiAl low pressure turbine blades - Process engineering and parameter analysis. In: *Intermetallics* 19 (2011), Nr. 6, 757-761
- [9] DUVALL, D. S.; OWCZARSKI, W. A.; PAULONIS, D. F.: TLP Bonding: a New Method for Joining Heat Resistant Alloys. In: *Welding Journal* 53 (1974), Nr. 4, 203-214
- [10] GALE, W. F.; BUTTS, D. A.: Transient liquid phase bonding. In: *Science and Technology of Welding and Joining* 9 (2004), Nr. 4, 283-300

- [11] NEUMEIER, S.; DINKEL, M.; PYCZAK, F.; GÖKEN, M.: Nanoindentation and XRD investigations of single crystalline Ni-Ge brazed nickel-base superalloys PWA 1483 and René N5. In: *Materials Science and Engineering: A* 528 (2011), Nr. 3, 815-822
- [12] TUAH-POKU, I.; DOLLAR, M.; MASSALSKI, T. B.: A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint. In: *Metallurgical Transactions A* 19 (1988), Nr. 3, 675-686
- [13] RITTINGHAUS, S.-K.; HECHT, U.; WERNER, V.; WEISHEIT, A.: Heat treatment of laser metal deposited TiAl TNM alloy. In: *Intermetallics* 95 (2018), 94-101
- [14] MURR, L. E.; GAYTAN, S. M.; CEYLAN, A.; MARTINEZ, E.; MARTINEZ, J. L.; HERNANDEZ, D. H.; MACHADO, B. I.; RAMIREZ, D. A.; MEDINA, F.; COLLINS, S.; WICKER, R. B.: Characterization of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting. In: *Acta Materialia* 58 (2010), Nr. 5, 1887-1894
- [15] LIU, J.; VENTZKE, V.; STARON, P.; SCHELL, N.; KASHAEV, N.; HUBER, N.: Effect of Post-weld Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Laser Beam Welded TiAl-based Alloy. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 45 (2014), Nr. 1, 16-28
- [16] BURKHARDT, I.; VENTZKE, V.; RIEKEHR, S.; KASHAEV, N.; ENZ, J.: Laser welding and microstructural characterization of dissimilar γ -TiAl-Ti6242 joints. In: *Intermetallics* 104 (2019), 74-83
- [17] HAUSCHILDT, K.: *Diffusionslöten von γ -TiAl: Untersuchungen mit hochenergetischer Röntgenstrahlung und Rasterelektronenmikroskopie*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Masterarbeit, 2013
- [18] HAUSCHILDT, K.; STARK, A.; LORENZ, U.; SCHELL, N.; FISCHER, T.; BLANKENBURG, M.; MÜLLER, M.; PYCZAK, F.: Diffusion brazing of γ -TiAl-alloys: Investigations of the joint by electron microscopy and high-energy X-ray diffraction. In: *MRS Proceedings* 1516 (2013), 215-220
- [19] HAUSCHILDT, K.; STARK, A.; SCHELL, N.; MÜLLER, M.; PYCZAK, F.: The transient liquid phase bonding process of a γ -TiAl alloy with brazing solders containing Fe or Ni. In: *Intermetallics* 106 (2019), 48-58

-
- [20] STARON, P. (Hrsg.); SCHREYER, A. (Hrsg.); CLEMENS, H. (Hrsg.); MAYER, S. (Hrsg.): *Neutrons and Synchrotron Radiation in Engineering Materials Science: From Fundamentals to Applications*. 2. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2017
- [21] MITTEMEIJER, E. J. (Hrsg.); WELZEL, U. (Hrsg.): *Modern Diffraction Methods*. 1. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2013
- [22] STARK, A.; RACKEL, M.; TCHOUAHA TANKOUA, A.; OEHRING, M.; SCHELL, N.; LOTTERMOSER, L.; SCHREYER, A.; PYCZAK, F.: In Situ High-Energy X-ray Diffraction during Hot-Forming of a Multiphase TiAl Alloy. In: *Metals* 5 (2015), Nr. 4, 2252-2265
- [23] RACKEL, M. W.; STARK, A.; GABRISCH, H.; SCHELL, N.; SCHREYER, A.; PYCZAK, F.: Orthorhombic phase formation in a Nb-rich γ -TiAl based alloy - An in situ synchrotron radiation investigation. In: *Acta Materialia* 121 (2016), 343-351
- [24] ERDELY, P.; SCHMOELZER, T.; SCHWAIGHOFER, E.; CLEMENS, H.; STARON, P.; STARK, A.; LISS, K.-D.; MAYER, S.: In Situ Characterization Techniques Based on Synchrotron Radiation and Neutrons Applied for the Development of an Engineering Intermetallic Titanium Aluminide Alloy. In: *Metals* 6 (2016), Nr. 1, 6010010
- [25] BLANKENBURG, M.: *Untersuchung der Mikrostruktur von rührreibgeschweißten Stählen mittels in situ Experimenten mit hochenergetischer Röntgenstrahlung*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Dissertation, 2016
- [26] CLEMENS, H.; MAYER, S.: Design, Processing, Microstructure, Properties, and Applications of Advanced Intermetallic TiAl Alloys. In: *Advanced Engineering Materials* 15 (2013), Nr. 4, 191-215
- [27] SCHUSTER, J. C.; PALM, M.: Reassessment of the binary Aluminum-Titanium phase diagram. In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 27 (2006), Nr. 3, 255-277
- [28] APPEL, F.; OEHRING, M.; PAUL, J. D. H.: Physical Metallurgy and Performance of the TNB and γ -Ti Alloys. In: *Gamma Titanium Aluminide Alloys 2014* (TMS 2014), 9-20
- [29] CLEMENS, H.; WALLGRAM, W.; KREMMER, S.; GÜTHER, V.; OTTO, A.; BARTELS, A.: Design of Novel β -Solidifying TiAl Alloys with Adjustable β /B2-Phase Fraction and Excellent Hot-Workability. In: *Advanced Engineering Materials* 10 (2008), Nr. 8, 707-713
- [30] MURRAY, J. L. (Hrsg.): *Phase diagrams of binary titanium alloys*. 1. Aufl. Metals Park, Ohio : ASM International, 1987

- [31] OKAMOTO, H.: Fe-Ti (iron-titanium). In: *Journal of Phase Equilibria* 17 (1996), Nr. 4, 369-369
- [32] SCHUSTER, J. C.; PAN, Z.; LIU, S. H.; WEITZER, F.; DU, Y.: On the constitution of the ternary system Al-Ni-Ti. In: *Intermetallics* 15 (2007), Nr. 9, 1257-1267
- [33] HUNEAU, B.; ROGL, P.; ZENG, K.; SCHMID-FETZER, R.; BOHN, M.; BAUER, J.: The ternary system Al-Ni-Ti Part I: Isothermal section at 900 °C; Experimental investigation and thermodynamic calculation. In: *Intermetallics* 7 (1999), Nr. 12, 1337-1345
- [34] ZENG, K.; SCHMID-FETZER, R.; HUNEAU, B.; ROGL, P.; BAUER, J.: The ternary system Al-Ni-Ti Part II: thermodynamic assessment and experimental investigation of polythermal phase equilibria. In: *Intermetallics* 7 (1999), Nr. 12, 1347-1359
- [35] KAINUMA, R.; FUJITA, Y.; MITSUI, H.; OHNUMA, I.; ISHIDA, K.: Phase equilibria among α (hcp), β (bcc) and γ (L1₀) phases in Ti-Al base ternary alloys. In: *Intermetallics* 8 (2000), Nr. 8, 855-867
- [36] PALM, M.; LACAZE, J.: Assessment of the Al-Fe-Ti system. In: *Intermetallics* 14 (2006), Nr. 10, 1291-1303
- [37] BREUER, J.; WILGER, T.; FRIESEL, M.; HERZIG, C.: Interstitial and substitutional diffusion of metallic solutes in Ti₃Al. In: *Intermetallics* 7 (1999), Nr. 3, 381-388
- [38] MISHIN, Y.; HERZIG, C.: Diffusion in the Ti-Al system. In: *Acta Materialia* 48 (2000), Nr. 3, 589-623
- [39] HERZIG, C.; PRZEORSKI, T.; FRIESEL, M.; HISKER, F.; DIVINSKI, S.: Tracer solute diffusion of Nb, Zr, Cr, Fe, and Ni in γ -TiAl: effect of preferential site occupation. In: *Intermetallics* 9 (2001), Nr. 6, 461-472
- [40] DUARTE, L. I.; LEINENBACH, C.; KLOTZ, U. E.; MARKER, M. C. J.; RICHTER, K. W.; LÖFFLER, J. F.: Experimental study of the FeAl-NiAl-TiAl section. In: *Intermetallics* 23 (2012), 80-90
- [41] PALM, M.; INDEN, G.; THOMAS, N.: The Fe-Al-Ti system. In: *Journal of Phase Equilibria* 16 (1995), Nr. 3, 209-222
- [42] LIU, J.; STARON, P.; RIEKEHR, S.; STARK, A.; SCHELL, N.; HUBER, N.; SCHREYER, A.; MÜLLER, M.; KASHAEV, N.: Phase Transformation and Residual Stress in a Laser Beam Spot-Welded TiAl-Based Alloy. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2016), Nr. 12, 5750-5760

- [43] SLATER, J. C.: Atomic Radii in Crystals. In: *The Journal of Chemical Physics* 41 (1964), Nr. 10, 3199-3204
- [44] ERSCHBAUMER, H.; PODLOUCKY, R.; ROGL, P.; TEMNITSCHKA, G.; WAGNER, R.: Atomic modelling of Nb, V, Cr, and Mn substitutions in γ -TiAl. I: c/a ratio and site preference. In: *Intermetallics* 1 (1993), Nr. 2, 99-106
- [45] YEOH, L. A.; LISS, K.-D.; BARTELS, A.; CHLADIL, H.; AVDEEV, M.; CLEMENS, H.; GERLING, R.; BUSLAPS, T.: In situ high-energy X-ray diffraction study and quantitative phase analysis in the $\alpha+\gamma$ phase field of titanium aluminides. In: *Scripta Materialia* 57 (2007), Nr. 12, 1145-1148
- [46] KAWABATA, T.; FUKAI, H.; IZUMI, O.: Effect of ternary additions on mechanical properties of TiAl. In: *Acta Materialia* 46 (1998), Nr. 6, 2185-2194
- [47] GALE, W. F.: Transient Liquid Phase Bonding of Intermetallic Compounds. In: *Materials Science Forum* 426-432 (2003), 1891-1896
- [48] DINKEL, M. K.; HEINZ, P.; PYCZAK, F.; VOLEK, A.; OTT, M.; AFFELDT, E.; VOSSBERG, A.; GÖKEN, M.; SINGER, R. F.: New boron and silicon free single crystal-diffusion brazing alloys. In: *Superalloys 2008* (TMS 2008), 211-220
- [49] HEINZ, P.; VOLEK, A.; SINGER, R. F.; DINKEL, M.; PYCZAK, F.; GÖKEN, M.; OTT, M.; AFFELDT, E.; VOSSBERG, A.: Diffusion brazing of single crystalline nickel base superalloys using boron free nickel base braze alloys. In: *Defect and Diffusion Forum* 273-276 (2008), 294-299
- [50] KIM, D. U.; NISHIMOTO, K.: Bonding phenomena of transient liquid phase bonded joints of a Ni base single crystal superalloy. In: *Metals and Materials International* 8 (2002), Nr. 4, 403-410
- [51] SONG, X. G.; CAO, J.; CHEN, H. Y.; WANG, Y. F.; FENG, J. C.: Brazing TiAl intermetallics using TiNi-V eutectic brazing alloy. In: *Materials Science and Engineering: A* 551 (2012), 133-139
- [52] WALLIS, I. C.; UBHI, H. S.; BACOS, M. P.; JOSSO, P.; LINDQVIST, J.; LUNDSTROM, D.; WISBEY, A.: Brazed joints in γ TiAl sheet: microstructure and properties. In: *Intermetallics* 12 (2004), Nr. 3, 303-316
- [53] REN, H. S.; XIONG, H. P.; CHEN, B.; PANG, S. J.; WU, X.; CHENG, Y. Y.; CHEN, B. Q.: Transient liquid phase diffusion bonding of Ti-24Al-15Nb-1Mo alloy to TiAl intermetallics. In: *Materials Science and Engineering: A* 651 (2016), 45-54

- [54] YAN, P.; WALLACH, E. R.: Diffusion-bonding of TiAl. In: *Intermetallics* 1 (1993), Nr. 2, 83-97
- [55] LIN, T.; LI, H.; HE, P.; WEI, H.; LI, L.; FENG, J.: Microstructure evolution and mechanical properties of transient liquid phase (TLP) bonded joints of TiAl intermetallics. In: *Intermetallics* 37 (2013), 59-64
- [56] GUEDES, A.; VIANA, F.; PINTO, A. M. P.; VIEIRA, M. F.: Diffusion Brazing of a γ -TiAl Alloy Using Tini 67: Microstructural Evolution of the Interface. In: *Materials Science Forum* 587-588 (2008), 425-429
- [57] DUAN, H.; KOÇAK, M.; BOHM, K. H.; VENTZKE, V.: Transient liquid phase (TLP) bonding of TiAl using various insert foils. In: *Science and Technology of Welding and Joining* 9 (2004), Nr. 6, 513-518
- [58] SONG, X.; BEN, B.; HU, S.; FENG, J.; TANG, D.: Vacuum brazing high Nb-containing TiAl alloy to Ti60 alloy using Ti-28Ni eutectic brazing alloy. In: *Journal of Alloys and Compounds* 692 (2017), 485-491
- [59] REN, H. S.; XIONG, H. P.; CHEN, B.; PANG, S. J.; CHEN, B. Q.; YE, L.: Microstructures and Mechanical Properties of Vacuum Brazed Ti3Al/TiAl Joints Using Two Ti-based Filler Metals. In: *Journal of Materials Science & Technology* 32 (2016), Nr. 4, 372-380
- [60] LEE, S. J.; WU, S. K.; LIN, R. Y.: Infrared joining of TiAl intermetallics using Ti-15Cu-15Ni foil - I. The microstructure morphologies of joint interfaces. In: *Acta Materialia* 46 (1998), Nr. 4, 1283-1295
- [61] LEE, S. J.; WU, S. K.; LIN, R. Y.: Infrared joining of TiAl intermetallics using Ti-15Cu-15Ni foil - II. The microstructural evolution at high temperature. In: *Acta Materialia* 46 (1998), Nr. 4, 1297-1305
- [62] GUEDES, A.; PINTO, A. M. P.; VIEIRA, M. F.; VIANA, F.: Joining Ti-47Al-2Cr-2Nb with a Ti/(Cu,Ni)/Ti clad-laminated braze alloy. In: *Journal of Materials Science* 38 (2003), Nr. 11, 2409-2414
- [63] CAO, J.; QI, J.; SONG, X.; FENG, J.: Welding and joining of titanium aluminides. In: *Materials* 7 (2014), Nr. 7, 4930-4962
- [64] BIAMINO, S.; PENNA, A.; ACKELID, U.; SABBADINI, S.; TASSA, O.; FINO, P.; PAVESE, M.; GENNARO, P.; BADINI, C.: Electron beam melting of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy:

- Microstructure and mechanical properties investigation. In: *Intermetallics* 19 (2011), Nr. 6, 776-781
- [65] ARENAS, M. F.; ACOFF, V. L.: The effect of postweld heat treatment on gas tungsten arc welded gamma titanium aluminide. In: *Scripta Materialia* 46 (2002), Nr. 3, 241-246
- [66] LIU, J.; VENTZKE, V.; STARON, P.; SCHELL, N.; KASHAEV, N.; HUBER, N.: Investigation of In Situ and Conventional Post-Weld Heat Treatments on Dual-Laser-Beam-Welded γ -TiAl-Based Alloy. In: *Advanced Engineering Materials* 14 (2012), Nr. 10, 923-927
- [67] HERRMANN, D.; APPEL, F.: Diffusion Bonding of γ (TiAl) Alloys: Influence of Composition, Microstructure, and Mechanical Properties. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 40 (2009), Nr. 8, 1881-1902
- [68] ÇAM, G.; İPEKOĞLU, G.; BOHM, K. H.; KOÇAK, M.: Investigation into the microstructure and mechanical properties of diffusion bonded TiAl alloys. In: *Journal of Materials Science* 41 (2006), Nr. 16, 5273-5282
- [69] ÇAM, G.; CLEMENS, H.; GERLING, R.; KOÇAK, M.: Diffusion bonding of γ -TiAl sheets. In: *Intermetallics* 7 (1999), Nr. 9, 1025-1031
- [70] MASSA, W.: *Kristallstrukturbestimmung*. 8. Aufl. Wiesbaden : Springer Spektrum, 2015
- [71] HORNBOGEN, E.; WARLIMONT, H. P.: *Metalle*. 5. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2006
- [72] SPIESS, L.; TEICHERT, G.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H.; GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2. Aufl. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag, 2009
- [73] ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D.: *Elements of modern X-ray physics*. 1. Aufl. Chichester : Wiley, 2001
- [74] LUTTEROTTI, L.: *Powder Diffraction and the Rietveld Method*. <http://www.radiographema.com/static/schools/PhD/ClassicalRietveldAnalysis2017.pdf> (Juli 2019)
- [75] KLEBER, W.: *Einführung in die Kristallographie*. 12. Aufl. Berlin : VEB Verlag Technik, 1974

- [76] CHATEIGNER, D.: *Combined Analysis*. 1. Aufl. Hoboken, London : Wiley-ISTE, 2010
- [77] RIETVELD, H.: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. In: *Acta Crystallographica* 22 (1967), Nr. 1, 151-152
- [78] RIETVELD, H.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. In: *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969), Nr. 2, 65-71
- [79] ALLMANN, R.; KERN, A.: *Röntgen-Pulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer, 2003
- [80] MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P.: Rietveld refinement guidelines. In: *Journal of Applied Crystallography* 32 (1999), Nr. 1, 36-50
- [81] LUTTEROTTI, L.: *MAUD Materials Analysis Using Diffraction*. <http://maud.radiographema.eu/> (Oktober 2019)
- [82] MITTEMEIJER, E. J. (Hrsg.); SCARDI, P. (Hrsg.): *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. 1. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer, 2004
- [83] DE LA TORRE, A. G.; BRUQUE, S.; ARANDA, M. A. G.: Rietveld quantitative amorphous content analysis. In: *Journal of Applied Crystallography* 34 (2001), Nr. 2, 196-202
- [84] RIELLO, P.; CANTON, P.; FAGHERAZZI, G.: Quantitative Phase Analysis in Semicrystalline Materials Using the Rietveld Method. In: *Journal of Applied Crystallography* 31 (1998), Nr. 1, 78-82
- [85] LE BAIL, A.: Modelling the silica glass structure by the Rietveld method. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 183 (1995), Nr. 1, 39-42
- [86] LUKAS, H. L.; FRIES, S. G.; SUNDMAN, B.: *Computational thermodynamics: the CALPHAD method*. 1. Aufl. Cambridge : Cambridge University Press, 2007
- [87] SUNDMAN, B.; LU, X.-G.; OHTANI, H.: The implementation of an algorithm to calculate thermodynamic equilibria for multi-component systems with non-ideal phases in a free software. In: *Computational Materials Science* 101 (2015), 127-137
- [88] PERRUT, M.: Thermodynamic modeling by the calphad method and its applications to innovative materials. In: *AerospaceLab* (2015), Nr. 9, 1-11
- [89] KLOTZ, U. E.; LIU, C.: Möglichkeiten und Grenzen thermodynamischer Modellierung von Kupferwerkstoffen. In: *Metall* 62 (2008), Nr. 10, 664-667

- [90] THERMO-CALC SOFTWARE AB: *Thermo-Calc Software*. <https://www.thermocalc.com/> (Juli 2019)
- [91] THERMO-CALC SOFTWARE AB: *TCTI2: TCS Ti/TiAl-based Alloys Database*. https://www.thermocalc.com/media/83730/tcti2_extended_info.pdf (Juli 2019)
- [92] THERMO-CALC SOFTWARE AB: *TCNI8: TCS Ni-based Superalloys Database*. https://www.thermocalc.com/media/23655/tcni8_extended_info.pdf (Januar 2020)
- [93] HU, D.: Effect of composition on grain refinement in TiAl-based alloys. In: *Intermetallics* 9 (2001), Nr. 12, 1037-1043
- [94] HAUSCHILDT, K.; STARK, A.; BURMESTER, H.; TIETZE, U.; SCHELL, N.; MÜLLER, M.; PYCZAK, F.: Phase Transformations in the Brazing Joint during Transient Liquid Phase Bonding of a γ -TiAl Alloy Studied with In Situ High-Energy X-Ray Diffraction. In: *Materials Science Forum* 941 (2019), 943-948
- [95] BCE SPECIAL CERAMICS: *Vergleichstabelle Technischer Keramik*. <https://www.bce-special-ceramics.de/vergleich/bce-materialtabelle.htm> (Januar 2020)
- [96] SCHELL, N.; KING, A.; BECKMANN, F.; FISCHER, T.; MÜLLER, M.; SCHREYER, A.: The High Energy Materials Science Beamline (HEMS) at PETRA III. In: *Materials Science Forum* 772 (2014), 57-61
- [97] SCHELL, N.: *P07 The High Energy Materials Science Beamline of Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) and DESY*. http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p07_high_energy_materials_science/index_eng.html (Januar 2020)
- [98] SCHELL, N.: Synchrotron-Based Capabilities for Studying Engineering Materials at PETRA-III. In: *Synchrotron Radiation News* 30 (2017), Nr. 3, 29-34
- [99] BLACK, D. R.; WINDOVER, D.; HENINS, A.; FILLIBEN, J.; CLINE, J. P.: Certification of Standard Reference Material 660B. In: *Powder Diffraction* 26 (2011), Nr. 2, 155-158
- [100] HAMMERSLEY, A. P.: FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program. In: *Journal of Applied Crystallography* 49 (2016), 646-652
- [101] HAMMERSLEY, A.: *THE FIT2D HOME PAGE*. <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/> (Oktober 2019)

- [102] HAMMERSLEY, A. P.; SVENSSON, S. O.; HANFLAND, M.; FITCH, A. N.; HAUSERMANN, D.: Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. In: *High Pressure Research* 14 (1996), Nr. 4-6, 235-248
- [103] LUTTEROTTI, L.: Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction. In: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B - Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (2010), Nr. 3-4, 334-340
- [104] LUTTEROTTI, L.: *Quantitative Rietveld analysis in batch mode with Maud*. <http://www.ing.unitn.it/~maud/tutorial/Maudbatch.pdf> (Januar 2020)
- [105] LUTTEROTTI, L.; CECCATO, R.; DAL MASCHIO, R.; PAGANI, E.: Quantitative Analysis of Silicate Glass in Ceramic Materials by the Rietveld Method. In: *Materials Science Forum* 278-281 (1998), 87-92
- [106] BARICCO, M.; ENZO, S.; BASER, T. A.; SATTA, M.; VAUGHAN, G.; YAVARI, A. R.: Amorphous/nanocrystalline composites analysed by the Rietveld method. In: *Journal of Alloys and Compounds* 495 (2010), Nr. 2, 377-381
- [107] MATTERN, N.; YOKOYAMA, Y.; MIZUNO, A.; HAN, J. H.; FABRICHNAYA, O.; RICHTER, M.; KOHARA, S.: Experimental and thermodynamic assessment of the La-Ti and La-Zr systems. In: *Calphad* 52 (2016), 8-20
- [108] HERMANS, P. H.; WEIDINGER, A.: On the determination of the crystalline fraction of polyethylenes from X-ray diffraction. In: *Die Makromolekulare Chemie* 44 (1961), Nr. 1, 24-36
- [109] WEIDINGER, A.; HERMANS, P. H.: On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from x-ray diffraction. In: *Die Makromolekulare Chemie* 50 (1961), Nr. 1, 98-115
- [110] GRYTSIV, A.; DING, J. J.; ROGL, P.; WEILL, F.; CHEVALIER, B.; ETOURNEAU, J.; ANDRE, G.; BOUREE, F.; NOEL, H.; HUNDEGGER, P.; WIESINGER, G.: Crystal chemistry of the G-phases in the systems Ti-{Fe,Co,Ni}-Al with a novel filled variant of the Th₆Mn₂₃-type. In: *Intermetallics* 11 (2003), Nr. 4, 351-359
- [111] SCHUSTER, J. C.: Critical data evaluation of the aluminium-nickel-titanium system. In: *Intermetallics* 14 (2006), Nr. 10, 1304-1311

- [112] RAGHAVAN, V.: Al-Nb-Ti (Aluminum-Niobium-Titanium). In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 26 (2005), Nr. 4, 360-368
- [113] WITUSIEWICZ, V. T.; BONDAR, A. A.; HECHT, U.; VELIKANOVA, T. Y.: The Al-B-Nb-Ti system: IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al-Nb and ternary Al-Nb-Ti systems. In: *Journal of Alloys and Compounds* 472 (2009), Nr. 1, 133-161
- [114] MAYER, S.; ERDELY, P.; FISCHER, F. D.; HOLEC, D.; KASTENHUBER, M.; KLEIN, T.; CLEMENS, H.: Intermetallic β -Solidifying γ -TiAl Based Alloys - From Fundamental Research to Application. In: *Advanced Engineering Materials* 19 (2017), Nr. 4, 1600735
- [115] HOLEC, D.; REDDY, R. K.; KLEIN, T.; CLEMENS, H.: Preferential site occupancy of alloying elements in TiAl-based phases. In: *Journal of Applied Physics* 119 (2016), Nr. 20, 205104
- [116] MACGILLAVRY, C. H. (Hrsg.); RIECK, G. D. (Hrsg.): *International tables for X-ray crystallography (Bd. 3)*. 2. Aufl. Dordrecht : D. Reidel Publishing Company, 1985
- [117] SEARS, V. F.; SHELLEY, S. A.: Debye-Waller factor for elemental crystals. In: *Acta Crystallographica Section A* 47 (1991), Nr. 4, 441-446
- [118] STARK, A.; OEHRING, M.; PYCZAK, F.; SCHREYER, A.: In Situ Observation of Various Phase Transformation Paths in Nb-Rich TiAl Alloys during Quenching with Different Rates. In: *Advanced Engineering Materials* 13 (2011), Nr. 8, 700-704
- [119] KAINUMA, R.; OHNUMA, I.; ISHIKAWA, K.; ISHIDA, K.: Stability of B2 ordered phase in the Ti-rich portion of Ti-Al-Cr and Ti-Al-Fe ternary systems. In: *Intermetallics* 8 (2000), Nr. 8, 869-875
- [120] BENDERSKY, L. A.; BOETTINGER, W. J.; BURTON, B. P.; BIANCANIELLO, F. S.; SHOEMAKER, C. B.: The formation of ordered ω -related phases in alloys of composition Ti_4Al_3Nb . In: *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (1990), Nr. 6, 931-943
- [121] STARK, A.: *Textur- und Gefügeentwicklung bei der thermomechanischen Umformung Nb-reicher γ -TiAl-Basislegierungen*. Aachen : Shaker, 2010
- [122] SCHLOFFER, M.; RASHKOVA, B.; SCHOBERL, T.; SCHWAIGHOFER, E.; ZHANG, Z. L.; CLEMENS, H.; MAYER, S.: Evolution of the ω_o phase in a β -stabilized multi-phase TiAl alloy and its effect on hardness. In: *Acta Materialia* 64 (2014), 241-252

- [123] HAUSCHILDT, K.; STARK, A.; MÜLLER, M.; PYCZAK, F.: *Time and space resolved HEXRD study during transient liquid phase bonding of a γ -TiAl alloy with a Ti-29Fe solder*. Jena : Conventus Congressmanagement & Marketing GmbH, 2017 (Proceedings Intermetallics 2017)
- [124] BURSİK, J.; BROZ, P.: Constitution of Ni-Al-Ti system studied by scanning electron microscopy. In: *Intermetallics* 17 (2009), Nr. 8, 591-595
- [125] OKAMOTO, H.: Nb-Ti (Niobium-Titanium). In: *Journal of Phase Equilibria* 23 (2002), Nr. 6, 553
- [126] REED-HILL, R.E.; ABBASCHIAN, R.: *Physical Metallurgy Principles*. 3. Aufl. Boston : PWS-Kent, 1994
- [127] HERZIG, C.; WILGER, T.; PRZEORSKI, T.; HISKER, F.; DIVINSKI, S.: Titanium tracer diffusion in grain boundaries of α -Ti, α_2 -Ti₃Al, and γ -TiAl and in α_2/γ interphase boundaries. In: *Intermetallics* 9 (2001), Nr. 5, 431-442
- [128] ISHIKAWA, K.; AOKI, K.; HIMURO, Y.; OHNUMA, I.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K.: Phase equilibria in the Co-Ti portion of the Co-Al-Ti ternary system. In: *Journal of Phase Equilibria* 22 (2001), Nr. 3, 219
- [129] RAGHAVAN, V.: Al-Co-Ti (Aluminum-Cobalt-Titanium). In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 26 (2005), Nr. 2, 175-177
- [130] PETZOW, G. (Hrsg.); EFFENBERG, G. (Hrsg.): *Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams*. 1. Aufl. Weinheim : VCH, 1988
- [131] BALUN, J.; INDEN, G.: Phase equilibria in the binary Rh-Ti system. In: *Intermetallics* 14 (2006), Nr. 3, 260-271

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe - abgesehen von der Beratung durch meine Betreuer - angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Diese Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Die Arbeit wurde in der gegenwärtigen oder einer anderen Form nicht an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt, veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht. Auch habe ich weder in der Vergangenheit Promotionsanträge gestellt, noch ist dies aktuell an einer anderen Stelle der Fall. Ein akademischer Grad wurde mir nicht entzogen.