



Hans Jürgen Maier
Thomas Niendorf
Ralf Bürgel

Handbuch Hochtemperatur- Werkstofftechnik

Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen,
Hochtemperaturlegierungen
und -beschichtungen

5. Auflage



Springer Vieweg

Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik

Hans Jürgen Maier · Thomas Niendorf ·
Ralf Bürgel

Handbuch Hochtemperatur- Werkstofftechnik

Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen,
Hochtemperaturlegierungen und
-beschichtungen

5., überarbeitete und erweiterte Auflage



Springer Vieweg

Hans Jürgen Maier
Institut für Werkstoffkunde
Leibniz Universität Hannover
Garbsen, Deutschland

Thomas Niendorf
Institut für Werkstofftechnik
TU Bergakademie Freiberg
Freiberg, Deutschland

Ralf Bürgel
Georgsmarienhütte, Deutschland

ISBN 978-3-658-10590-7
DOI 10.1007/978-3-658-10591-4

ISBN 978-3-658-10591-4 (eBook)

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnetet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Vieweg
© Springer Fachmedien Wiesbaden 1998, 2001, 2006, 2011, 2015
Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Ein- speicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Lektorat: Thomas Zipsner

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media (www.springer.com)

Vorwort zur 5. Auflage

Die rasant fortschreitenden Entwicklungen in nahezu allen industriellen Bereichen, so z. B. im Energie- oder auch im Mobilitätssektor, stellen stetig neue Anforderungen an die eingesetzten Werkstoffe. Dies gilt insbesondere auch für die Hochtemperaturwerkstoffe. Hier sind intensive Aktivitäten in Forschung und Entwicklung zu verzeichnen und die Ausbildung qualifizierter Fachkräfte auf diesem Gebiet wird weiterhin ein entscheidender Wettbewerbsfaktor für die kommenden Jahre sein. Das *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik* erfreut sich gerade in der Gruppe des wissenschaftlich-technischen Nachwuchses großer Beliebtheit, da es sowohl Grundlagen als auch Expertenwissen anschaulich erläutert. Selbst in der englischsprachigen Literatur ist ein derartig konzipiertes, umfassendes Werk zur Hochtemperatur-Werkstofftechnik nicht zu finden, sodass wir hoffen, dass dieses Werk noch lange als Standardwerk etabliert bleiben wird.

Es freut uns daher sehr, dass wir nunmehr die 5. Auflage des Werkes vorstellen können. Im Zuge der fortschreitenden Digitalisierung der Medienwelt wurde das Handbuch auf Wunsch des Springer Vieweg Verlags in ein neues Format überführt, sodass nun den interessierten Leserinnen und Leser das Werk komfortabel über die Plattform Springerlink auch in Form eines elektronischen Werks zugänglich ist. Die hiermit möglichen interaktiven Verknüpfungen werden das Finden von Antworten zu komplexen Fragestellungen vereinfachen und beschleunigen, sodass das Arbeiten mit dem *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik* noch effizienter werden sollte.

Um das Werk im Sinne von Ralf Bürgel weiterzuführen, haben wir uns in Rücksprache mit dem zuständigen Lektor des Verlages, Herrn Dipl.-Ing. Thomas Zipsner, entschlossen, den generellen Aufbau sowie Umfang des Werks auch in der in digitaler Form verfügbaren Version beizubehalten. Wir freuen uns auf die Rückmeldungen unserer Leserinnen und Leser im Umgang mit dieser neuen Version, um das Handbuch gezielt weiterentwickeln zu können.

An dieser Stelle möchten wir auch allen Leserinnen und Lesern danken, die den Verlag und uns bewogen haben, diese 5. Auflage anzugehen. Zudem gilt unser Dank den Mitarbeitern am FORTIS, für die Unterstützung bei der Aktualisierung des Kapitels über die Hochtemperaturbeschichtungen.

Vorwort zur 1. Auflage

Dieses Lehr- und Fachbuch, das in den Jahren 1993–1998 entstand, wendet sich sowohl an Studierende der Werkstoffkunde im fortgeschrittenen Stadium ihrer Ausbildung sowie an Dozenten als auch an Ingenieure in der Industrie und angewandten Forschung und Entwicklung.

Viele Themen der Hochtemperatur-Werkstofftechnik werden in den Standardlehrbüchern recht kurz behandelt, so dass man zur Einarbeitung in dieses Gebiet auf breit gestreute Fachliteratur zurückgreifen muss. Monographien vertiefen dagegen bestimmte Bereiche stark. Das vorliegende Buch versucht, diese Lücke zwischen kurzen Allgemein- und umfassenden Einzeldarstellungen zu schließen. Besondere Aufmerksamkeit wird der Verbindung zwischen Grundlagenverständnis, technischen Schlussfolgerungen und Anwendungen gewidmet.

Das Buch behandelt zum einen die nach *metallphysikalischen* Gesetzmäßigkeiten oberhalb etwa 40 % der absoluten Schmelztemperatur mit technisch bedeutender Geschwindigkeit ablaufenden Werkstoffvorgänge, die für alle metallischen Materialien allgemein gelten. Zum anderen werden Hochtemperaturlegierungen und deren Beanspruchungen in Bauteilen vorgestellt. Als Hochtemperaturwerkstoffe bezeichnet man nach gängigem *technischen* Sprachgebrauch solche, die oberhalb etwa 500 °C langzeitig eingesetzt werden können. Keramische Werkstoffe werden nicht ausführlich behandelt, sondern lediglich an einigen Stellen ergänzend und vergleichend erörtert.

Teile des Buchinhaltes sind Gegenstand der Vorlesungen *Festigkeit und Verformung metallischer Werkstoffe*, *Werkstoffbeanspruchungen in Bauteilen*, *Hochtemperaturwerkstoffe*, *Phasengleichgewichte*, *Metallkunde* sowie *Festigkeitslehre*, die ich an der Fachhochschule Osnabrück halte.

Herr Dr.-Ing. Viktor Guttmann hat nahezu das gesamte Manuskript sehr sorgfältig und kritisch Korrektur gelesen. Frau Beate Trück und Herr Heinz Rechtenbacher, meine ehemaligen Kollegen bei ABB in Mannheim, haben mich bei der Suche nach geeignetem Bildmaterial tatkräftig unterstützt. Ich danke den genannten Personen für ihren kompetenten Einsatz in langjähriger freundschaftlicher Verbundenheit. Dem Lektorat Technik und der Herstellung im Vieweg-Verlag danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Die Benutzer dieses Buches bitte ich um Kritik und Verbesserungsvorschläge.

Zeichen und Einheiten

Gleiche Zeichenverwendungen für andere Größen sind im Text besonders vermerkt.

a	Gitterparameter	nm
a	Temperaturleitfähigkeit	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
a	(chemische) Aktivität	/
A	Fläche, siehe S_0	mm^2
A	Mittelspannungsverhältnis ($A = \sigma_a/\sigma_m$)	/
A_u	Zeitbruchdehnung	/, %
b	Betrag des Burgers-Vektors	nm
c	Konzentration (meist bezogen auf Masseanteile, siehe x)	/, %
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
d_K	mittlerer Korndurchmesser	μm
d_T	mittlerer Teilchendurchmesser	μm
D	Schädigungsparameter	/
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
\tilde{D}	Interdiffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
D_0	Diffusions-Vorfaktor	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
E	Elastizitätsmodul	GPa
f	Anteil (z. B. Teilchenanteil f_T , Volumenanteil f_V)	/, %
f	Frequenz	Hz
F	Kraft	N
G	Schubmodul	GPa
G	freie Enthalpie (Gibbs-Energie)	J
ΔG^a	freie Aktivierungsenthalpie	J mol^{-1}
H	Enthalpie	J
k	Vergrößerungskonstante (Reifungskonstante)	$\text{nm}^3 \text{ s}^{-1}$
k	Verteilungskoeffizient (Anteile zwischen verschiedenen Phasen)	/
k_B	Boltzmann-Konstante: $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	
k_p	parabolische Wachstumskonstante	$\text{kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$
K_p	Gleichgewichtskonstante	/
L_0	Anfangslänge	mm
L_i	momentane Länge	mm

m	Masse	kg
n	Spannungsexponent	/
N_A	Avogadro-Konstante: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	
N_B	Zyklenzahl bis zum Bruch	/
N_V	Elektronenleerstellenzahl	/
P	Larson-Miller-Parameter	/
\dot{q}	Wärmestromdichte	W m^{-2}
Q	Wärmeenergie (Wärmemenge)	J
\dot{Q}	Wärmestrom	W
Q	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
Q_c	Aktivierungsenergie des Kriechens	J mol^{-1}
R	Allgemeine Gaskonstante: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	
R_e	Elastizitätsgrenze (Streckgrenze)	MPa
R_m	Zugfestigkeit	MPa
$R_{m t/\vartheta}$	Zeitstandfestigkeit für die Zeit t bis zum Bruch bei der Temperatur ϑ^1	MPa
$R_{m k t/\vartheta}$	Zeitstandfestigkeit einer gekerbten Probe	MPa
$R_{p0.2}$	0,2 %-Dehngrenze	MPa
$R_{p \varepsilon/t/\vartheta}$	Zeitdehngrenze für die plastische Gesamtdehnung ε nach der Zeit t bei der Temperatur ϑ^a	MPa
R_w	Wechselfestigkeit bei $\sigma_m = 0$	MPa
s	Dicke (Wanddicke, Schichtdicke)	mm
S	Entropie	J K^{-1}
S_0	Anfangsquerschnitt (einer Probe)	mm^2
S_i	momentaner Querschnitt (einer Probe)	mm^2
t	Zeit	s
t_m	Belastungsdauer bis zum Bruch ^a	h
T	absolute Temperatur, vgl. auch ϑ	K
T_l	Lösungstemperatur (Solvustemperatur) einer Phase	K
T_L	Liquidustemperatur	K
T_R	Rekristallisationstemperatur	K
T_S	absolute Schmelztemperatur (bei Legierungen mit einem Schmelzintervall ist die Solidustemperatur gemeint), vgl. auch ϑ_S	K
U	innere Energie	J
x	Konzentration (meist bezogen auf Atomanteile, vgl. auch c)	/, %
Z	Einschnürung	/, %
Z_u	Zeitbruch einschnürung ^a	/, %

α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
α_l	thermischer Längenausdehnungskoeffizient (sofern nicht anders vermerkt, ist der mittlere Wert für das betrachtete Temperaturintervall gemeint: $\alpha_l = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\Delta T}$)	K^{-1}
γ_{KG}	spezifische Korngrenzflächenenergie	mJ m^{-2}
γ_{OF}	spezifische Oberflächenenergie	mJ m^{-2}
γ_{Ph}	spezifische Phasengrenzflächenenergie	mJ m^{-2}
γ_{SF}	(spezifische) Stapelfehlerenergie	mJ m^{-2}
Γ	Sprungrate (bei der Diffusion)	s^{-1}
δ	Fehlpassungsparameter (<i>Misfit</i> -Parameter)	$l, \%$
ε	technische Dehnung $\varepsilon = \frac{L_i - L_0}{L_0} \cdot 100 \%$	$l, \%$
ε_f	Kriechdehnung ^a	$l, \%$
ε_e	elastische Dehnung ^a	$l, \%$
ε_{in}	inelastische Dehnung	$l, \%$
ε_m	mechanische Dehnung (in Abgrenzung zu ε_{th})	$l, \%$
ε_p	plastische Dehnung ^a	$l, \%$
ε_t	Gesamtdehnung	$l, \%$
ε_{th}	thermische Dehnung	$l, \%$
ε_w	wahre Dehnung: $\varepsilon_w = \ln(L_i/L_0)$	$/$
$\dot{\varepsilon}$	Dehn- oder Kriechrate	s^{-1}
$\dot{\varepsilon}_s$	sekundäre (stationäre) Kriechrate	s^{-1}
η	Verformungsgrad (allgemein)	$l, \%$
ϑ	Temperatur, vgl. auch T	$^{\circ}\text{C}$
ϑ_s	Schmelztemperatur, siehe Anmerkung bei T_s	$^{\circ}\text{C}$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
λ_D	mittlerer Dendritenstammabstand	μm
λ_T	mittlerer Teilchenabstand	μm
ν	Poisson'sche Zahl	$/$
ρ	Dichte	g cm^{-3}
ρ	Versetzungsdichte	m^{-2}
σ	mechanische (Normal-)Spannung	MPa
σ_0	Nennspannung: $\sigma_0 = F/S_0$	MPa
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	Hauptnormalspannungen	MPa
σ_a	außen anliegende Spannung	MPa
σ_a	Spannungssplitude	MPa
σ_{dF}	Druckfließgrenze	MPa
σ_i	innere Spannungen	MPa
σ_m	Mittelspannung	MPa
σ_{th}	thermisch induzierte Spannung, Wärmespannung	MPa
σ_w	wahre Spannung: $\sigma_w = F/S_i$	MPa
τ	Schubspannung	MPa
Ω	Atomvolumen	nm^3

^a Diese Zeichen sind aus DIN 50118 „Zeitstandversuch unter Zugbeanspruchung“ entnommen. DIN 50118 wurde durch die Europäische Norm DIN EN 10291 vom Jan. 2001 ersetzt. Da abzusehen ist, dass sich die praxisfremden Formelzeichen dieser EN-Norm, die den jahrzehntelangen Gepflogenheiten widersprechen, weder national noch international durchsetzen werden, wird hier bis auf weiteres DIN 50118 für den Zeitstandversuch herangezogen. In Beiblatt 1 zu DIN EN 10291 wird eingeräumt, „die in langjähriger Praxis bewährten Festlegungen aus DIN 50118... auch weiterhin anwenden zu können“.

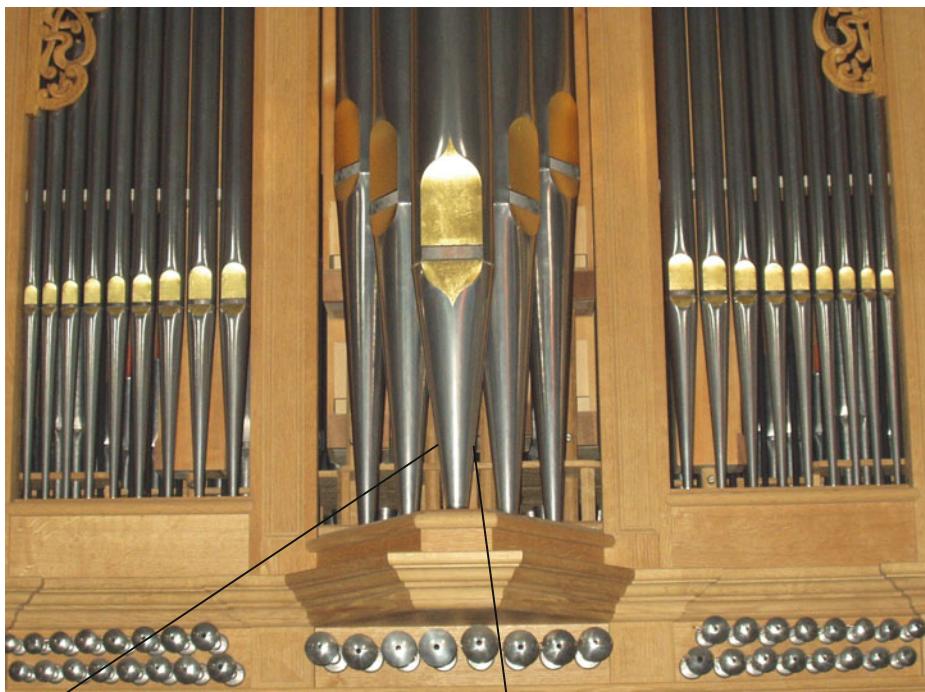
Hinweise:

Sofern nicht anders vermerkt, beziehen sich Prozentangaben bei Legierungselementen auf Masseanteile.

Bei zugeschnittenen Größengleichungen, in denen die Größen mit bestimmten Einheiten einzusetzen sind, werden der Übersicht halber die Einheiten separat genannt. Mathematisch streng genommen müsste jede Größe in den Gleichungen durch die gewählte Einheit dividiert werden.

Abkürzungen

APS	atmosphärisches Plasmaspritzen
CC	konventionell gegossen (<i>conventionally cast</i>)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (<i>chemical vapour deposition</i>)
DS	gerichtet erstarrt mit Stängelkörnern (<i>directionally solidified</i>)
EB-PVD	physikalische Gasphasenabscheidung mittels Elektronenstrahlverdampfung (<i>electron beam-physical vapour deposition</i>)
GCP	geometrisch dichtest gepackt (<i>geometrically closed packed</i>)
HCF	hochzyklische Ermüdung (<i>high-cycle fatigue</i>)
hdP	hexagonal dichteste Packung
HIP	heiß-isostatisches Pressen
IPS	Inertgasplasmaspritzen
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
LCF	Niedrig-Lastwechsel-Ermüdung (<i>low-cycle fatigue</i>)
MK	Mischkristall
ODS	oxiddispersionsgehärtet (<i>oxide dispersion strengthened</i>)
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (<i>physical vapour deposition</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur (20 °C)
SC od. SX	Einkristall (<i>single crystal</i>)
TCP	topologisch dichtest gepackt (<i>topologically closed packed</i>)
TEM	Durchstrahlungselektronenmikroskop
TF	thermische Ermüdung (<i>thermal fatigue</i>)
VPS	Vakuumplasmaspritzen



Das Druckkriechen einer Orgelpfeife

Die Orgelpfeife steht mit ihrem gesamten Gewicht auf der Spitze, die in einem Holzkonus fixiert ist. Die Legierung besteht aus Zinn mit ca. 20 % Blei; die Solidustemperatur liegt bei etwa 220 °C.

Selbst in unbeheizten Kirchen herrscht für einen solchen Werkstoff eine metallphysikalisch hohe Temperatur von knapp 0,6 T_s . Die Legierung kriecht im Laufe der Jahrzehnte unter dem Eigengewicht der Orgelpfeife. An der Spitze bilden sich Beulen und Falten, die auf dem Holz aufliegen.



neu

nach vielen Jahrzehnten

Mit Dank an Fa. Metzler Orgelbau,
Dietikon/Schweiz

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen	1
1.1	Einführung	1
1.2	Thermodynamische und kinetische Grundlagen	3
1.2.1	Temperatur und thermische Energie	3
1.2.2	Grundbegriffe der Thermodynamik und Kinetik von Reaktionen	5
1.2.3	Thermodynamische Triebkraft	7
1.2.4	Reaktionskinetik	8
1.3	Diffusion	11
1.3.1	Mechanismen und Gesetzmäßigkeiten	11
1.3.2	Diffusion in Substitutionsmischkristallen	18
1.3.3	Diffusion entlang von Gitterfehlern	20
1.3.4	Diffusion in geordneten Gittern	23
1.4	Grundlagen der Wärmeübertragung	24
1.4.1	Begriffe	24
1.4.2	Wärmedurchgang durch eine Wand	25
	Literatur	34
2	Gefügestabilität	37
2.1	Erholung	37
2.2	Rekristallisation	42
2.2.1	Allgemeines	42
2.2.2	Kinetik der Rekristallisation	43
2.2.3	Mechanismen und Gesetzmäßigkeiten der Rekristallisation	44
2.3	Kornvergröberung	54
2.4	Ausscheidungsvorgänge	60
2.4.1	Allgemeines	60
2.4.2	Energiebilanz bei Ausscheidungsvorgängen	63
2.5	Teilchenvergröberung/Ostwald-Reifung	70
2.6	Gefügebedingte Volumenänderungen	78
	Literatur	81

3	Hochtemperaturfestigkeit und -verformung	83
3.1	Allgemeines	83
3.2	Grundlagen der Hochtemperaturverformung	84
3.3	Kriechen	89
3.3.1	Kriechkurve	90
3.3.2	Darstellungsformen der Kriech- und Zeitstanddaten und Aspekte der Bauteilauslegung	93
3.4	Versetzungskriechen	98
3.4.1	Mikrostrukturelle Interpretation	98
3.4.2	Gesetzmäßigkeiten des Versetzungskriechens	100
3.5	Korgrenzengleiten	110
3.6	Diffusionskriechen	113
3.7	Verformungsmechanismuskarten	118
3.8	Kriechen von Legierungen	121
3.8.1	Mischkristallhärtung	121
3.8.2	Teilchenhärtung	127
3.8.3	Kriechen geordneter intermetallischer Phasen	139
3.9	Bruchmechanismuskarten	140
3.10	Kriechschädigung und Kriechbruch	142
3.10.1	Transkristalline Kriechschädigung	143
3.10.2	Interkristalline Kriechschädigung	143
3.10.3	Tertiäres Kriechen	156
3.11	Einfluss der Kornform auf die Zeitstandeigenschaften	157
3.12	Kriechverhalten von Einkristallen	160
3.13	Extrapolation von Zeitstandergebnissen	161
3.14	Zeitstandfestigkeitsnachweis bei veränderlichen Beanspruchungen	166
3.15	Spannungsrelaxation	167
3.16	Kerbzeitstandverhalten	173
3.17	Entwicklung und Auswahl kriechfester Werkstoffe	180
	Literatur	184
4	Zyklische Festigkeit und Verformung	189
4.1	Begriffe und Einführung	189
4.2	Ermüdung bei tiefen Temperaturen	196
4.3	Ermüdung bei hohen Temperaturen	200
4.4	Schädigung und Bruch unter zyklischen Belastungen	208
4.5	Lebensdauerabschätzung für zyklische Belastungskollektive	209
4.6	Lebensdauerabschätzung für kombinierte Kriech- und Ermüdungsbeanspruchung	210
4.7	Thermische Ermüdung	217
4.7.1	Einführung und Definition	217
4.7.2	Wärmedehnung und Wärmespannung	219

4.7.3	Prüftechniken zur thermischen Ermüdung	228
4.7.4	Einflussgrößen auf die thermische Ermüdung	233
Literatur		242
5	Hochtemperaturkorrosion	245
5.1	Begriffe	245
5.2	Thermodynamik der Metall/Gas-Reaktionen	246
5.3	Oxidation	252
5.3.1	Einführung und Begriffe	252
5.3.2	Kinetik der Oxiddeckschichtbildung	252
5.3.3	Mechanismen des Deckschichtwachstums	257
5.3.4	Oxidation von Legierungen	262
5.3.5	Deckschichten auf Legierungen	264
5.3.6	Zyklisches Oxidationsverhalten	268
5.3.7	Haftung von Deckschichten und Aktivelementeffekte	271
5.3.8	Plastisches Verhalten von Oxiddeckschichten	273
5.3.9	Korngrenzenzerfall (Pest)	274
5.3.10	Zundergrenze	275
5.4	Aufkohlung	276
5.4.1	Allgemeines	276
5.4.2	Besondere Erscheinungsformen der Aufkohlung	280
5.5	Entkohlung	282
5.6	Aufstickung	283
5.7	Aufschwefelung	285
5.8	Heißgaskorrosion	288
5.8.1	Begriffe und Einführung	288
5.8.2	Korrosive Substanzen bei Verbrennungsprozessen	290
5.8.3	Prüfmethoden	292
5.8.4	Mechanismen der Heißgaskorrosion	295
5.8.5	Zusammenfassung und Aspekte der Werkstoffwahl	308
5.9	Erosion-Korrosion-Wechselwirkungen	312
5.10	Korrosionsbedingte Volumenänderungen	312
5.11	Wechselwirkungen zwischen Korrosion und mechanischen Eigenschaften	313
Literatur		317
6	Hochtemperaturlegierungen	319
6.1	Definition und Anwendungsgebiete	319
6.2	Beanspruchungen und Werkstoffanforderungen	320
6.3	Auswahlkriterien für Basiselemente und Übersicht über Hochtemperatur-Werkstoffgruppen	322

6.4	Hochtemperaturlegierungen auf Fe-Basis	327
6.4.1	Übersicht	327
6.4.2	Hitzebeständige Stähle	328
6.4.3	Warmfeste Stähle	334
6.4.4	Hochwarmfeste Stähle	335
6.5	Hochtemperaturlegierungen auf Co-Basis	341
6.5.1	Allgemeines und Vergleich	341
6.5.2	Legierungsaufbau, Gefüge und Eigenschaften	342
6.6	Hochtemperaturlegierungen auf Ni-Basis	347
6.6.1	Allgemeines und Vergleich	347
6.6.2	Mikroseigerungsverhalten bei der Erstarrung	352
6.6.3	Phasen in Ni-Basislegierungen	357
6.6.4	Wärmebehandlung γ' -gehärteter Ni-Basislegierungen	377
6.6.5	Korrosionseigenschaften	392
6.6.6	Berechnung von Volumenanteilen der γ' -Phase	394
6.7	Gerichtet erstarrte Superlegierungen	397
6.7.1	Allgemeines	397
6.7.2	Herstellung	399
6.7.3	Besondere Eigenschaften gerichtet erstarrter Legierungen	407
6.7.4	Rekristallisation gerichtet erstarrter Bauteile	413
6.8	Gerichtet rekristallisierte Dispersions-Superlegierungen	414
6.8.1	Allgemeines	414
6.8.2	Legierungstypen	415
6.8.3	Herstellung	417
6.8.4	Rekristallisation	419
6.8.5	Legierungsaufbau und besondere Eigenschaften	421
6.8.6	Blechlegierungen	423
6.8.7	Korrosions- und Beschichtungsverhalten	424
6.9	Hochschmelzende Legierungen	425
6.9.1	Allgemeines	425
6.9.2	Festigkeitssteigerung und Legierungsaufbau	428
6.9.3	Aktuelle Entwicklungen	429
6.10	Intermetallische Phasen als Konstruktionswerkstoffe	430
6.10.1	Allgemeines	430
6.10.2	Klassifizierung der intermetallischen Phasen	431
6.10.3	Besondere Eigenschaften der intermetallischen Phasen	434
6.10.4	Potenzielle intermetallische Konstruktionswerkstoffe	437
6.11	Edelmetalllegierungen	444
6.12	Verunreinigungen und Reinheitsgradverbesserung	445
6.12.1	Allgemeines	445
6.12.2	Einflüsse von Verunreinigungen auf die Eigenschaften	445
6.12.3	Maßnahmen zur Reinheitsgradverbesserung	449

6.13 Vergleich von Hochtemperaturwerkstoffen und Aspekte der Werkstoffauswahl	451
Literatur	458
7 Hochtemperatur-Korrosionsschutzschichten	465
7.1 Hochtemperatur-Korrosionsschutzschichten	465
7.1.1 Funktion	465
7.1.2 Beanspruchungen und Anforderungen	466
7.1.3 Beschichtungsverfahren	467
7.1.4 Beschichtungsarten und Eigenschaften	480
7.1.5 Thermisch-mechanisches Verhalten beschichteter Bauteile	489
7.2 Wärmedämmsschichten	500
7.2.1 Funktion	500
7.2.2 Anforderungen	504
7.2.3 Beschichtungsverfahren zur Applikation von Keramiken	505
7.2.4 Arten und Eigenschaften	505
Literatur	513
8 Maßnahmen an betriebsbeanspruchten Bauteilen	517
8.1 Zustandsbeurteilungen	517
8.2 Rekonditionierungsmaßnahmen	523
Literatur	526
9 Werkstoffbezeichnungen und -zusammensetzungen	527
9.1 Chemische Zusammensetzungen ausgewählter Legierungen	527
9.2 Handelsnamen	537
Umrechnung von Einheiten	539
Umrechnung gängiger Einheiten in der Werkstofftechnik	541
Sachverzeichnis	543

1.1 Einführung

Zwischen tiefen und hohen Temperaturen, Kaltverformung und Warmverformung, quasi-stabilem und zeitlich veränderlichem Gefüge bestehen keine scharfen Grenzen. Beispielsweise ist die physikalisch korrekte Feststellung zunächst ungewohnt, dass Kriechverformung nicht auf hohe Temperaturen beschränkt ist, sondern bei allen Werkstoffen und bei allen Temperaturen oberhalb 0 K einsetzt. Zustände, die sich über lange Zeiten – scheinbar „unendlich“ lange – nicht ändern, bezeichnet man als stabil, obwohl die meisten davon in Wirklichkeit metastabil sind. Gegenüber den stabilen Gleichgewichtszuständen zeichnen sie sich in vielen Fällen durch technisch attraktive Eigenschaften aus. Beispiele: die hohe Festigkeit von Martensit in C-Stählen verglichen mit einem Gefüge aus Ferrit und Karbiden, die bei tiefen Temperaturen hohe Streckgrenze eines feinkörnigen Gefüges gegenüber einem Einkristall oder die Festigkeit bei feiner Teilchendispersion im Gegensatz zu stark vergröberten Teilchen. Entscheidend für die Frage, wie lange sich ein metastabiler Zustand einfrieren lässt, sind die Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik und Kinetik. Für technische Betrachtungen, d. h. überschaubare Lebensdauern von Konstruktionen, ist das Kriechen der Werkstoffe erst oberhalb etwa $0,4 T_S$ (T_S : absolute Schmelztemperatur) relevant, darunter vernachlässigbar. In ähnlicher Weise sind viele Grenz- oder Schwellenwerte mehr aus ingenieurmäßig-pragmatischen Gründen eingeführt worden, obwohl sie keine klare Trennung „Effekt findet statt oder findet nicht statt“ markieren. Die Hochtemperatur-Werkstofftechnik behandelt Temperaturbereiche, in denen die Gefüge nicht dauerhaft eingefroren bleiben, sondern sich Vorgänge in der Mikrostruktur in nennenswerten Zeiten abspielen.

Bei hohen Temperaturen läuft eine Reihe verschiedener Werkstoffzustandsänderungen ab, die in Tab. 1.1 aufgelistet sind. Sie lassen sich auf die Einflüsse von Temperatur, mechanischer Spannung, Zeit sowie Umgebungsatmosphäre (einschließlich energiereicher Strahlung) zurückführen. Ein Teil dieser Vorgänge wird gezielt herangezogen, um bestimmte Zustände und Eigenschaften einzustellen, wie z. B. die Rekristallisation. Für das

Tab. 1.1 Arten der Werkstoffzustandsänderungen und deren Einflussgrößen bei hohen Temperaturen (✓: Einfluss ist vorhanden). Ein Einfluss der Zeit und Temperatur ist bei allen aufgeführten Vorgängen vorhanden

Einflussgrößen → Zustandsänderungen ↓	Spannung	Atmosphäre	Kap.
Erholung • statisch (nach Verformung) • dynamisch (während der Verformung)	✓		Abschn. 2.1
Rekristallisation • statisch (nach Verformung) • dynamisch (während der Verformung)	✓		Abschn. 2.2
Kornvergrößerung	✓		Abschn. 2.3
Teilchenvergrößerung (Ostwaldreifung)	✓		Abschn. 2.5 Abschn. 6.6.3
Änderung der Teilchenmorphologie	✓		Abschn. 6.6.3
Phasenumwandlungen • Auflösung bestehender Phasen • Bildung neuer Phasen	Einfl. gering	in Verbindung mit Korrosionsprodukten	Abschn. 2.6 Abschn. 5.3– Abschn. 5.8 Abschn. 6.6.4
Gefügebedingte Volumenänderungen (Kontraktion, Dilatation)	Einfl. gering	in Verbindung mit Korrosionsprodukten	Abschn. 2.6 Abschn. 5.10
Konzentrationsausgleich; Reduktion von Seigerungen			Abschn. 6.6.3 Abschn. 6.6.4
Segregationen			Abschn. 3.10.2.1 Abschn. 6.12
Kriechen Gestaltänderungen; Änderungen der Versetzungsdichte und -anordnung	✓	in Verbindung mit Korrosionsvorgängen	Kap. 3 Abschn. 5.10
Hohlraum- und Rissbildung	✓	Einfluss auf Oberflächenrisse	Abschn. 3.11 Abschn. 5.11
Äußere und innere Korrosion	Einfl. Über Rissbildung		Kap. 5
Änderung der chemischen Zusammensetzung durch Interdiffusion bei Werkstoffverbunden und bei Korrosion	Einfl. gering	in Verbindung mit Korrosionsprodukten	Kap. 5 Abschn. 7.1
Erniedrigung der Solidus-temperatur		in Verbindung mit manchen Korrosionsvorgängen	Kap. 5
Strahlungsbedingte Hochtemperaturversprödung		thermische und schnelle Neutronen	–
Strahlungsbedingtes beschleunigtes Kriechen	✓	schnelle Neutronen	–

Betriebsverhalten von Bauteilen stellen dagegen nahezu alle aufgeführten Prozesse Schädigungen im Sinne von Verschlechterungen der Gebrauchseigenschaften des Werkstoffes und damit des Gebrauchswertes der Komponente gegenüber dem Neuzustand dar. Eine Ausnahme bildet die Reduktion herstellungsbedingter Seigerungen, die sich positiv bemerkbar macht. Einzelne Eigenschaftsverbesserungen, z. B. in Verbindung mit manchen Korrosionsformen, gibt es selten.

Manchmal ist, besonders in Zusammenhang mit dem Kriechverhalten teilchengehärteter Legierungen, eine Unterscheidung der Begriffe *Schädigung* und *Erschöpfung* gebräuchlich. Unter Schädigung werden danach Trennungen im Werkstoff in Form von Hohlraum- und Rissbildung verstanden sowie korrosionsbedingter Abtrag; beide werden als unumkehrbare Prozesse betrachtet. Als Erschöpfung werden demgegenüber Vorgänge bezeichnet, die zwar ebenfalls die Gebrauchseigenschaften verschlechtern, aber prinzipiell durch eine regenerierende Wärmebehandlung reversibel sind. Der Verlust an Teilchenhärtung aufgrund von Teilchenvergrößerung fällt typischerweise in diese Kategorie. Die Wiederherstellung der Eigenschaften ist allerdings mehr eine Frage der technischen Möglichkeiten und des vertretbaren Aufwandes. Auch Bauteile mit Hohlraumbildung und Materialabtrag lassen sich mit bestimmten Methoden rekonditionieren. In Verbindung mit den Begriffen Schädigung und Erschöpfung ist also stets anzugeben, welcher Vorgang der Werkstoffzustandsänderung gemeint ist.

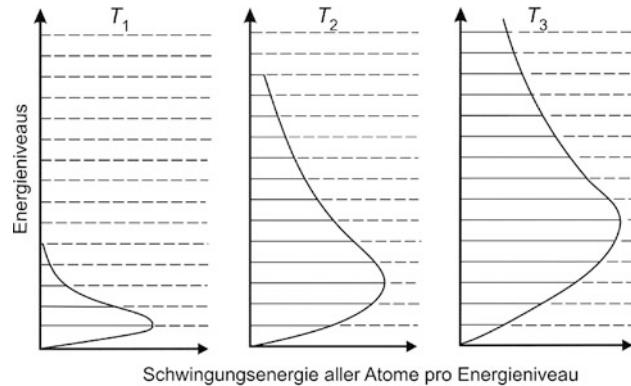
1.2 Thermodynamische und kinetische Grundlagen

1.2.1 Temperatur und thermische Energie

Die thermische Energie oder Wärmeenergie stellt den temperaturabhängigen Anteil der inneren Energie eines festen Stoffes dar. Zum Verständnis der Hochtemperaturvorgänge ist es zweckmäßig, sich die thermischen Energiezustände eines Festkörpers und die statistische atomare Definition der Temperatur vor Augen zu führen. Nach dem Einstein'schen Modell schwingen die Atome in Kristallen in drei Translationsfreiheitsgraden um feste Zentren. Die Schwingungsmittelpunkte bilden die Punkte des Kristallgitters. Der kinetische Anteil der Schwingungsenergie ist identisch mit der thermischen Energie (Wärmeenergie). Je höher die Temperatur ist, umso größer ist die Amplitude der Schwingung, und auch der mittlere Atomabstand nimmt zu, was zur thermischen Ausdehnung führt. Am Schmelzpunkt sind die Gitterbausteine schließlich so stark thermisch angeregt, dass das Kristallgitter aufbricht und die Atome freie Beweglichkeit erlangen. Die Oszillation der Atome wird in dem Modell voneinander unabhängig betrachtet; allerdings wird eine Kopplung insoweit angenommen, dass die Atome untereinander thermische Energie austauschen können, also Wärmeleitung stattfindet.

Nach der Quantenmechanik nehmen die Atome diskrete Energieniveaus ein, die stets ein Vielfaches des Wertes $h \cdot v$ ausmachen (Planck'sche Konstante: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$,

Abb. 1.1 Modell der Verteilung der Schwingungsenergie über die diskreten Energieniveaus für drei Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$



ν : Frequenz der Eigenschwingung der Teilchen). Das niedrigste Energieniveau besitzen die Atome beim absoluten Nullpunkt. Temperaturerhöhung bedeutet Energiezufuhr, wodurch die Atome auf höhere Quantenzustände gehoben werden. Die Wärmezufuhr ΔQ ist also aufzuteilen in die Anzahl der nicht weiter unterteilbaren Energiequanten $h \cdot \nu$. Eine völlig gleichmäßige Verteilung der Quanten auf alle Atome ist äußerst unwahrscheinlich. Vielmehr werden sie sich ungleichmäßig über alle Atome verteilen, was Abb. 1.1 für unterschiedliche Temperaturen veranschaulicht. Mit steigender Temperatur werden insgesamt mehr Energieniveaus besetzt, und das Niveau, auf dem sich das Maximum der Energie für alle betrachteten Atome befindet, verschiebt sich zu höheren Werten.

Die mikrophysikalische Schwingungsenergie verteilt sich auf die potenzielle und kinetische Energie der Gitterbausteine, analog zur makrophysikalischen Schwingungsenergie eines Pendels. Die Wärmeenergie entspricht dem statistischen *Mittelwert* der kinetischen Energie der schwingenden Teilchen, welche *pro Atom*

$$\bar{u}_{\text{kin}}|_{\text{Atom}} = \frac{3}{2}k_{\text{B}} \cdot T \quad (1.1)$$

beträgt. Die thermische Energie ist also direkt mit der absoluten Temperatur über die Boltzmann-Konstante, $k_{\text{B}} = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, verknüpft. Die zeitlichen Mittelwerte von kinetischer und potenzieller Energie sind gleich, so dass sich die gesamte mittlere Schwingungsenergie pro Atom oder pro Mol wie folgt errechnet:

$$\bar{u}_{\text{kin}}|_{\text{Atom}} = 2 \frac{3}{2}k_{\text{B}} \cdot T = 3k_{\text{B}} \cdot T \quad \text{oder} \quad \bar{U}|_{\text{Mol}} = N_{\text{A}} \cdot \bar{u}|_{\text{Atom}} = 3R \cdot T \quad (1.2)$$

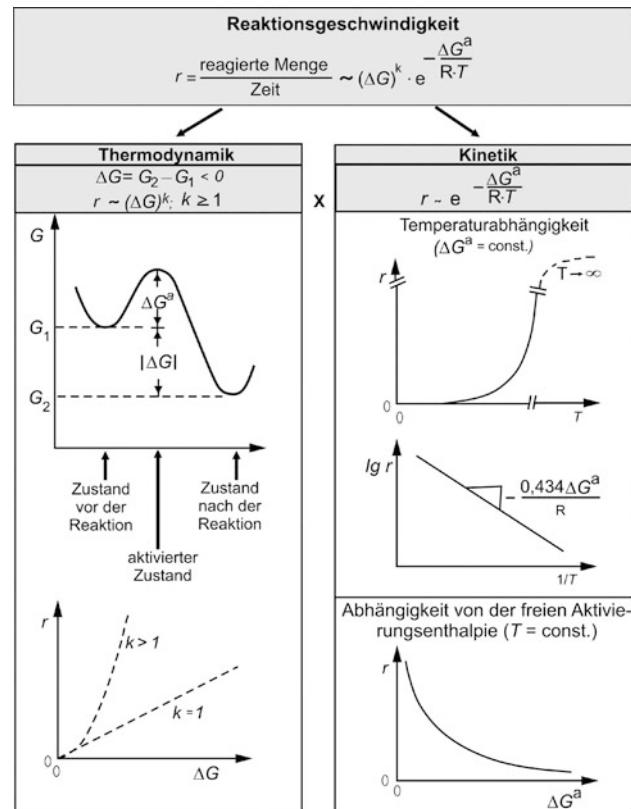
Hierbei ist $R = N_{\text{A}} \cdot k_{\text{B}} = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ die sog. allgemeine Gaskonstante mit $N_{\text{A}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Avogadro-Konstante).

Die Verteilung des Energiespektrums der Atome in Abhängigkeit von der Temperatur spielt für die zu diskutierenden Hochtemperaturvorgänge eine entscheidende Rolle.

1.2.2 Grundbegriffe der Thermodynamik und Kinetik von Reaktionen

Abbildung 1.2 zeigt die Zusammenhänge zur Reaktionsgeschwindigkeit in einer Übersicht. Für die Frage, ob eine Reaktion freiwillig ablaufen kann, ist die Änderung der *freien Enthalpie* $\Delta G = G_2 - G_1$ bei einer Reaktion von Zustand „1“ nach Zustand „2“ maßgeblich. ΔG liefert die thermodynamische Triebkraft. Unter Reaktion wird allgemein jegliche Art von Zustandsänderung verstanden. Die freie Enthalpie muss hierbei abnehmen, ΔG also nach obiger internationaler Definition negativ sein. Je stärker negativ ΔG ist, umso höher ist die Triebkraft für die freiwillige Zustandsänderung und umso schneller verläuft die Reaktion. Zusätzlich zu dieser notwendigen thermodynamischen Bedingung entscheidet über die Reaktionsgeschwindigkeit die Mobilität der Reaktionsteilnehmer. Dies wird unter dem Begriff *Kinetik* zusammengefasst. Sie wird bestimmt durch Temperatur, Zeit und die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^a (üblicherweise wird der Index „a“ für „aktivieren“ hochgestellt und darf nicht mit einem Exponenten verwechselt werden). Letztere stellt einen Energiebetrag dar, der überwunden werden muss, damit die Reaktion tatsächlich stattfindet. Je geringer die Temperatur und/oder die Zeit ist, umso unwahrscheinlicher die Aktivierung, und die Reaktion ist möglicherweise kinetisch gehemmt.

Abb. 1.2 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den thermodynamischen und kinetischen Größen



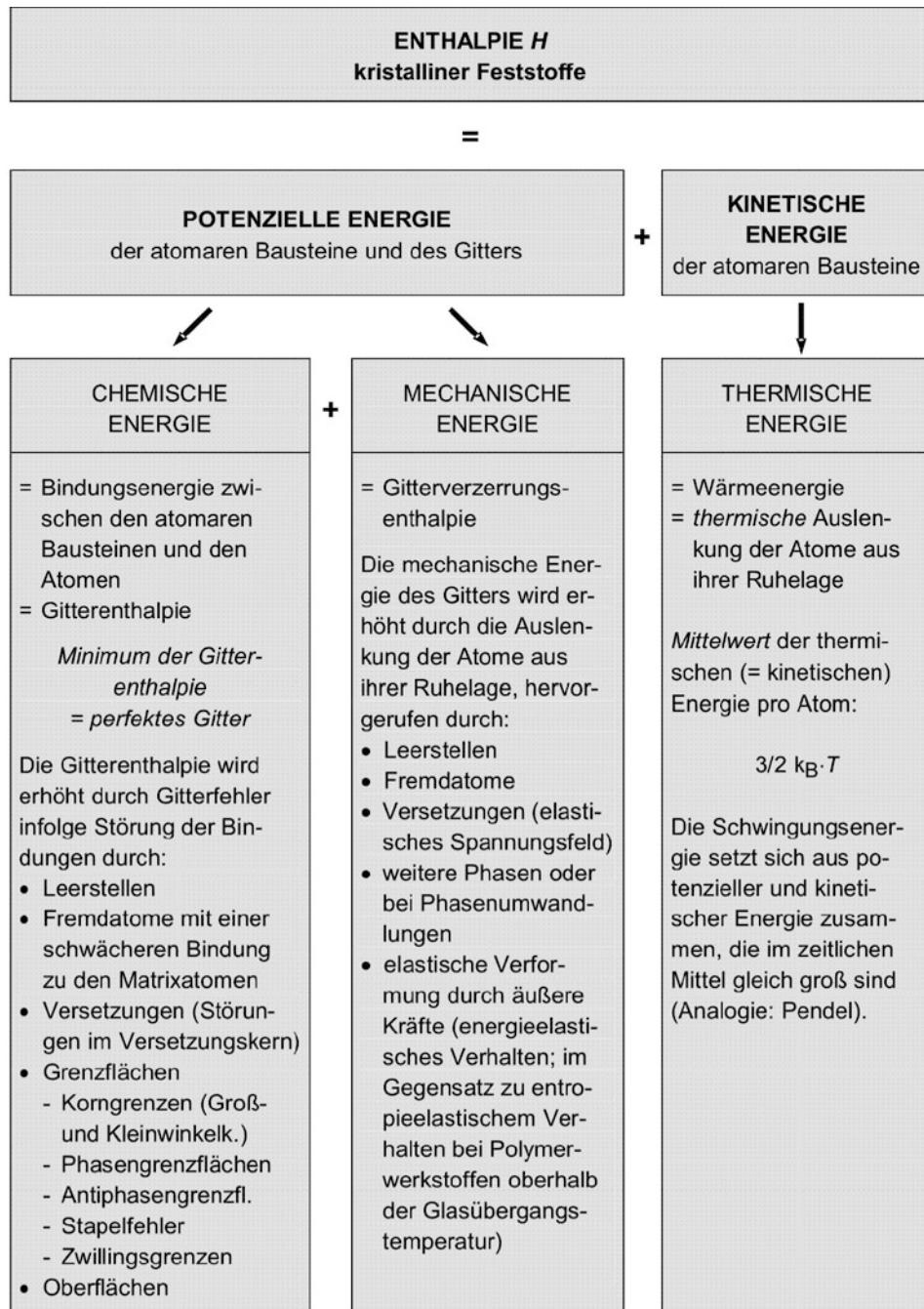


Abb. 1.3 Enthalpiebeiträge in kristallinen Feststoffen

1.2.3 Thermodynamische Triebkraft

Das Stabilitätsmaß für Werkstoffzustände stellt die *freie Enthalpie G* dar, die auch als *thermodynamisches Potenzial, Gibbs'sche freie Energie* oder (nach IUPAC-Empfehlung) als *Gibbs-Energie* bezeichnet wird. Sie wird durch drei weitere thermodynamische Zustandsgrößen festgelegt:

1. den Energieinhalt des Zustandes, bezeichnet als *Enthalpie H*
2. die statistische Wahrscheinlichkeit der Anordnung der Atome oder Bausteine des Werkstoffes, ausgedrückt durch die *Entropie S*
3. die *Temperatur T*.

Die Verknüpfung dieser Zustandsgrößen liefert die Definition für die freie Enthalpie nach Gibbs:

$$G = H - T \cdot S \quad (1.3)$$

Da das Produkt aus Druck und Volumen bei *Feststoffen* im Vergleich zur inneren Energie *U* vernachlässigbar ist, kann diese mit der Enthalpie annähernd gleichgesetzt werden $H = U + p \cdot V \approx U$

Abbildung 1.3 gibt einen Überblick, woraus sich die Enthalpie *H* in einem kristallin aufgebauten Festkörper zusammensetzt. Alle Teilbeiträge sind den beiden grundsätzlich zu unterscheidenden Energiearten, der potentiellen und der kinetischen Energie, zugeordnet. Für die hier interessierenden Betrachtungen sind stets die mikrophysikalischen Bedeutungen dieser Energien gemeint und nicht die Energie der Lage in einem Gravitationsfeld oder die makroskopische Bewegungsenergie. Zweckmäßigerweise erfolgt eine weitere Unterteilung in *chemische, mechanische* und *thermische* Enthalpieterme. In Real-kristallen sind die chemische und mechanische Enthalpie durch Gitterfehler im Vergleich zum perfekt, also völlig fehlerfrei aufgebauten Kristallverband verändert. Diejenigen Gitterfehler, die nicht mit einer nennenswerten Entropieänderung verknüpft sind, nämlich die Versetzungen und Grenzflächen, streben zwecks Minimierung der Enthalpie – und damit der freien Enthalpie – in jedem Fall nach Abbau. Spielt dagegen bei Gitterfehlern die Entropie eine wesentliche Rolle, wie bei den Leerstellen und Fremdatomen, so ist nach der Zustandsgleichung $G = H - T \cdot S$ die energetische Gesamtbilanz für die jeweilige Temperatur zu betrachten. Da das Produkt $T \cdot S$ negativ eingeht, kann die Enthalpie *H* bei einer Zustandsänderung auch steigen, wenn der zweite Term dominiert.

Durch die Enthalpie allein ist gemäß Gl. 1.3 der Zustand eines Stoffes nicht vollständig beschreibbar. Vielmehr spielt zusätzlich die *statistische Wahrscheinlichkeit der Anordnung* der Atome eine Rolle. Man bezeichnet dies als *Ordnungsgrad*. Die hierfür maßgebliche Zustandsgröße wird *Entropie* genannt. Entropie, Ordnungsgrad und statistische Wahrscheinlichkeit für diesen Ordnungsgrad hängen qualitativ wie folgt zusammen:

niedrige Entropie \Rightarrow hoher Ordnungsgrad \Rightarrow geringe statistische Wahrscheinlichkeit

und umgekehrt:

hohe Entropie \Rightarrow niedriger Ordnungsgrad/starke Unordnung
 \Rightarrow hohe statistische Wahrscheinlichkeit

Die Natur strebt generell Zustände größtmöglicher Entropie, d. h. höchstmöglicher Unordnung an. Wie aus der Zustandsgleichung 1.3 für die freie Enthalpie zu entnehmen ist, wird dieses Bestreben mit steigender Temperatur unterstützt (Produkt $T \cdot S$). Beim Zusammenbrechen des kristallinen Aufbaus am Schmelzpunkt nimmt die Entropie zu, weil ein kristallines Gitter einen Zustand sehr hoher Ordnung bedeutet gegenüber der regellosen Atomanordnung in der Flüssigkeit. Zahlreiche weitere metallkundliche Vorgänge lassen sich durch das Streben nach Entropieerhöhung erklären. Beispiele: – Seigerungen werden durch eine Homogenisierungsglühung beseitigt. – Eine Mischungslücke wird mit steigender Temperatur enger und verschwindet letztlich. – Ausscheidungen lösen sich bei einer Lösungsglühung auf. – Überstrukturphasen gehen bei der kritischen Ordnungstemperatur in einen ungeordneten Zustand über. – Eine ausgeprägte Streckgrenze verschwindet bei höheren Temperaturen durch Auflösen der *Cottrell-Wolken* an den Versetzungen.

1.2.4 Reaktionskinetik

Die Thermodynamik liefert die Antwort auf die Fragen: Kann der Vorgang ablaufen und wie hoch ist die treibende Kraft hierfür? Um zu erfahren, wie schnell die Reaktion oder der Vorgang vonstatten geht, sind die Gesetze der Kinetik zusätzlich zu betrachten.

Der quantitative Einfluss der thermodynamischen Triebkraft auf die Reaktionsgeschwindigkeit, r , kann unterschiedlich ausfallen. In Abb. 1.2 ist allgemein eine Abhängigkeit der Form

$$r \sim \Delta G^k \quad \text{mit} \quad k \geq 1 \quad (1.4)$$

angegeben. Auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann allein aus der Energiebilanz allerdings kein Rückschluss gezogen werden. Man spricht von kinetisch gehemmten Vorgängen, wenn eine energetisch mögliche Reaktion wegen nicht ausreichender Mobilität der Reaktionspartner nicht oder nur sehr langsam abläuft. Es kann sogar vorkommen, dass Reaktionen, welche mit einer sehr hohen Energiefreisetzung verbunden sind, außerordentlich träge verlaufen. Beispiel: Al_2O_3 -Deckschichten wachsen verglichen mit den meisten anderen Oxiden extrem langsam, obwohl die Reaktion von Al mit Sauerstoff stark exotherm ist.

Das linke obere Teilbild in Abb. 1.2 gibt schematisch den Verlauf der freien Enthalpie bei einer Reaktion von Zustand „1“ nach Zustand „2“ wieder, wobei „2“ der stabilere sein möge. Für nahezu alle Reaktionen ist charakteristisch, dass zur Überführung in den

stabileren Zustand zunächst eine Energiebarriere überwunden werden muss. Beispiele: das Zünden einer Knallgasreaktion oder eines Streichholzes. Andernfalls liefen die Änderungen ungebremst auf den stabilen Endzustand zu. Eine Ausnahme in der Metallkunde stellt die spinodale Entmischung dar. Man spricht von *thermisch aktivierbaren Prozessen*, wenn die Geschwindigkeit des Vorganges temperaturabhängig ist. Die Energiebarriere bezeichnet man als *freie Aktivierungsenthalpie* ΔG^a . Meist findet man zahlenmäßig Aktivierungsenergien angegeben, für die in der Regel das Symbol Q anstelle von H benutzt wird. In diesen Fällen geht der zugehörige Entropieterm in eine andere Konstante ein, wie bei der Diffusion in den Diffusionsvorfaktor (siehe Gln. 1.11 und 1.14).

Wie man sich die freie Aktivierungsenthalpie vorzustellen hat, hängt vom jeweiligen zu aktivierenden Vorgang ab. Ein anschauliches Beispiel stellt die Diffusion von Zwischengitteratomen dar. Hierbei muss das Fremdatom einen gegenüber dem Mittelwert überhöhten Energiebetrag in Form momentaner thermischer Energie aufweisen, damit der Sprung in eine benachbarte Position aktiviert werden kann. Bei der Keimbildung von Ausscheidungen, um ein anderes Beispiel zu nennen, muss sich eine gewisse Anzahl von Atomen zusammenfinden, damit ein wachstumsfähiger Keim entsteht. Die freie Aktivierungsenthalpie wird in diesem Fall durch die zufällige thermische Fluktuation der Reaktionspartner erreicht, so dass lokal eine Konfiguration mit ausreichend vielen Atomen für einen stabilen Keim entsteht (Anmerkung: Da ΔG^a für diesen Keimbildungsmechanismus sehr groß ist, ist in technisch reinen Legierungen die Keimbildung über Fremdkeime stark begünstigt.)

Bei allen Reaktionen, für die eine Aktivierungsschwelle überwunden werden muss, stellt sich die Frage nach der *Wahrscheinlichkeit* für die Reaktionspartner, in den aktivierte Zustand zu gelangen. Hierfür sind die Temperatur und Zeit entscheidend. Selbst bei z. B. 1 K existiert eine extrem geringe und daher technisch völlig bedeutungslose Wahrscheinlichkeit für den beschriebenen Atomplatzwechsel oder die Bildung eines stabilen Ausscheidungskeimes aus einem übersättigten Mischkristall. Die thermischen Bewegungen der Gitterbausteine nehmen mit der Temperatur zu, und somit steigt nach dem Energiespektrenmodell (Abb. 1.1) die Wahrscheinlichkeit zur Überwindung der freien Aktivierungsenthalpie. Diese Wahrscheinlichkeit erhöht sich mit der Temperatur exponentiell nach einer *Arrhenius-Funktion* und linear mit der Zeit, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit wie folgt beschrieben werden kann:

$$r = r_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\text{Atom}}^a}{k_B \cdot T}} \quad \text{oder} \quad r = r_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\text{mol}}^a}{R \cdot T}} \quad (1.5)$$

r_0 Proportionalitätskonstante (Grenzwert von r für $T \rightarrow \infty$)

ΔG_{Atom}^a freie Aktivierungsenthalpie bezogen auf 1 Atom

ΔG_{mol}^a freie Aktivierungsenthalpie bezogen auf 1 Mol.

Die freie Aktivierungsenthalpie kann entweder auf den Elementarvorgang pro Atom oder – was meist üblich ist – auf 1 Mol bezogen werden.

Die rechten Teilbilder in Abb. 1.2 geben die Einflüsse von Temperatur und der freien Aktivierungsenthalpie auf die Reaktionsrate schematisch wieder. Der gestrichelte Kurvenast im $(r; T)$ -Diagramm würde erst bei extrem hohen Temperaturen zum Tragen kommen, die weit oberhalb aller Schmelztemperaturen liegen. Für $T \rightarrow \infty$ geht die Exponential-Funktion gegen 1, so dass der Grenzwert von r gleich dem Vorfaktor r_0 ist. Ein Zahlenbeispiel soll die exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur verdeutlichen. Für die freie Aktivierungsenthalpie wird ein Wert von 250 kJ mol^{-1} angesetzt, wie er z. B. typisch für Diffusionsvorgänge regulärer Gitteratome in manchen Metallen ist. Für die Reaktionsgeschwindigkeit errechnen sich bei 20°C und bei 1000°C folgende Werte (in Gl. 1.5 sind absolute Temperaturen einzusetzen):

$$r(20^\circ\text{C}) = r_0 \cdot 2,7 \cdot 10^{-45}$$

$$r(1000^\circ\text{C}) = r_0 \cdot 5,5 \cdot 10^{-11}$$

Falls die Reaktion bei 1000°C eine Sekunde dauert, ergibt sich bei 20°C eine Zeit von:

$$t(20^\circ\text{C}) = \frac{r(1000^\circ\text{C})}{r(20^\circ\text{C})} \cdot t(1000^\circ\text{C}) = 2 \cdot 10^{34} \text{ s} = 6,5 \cdot 10^{26} \text{ Jahre}$$

Die Anzahl Atome, welche bei 1000°C pro Sekunde durch eine bestimmte Fläche diffundiert, benötigt also bei 20°C hierfür die unvorstellbar lange Zeit von $6,5 \cdot 10^{26}$ Jahren; bei 500°C sind es $1175 \text{ h} \approx 49$ Tage. Analoges gilt für alle Vorgänge, die auf Diffusion beruhen, wie z. B. das Auslöschen von Versetzungen bei einer Glühung. Bei Wärmebehandlungen sowie bei allen Hochtemperaturvorgängen wird durch die Wärmezufuhr die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht. Bei tieferen Temperaturen bleiben dagegen thermodynamisch mögliche Vorgänge weitgehend unterdrückt, und die Gefüge der Metalle und Legierungen befinden sich in einem eingefrorenen metastabilen Zustand.

Die Arrhenius-Funktion Gl. 1.5 lässt sich für metallkundlich übliche Werte der freien Aktivierungsenthalpie und die infrage kommenden Temperaturbereiche nicht mit linearer Achsenteilung sinnvoll wiedergeben, weil viele Zehnerpotenzen überstrichen werden, wie das obige Zahlenbeispiel zeigt. Es erfolgt daher eine logarithmische Auftragung der Reaktionsrate gemäß:

$$\ln r = c^1 - \frac{\Delta G_{\text{mol}}^a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{oder} \quad \lg r = c_2 - \frac{0,434 \Delta G_{\text{mol}}^a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.6)$$

Auf der Abszisse wird die reziproke absolute Temperatur $1/T$ linear geteilt, so dass die Funktion zweckmäßigerweise als Gerade dargestellt werden kann. Eine solche Arrhenius-Auftragung ist in Abb. 1.2 gezeigt. Die Steigung der Geraden errechnet sich zu $-\Delta G^a/R$ bei \ln -Teilung oder $-0,434 \Delta G^a/R$ bei \lg -Darstellung. Die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion kann also direkt aus der Steigung bestimmt werden.

1.3 Diffusion

1.3.1 Mechanismen und Gesetzmäßigkeiten

Die Diffusion stellt bei nahezu allen Hochtemperaturvorgängen den entscheidenden Elementarprozess dar. Alle Werkstoffzustandsänderungen nach Tab. 1.1 basieren auf den Platzwechseln von Atomen. Grundlage für die mathematische Beschreibung von Diffusionsvorgängen ist das 1. Fick'sche Gesetz:

$$j = \frac{N}{A \cdot t} = -D \operatorname{grad} c \quad (1.7)$$

- j Materieflussdichte (Zahl N der durch die Einheitsfläche pro Zeit diffundierenden Atome), $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
 A betrachtete Diffusionsfläche, m^2
 t Zeit, s
 D Diffusionskoeffizient, $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
 $\operatorname{grad} c$ Gradient der Konzentration $\left(\frac{dc}{dx}, \frac{dc}{dy}, \frac{dc}{dz} \right)$, m^{-4}
 c Konzentration, m^{-3}
 xyz Ortskoordinaten, m .

Für den eindimensionalen Fall gilt dann:

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.8)$$

Der Konzentrationsgradient dc/dx gibt die Richtung¹ des Diffusionsstromes vor. Das Minuszeichen ergibt sich dadurch, dass der Diffusionsstrom von höherer zu geringerer Konzentration fließt, dc/dx in Diffusionsrichtung folglich negativ ist und j sinnvollerweise als positiver Wert definiert ist. Solange ein Konzentrationsgefälle vorliegt, die Elementeverteilung also inhomogen ist, resultiert im eindimensionalen Fall ein Netto-Materiefluss in eine Richtung. Im Fall eines völlig homogenen Werkstoffes ist $dc/dx = 0$ und somit der Netto-Materiefluss Null, d. h. der Hin- und Rückstrom von Atomen durch die betrachtete Fläche sind gleich groß. Der Diffusionskoeffizient kann in den Gln. 1.7 und 1.8 nur näherungsweise als unabhängig von der lokalen Zusammensetzung angenommen werden. In der Regel ist $D = f(c)$ und damit auch $D = f(x)$. Dies kann für überschlägige numerische Behandlungen von Diffusionsvorgängen jedoch oft vernachlässigt werden.

¹ Streng genommen müsste man in den Gln. 1.7 und 1.8 den Gradienten des sog. chemischen Potentials verwenden, da in speziellen Fällen, wie der sog. spinodalen Entmischung, auch Diffusion entgegen von dc/dx auftreten kann. Für die hier diskutierten Prozesse können solche Effekte i. d. R. jedoch vernachlässigt werden.

Bei Selbstdiffusion in Reinmetallen oder bei homogener Elementeverteilung in einem Mischkristall lassen sich die statistisch regellosen Atomplatzwechsel nicht ohne weiteres experimentell mit Hilfe von Gl. 1.8 erfassen, weil $j = 0$ ist. Man schafft sich deshalb einen künstlichen Konzentrationsgradienten durch Dotierung mit radioaktiven Isotopen und kann dann deren Konzentrationsänderungen auf Grund von Diffusion messtechnisch verfolgen und so D bestimmen.

Grundsätzlich ist zu unterscheiden, ob die diffundierenden Atome interstitiell, also auf Zwischengitterplätzen gelöst sind oder ob es sich um reguläre Gitteratome handelt. Im letzteren Fall kann sowohl Selbstdiffusion in einem Reinmetall vorliegen als auch Fremddiffusion von Substitutionsatomen in einem Mischkristall.

1.3.1.1 Interstitielle Diffusion

Die Wanderung interstitiell gelöster Atome, wozu in den Metallgittern die kleineren Atome H (Atomradius² 0,31 Å), O (0,66 Å), N (0,71 Å), C (0,76 Å), B (0,84 Å), S (1,05 Å) sowie einige Elemente der hinteren Hauptgruppen mit niedriger Periodenzahl gehören, kann man sich einfach als Sprung auf einen nächstgelegenen, unbesetzten Zwischengitterplatz vorstellen. Da die Konzentration dieser Fremdelemente stets relativ gering ist, kann von genügend vielen freien Nachbarplätzen ausgegangen werden. Für den Sprung muss eine freie Aktivierungsenthalpie aufgebracht werden, um das Zwischengitteratom zwischen den umgebenden Gitteratomen hindurchzuzwängen, Abb. 1.4. Die Schwingungszentren der Atome entsprechen der freien Enthalpie G_0 . Damit ein Atom einen Platzwechsel in eine benachbarte Zwischengitterposition vollziehen kann, müssen die Bindungszustände zu den umgebenden Atomen geändert werden und das Atom muss sich zwischen den Nachbaratomen „hindurchquetschen“. Das Ändern des Bindungszustands und das Hinein-

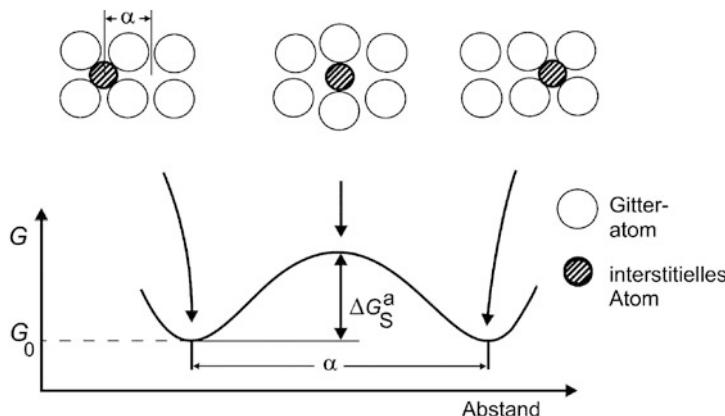


Abb. 1.4 Veranschaulichung des Platzwechsels von Zwischengitteratomen sowie Darstellung der freien Aktivierungsenthalpie des Sprunges

² Angegeben sind hier die sog. Kovalenzradien, Details siehe [1].

drücken in die Sattelposition bedürfen der erwähnten freien Aktivierungsenthalpie ΔG^a . Diese Energie kommt durch die thermische Auslenkung der Atome aus ihrer mittleren Position zustande. Gemäß Abb. 1.1 belegen die Atome ein Energiespektrum, welches mit steigender Temperatur breiter wird. Die über alle Atome *gemittelte* thermische Energie von $3/2 k_B \cdot T$ ist in der Regel sehr klein gegen ΔG^a . Für einzelne Atome mit einer höheren Energie besteht eine ausreichende Wahrscheinlichkeit, das Niveau $G_0 + \Delta G^a$ zu erreichen. In der Sattelposition ist die erforderliche freie Aktivierungsenthalpie gerade erreicht; eine geringe zusätzliche thermische Energie lässt das Atom in die benachbarte Leerstelle springen und damit Diffusion bewirken.

Die Sprungrate kann analog zu Gl. 1.5 beschrieben werden:

$$\Gamma_i \sim e^{-\frac{\Delta G_S^a}{kT}} \quad (1.9)$$

Γ_i Sprungrate oder -frequenz interstitieller Atome (Anzahl der Sprünge pro Zeit)
 ΔG_S^a freie Aktivierungsenthalpie des Sprunges (hier auf 1 Mol der Legierung bezogen).

Die Sprungrate entspricht damit der in Abschn. 1.2.4 allgemein definierten Reaktionsgeschwindigkeit r . Der Diffusionskoeffizient lässt sich für kubisch primitive Kristalle, in denen die Diffusion isotrop in allen sechs senkrecht aufeinander stehenden Richtungen gleich wahrscheinlich erfolgt, ableiten zu:

$$D = \frac{1}{6} \cdot \alpha^2 \cdot \Gamma \quad (1.10)$$

α Sprungweite (Abstand der Zwischengitterplätze).

Die Zwischengitteratome nehmen Positionen zwischen den jeweils größtmöglichen Gitterabständen ein. In kubischen Kristallen also auf den Würfelkanten ($\langle 100 \rangle$ -Richtungen) mit dem Abstand a der regulären Gitteratome. Die nächstgelegenen Zwischengitterplätze liegen in der jeweils kürzesten Entfernung zueinander: in kfz-Gittern im Abstand $\alpha = a/\sqrt{2}$ und $\alpha = a/2$ in krz-Gittern.

Aus Gln. 1.9 und 1.10 ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten eine Arrhenius-Funktion:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q_{iD}}{kT}} \quad (1.11)$$

D_0 temperaturunabhängiger Vorfaktor

Q_{iD} Aktivierungsenergie der interstitiellen Diffusion (identisch mit der Aktivierungsenthalpie des Zwischengittersprunges ΔH_S^a).

In den Vorfaktor D_0 gehen α , die Anzahl der nächstgelegenen Zwischengitterplätze, die Schwingungsfrequenz der Atome sowie die Aktivierungsentropie ein. Die Schwingungsfrequenz kann nicht als diskreter Wert für alle Atome und stoffunabhängig angegeben