

# Experimentelle Untersuchung von raschen Festkörperphasenumwandlungen in Cu-Zn-Al Legierungen

---

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät

der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von

M.Sc. Tobias Kaaden

geboren am 11.04.1990 in Villingen-Schwenningen

Gutachter:

1. Dr.-Ing. Stephanie Lippmann  
Otto-Schott-Institut für Materialforschung  
Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Wilde  
Institut für Materialphysik  
Universität Münster
3. Prof. Dr. rer. nat. et Ing. habil. Jens Freudenberger  
Institut für Werkstoffwissenschaft  
Technische Universität Bergakademie Freiberg

Tag der Disputation: 09.04.2024

## Zusammenfassung

Gefüge in Legierungen sind maßgeblich verantwortlich für die Eigenschaften des Werkstoffs. Form und Ausprägung von Gefügen, werden durch die Phasenumwandlungen bestimmt. Für eine gezielte Verbesserung von Werkstoffen ist deshalb ein tiefes Verständnis von Phasenumwandlungen notwendig. In vielen Legierungssystemen, wie Fe-C, sind Wärmebehandlungen und damit einhergehende Festkörperphasenumwandlungen bereits intensiv untersucht worden. Vor allem die Phasenumwandlungen, welche vom thermodynamischen Gleichgewicht abweichen, sind vielversprechend, um Eigenschaften eines Werkstoffs im Vergleich zur grundlegenden Legierung zu verändern. In manchen binären Legierungssystemen, wie Cu-Zn, ist dies jedoch nur sehr eingeschränkt möglich und deswegen wenig erforscht. Wenn jedoch ein drittes Element, wie Al, hinzugefügt, ergeben sich neue Möglichkeiten der Werkstoffoptimierung wie das Aushärten oder die Nutzung des Formgedächtniseffekts. Für Cu-Zn-Al Legierungen, vor allem mit geringen Al Anteilen sind der Mechanismus und die Konkurrenz der verschiedenen auftretenden Phasenumwandlungen beim raschen Abkühlen noch unzureichend bekannt.

Es werden in der vorliegenden Arbeit experimentelle Methoden zur Untersuchung von raschen Festkörperumwandlungen während Abschreck- und Aufheizversuchen entwickelt. Für die Abschreckversuche werden Proben mit makroskopischen Konzentrationsgradienten genutzt, welche einen großen Zusammensetzungsbereich im ternären Cu-Zn-Al System abdecken. Nach den Abschreckversuchen findet die Untersuchung der Gefüge mit verschiedenen licht- und elektronenmikroskopischen Methodiken statt. Mit dieser Herangehensweise können martensitische und massive Gefüge in Cu-Zn-Al Legierungen mit Konzentrationsgradienten beschrieben werden. Außerdem erlaubt diese Methodik erstmals die direkte Konkurrenz von Phasenumwandlungen anhand der Gefüge zu beobachten und zu charakterisieren, sowie Konzentrationsbereiche der Phasenumwandlungen zu definieren.

Für die Durchführung von raschen Aufheizversuchen wird ein neues Pulsheizgerät und dazugehöriger Versuchsaufbau entwickelt und umgesetzt. Das Pulsheizgerät nutzt dabei den elektrischen Widerstand einer metallischen Probe, um diese rasch elektrisch aufzuheizen und gleichzeitig mit einer kalibrierten, hochauflösenden Hochgeschwindigkeitsinfrarotkamera Oberflächentemperaturen aufzuzeichnen. Nach den Aufheizversuchen werden die Gefüge der Proben ebenfalls mit denen für die Abschreckversuche entwickelten Verfahren untersucht. Mit diesem experimentellen Ansatz konnten erstmals Übergangszustände von diffusionskontrollierter Umwandlung zu Massivumwandlung charakterisiert werden.

## **Abstract**

Microstructures in alloys are responsible for the properties of the material. The shape and characteristics of microstructures are determined by phase transformations. A deep understanding of phase transformations is therefore necessary for the targeted improvement of materials. In many alloy systems, such as Fe-C, heat treatments and the associated solid-state phase transformations have already been intensively studied. Those phase transformations which are far from the thermodynamic equilibrium are most promising for changing properties of a material compared to the basic alloy. However, in some binary alloy systems, such as Cu-Zn, this is only possible to a very limited extent and is therefore little researched. However, if a third element, such as Al, is added, new possibilities for material optimization arise, such as hardening or exploitation of the shape memory effect. For Cu-Zn-Al alloys, especially with low Al contents, the mechanism of the various phase transformations during rapid cooling and their interactions are insufficiently known.

Experimental methods for studying rapid solid-state transformations during quenching and heating tests are developed in the present work. Samples with macroscopic concentration gradients covering a wide composition range in the ternary Cu-Zn-Al system are used for the quenching tests. After the quenching tests, the investigation of the microstructures takes place with different light and electron microscopic methodologies. With this approach, martensitic and solid microstructures in Cu-Zn-Al alloys with concentration gradients can be described. Moreover, this methodology allows for the first time to observe and characterize the direct competition of phase transformations based on the microstructures and to define concentration ranges of phase transformations.

A new pulse heating device and experimental setup are being developed and implemented for conducting rapid heating experiments. The pulse heating device uses the electrical resistance of a metallic sample to rapidly heat and simultaneously record surface temperatures with a calibrated, high-speed, high-resolution infrared camera. After the heating tests, the microstructures of the samples are also examined using the same techniques developed for the quenching tests. With this experimental approach, transition states from diffusion-controlled transformation to bulk transformation could be characterized for the first time.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>III</b>
<b>Abstract</b>	<b>IV</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2 Stand des Wissens</b>	<b>4</b>
2.1 Festkörperphasenumwandlungen in Cu-Zn-Al Legierungen	4
2.1.1 Gleichgewichtsnahe Phasenumwandlungen	4
2.1.2 Martensitische Umwandlung	6
2.1.3 Massivumwandlung	8
2.1.4 Konkurrenz zwischen Phasenumwandlungen	12
2.2 Verfahren zum elektrischen Pulsheizen	14
2.2.1 Hochspannungs-Pulsheizgeräte mit $\mu$ s-Pulslängen	16
2.2.2 Niederspannungs-Pulsheizgeräte mit ms-Pulslängen	20
2.2.3 Vergleich der Pulsheizansätze	22
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>24</b>
3.1 Herstellung von Proben mit Konzentrationsgradienten	24
3.1.1 Entwicklung und Umsetzung einer Diffusionsschweißkapsel	24
3.1.2 Legierungsherstellung	26
3.1.3 Diffusionsschweißen zur Einstellung makroskopischer Konzentrationsgradienten	29
3.1.4 Abschreckversuche	30
3.1.5 Metallographische Präparation und Analyseverfahren	32
3.2 Entwicklung und Umsetzung eines Pulsheizgerätes zur Untersuchung von Phasenumwandlungen in Cu-Zn-Al	35
3.2.1 Konzeption und allgemeine Funktionsbeschreibung	36
3.2.2 Auswahl und Qualifizierung geeigneter elektronischer Komponenten	38
3.2.3 Durchführung von Pulsheizversuchen	43
<b>4 Ergebnisse</b>	<b>48</b>
4.1 Herstellung von Proben mit Konzentrationsgradienten	48
4.1.1 Eindimensionale Konzentrationsgradienten nach Diffusionsschweißen von Cu-Zn-Al Legierungen	48

4.1.2	Konzentrationsgradienten nach Abschreckversuchen	50
4.2	Gefügeanalysen von Cu-Zn-Al Legierungen mit Konzentrationsgradienten	52
4.2.1	Neuentwickeltes zweistufiges chemisches Ätzverfahren	52
4.2.2	Morphologie und Typ des Martensits in Cu-Zn-Al Legierungen mit Zn-Konzentrationsgradienten	57
4.2.3	Einfluss der Abkühlrate auf das Wachstum und die Morphologie von Martensit in Cu-Zn-Al Legierungen mit Zn-Konzentrationsgradienten	60
4.2.4	Morphologie von massiv umgewandeltem $\alpha_m$ in Cu-Zn-Al Legierungen in Abhängigkeit der Zn-Konzentration	62
4.3	Zusammensetzungsbereiche der konzentrationsinvarianten Phasenumwandlungen in Cu-Zn-Al und die Einflüsse von Zn- und Al-Konzentration auf den Umwandlungsmechanismus	65
4.4	Pulsheizversuche zur Untersuchung von der Konkurrenz zwischen raschen Phasenumwandlung in der Cu-Zn-Al Legierung „CuZn38Al-C“	72
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>81</b>
<hr/>		
5.1	Einfluss der Unterkühlung auf den Mechanismus der Phasenumwandlung von Cu-Zn-Al Legierungen mit Konzentrationsgradienten nach Abschreckversuchen	81
5.1.1	Martensitische Phasenumwandlung	81
5.1.2	Massivumwandlung	82
5.2	Konkurrenz von Phasenumwandlungen in Cu-Zn-Al bei hohen Abkühlraten	83
5.3	Pulsheizen als experimentelle Forschungsmethodik	92
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>95</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>8</b>	<b>Abbildungs- und Tabellenverzeichnis</b>	<b>XIV</b>
<hr/>		
8.1	Abbildungen	XIV
8.2	Tabellen	XVII
<b>9</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XVIII</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>XX</b>
<hr/>		
10.1	Danksagung	XX
10.2	Veröffentlichungen und Fachvorträge	XXI
10.3	Ehrenwörtliche Erklärung gemäß § 5 Satz 2 Nr. 3 PromO	XXII

# 1 Einleitung

Festkörperphasenumwandlungen in Cu-Zn-Al Legierungen als Folge von Wärmebehandlungen finden hauptsächlich diffusionskontrolliert und nahe am thermodynamischen Gleichgewicht statt. Wird die Wärmebehandlung mit einer besonders hohen Änderung der Temperatur, oberhalb von  $10^3$  K/s, durchgeführt, kann Diffusion allerdings gezielt unterdrückt und damit die diffusionskontrollierte Umwandlung unterbunden werden. Unter diesen Bedingungen treten Phasenumwandlungen auf, welche konzentrationsinvariant sind. Die martensitische Phasenumwandlung ist ein typisches Beispiel für eine solche Phasenumwandlung. Unterschiedliche Merkmale eines Gefüges, wie die Form und Größe der Körner, Phasenverteilung und Verteilung der Legierungselemente können Informationen über dessen Entstehung und damit die zusammenhängende Festkörperphasenumwandlung bieten. Gefüge aus diffusionskontrollierter und konzentrationsinvarianter Phasenumwandlung unterscheiden sich deutlich voneinander, was sich wiederum auf die physikalischen Eigenschaften des Materials auswirkt.

Für eine gezielte Verbesserung von diesen Eigenschaften ist daher ein tiefes Verständnis von Phasenumwandlungen notwendig. Für Cu-Zn-Al Legierungen, vor allem mit geringen Al Anteilen ist der Mechanismus und die Konkurrenz der verschiedenen auftretenden Phasenumwandlungen unzureichend bekannt. In dieser Arbeit soll die Fragestellung untersucht, welcher Typ Phasenumwandlung bei unterschiedlichen Zusammensetzungen, Heiz- und Abkühlraten in Cu-Zn-Al Legierungen vorherrschend ist. Weiterhin sollen Einflussfaktoren auf die unterschiedlichen Umwandlungsmechanismen identifiziert und quantifiziert werden.

Es werden verschiedenen Cu-Zn-Al Proben mit und ohne makroskopischen Konzentrationsgradienten hergestellt und diese Abschreck- und Pulsheizversuchen unterzogen. Dabei entstehenden Gefüge werden mit Licht- und Elektronenmikroskopen analysiert, wobei zusätzlich die Elektronenrückstreubeugung untersucht und Konzentrationsmessungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie durchgeführt werden. Dazu ist es notwendig, neue Verfahren zum Diffusionsschweißen und Probenpräparation von Cu-Zn-Al Legierungen mit verschiedenen intermetallischen Phasen zu entwickeln. Für die Durchführung von Pulsheizversuchen wird die Entwicklung und Umsetzung eines neuartigen Versuchsaufbaus beschrieben und dessen Kapazitäten beschrieben.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Festkörperphasenumwandlungen in Cu-Zn-Al Legierungen

In Cu-Zn-Al Legierungen treten unterschiedliche Typen von Festkörperphasenumwandlungen auf, welche zu unterschiedlichen Gefügen und mechanischen Eigenschaften der Legierung führen. Der grundlegende Mechanismus der verschiedenen Phasenumwandlungen unterscheidet sich dabei fundamental und ist vor allem von den Heiz- und Abkühlraten abhängig, welche während Wärmebehandlungen der Legierung vorherrschen. In dieser Arbeit werden Phasenumwandlungen betrachtet, bei denen der ungeordnete krz ( $\beta$ ) oder geordnete B2 ( $\beta'$ ) Mischkristall in den fcz Mischkristall ( $\alpha$ ) oder Martensit (M) umwandelt.

#### 2.1.1 Gleichgewichtsnaher Phasenumwandlungen

Die gleichgewichtsnaher Phasenumwandlung in Cu-Zn-Al Legierungen ist die diffusionsgesteuerte Festkörperphasenumwandlung, bei der sich durch weitreichende Atombewegung ein neues Gefüge ausbildet. Neu gebildete Phasen können dabei voneinander und von der Ursprungsphase unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Die Zusammensetzung dieser Phasen ist nahe der Gleichgewichtszusammensetzung bei der jeweiligen Temperatur an, sofern die Wärmebehandlung nicht unterbrochen wird, bevor die Diffusion vollständig abgeschlossen ist. Bei der gleichgewichtsnaher Phasenumwandlung scheidet sich aus der  $\beta$  Phase von Cu-Zn-Al Legierungen mit Zusammensetzungen im  $\alpha/\beta$  Zweiphasengebiet  $\alpha$  mit stabartiger, in der englischsprachigen Literatur als „rod“ oder „needle“ bezeichneter, Morphologie aus [1, 2]. Ein für die stabartige Morphologie typisches Gefüge für Cu-Zn Legierungen ist in Abbildung 2.1 a) dargestellt, wobei durch die metallografische Präparation die Stäbe je nach Orientierung in Längs- und Querrichtung geschnitten wurden. Diese Stäbe haben dabei einen typischen Durchmesser von 2...10  $\mu\text{m}$  [3]. Solche Gefüge werden in der Literatur teilweise als „Widmannstätten“ bezeichnet, wobei dieser Begriff in dieser Arbeit bewusst nicht verwendet wird, da Widmannstätten-Gefüge neben ihrer markanten Morphologie vor allem durch sehr geringe Wachstumsgeschwindigkeit, während der Umwandlung charakterisiert werden [4-6]. Eine solche Namensgebung ist irreführend für den Charakter, der in Cu-Zn während der Wärmebehandlung auftretenden, gleichgewichtsnaher Phasenumwandlung.

Die gleichgewichtsnaher Phasenumwandlung tritt dabei bei Temperaturen von 250...400 °C, in Abhängigkeit der Zusammensetzung, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, auf [7]. Für die Phasenbildung ist zunächst eine Inkubationszeit im Bereich von  $10^{-3}$  s notwendig [8] und sie findet hauptsächlich an Korngrenzen statt [4]. Beobachtet werden solche Strukturen vor allem beim Wärmebehandeln von Proben, in denen zuvor durch Abschrecken ein homogenes  $\beta$

Gefüge, welches bei hohem Temperaturen stabil ist, eingestellt wurde [1, 2]. Das Gefüge kann damit direkt aus  $\beta$  gebildet werden [9], wobei die Zusammensetzung der Phasen den Gleichgewichtskonzentrationen bei der vorliegenden Wärmebehandlungstemperatur entspricht [8]. Stabartige Gefüge wurden ebenfalls schon während Pulsheizversuchen in das  $\alpha/\beta$  Zweiphasengebiet aus einphasigen  $\beta$  Proben beobachtet [10]. Der Wachstumsmechanismus der  $\alpha$  Stäbe ist dabei diffusionskontrolliert [4, 8]. Manchmal kommt es zudem zu einer Verformungs- bzw. Abscherstruktur als Folge einer Scherkomponente der Phasenumwandlung und damit zu einem nicht diffusionskontrollierten Anteil der Umwandlung [8, 11].

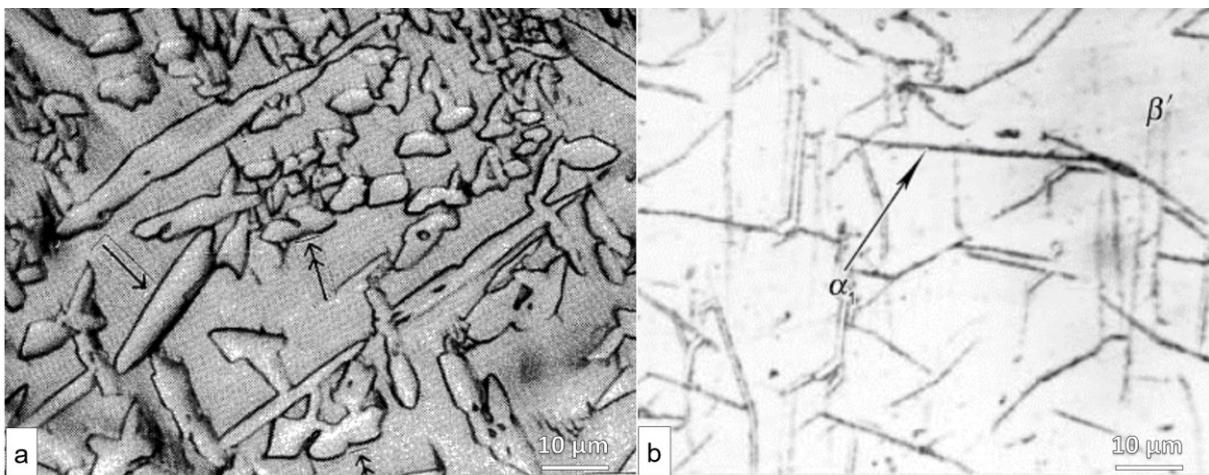


Abbildung 2.1: Gefügeaufnahmen mit stabartiger (a) [3] und plattenartiger (b) [11] Morphologie nach Wärmebehandlungen von  $\beta$  Cu-Zn Legierungen im  $\alpha + \beta$  Zweiphasengebiet

Bei Temperaturen unterhalb von 250...400 °C tritt eine weitere, plattenartige Morphologie auf [8]. Wie in Abbildung 2.2 dargestellt kann dabei eine konzentrationsabhängige Temperatur bestimmt werden, oberhalb derer die Bildung dieses Plattentyps nicht mehr beobachtet werden kann [7, 8]. Abbildung 2.1 b) zeigt ein typisches Gefüge, wobei die Platten typischerweise eine Dicke von 1...2 µm haben [1, 2, 12] und in allen Bereichen der einzelnen Körner wachsen [8]. Für die Bildung der Phase ist ebenfalls eine minimale Inkubationszeit im Bereich von  $10^{-3}$  s notwendig [13]. Stab- und plattenartige Morphologie sind damit ein Indikator für die gleichgewichtsnahen, diffusionskontrollierten Phasenumwandlung.

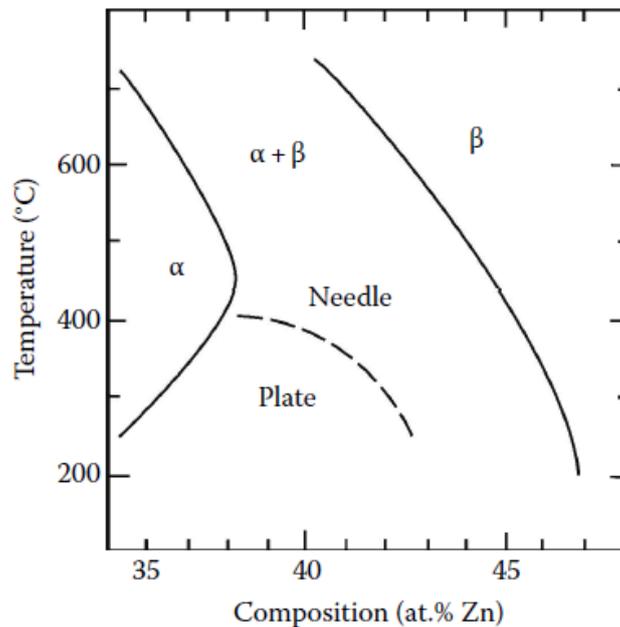


Abbildung 2.2: Ausschnitt des Cu-Zn Phasendiagramms mit den dominanten Morphologie der Ausscheidungsprodukte nach Aufheizen und halten eines  $\beta$  Gefüges im  $\alpha + \beta$  Zweiphasengebiet für mehrere Stunden [7]

### 2.1.2 Martensitische Umwandlung

Die martensitische Umwandlung ist eine konzentrationsinvariante Festphasenumwandlung. [14] Sie wird durch diffusionslose, kooperative Atombewegung und ein Umklappen des Kristallgitters entlang der gleitfähigen Phasengrenzflächen charakterisiert. [14] Dabei wird eine Ausgangsphase in eine Produktphase mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von  $10^3$  m/s, entsprechend der Schallgeschwindigkeit in Cu-Legierungen, umgewandelt [14]. Konzentrationsinvarianz bedeutet, dass es keinen Konzentrationsunterschied zwischen der Ausgangsphase und der entstehenden Phase gibt, d.h. der gebildete Martensit hat die ursprüngliche Zusammensetzung der Ausgangsphase [15]. Die atomaren Nachbarschaftsverhältnisse bleiben bestehen, d.h. es kommt zu keiner Neuordnung von Atomen [16, 17]. In Cu-Zn-Al Legierungen kann die martensitische Umwandlung durch thermische Aktivierung oder durch eingebrachte plastische Verformung und Spannungen erzeugt werden [18-22]. Da in dieser Arbeit die martensitische Umwandlung im Kontext mit anderen konzentrationsinvarianten Phasenumwandlungen betrachtet werden soll, ist nur der thermische Martensit relevant. Es kommt durch Abschrecken zu einer Umwandlung von  $\beta$ , in die Martensitphase, mit perfekt monokliner 18R oder verzerrt monokliner (modifizierter) M18R Kristallstruktur [18, 23-25]. Bei niedrigeren Ausgangstemperaturen, bei denen  $\beta'$  stabil ist, hat der entstehende Martensit eine monokline 9R [23, 26, 27]. Die entstehenden Gefüge, siehe

Abbildung 2.3, sind Martensitplatten mit Domänenstruktur [18, 24, 28, 29], welche sich in selbstakkommodierende Gruppen anordnen [29, 30]. Diese selbstakkommodierende Gruppen bilden auch die Basis für den Formgedächtniseffekt der Cu-Zn-Al Legierungen [31]. Die Gefüge sind zudem durch Typ II Zwillinge gekennzeichnet [32]. Cu-Zn-Al ist von anderen Legierungssystemen abzugrenzen, allen voran Fe-C, in denen viele verschiedene Typen von Martensitgefügen in Abhängigkeit der Abkühlrate oder der Zusammensetzung beobachtet werden können (z.B. in [33]).



Abbildung 2.3: Martensitplatten in selbstakkommodierenden Gruppen bei einer in Wasser abgeschreckten Cu-Zn-Al Formgedächtnislegierung [30]

Für die martensitische Umwandlung muss während des Abschreckvorgangs die kritische Martensitstarttemperatur  $M_s$  unterschritten werden, welche in großem Maße abhängig von der Zusammensetzung der Legierung ist [34-38]. Die einzige verfügbare Näherung für  $M_s$  in ternären Cu-Zn-Al Legierungen, Formel 2-1, stammt von Ahlers [18], basierend auf experimenteller Messung der elektrischen Leitfähigkeit während Abschreckversuchen von Pops und Ridley [20, 37].

$$M_s \text{ (in K)} = 3280 - 80c_{Zn} \text{ (in At. -\%)} - 110 c_{Al} \text{ (in At. -\%)} \quad 2-1$$

Die Temperatur, bei der die martensitische Umwandlung durch vollständige Umwandlung des Kristalls beendet ist, die Martensitendtemperatur  $M_f$ , wurde für Legierungen mit geringem Al Gehalt auf 6 K unter  $M_s$  bestimmt [35]. Der thermische Martensit tritt in technisch breit eingesetzten Cu-Zn-Al Legierungen mit einem Zn Gehalt über 30 Gew.-% auf un ist nur in einem sehr engen Konzentrationsfenster möglich [37]. Die meisten Untersuchungen beschränken sich daher auf spannungsinduzierten Martensit oder explizite Formgedächtnislegierungen mit geringen Zn Gehalten (10...15 Gew.-%) [9, 18, 39, 40], für die breite Versuchsdaten zu  $M_s$  [36] und ausführliche Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramme (ZTU) vorliegen [39].

### 2.1.3 Massivumwandlung

Die Massivumwandlung ist eine konzentrationsinvariante Festphasenumwandlungen, die sich anhand der Keimbildung [41] und des Phasenwachstums [42] von anderen Festkörperphasenumwandlungen unterscheidet [15]. Eine allgemein gültige und anerkannte Definition der Massivumwandlung existiert nicht, da für die Eigenschaften der Massivumwandlung kein wissenschaftlicher Konsens gefunden werden konnte [43]. Die konkreten Eigenschaften der Massivumwandlung sind sehr stark vom Legierungssystem abhängig, das betrachtet wird. Häufig diskutierte Charakteristika sind Konzentrationsinvarianz, Wachstumsgeschwindigkeit, Rolle der Phasengrenzfläche bei der Umwandlung, Kohärenz zwischen Ausgangsphase und entstehender Phase, Facettierung, Möglichkeit der Umwandlung im Einphasen- und Zweiphasengebiets, sowie die Existenz der Konzentrationsüberhöhung an der Umwandlungsfront [43]. Da in der vorliegenden Arbeit Cu-Zn-Al Legierungen analysiert werden, ist es zielführend, die Betrachtung der Eigenschaften der Massivumwandlung auf Kupferbasislegierungen zu beschränken. Die Massivumwandlung in diesen Legierungen wird als konzentrationsinvariante, von der Diffusion in der Grenzfläche kontrollierte Festkörperphasenumwandlung mit hoher Wachstumsgeschwindigkeit von 1 cm/s beschrieben, die keine Orientierungsabhängigkeit zeigt [15, 43]. Entstehende Gefüge werden als blockartig oder „massive“ beschrieben.

Die erste experimentelle Beobachtung eines solchen blockartigen Gefüges in Cu-Zn Legierungen wurde bei dem Versuch gemacht, Muntzmetall durch Abschrecken zu härten [44]. In Cu-Al Legierungen wurden ebenfalls ähnliche blockartige Gefüge bei Abschreckversuchen gefunden [45].  $\beta$  oder  $\beta'$  wandelt in  $\alpha$  ohne Beibehaltung der atomaren Nachbarschaftsverhältnisse [46], aber konzentrationsinvariant [41] um. Besonders charakteristisch sind Gefüge, bei denen das Wachstum der massiv umgewandelten Phase an vorhandenen Korngrenzen oder Tripelpunkten der Ausgangsphase beginnt, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, aber auch eine Nukleation innerhalb vorhandener Körner kann beobachtet

werden [15]. Das Wachstum der massiven Wachstumsfront kann vorhandene Korngrenzen kreuzen, ohne von diesen beeinflusst zu werden [42]. Die entstehende  $\alpha_m$  Phase in Cu-Zn Legierungen weist Zwillinge, Mikrozwillinge und eine hohe Dichte ausgerichteter Versetzungen als interne Strukturen auf [47, 48]. Versetzungen und Zwillinge entstehen als Folge der Spannungsrelaxation, als Folge der Volumenänderungen während der Umwandlung [49] und an „misfit dislocations“, welche als Frank-Reed Quellen dienen [50].

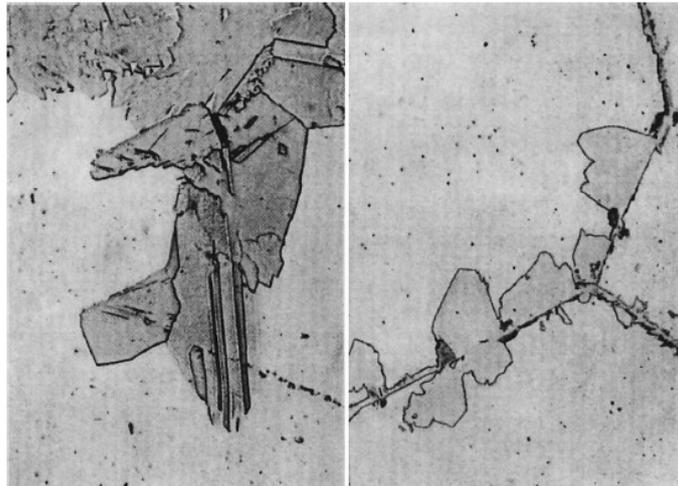


Abbildung 2.4: Gefüge einer in Wasser abgeschreckten Cu-Zn Legierung bei einer 200 fachen Vergrößerung mit facettiertem  $\alpha_m$  [51]

Um die blockartige  $\beta$  zu  $\alpha$  Umwandlung in Cu-Legierungen zu beschreiben, wird der Begriff „massive transformation“ verwendet und das entstehende Gefüge mit  $\alpha_m$  gekennzeichnet, um es von unter Gleichgewichtsbedingungen entstandenen  $\alpha$  zu unterscheiden [52]. Kristallographisch ist allerdings kein Unterschied vorhanden [53]. Massivumwandlung ist eine Phasenumwandlung erster Ordnung [41] und weist drei grundlegende Eigenschaften auf [15]: Konzentrationsinvarianz [54], eine hohe Umwandlungsgeschwindigkeit [46] und eine durch Diffusion in den Grenzflächen kontrollierte Wachstumskinetik [55].

Der Begriff „partitionless“ wird anstelle der Konzentrationsinvarianz angewandt, um Massivumwandlung ebenfalls in reinen Metallen diskutieren zu können, bzw. wenn Umwandlungen in kongruenten Punkten des Phasendiagramms betrachtet werden [54]. Im einfachsten Fall findet die Umwandlung in einer Legierung zwischen zwei Phasen statt, die bei derselben Konzentration der Legierungselemente, aber unterschiedlichen Temperaturen stabil sind. Diese Merkmale sind durch die retrograde Löslichkeit, wie am Beispiel Cu-Zn in Abbildung 2.5 dargestellt, erfüllt. Durch Abschrecken aus dem  $\beta$ - in das  $\alpha$ -Einphasengebiet kommt es dann zu einer thermisch aktivierten Konkurrenzumwandlung [15]. Dies ist ebenfalls für Konzentrationen von 1-2 At.-% oberhalb der maximalen Löslichkeit von Zn in  $\alpha$  der Fall, da

eine treibende Kraft vorhanden ist [9]. Der Bereich in welchem Massivumwandlung auftritt, kann durch die Solidustemperatur  $T_{sol}$  von  $\alpha$  in Abbildung 2.5 abgeschätzt werden [9], welcher nur in einem engen Zusammensetzungsbereich liegt. Der Zusammensetzungsbereich ist sehr schmal. Durch die Verwendung von Proben mit Konzentrationsgradienten, kann der experimentelle Aufwand zur Identifizierung eines geeigneten Parameterbereichs drastisch reduziert werden [9, 56].

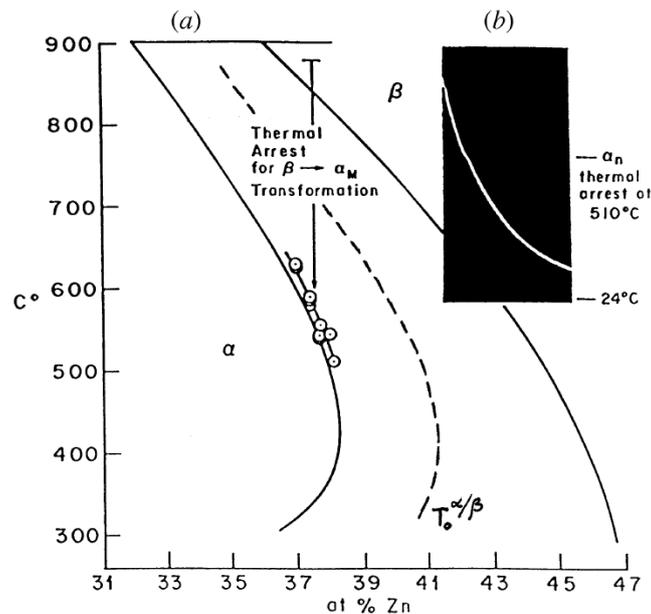


Abbildung 2.5: Ausschnitt aus dem Cu-Zn Phasendiagramm, mit dem thermischen Haltepunkt der  $\beta$  zu  $\alpha_m$  Phasenumwandlung für Zusammensetzungen im retrograden Löslichkeitsbereich von  $\alpha$  bei einer Abkühlrate von 7000 K/s [15]

Die hohe Umwandlungsgeschwindigkeit der Massivumwandlung bei Kupferlegierungen liegt in der Größenordnung  $10^{-2}$  m/s [9, 41, 46] und ist notwendig um andere, konkurrierende Umwandlungsmechanismen, vor allem weitreichende Diffusionsprozesse zu unterdrücken [15]. Damit ist die Massivumwandlung in Cu-Zn-Al klar von anderen Legierungssystemen wie Titan zu unterscheiden, in denen Massivumwandlung bereits bei wesentlich geringeren Abkühlraten beobachtet werden können [57, 58].

Eine durch Diffusion in den Grenzflächen kontrollierte Wachstumskinetik bedeutet, dass es bei der Massivumwandlung zu Atombewegung über eine Phasengrenze kommt, welche nicht abgleiten kann, bzw. als „non-glissile“ [59] bezeichnet wird [55]. Die Massivumwandlung ist deshalb von der Diffusion in der Phasengrenze bestimmt, während weitreichende Diffusionsprozessen keine Rolle spielen [43]. Allerdings bedeutet dies nicht, dass es zu einer

Durchmischung von Legierungselementen und zu einer lokalen Änderung der Zusammensetzung kommt [59], sondern der Vorgang lediglich als lokale Migration von Atomen über die Grenzfläche [41] oder zufällige lokale Atombewegung angesehen werden kann [60].

In Abbildung 2.6 ist modellhaft der Mechanismus der Neuordnung durch eine mehrere Atomlagen dicke Grenzfläche dargestellt, bei dem Diffusionsprozesse nur innerhalb der fortschreitenden Umwandlungsfront auftreten [54]. Man unterscheidet in der Regel zwischen weitreichenden („long-range“) Diffusionsprozessen, die bei der Umwandlung nahe Gleichgewichtsbedingungen stattfinden und der („short-range“) Diffusion mit kurzer Reichweite [55], welche die Massivumwandlung ausmacht [59]. Es existiert keine scharfe Trennung der beiden Diffusionsmechanismen, sondern ein kontinuierlicher Übergang, der über die Mobilität der Grenzfläche modelliert werden kann [61].

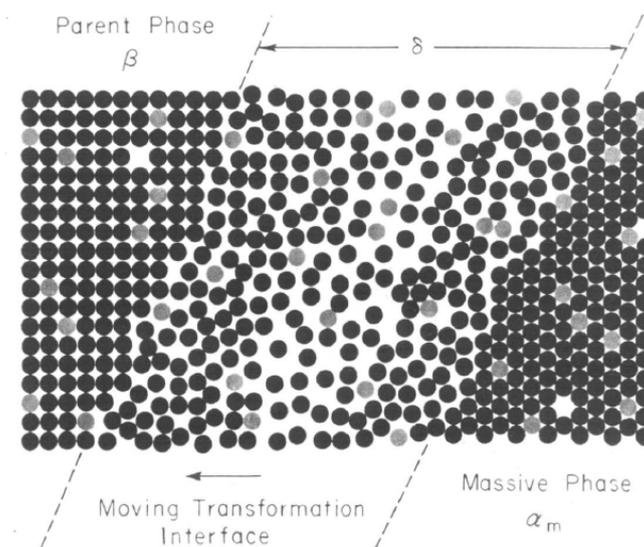


Abbildung 2.6: Modell der sich bewegenden Umwandlungsfront in Cu-Zn mit einer Grenzfläche der Breite  $\delta$ , welche mehrere Atomlagen beträgt [54]

Aus dieser Wachstumskinetik ergibt sich die, in der Literatur kontrovers diskutierte Fragestellung, ob die treibende Kraft der Massivumwandlung analog zur diffusiven Umwandlung aus einer Konzentrationsüberhöhung an der fortschreitenden Grenzfläche resultiert [43]. Während Massalski [15] argumentiert, dass eine Konzentrationsüberhöhung keine physikalischen Auswirkungen auf die Umwandlung hat und deshalb nicht als relevant anzusehen ist, argumentiert Hillert [62, 63], dass sie absolut notwendig für die Bewegung der Umwandlungsfront ist. Da es bei der Massivumwandlung nur zur Diffusion in der Grenzfläche

mit geringer Reichweite kommt, kann der Bereich der Konzentrationserhöhung bestenfalls in der Größenordnung von mehreren nm auftreten, wobei die Umwandlungsgeschwindigkeit der maßgebende Faktor ist [62, 63]. Ein direkter experimenteller Nachweis in Legierungen mit hohen Umwandlungsgeschwindigkeiten, wie sie in Kupferlegierungen vorliegen, war deshalb noch nicht möglich, da Verfahren für die Messung von lokalen Zusammensetzungen in dieser Größenordnung nicht existieren. Im Legierungssystem Fe-Mn-C konnte der indirekte [64, 65] und bei Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Keramiken der direkte, aber auf einen Messpunkt bezogene [66], experimentelle Nachweis über die Existenz einer Konzentrationsüberhöhung bereits geführt werden. Daher ist davon auszugehen, dass sie auch in Cu-Zn-Al Legierungen existiert. Basierend auf dieser Annahme existiert eine Vielzahl von Ansätzen für die Simulation der Massivumwandlung, basierend auf dem Modell einer dicken Grenzfläche [67-69], dem Modell der scharfen Grenzfläche in Kombination mit Grenzflächenthermodynamik [70, 71] und dem Modell absoluter Stabilität [72].

#### **2.1.4 Konkurrenz zwischen Phasenumwandlungen**

In Cu-Zn-Al Legierungen können während Abschreckversuchen sowohl Martensit, Massivumwandlung als auch gleichgewichtsnahe Phasenumwandlungen auftreten. Für reine Metalle kann die Umwandlungsrate und Art der Umwandlung auf Basis der vorhandenen Abkühlrate abgeschätzt werden [73], wie in Abbildung 2.7 am Beispiel Fe dargestellt. Im Gegensatz dazu ist die Frage, welche Phasenumwandlungen bei verschiedenen Cu-Zn-Al Legierungen in Abhängigkeit der Abkühlrate bevorzugt auftreten, aufgrund des hohen experimentellen Aufwandes nur lückenhaft experimentell erforscht. Massivumwandlung tritt in Legierungen während des Abschreckens von hoher Temperatur theoretisch auf, sobald  $T_{sol}$  unterschritten wird [15]. Da Gleichgewichtsumwandlung und gleichgewichtsnahe Umwandlung eine Inkubationszeit für die Bildung der Phase brauchen, treten diese in der Regel bei hohen Abkühlraten nicht mehr auf [8, 13]. Die stark von der Zusammensetzung abhängende  $T_{sol}$ , wie in Abbildung 2.5 dargestellt, liegt für massiv umwandelnde Kupferlegierungen in einem Bereich von 400...700 °C [9]. Die martensitische Umwandlung tritt laut Literatur hingegen erst bei deutlich höherer Unterkühlung auf [74].  $M_s$  liegt für Kupferlegierungen im Bereich von -273...150 °C und ist stark von der Zusammensetzung, siehe Formel 2-1, abhängig [34]. Dies bedeutet, dass in einer Legierung, in der beide Umwandlungen auftreten können, die Massivumwandlung zeitlich vor der Martensitumwandlung auftritt, sofern die Abkühlrate nicht zu hoch ist, um Massivumwandlung vollständig zu unterdrücken. Die Umwandlungsrate der martensitischen Umwandlung ist um mehrere Größenordnungen höher als die der

Massivumwandlung [14, 46], sodass sie der dominante Mechanismus ist, sobald  $M_s$  erreicht ist.

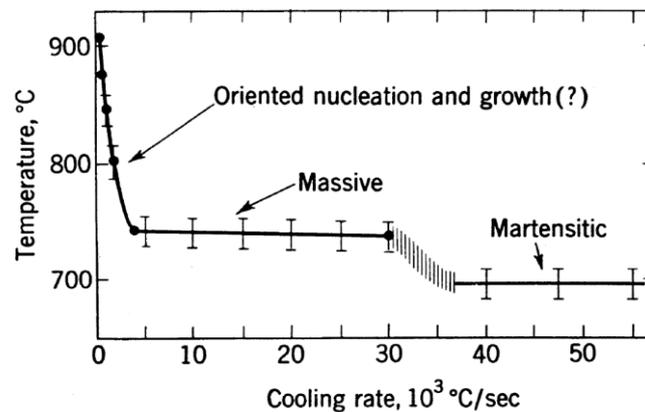


Abbildung 2.7: Konkurrenz der massiven und martensitischen Phasenumwandlung in Abhängigkeit der Abkühlrate am Beispiel reinem Fe [15] (basierend auf Daten aus [75])

Daraus ergeben sich, abhängig von der Zusammensetzung, mindestens vier mögliche Kombinationen für das Auftreten von konzentrationsinvarianten Umwandlungen in Cu-Zn-Al Legierungen während Abschreckversuchen. In der ersten Variante liegt die Legierung von ihrer Zusammensetzung außerhalb des metastabil erweiterten Konzentrationsbereiches der Massivumwandlung und  $M_s$  wird nicht erreicht, bzw.  $M_s$  liegt unter dem absoluten Nullpunkt. Dann wandelt das Gefüge rein diffusionskontrolliert um [15, 18]. Ein Beispiel für diesen Fall ist eine Cu-Zn-Al Legierung mit einem Zn Gehalt von >40 Gew.-% [9]. Die zweite Variante ist, dass die Legierung im Konzentrationsbereich liegt, in dem Massivumwandlung möglich ist, aber  $M_s$  nicht erreicht wird, beispielsweise beim Abschrecken von Cu-Zn mit 38 Gew.-% Zn [37]. In diesem Fall wird der Umwandlungsmechanismus durch die Massivumwandlung dominiert [46]. Dritte Variante sind Legierungen, die von ihrer Zusammensetzung keine Massivumwandlung erlauben und  $M_s$  während des Abschreckens erreicht wird. Dazu gehören alle typischen Cu-Zn-Al Legierungen, die ausgeprägte Formgedächtniseigenschaften zeigen, z.B. eine Legierung mit 20 Gew.-% Zn und 6 Gew.-% Al [76]. Diese wandeln ausschließlich Martensitisch um und es liegen bereits ZTU-Diagramme für weite Konzentrationsbereiche in der Literatur vor [39]. Die vierte Variante sind Legierungen, in denen Massivumwandlung möglich ist und während des Abschreckens  $M_s$  erreicht wird, also den Übergangsbereich von Variante zwei zu drei darstellen. In diesem Fall würde zunächst eine Massivumwandlung stattfinden und der Mechanismus bei Erreichen von  $M_s$  auf Martensitumwandlung wechseln

[10]. In der Literatur wurde der Wechsel des Umwandlungsmechanismus noch nicht beobachtet.

## 2.2 Verfahren zum elektrischen Pulsheizen

Die Untersuchung von konzentrationsinvariante Phasenumwandlung in Cu-Zn-Al durch Abschreckversuche ist von der Konkurrenz verschiedener Phasenumwandlungen geprägt. Dies führt dazu, dass eine isolierte Beobachtung der Umwandlungstypen während Abschreckversuchen, um Kenntnisse über den Mechanismus der Umwandlung zu erhalten, auf enge Konzentrations- und Unterkühlungsbereiche beschränkt ist und andere experimentelle Ansätze notwendig sind. Da die martensitische Umwandlung durch plastische Verformung erzeugt werden kann, ist der Wachstumsmechanismus bereits über diese Methodik in der Tiefe erforscht [18-22]. Für Massivumwandlung hingegen gibt es keinen zweiten Aktivierungsmechanismus, sodass hierfür weiterhin eine Temperaturveränderung angewendet werden muss. Im Falle von Cu-Zn Legierungen kann die sehr niedrige  $M_s$  [34] genutzt werden, um einen neuen Versuchsansatz auf Basis von Heizversuchen durchzuführen [46, 77]. Dazu werden Proben mit Zusammensetzungen bei denen  $\alpha$  bei niedriger und  $\beta$  bei höherer Temperatur stabil ist, für einige Minuten im  $\beta$  Einphasengebiet gegläht und anschließend so abgeschreckt, das ein einphasiges  $\beta$  Gefüge erhalten bleibt, also ohne eine Phasenumwandlung zu aktivieren [46, 77]. Anschließend werden Proben mit einer Rate von mindestens  $10^6$  K/s in das  $\alpha$  Einphasengebiet aufgeheizt und für einige ms gehalten, wodurch exklusiv die Massivumwandlung stattfindet und Martensit effektiv unterdrückt wird, da  $M_s$  nie erreicht wurde [46, 77]. Dafür wird ein Gerät eingesetzt, welches in der Lage ist, hohe elektrische Ströme über den elektrischen Widerstand der Probe in Wärme umzusetzen, während die Temperaturänderung aufgezeichnet wird. Dieses Verfahren bietet eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der Probe, vorausgesetzt, sie verfügt über einen konstanten Querschnitt und eine herausragende Ansprechzeit, weil keine Wärmeleitung stattfindet. Da der elektrische Strom nur für mehrere ms oder  $\mu$ s fließt, werden solche Versuche als „electric pulse heating“ oder elektrisches Pulsheizen bezeichnet. Dieses Verfahren wurde neben der Untersuchung der Massivumwandlung in Cu-Zn [46, 77] bereits erfolgreich bei anderen Phasenumwandlungen, wie das Rekristallisieren von Nickel [78], dem Schmelzen von Zr-C [79], die  $\alpha$  zu  $\beta$  Phasenumwandlung in Zr [80] und die  $\alpha$  zu  $\beta$  Phasenumwandlung von Titan [81] genutzt. Auch zur Bestimmung von physikalischen Eigenschaften, vor allem bei hohen Temperaturen wurden elektrische Pulsheizgeräte erfolgreich eingesetzt [82-88]. Im Folgenden soll ein Überblick über verfügbare Geräte und Versuchsansätze gegeben werden, mit denen solche Pulsheizexperimente durchgeführt

werden können. Weiterhin werden Anforderungen an Versuchsaufbauten für die Untersuchung der Massivumwandlung in Cu-Zn-Al herausgearbeitet und analysiert, ob existierende Geräte bereits in der Lage sind, diese zu erfüllen.

Der eigentliche Stromkreis bei allen Systemen ist im Grundsatz sehr einfach, da er im Grunde nur aus drei Komponenten besteht: einer Stromquelle, einem Schalter und der Probe selbst. Während des Versuches wird die Temperatur gemessen und in der Regel der elektrische Puls durch Spannungsabfall und Stromfluss über die Probe aufgezeichnet. Da Hochfrequenz-Wechselstromquellen mit der für das Pulsheizen erforderlichen Leistung sehr kostenintensiv sind und im Gegensatz zu Gleichstrom keine Speicherlösungen mit entsprechender Energiedichte existieren, wird bei allen beschriebenen Geräten ausschließlich Gleichspannung verwendet. Es kommen in der Regel Kondensatoren als Energiespeicher mit variabler Spannung für die Pulserzeugung zum Einsatz, die für die Abgabe von großen elektrischen Strömen entwickelt wurden und eine praktisch unbegrenzte Reserve für die Erhöhung der elektrischen Leistung bieten. Verfügt der Versuchsaufbau nicht über die Möglichkeit den Stromkreis wieder zu trennen, kommt es zu einer vollständigen Entladung der gespeicherten Energie in die Probe, wobei Lösungsansätze existieren, diese Problematik im Hochspannungsbereich zu minimieren bzw. um dies im Niederspannungsbereich komplett zu vermeiden.

In der Literatur beschriebene Ansätze zum Pulsheizen lassen sich nach der Länge des Pulses, sowie der verwendeten Spannung einordnen, siehe Tabelle 1. Alle Geräte, deren Pulse im  $\mu\text{s}$  Bereich liegen, verwenden eine Hochspannungsenergiequelle und realisieren Heizraten von  $10^6 \dots 10^9 \text{ K/s}$ . Aufbauten, die Pulse im ms Bereich erzeugen, sind fast ausschließlich Niederspannungsgeräte und setzen Heizraten von  $10^3 \dots 10^4 \text{ K/s}$  um.

Tabelle 2.1: Übersicht über existierende Pulsheizgeräte in der Literatur eingeordnet nach Pulslänge und Spannung

	Hochspannung (>1000 V)	Niederspannung (<1000 V)
Millisekunden-Pulsheizgeräte	[78]	[82-85]
Mikrosekunden-Pulsheizgeräte	[46, 77, 79, 86, 88, 89]	-

Bei der Auswahl der verwendeten Spannung lassen sich in der Literatur drei Bereiche identifizieren, welche für Umsetzung eines Pulsheizgerätes maßgebend sind: notwendige Leistungsabgabe, Schaltung des Stromflusses und Probengeometrie.

Elektrische Leistung ist das Produkt aus den Faktoren elektrischer Spannung und elektrischem Strom, die wiederum über den elektrischen Widerstand, als deren Quotient, miteinander verbunden sind. Die Spannung wird durch das Pulsheizgerät selbst vorgegeben, bzw. kann direkt eingestellt werden. Der elektrische Strom ist dann abhängig von der gewählten Spannung und dem elektrischen Widerstand. Dieser wiederum wird hauptsächlich von der verbauten Probe und deren Geometrie bestimmt, da der Großteil der elektrischen Energie als Wärme in der Probe umgesetzt werden soll. Die Probengeometrie beeinflusst allerdings auch, wie zuverlässig und mit welchen Methoden eine Temperaturmessung während des Versuches stattfinden kann, da für eine kontaktlose Messung der Temperatur die Probe über eine flache, möglichst große Oberfläche verfügen muss [79]. Für Kupferlegierungen bedeutet dies, dass eine Heizrate von  $10^6$  K/s bei Hochspannungsgeräten nur mit hohen Probenwiderständen möglich ist [46]. Eine höhere Heizrate ist zwar aus experimenteller Sicht für die Beobachtung von Phasenumwandlungen möglich, allerdings würde dies Pulszeiten im ns Bereich erfordern, damit Proben während des Versuches nicht, wie bei manchen Versuchsansätzen zur Bestimmung anderer physikalischer Eigenschaften [88], verdampft werden. Solch kurze Schaltzeiten bei Hochspannung und hohen Strömen sind ein technologisches Problem, für das bisher in der Literatur noch keine Lösung beschrieben wurde. Um diese komplexen Zusammenhänge genauer betrachten zu können, ist es sinnvoll, sich anhand einzelner Pulsheizgeräte die gewählten Problemlösungen und getroffener Kompromisse in der Umsetzung gewünschter Eigenschaften zu betrachten.

### **2.2.1 Hochspannungs-Pulsheizgeräte mit $\mu$ s-Pulslängen**

Ein typisches Heizsystem mit Pulslängen im Mikrosekundenbereich und Hochspannungsstromquelle ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Als Energiequelle, die erste grundlegende Komponente in allen Pulsheizgeräten, kommt eine Kondensatorbank mit variabler Hochspannungsversorgung zum Einsatz. Als Schalter, die zweite grundlegende Komponente, kommt hier ein Wasserstoff-Impuls-Thyratron [90] zum Einsatz. Die Probe, die dritte grundlegende Komponente jedes Pulsheizstromkreises, ist eine Zirkonkarbidschicht mit einem Querschnitt von  $0,0049 \times 3,5$  mm<sup>2</sup> und einer Länge von 14 mm und einem elektrischen Widerstand von etwa  $3,44 \Omega$  [79]. Die Temperaturmessung findet über einen einzelnen Photodetektor statt, der gemeinsam mit dem Spannungsabfall über die Probe und den fließenden Strom, gemessen durch eine Strommesszange, mittels Oszilloskop während des

Versuches aufgezeichnet wird [91]. Zielstellung des gezeigten Aufbaus war das Erreichen einer Heizrate von  $10^9$  K/s und Dokumentation der Temperaturkurve während des Aufheizprozesses zur Erforschung der Hochtemperatureigenschaften von Zirkonkarbid. Am gezeigten Beispiel eignen sich der verwendete Schaltmechanismus des Leistungsstromkreises und die Aspekte der Temperaturmessung zur Herausstellung der typischen Eigenschaften eines solchen Versuchsaufbaus.

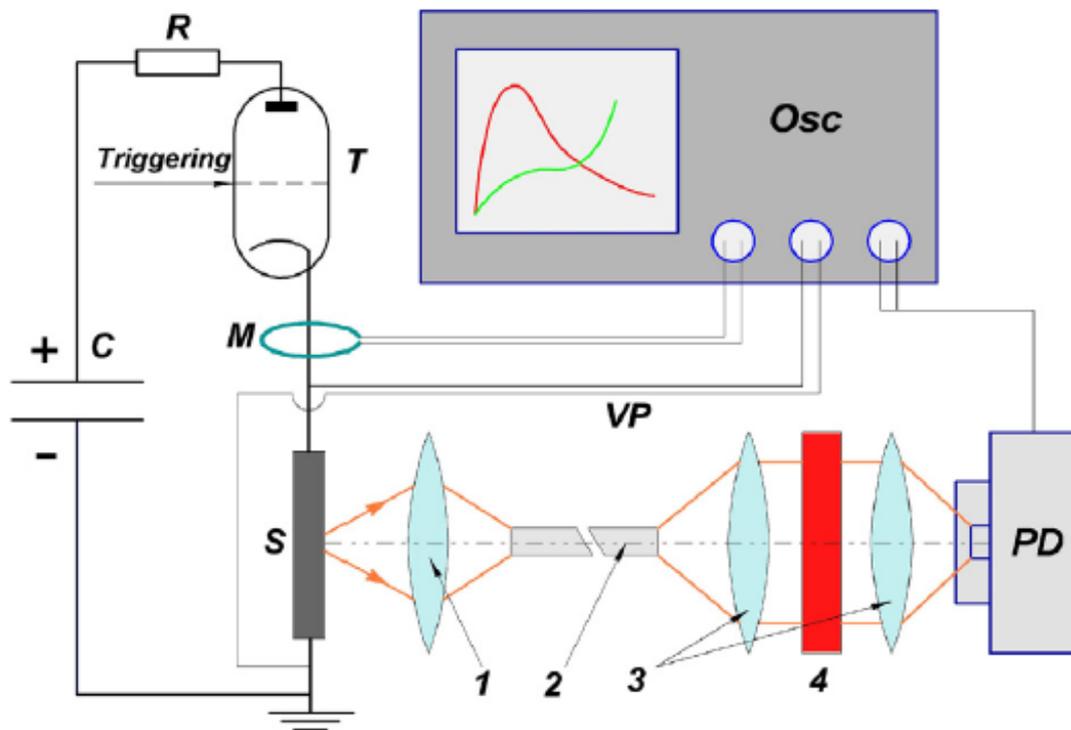


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau eines elektrischen Pulsheizgerätes für das  $\mu$ s Pulsheizen einer Probe (S) mit einer Hochspannungskondensatorbank (C) als Energiequelle, einem Wasserstoff-Impuls-Thyratron (T) für Schaltung des Stromstoßes und einem Photodetektor (PD) für die Temperaturmessung [79]

Wasserstoff-Impuls-Thyratrons werden in Hochleistungsanwendungen wie Excimerlaser eingesetzt, bei der ein kurzzeitiger Stromimpuls notwendig ist, um Atome in einen angeregten Zustand zu versetzen [92]. Thyratrons sind dadurch gekennzeichnet, dass sie, nach einem von außen eingebrachten Triggersignal, den angeschlossenen Stromkreis innerhalb von ns

durch Zündung eines Plasmas schließen und so lange geschlossen halten, wie eine Hochspannung angelegt bleibt. Sie sind geeignet einen Hochleistungsstromkreis zu schalten, erfordern allerdings die vollständige Entladung der Kondensatorbank in die Probe [79]. Alle für das Schalten von Hochspannungsanwendungen geeigneten plasmabasierenden Bauteile, die erfolgreich für Pulsheizgeräte eingesetzt wurden, wie Ignitrons [89], Funkenstrecke an Umgebungsluft [77, 86], Vakuumröhren [78] und Hochspannungsthyristoren [46] haben die gleiche Charakteristik. Die Spannung, bei der diese Bauteile den Stromkreis wieder öffnen, kann nicht eindeutig vorausgesagt werden, was die Reproduzierbarkeit der Versuche stark einschränkt [77-79, 89]. Eine weitere Möglichkeit ist, den Stromkreis durch Schmelzen bzw. Verdampfen der Probe zu trennen, was allerdings keine nachfolgenden Untersuchungen zulässt [88].

Ein Lösungsansatz, um einen Hochspannungspuls besser steuern zu können, ist der Einsatz einer Art Klemmschaltung, bei der ein zweiter Leistungsstromkreis mit sehr geringem elektrischen Widerstand und eigenem Schaltbauteil parallel zur Probe genutzt wird [46, 86]. Dieser Stromkreis kann zeitverzögert zum Hauptstromkreis geschlossen werden und ermöglicht, dass die dann noch in den Kondensatoren gespeicherte Restenergie durch Kurzschluss in der Kondensatorbank selbst, statt der eigentlichen Probe, in Wärme umgesetzt wird [46, 86]. Dabei bleibt der Versuchsaufbau weiterhin auf einen einzigen Puls beschränkt. Die verfügbaren Bauteile für die Terminierung des Pulses schränken Geräte, die Hochspannung verwenden, in Hinblick auf die Steuerbarkeit des Prozesses und die Reproduzierbarkeit von Versuchen, stark ein. Es ist außerdem nur ein einziger Puls pro Versuchsdurchlauf möglich, bevor die Kondensatorbank wieder aufgeladen werden muss.

Der erforderliche hohe elektrische Widerstand der Probe wird bei dem in Abbildung 2.8, gezeigten Versuchsaufbau durch ein Aufdampfen des Karbids auf einen Glasträger erreicht [79]. Um diese Methodik bei Cu-Zn-Al Legierungen anzuwenden, müsste ein Abscheideverfahren für diese Legierungen entwickelt werden. Kupfer hat zudem eine um den Faktor  $10^3$  höhere spezifische Leitfähigkeit, was eine entsprechende Anpassung der Schichtdicke erfordert. Die damit einhergehenden Einflüsse auf die Phasenbildung berücksichtigt sind derzeit nicht erforscht.

Für Pulsheizversuche an Metallen werden bei Hochspannungspulsheizgeräten in der Regel lange Drähte mit geringen, runden Querschnitten eingesetzt [46, 77, 86, 89]. Das bringt allerdings zwei grundlegende Problembereiche mit sich. Zum einen erfordert es, dass Proben durch Drahtziehen unter einem erheblichen Umformgrad hergestellt werden, was zu einer Änderung der Gefüge führt, vor allem da in Cu-Zn-Al Legierungen Verformungsmartensit entsteht. Dieser müsste durch eine anschließende Wärmebehandlung wieder umgewandelt

werden, wobei die hohen Temperaturen Verlust von Zn und Al an der Oberfläche bzw. aufgrund der kleinen Durchmesser in der gesamten Probe kommen kann. Keramikbeschichtungen für Wärmebehandlungen [93] führen aufgrund der runden Oberfläche zu Abplatzungen und sind nur schwer dicht abschließend aufbringbar. Ebenfalls kann die Probe verchromt werden, allerdings führt diese zu einer Veränderung der Zusammensetzung der Probe [46].

Das zweite Problem, welches bei der Verwendung von Proben in Drahtform entsteht, ist die Temperaturmessung. Dazu kann beispielsweise ein aufgeschweißtes Thermoelement verwendet werden [46, 77]. Allerdings besitzt dieses eine zusätzliche Wärmekapazität am Befestigungspunkt, sodass die Wärme nicht mehr homogen über die Länge der Probe verteilt ist und die gemessene Temperatur nicht mehr repräsentativ für alle Bereiche der Probe ist. Temperaturmessungen ohne Beeinflussung der Probe können mit einem Pyrometer [86, 88] oder einem Photodetektor [79, 89] durchgeführt werden. Die in der Literatur beschriebenen Pulsheizgeräte sind auf die Beschreibung des Aufheizverhaltens der Proben ausgelegt, sodass eine entsprechende Messrate der Temperaturmessung im Fokus steht, um eine ausreichende zeitliche Auflösung zu erreichen [79, 86, 88, 89]. Im Hinblick auf die Beobachtung des nachfolgenden Abkühlens stellt die Herangehensweise, einen einzelnen Messpunkt repräsentativ für die Temperatur der gesamten Probe anzunehmen, eine starke Einschränkung dar. Die vorhandenen Wärmesenken sind nicht homogen über die Probe verteilt, sondern der Abkühlprozess ist hauptsächlich durch Wärmeleitung über die Kontaktierung und die Konvektion über die Oberfläche bestimmt, was zu Wärmediffusion innerhalb der Probe und einer inhomogenen Temperaturverteilung führt. Ein einzelner Messpunkt stellt im besten Fall eine Durchschnittstemperatur der beobachteten Probe dar [79, 89].

Bei kontaktlosen Temperaturmessverfahren ist die Qualität der gewonnenen Daten abhängig vom Emissionsgrad der Probenoberfläche bzw. wie genau dieser Emissionsgrad bekannt ist. Ist er inhomogen, wie bei gekrümmten Oberflächen von Drähten, oder ist nicht hinreichend bekannt, wie bei Cu-Zn-Al Legierungen, so sinkt die Qualität der Messung erheblich. Eine Möglichkeit diese Problematik zu umgehen, ist die Kalibration der Temperaturmessung an der Probe, was mit einem experimentellen Mehraufwand verbunden ist und für jede Legierung und Oberflächengeometrie und -qualität erneut durchgeführt werden muss [79, 90, 94]. Um die Variation der Oberflächenqualität als Faktor zu eliminieren, können Proben mit einem Material, wie Graphit, beschichtet werden, dessen Emissionsgrad bekannt und konstant ist. Dies ist allerdings ebenfalls nicht für Drahtproben möglich, da die Beschichtung an der gewölbten Oberfläche nur unzureichend anhftet und deshalb bei Erwärmung abplatzt. Die notwendige

Probengeometrie für die Verwendung von Hochspannung schränkt diese Geräte in Hinblick auf die Temperaturmessung stark ein.

Die Vorteile von existierenden Hochspannungssystemen liegen also vor allem in ihrer hohen elektrischen Leistung, mit der hohe Heizraten realisiert werden können. Allerdings führt die Verwendung von Hochspannung zu signifikanten Einschränkungen für diese Geräte in Bezug auf Prozesssteuerung, Reproduzierbarkeit der Pulse und für die Temperaturmessung. Der Fokus auf zeitlicher statt räumlicher Auflösung in den in der Literatur beschriebenen Geräten, schränkt die Qualität der gemessenen Daten auf Mittelwerte ein, was aber kein grundsätzliches Problem von  $\mu\text{s}$  Pulsheizgeräten sein muss.

### **2.2.2 Niederspannungs-Pulsheizgeräte mit ms-Pulslängen**

Als zweites Beispiel für typische Pulsheizgeräte ist in Abbildung 2.9 ein Versuchsaufbau für Pulse im Millisekundenbereich und einer Niederspannungsstromquelle gezeigt. Die Energieversorgung bildet eine Bank aus Niederspannungsbatterien. Da bei längeren elektrischen Pulsen die notwendige Leistungsabgabe geringer ist, um eine vorgegebene Zieltemperatur zu erreichen, bieten Batterien eine kostenoptimierte Alternative im Vergleich zu Kondensatoren [83]. Da Batterien im Betrieb aber auf eine festgelegte Nennspannung aufgeladen werden müssen, schränkt diese Wahl die Steuerung des Prozesses in Bezug auf die Heizrate ein, da diese nur noch über den elektrischen Widerstand der zu beobachtenden Probe verändert werden kann. Die meisten Versuchsaufbauten setzen deshalb auch im Niederspannungsbereich auf Kondensatoren [82, 84]. Als Schaltmechanismus kommen im gezeigten Beispiel Feldeffekttransistoren (FET) zum Einsatz. Die Probe ist ein Grafitplättchen mit einem Querschnitt von  $0,5 \times 4 \text{ mm}^2$  und einer Länge von 40 mm und hat einen elektrischen Widerstand von  $0,16 \Omega$  [83]. Der Temperaturverlauf während des Versuches wird mit einem Einfarbenpyrometer aufgenommen, während der Spannungsabfall über die Probe und der fließende Strom, gemessen als Spannungsabfall über einen Nebenwiderstand, mit einem Oszilloskop aufgezeichnet werden. Die Zielstellung des gezeigten Aufbaus ist die Erreichung einer Heizrate von  $6 \cdot 10^3 \text{ K/s}$  und der Aufzeichnung der Temperaturkurve während Aufheiz- und Abkühlprozess. Am gezeigten Beispiel eignen sich der verwendete Schaltmechanismus des Leistungsstromkreises und die Aspekte der Temperaturmessung zur Herausstellung der typischen Eigenschaften eines solchen Versuchsaufbaus.

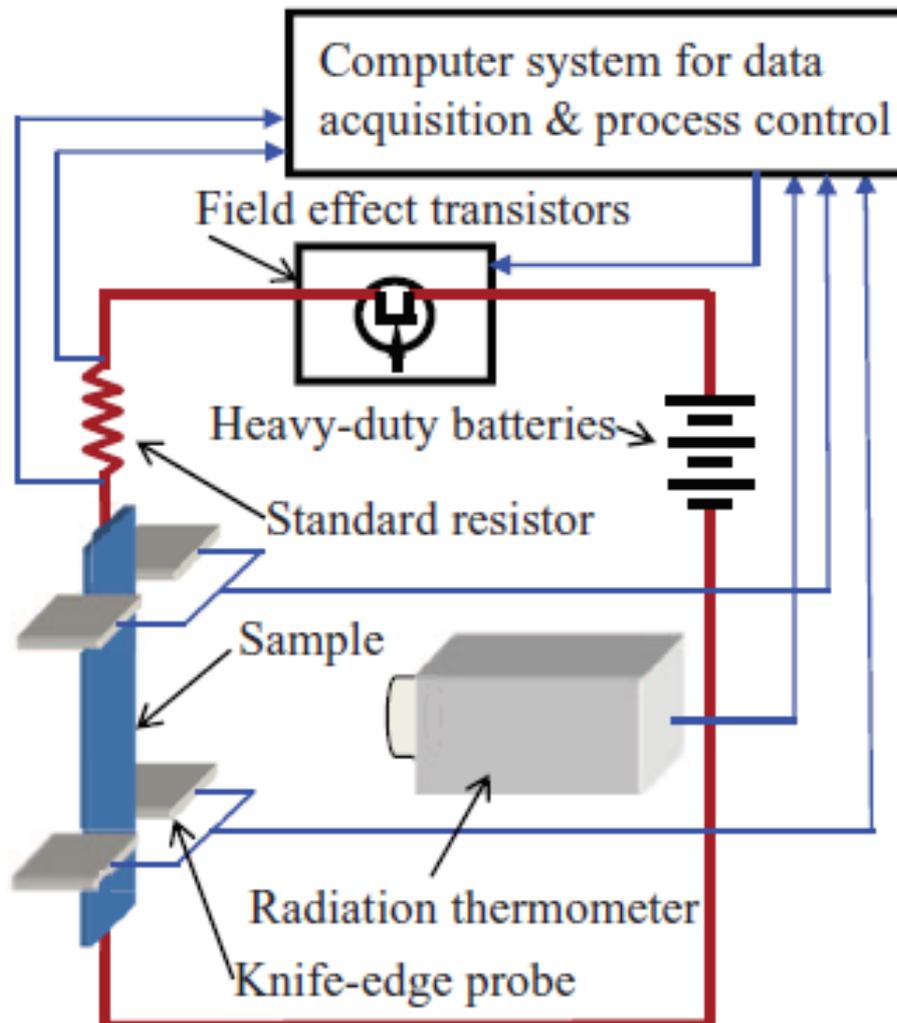


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau eines elektrischen Pulsheizgerätes für das ms Pulsheizen einer Probe basierend auf einer Niederspannungs-Batteriebank, Feldeffekttransistoren für die Steuerung des Stromflusses und einem Pyrometer zur Temperaturmessung [83]

Die verfügbaren Halbleiterbauelemente im Niederspannungsbereich, wie den im Beispiel verwendeten FETs, bieten die Möglichkeit den Leistungsstromkreis innerhalb mehrerer ns zu schließen und nach einer definierten Pulszeit wieder zu trennen. Dies ermöglicht einen Versuchsaufbau, bei dem ein Puls nur eine Teilentladung der verwendeten Batterien oder der Kondensatoren verursacht und erlauben es, den Puls unabhängig von der anliegenden Versorgungsspannung terminieren zu terminieren, vorausgesetzt, eine entsprechende Steuerelektronik zur Zeitintervallsteuerung ist vorhanden [82, 83]. Aufgrund des zunehmenden Einsatzes von Halbleitertechnologie im Bereich der Leistungselektronik, vor allem in Bereich

der elektrischen Antriebssysteme, sind FETs und Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (MOSFET) mit immer höheren Schaltleistungen verfügbar [95]. Daraus ergibt sich das Potential, dass Niederspannungspulsanlagen mit höheren Schaltleistungen als den bisher in der Literatur beschriebenen Geräten für die Beobachtung von Phasenumwandlungen umgesetzt werden konnten [82]. Die beim Versuchsaufbau in Abbildung 2.9 verwendete Probengeometrien sind groß genug, dass Proben ohne Einbringung von Verformungen aus Vollmaterial hergestellt werden können und die Probenoberfläche ist geeignet, um eine zuverlässige kontaktlose Temperaturmessung während des Aufheizens und Abkühlens durchzuführen [83]. Am gezeigten Beispiel wird Grafit mit bekannter und konstanter Emissivität betrachtet [83]. Das verwendete Probenvolumen ist groß genug, um eine Probe aus anderem Material mit einer Beschichtung zu versehen, die eine hohe Qualität der Temperaturmessung erlaubt, ohne die Probe signifikant im Hinblick auf den Heiz- und Kühlprozess zu beeinflussen. Der Wärmeeintrag während des Versuches ist homogen. Da bei diesen Geräten die Wärmesenken und damit der Abkühlprozess hauptsächlich durch Wärmeleitung über die Kontaktierung an den Enden und die Wärmeabgabe über Konvektion an der Oberfläche bestimmt wird, ist die Temperaturverteilung in diesen Proben während des Abkühlens inhomogen.

Die Vorteile von existierenden Niederspannungssystemen liegen also vor allem bei der Prozesskontrolle aufgrund der Verfügbarkeit von Halbleiterelektronik. Außerdem begünstigen die, für diese Geräte geeigneten, großen Probengeometrien eine kontaktlose Temperaturmessung. Der bisher für Pulsheizexperimente genutzte technologische Stand von FETs und MOSFETs in Bezug auf die maximalen elektrischen Ströme erlaubte allerdings nur limitierte Heizraten von bis zu  $10^4$  K/s. Der Fokus der in der Literatur beschriebenen Versuchsaufbauten war die zeitliche Auflösung der Temperaturmessung, welche die gewonnenen Daten für Aufheiz- und Abkühlkurven auf Mittelwerte einschränkt. Allerdings ist dies kein grundsätzliches Problem von ms Pulsheizgeräten, da andere Temperaturmesstechnik eingesetzt werden kann.

### **2.2.3 Vergleich der Pulsheizansätze**

Typische Geräte für  $\mu$ s und ms Pulsheizversuche wurden in Bezug auf ihre drei Kernkomponenten Stromversorgung, Schaltung und Probengeometrie betrachtet. Die überwiegende Mehrheit der Aufbauten verwendet eine Stromversorgung in Form von Kondensatoren, da diese für alle Spannungsbereiche verfügbar sind, hohe elektrische Ströme erlauben und nicht auf eine Nennspannung, sondern auf einen einstellbaren Spannungswert mit einer variablen Stromversorgung aufgeladen werden können [46, 77, 79, 82, 84-86, 88, 89]. Elektrische Pulse werden, abhängig von der verwendeten Spannung, unterschiedlich

geschaltet. Aufgrund der Verfügbarkeit von besserer Leistungselektronik im Niederspannungsbereich [95] werden in solchen Geräten vor allem Halbleiterbauelemente eingesetzt, welche eine bessere Prozesssteuerung erlauben [82, 83]. Hochspannungsgeräte hingegen verwenden Schalter auf Basis der Röhrengleichrichtertechnologie oder Thyristoren, welche keine direkte Trennung des Leistungsstromkreises unter vordefinierten Bedingungen erlauben [46, 77, 79, 86, 88, 89]. In der Literatur beschriebene Hochspannungsansätze sind im Vergleich zu Niederspannungsansätzen in der Lage, um mehrere Größenordnungen höhere Heizraten umzusetzen [46, 77, 79, 82-86, 88, 89]. Die notwendige Probengeometrie für das erfolgreiche Pulsheizen ist abhängig von der verwendeten Spannung, da ihr elektrischer Widerstand maßgeblich für die Wärmeenergie ist, die umgesetzt werden kann. Während bei Hochspannungsgeräten dünne Schichten [79, 90, 91] oder lange Drähte mit geringen Querschnitten [46, 77] für hohe elektrische Widerstände verwendet werden, sind die Proben bei Niederspannungsgeräten typischerweise durch niedrige elektrische Widerstände, also große Querschnitte und große, flache Oberflächen gekennzeichnet [82-85]. Daraus resultiert in Bezug auf kontaktlose Temperaturmessung, dass Niedervoltsysteme aufgrund der Probenoberflächen, welche eine Beschichtung für homogene Emissivität erlaubt, besser geeignet sind, hochwertige Messdaten an Metallproben zu erfassen [82-85]. Alle in der Literatur beschriebene Versuchsaufbauten optimieren ihre Temperaturmessung auf zeitliche Auflösung, um den Aufheizprozess durch entsprechende Temperaturkurven charakterisieren zu können [46, 77, 79, 82, 84-86, 88, 89]. Dies bedingt, dass nur ein einzelner Messpunkt und damit bestenfalls eine durchschnittliche Temperatur der Probe erfasst wird, sofern die Wärme homogen in der Probe verteilt ist, wovon während des elektrischen Pulsheizens mit konstantem Querschnitt und Zusammensetzung, ausgegangen werden kann [46, 77, 79, 82, 84-86, 88, 89]. Für die Aufzeichnung von Abkühlkurven ist diese Annahme aufgrund von Wärmediffusion zu den elektrischen Einspannungen und Konvektion über die Probenoberfläche nur unzureichend erfüllt. Eine weitere Eigenschaft existierender Geräte ist, dass die Ausgangstemperatur der Pulsheizversuche immer die Raumtemperatur ist [46, 77, 79, 82, 84-86, 88, 89]. Eine experimentelle Untersuchung von Hochtemperaturphasen und Hochtemperaturphasenumwandlungen ist nur möglich, wenn die Gefüge bei hohen Temperaturen vor den eigentlichen Pulsheizversuchen stabilisiert werden können, beispielsweise durch vorheriges Abschrecken [46].

## 3 Experimentelle Methoden

Für die vorliegende Arbeit sollen geeignete Konzentrationsbereiche in Cu-Zn Legierungen mit geringen Al-Gehalten bestimmt werden, in denen verschiedene konzentrationsinvariante Phasenumwandlungen auftreten. Da diese Phasenumwandlungen nur in einem engen Zusammensetzungsbereich auftreten, ist es sinnvoll, Proben mit Konzentrationsgradienten zu nutzen. Diese bieten die Möglichkeit, eine Vielzahl von Zusammensetzungen in einem einzelnen Versuchsdurchlauf zu beobachten, was den experimentellen Aufwand zur Identifizierung eines geeigneten Parameterbereichs drastisch reduziert [9, 56].

Daraus ergeben sich zwei Aufgabenstellungen für die vorliegende Arbeit. Für die Konkurrenz von Massivumwandlung und Martensit sollen Konzentrationsbereiche experimentell bestimmt und der Wechsel des Umwandlungsmechanismus anhand von Gefügeanalysen beobachtet werden.

### 3.1 Herstellung von Proben mit Konzentrationsgradienten

#### 3.1.1 Entwicklung und Umsetzung einer Diffusionsschweißkapsel

Für die Herstellung von Proben mit Konzentrationsgradienten ist es notwendig, mindestens zwei unterschiedliche Ausgangslegierungen unter konstantem Fügedruck und Wärmeeintrag miteinander in Kontakt zu bringen. Dazu müssen polierte Oberflächen der Probenteile präzise zueinander ausgerichtet werden. Während der Wärmebehandlung kommt es zu Diffusion von Legierungsbestandteilen und die Probenteile werden miteinander verschweißt. Dabei kommt es zu einer Phasenseparation und es bildet sich eine Phasengrenze. Die Zusammensetzungen der Phasen an dieser Grenzfläche entsprechen den Gleichgewichtsbedingungen bei Diffusionstemperatur. Wenn der Prozess unterbrochen wird, bevor sich der Gleichgewichtszustand in der gesamten Probe eingestellt wird, verbleibt ein Konzentrationsgradient von der Gleichgewichtszusammensetzung an der Grenzfläche zu der Ausgangszusammensetzung der jeweiligen Phasen. Es ist essenziell, dass die Ausgangslegierungen einen guten Oberflächenkontakt haben und kein Sauerstoff in Kontakt mit den Proben kommt, da Oberflächenoxidation eine Diffusionsbarriere darstellt.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurde eine Diffusionsschweißkapsel entwickelt, die in Abbildung 3.1 gezeigt ist. Sie kann mittels Induktionsspule schnell erwärmt und in Luft oder Wasser schnell abgekühlt werden. Für die Umsetzung der Wasserkühlung war es dabei notwendig, die Kapsel zu verlängern und mit einem zusätzlichen Kragen zu versehen, um die Hochspannungsspule vom Kühlwasser zu trennen. Beide Varianten erlauben eine zuverlässige Prozesssteuerung. Das Diffusionspaar, bestehend aus zwei Zylindern mit

planparallel zueinander geschliffenen Grundflächen, wird in der Diffusionsschweißkapsel aus hitze- und zunderbeständigem nichtrostendem austenitischem Edelstahl (1.4841) axial zueinander ausgerichtet. Um Diffusion zwischen Probe und Kapsel zu vermeiden, wird ein Aluminiumoxidhülse (Degussit Al23) als Distanzstück um das Diffusionspaar eingesetzt und Graphitplättchen auf die Kontaktflächen aufgesetzt. Über eine Stellschraube wird dann die gewünschte Fügekraft auf das Diffusionspaar ausgeführt. Dies geschieht entweder über Formschluss durch Stempel oder Kraftschluss und konstantem Druck durch eine Kompressionsfeder (Federmaterial 2.4669 oder 1.4310). Die Diffusionsschweißkapsel wird in einer Handschuhbox mit Argon Atmosphäre (Sauerstoff- und Wasseranteil unter 2 ppm) bestückt und anschließend mit Kupferdichtringen luftdicht verschlossen, um Sauerstoffkontamination auszuschließen. Das genutzte Diffusionskapseldesign ist damit deutlich fortgeschrittener als die, in der Literatur beschriebenen Versuchsaufbauten mit ähnlichem Funktionsprinzip [96].

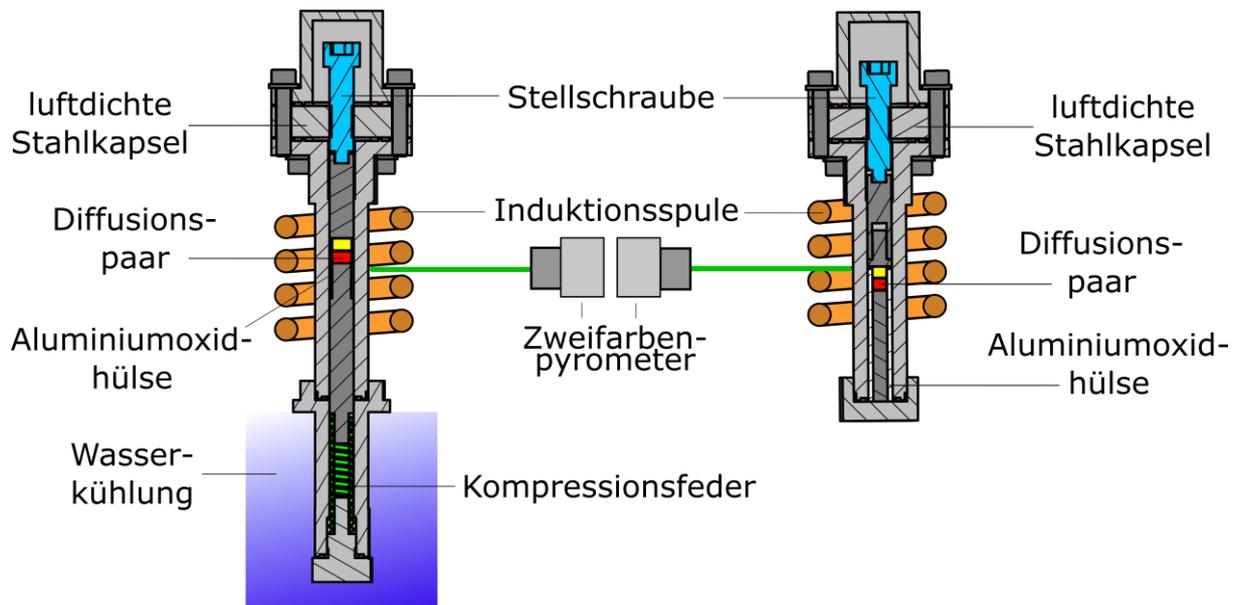


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der entwickelten Diffusionsschweißkapsel mit und ohne wassergekühlter Kompressionsfeder

Für die Durchführung der Wärmebehandlung wird die Diffusionskapsel in einem Hochfrequenz-Induktionsofen erhitzt, wobei das Diffusionspaar in der Mitte der Induktionsspulen positioniert wird. Da Kompressionsfedern bei erhöhten Temperaturen dazu neigen, sich im Betrieb zu setzen, auch wenn sie aus temperaturbeständigen Materialien gefertigt werden, und sich deswegen der Fügedruck verändern würde, ist es notwendig bei dieser Aufbauvariante einen Teil der Diffusionskapsel mit einer Wasserkühlung zu versehen.

Die Temperaturregelung erfolgt über eine Manteltemperaturmessung mit zwei Farben Pyrometer. Basierend auf einer Kalibrierungsmessung mit einem Mantelthermoelement in der Probe beträgt die Differenz zwischen Proben- und Manteltemperatur 3-5 °C, abhängig von der Wärmbehandlungstemperatur. Die Diffusionsschweißkapsel kann bis zu einer Proben temperatur von 1000 °C eingesetzt werden, was erfolgreich für das Diffusionsschweißen von Kupferlegierungen [97-99] und Ni-Al genutzt wurde [100]. Um eine korrekte Messung mit dem Pyrometer durchzuführen, wurde die Mantelfläche der Diffusionsschweißkapsel mit einem schwarzen Ofenlack mit bekanntem Emissionsgrad ( $\epsilon = 0,96$  bei 20 °C) beschichtet.

Aufgrund der dünnen Wandstärke der Kapsel erreicht der Versuchsaufbau eine stabile Proben temperatur innerhalb von 3 min und einen stationären Zustand nach 8 min ohne und 15 min mit Wasserkühlung. Nach Abschalten des Induktionsofens dauert das Abkühlen der Kapsel auf Raumtemperatur 8 min ohne und 5 min mit Wasserkühlung. Die Abkühlrate der Kapsel ohne Wasserkühlung kann durch erzwungene Konvektion durch einen Ventilator auf 4,5 min reduziert werden.

### 3.1.2 Legierungsherstellung

Für die Durchführung der eigentlichen Diffusionsschweißversuche ist die Herstellung von verschiedenen Ausgangslegierungen notwendig, da nicht alle notwendigen Zusammensetzungen kommerziell verfügbar sind. Dafür wurden zunächst Vorlegierungen, siehe Tabelle 3.1, mit dazugehörigen Spektralanalysen eingekauft. Bezeichnungen der Legierungen folgen ISO 1190-1 oder sind, für nicht genormte Werkstoffe, an dieser Nomenklatur angelehnt. Alle Konzentrationsangaben sind, sofern nicht anders angegeben, in Gewichtsprozent. CuZn38Al-C wurde basierend auf Ergebnissen von Vorversuchen ausgewählt, da es über eine Zusammensetzung verfügt, bei der Massivumwandlung stattfinden kann und für Versuche genutzt werden soll, bei der Proben mit einheitlicher Zusammensetzung notwendig sind.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der eingesetzten Vorlegierungen

Name	Hersteller	Cu	Zn	Al	Pb	Sn	Si
CuZn30	Wieland	69,82	30,17	0,00	0,00	0,00	0,00
CuZn38	Wieland	63,09	36,82	0,00	0,00	0,05	0,05

CuZn40	Horbach	57,3	41,9	0,0	0,0	0,0	0,6
CuZn38Al-C	MetalPro	61,21	38,43	0,21	0,00	0,00	0,07

Basierend auf verfügbaren Cu-Zn-Al Phasendiagrammen wurden geeignete Diffusionspaarungen ausgewählt, die in Tabelle 3.2 aufgelistet sind. CuAl8//CuZn37 ermöglicht es, große Zusammensetzungsbereiche des ternären Phasendiagramms, inklusive der bekannten Formgedächtnislegierungen abzudecken. CuZn30//CuZn50 und aufbauende ternäre Legierungen mit zunehmendem Anteil von Al, sind für Untersuchungen des Zweiphasengebiets  $\alpha$  und  $\beta$  ausgelegt. Wie in Abbildung 3.2 gezeigt, kann mit diesen Proben der gesamte relevante Zusammensetzungsbereich abgedeckt werden.

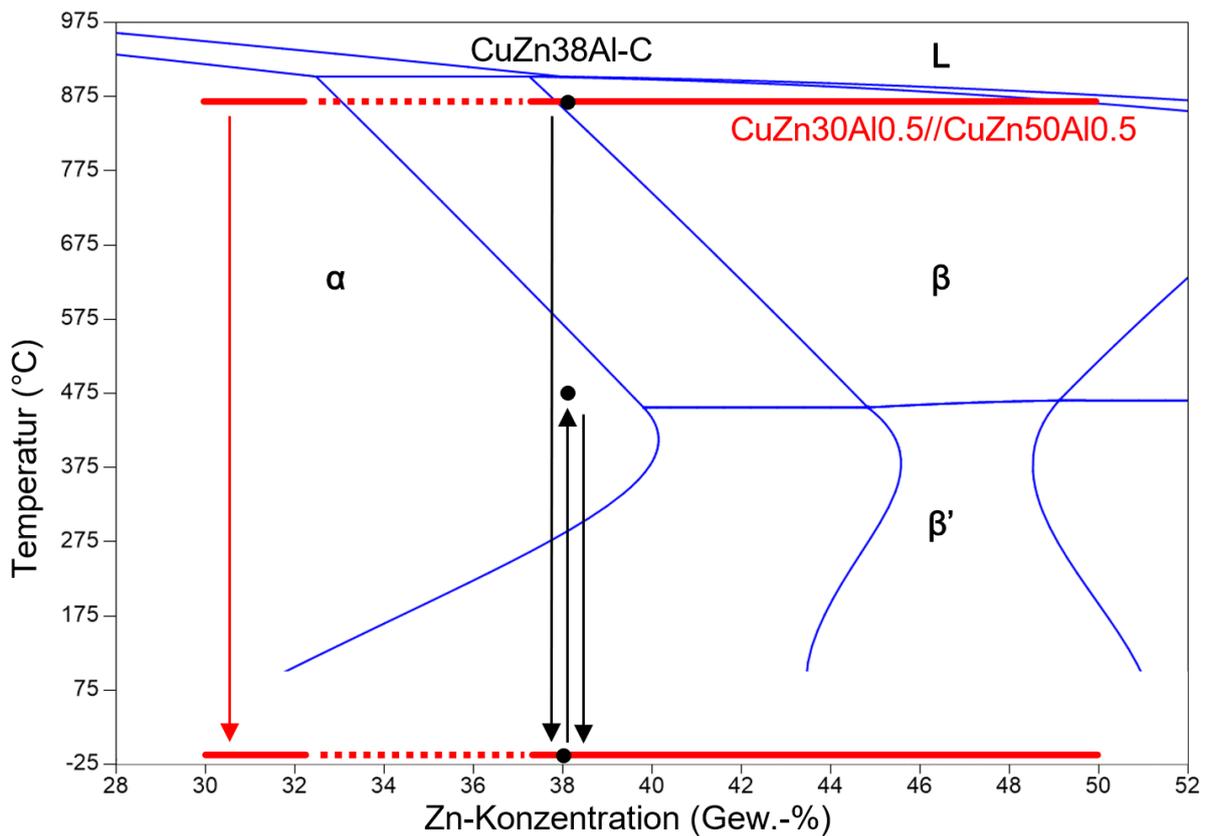


Abbildung 3.2: Ausschnitt des berechneten Cu-Zn Phasendiagramms mit 0,5 Gew.-% Al nach Liang und Schmid-Fetzer [101] mit Konzentrationsbereichen und Temperaturregimen der Proben CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5 nach

Abschrecken in Kochsalzlösung bei -19 °C und CuZn38Al-C bei Pulsheizuntersuchung

Tabelle 3.2: Ausgangslegierungen der Diffusionspaare für das Diffusionsschweißen

Name	Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al
CuAl8//CuZn38	92	0	8	63	38	0
CuZn30//CuZn50	70	30	0	50	50	0
CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5	69,75	29,75	0,5	49,75	49,75	0,5
CuZn30Al0.75//CuZn50Al0.75	69,625	29,625	0,75	49,625	49,625	0,75
CuZn30Al1//CuZn50Al1	69,5	29,5	1	49,5	49,5	1
CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5	68,5	29,5	1,5	48,5	50	1,5

Die Vorlegierungen wurden zerkleinert, sofern sie nicht schon als Granulat vorlagen, und gemäß der gewünschten Zusammensetzung mit reinen Legierungselementen, siehe Tabelle 3.3, abgewogen und gemischt. Für die Herstellung der Ausgangslegierungen der Diffusionspaare CuAl8//CuZn37, CuZn30//CuZn50 und CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 wurden das Material anschließend in einem Tiegelofen bei 1150 °C aufgeschmolzen. Die verwendeten Tiegel bestanden aus Tongrafit, in den ein kleinerer Aluminiumoxidtiegel (Degussit Al23) eingelassen wurde, um eine Reaktion der Schmelze mit dem Tiegelmateriale zu verhindern. Als Schmelzzusatz wurde Cuprit 49 der Fa. Vesuvius eingesetzt, welches aus Natriumtetraborat als Flussmittel und Natriumcarbonat als Schlackenbildner besteht. Die Schmelze wurde anschließend mechanisch gerührt und bei einer Gusstemperatur von 1050 °C in eine auf 600 °C aufgeheizte Stahlkokille, die mit Bornitrid als Trennmittel besprüht wurde, in Stangen mit 8 mm Durchmesser abgegossen. Für die Diffusionspaare CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5, CuZn30Al0.75//CuZn50Al0.75 und CuZn30Al1//CuZn50Al1 war es für die präzise Einstellung des Al Gehaltes notwendig, ein anderes Verfahren anzuwenden, da die Metall-Schlacke-Reaktion das Al aus der Schmelze gebunden hat. Für diese Legierungen wurden das gemischte Grundmaterial in einem Rohr aus Quarzglas mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm gefüllt. Anschließend wurden die Quarzrohre evakuiert (<100 Pa), mit Inertgas gefüllt (Argon 5.0, 30 kPa) und die Legierung in einem Hochfrequenz-

Induktionsofen (Länge Induktionsspule: 70 mm, innerer Durchmesser: 65 mm, Windungsanzahl: 7) aufgeschmolzen. Um eine homogene Konzentrationsverteilung sicherzustellen, wurde die erzwungene Konvektion durch die eingebrachten elektromagnetischen Felder genutzt, in dem die Schmelze 10 min auf 50 °C über dem Schmelzpunkt in der Spule gehalten wurde. Anschließend erstarrte die Schmelze in den Quarzglasrohren. Unabhängig vom Herstellungsverfahren wurden alle Ausgangslegierungen für Diffusionspaare bei 560 °C für 24 h zur Homogenisierung wärmebehandelt. Sie wurden mit einer Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-basierten Beschichtung versehen, um einen Zn oder Al Verlust zu verhindern [93].

Tabelle 3.3: Reinheit der eingesetzten Legierungselemente

Name	Cu	Zn	Al	Pb	Sn	Si	Fe
Zn	<0,001	99,996	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	0,001
Al	<0,001	<0,001	99,999	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

### 3.1.3 Diffusionsschweißen zur Einstellung makroskopischer Konzentrationsgradienten

Für das Diffusionsschweißen wurden die Proben auf einen Durchmesser von 7,8 mm abgedreht, 5 mm hohe Zylinder gesägt und die Grundflächen anschließend nass mit SiC-Schleifpapier der Körnungen 800 bis 4000 geschliffen und mit kolloidaler polykristalliner Diamantsuspension (3 und 1 µm) poliert. Anschließend wurde das Diffusionspaar und die Einzelteile der Diffusionskapsel in eine Handschuhbox transferiert, in der eine sauerstoff- und wasserfreie Atmosphäre herrscht (<2 ppm). In der Handschuhbox wurde durch trockenes Abschleifen mit SiC-Schleifpapier die Oxidschicht an der Oberfläche entfernt und die Proben anschließend in der Diffusionskapsel montiert. Für die Diffusionsschweißversuche wurde ein Fügedruck von 2 MPa gewählt, welcher über die Stellschraube eingestellt wurde. Die Kapsel wurde anschließend luftdicht verschlossen, ausgeschleust und, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, in die Spule eines Hochfrequenzinduktionsofens platziert. Die Kapsel wurde anschließend bei einer Schweißtemperatur von 800 °C für 6 h gehalten und danach in der Diffusionskapsel an Umgebungsluft auf Raumtemperatur mit einer Rate von etwa 3 K/s abgekühlt. Die diffusionsgeschweißten Proben wurden anschließend für die in Plättchen mit den Abmessungen 1x7,8x10 mm<sup>3</sup> geschnitten.

### 3.1.4 Abschreckversuche

Für die Versuche zu Phasenumwandlung während Abschreckprozessen, wurden die Plättchen mit einer gewickelten Spitztüte aus Graphitpapier auf einen Kupferblock in einem auf 875 °C aufgeheizten Muffelofen gelegt und für 5 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden die Proben in verschiedenen Medien abgeschreckt, siehe Tabelle 3.5. Für die Abschätzung der erreichten Abkühlraten bei den einzelnen Varianten wurden auf Vorproben mit identischer Geometrie ein Ni/NiCr Thermopaar aufgeschweißt. Da die Abkühlraten höhere Messraten erfordern, als die verfügbaren kommerziellen Temperaturmessgeräte erfassen können, wurden die Thermospannungen mit einem Oszilloskop aufgenommen, welches eine Messrate von 3 kHz ermöglicht. Zur Umrechnung der gemessenen Thermospannung in Temperaturen müssen die Werte zunächst numerisch mit der Filterfunktion für ein Messintervall nach Formel 3-1 [102] gefiltert werden, da sie ein leichtes Rauschen zeigen.

$$f_{i+1} = \left( f_i - y_i + \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} \cdot \tau \right) \cdot \exp\left(\frac{x_i - x}{\tau}\right) + y_{i+1} - \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} \cdot \tau \quad 3-1$$

Die Zeitkonstante  $\tau$  bestimmt die Intensität des Filters und ist ein Vielfaches der gemessenen Zeitintervalle und wurde auf den Wert 3 festgelegt. Die gefilterten Werte können dann direkt über den Proportionalitätsfaktor  $k$  in eine Temperatur umgerechnet werden [103], der als  $k = 24,0579 \text{ °C/mV}$  experimentell bestimmt wurde. Eine resultierende Temperaturkurve ist beispielhaft für das Anschrecken des Diffusionspaares CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5 in gesättigter Kochsalzlösung bei -20 °C in Abbildung 3.3 dargestellt. Dabei wird deutlich, dass sich die Proben durch Luftkontakt vor dem Eintreten in das Abschreckmedium auf etwa 830 °C abkühlen, bevor der eigentliche Abschreckprozess stattfindet.

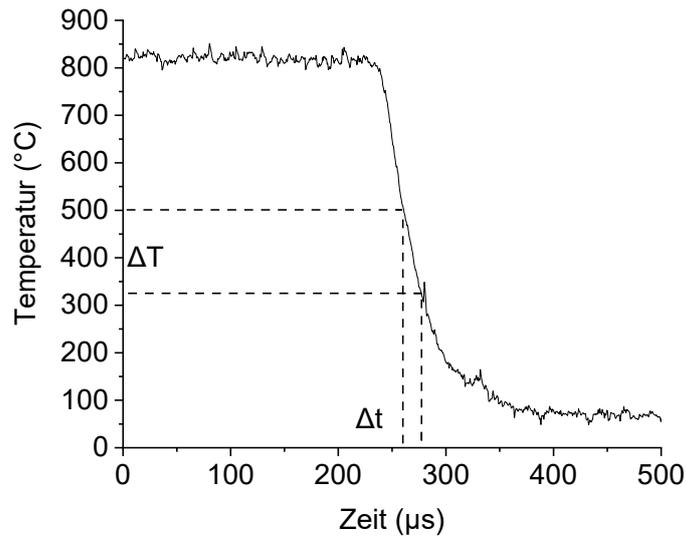


Abbildung 3.3: Temperaturdiagramm während dem Abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei -20 °C

Um verschiedene Abschreckverfahren miteinander vergleichen zu können, wurde eine mittlere Abkühlrate, in dem für die konzentrationsinvariante Phasenumwandlungen besonders relevanten Temperaturbereich des  $\alpha$  Einphasengebietes ermittelt. Dieser Temperaturbereich wurde auf Basis des ternären Cu-Zn-Al Phasendiagramms [101] auf  $\Delta T$  325...500 °C festgelegt. Die benötigte Abkühlzeit  $\Delta t$  ist der Zeitraum, in dem die Probe in diesem Temperaturintervall verbleibt. Die sich daraus ergebenden mittleren Abkühlraten für die verschiedenen Abschreckmedien sind in Tabelle 3.5 dargestellt.

Tabelle 3.4: Abkühlraten für das Abschrecken von  $1 \times 7,8 \times 10 \text{ mm}^3$  Proben von 830 °C in verschiedenen Medien

Abschreckmedium	Temperatur des Abschreckmediums	Mittlere Abkühlrate im Bereich 325...500 °C
Gesättigte Kochsalzlösung	-19 °C	2700 K/s
Gesättigte Kochsalzlösung	-17 °C	2550 K/s
Gesättigte Kochsalzlösung	-7 °C	2300 K/s
Wasser	0 °C	2200 K/s

Wasser	20 °C	2100 K/s
50 Gew.-% Glycerollösung	-5 °C	2250 K/s
Öl (Durixol V35)	20 °C	250 K/s
Luft (in Diffusionskapsel)	20 °C	2 K/s

Der durch eine Diffusionsprobe abgedeckt Konzentrationsbereich und das dazugehörige Temperaturregime ist am Beispiel CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5 und Abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei -19 °C in Abbildung 3.2 zu sehen.

Aus den aufgezeichneten Temperaturkurven kann außerdem das Zeitintervall  $\Delta t$  bestimmt werden, in dem Massivumwandlung stattfindet. Auf Basis des simulierten ternären Cu-Zn-Al Phasendiagramms [101] können im Bereich der retrograden Löslichkeit von  $\alpha$  zwei  $T_0$  Kurven bestimmt werden, zwischen denen eine treibende Kraft für die Massivumwandlung vorhanden ist, während oberhalb und unterhalb dieses Temperaturbereiches keine Massivumwandlung stattfindet [9, 15]. Trägt man diese  $T_0$  auf die Temperaturkurve während des Abschreckvorgangs auf, wie in Abbildung 3.3 gezeigt, so kann  $\Delta t$  auf die x-Achse aufgetragen und abgelesen werden.

### 3.1.5 Metallographische Präparation und Analyseverfahren

Um Gefüge der hergestellten Proben charakterisieren zu können, müssen diese zunächst metallographisch präpariert werden. Je nach gewünschten Analyseverfahren ist eine andere Herangehensweise notwendig. Alle zu untersuchenden Proben wurden zunächst in einem Warmeinbettmittel auf Phenolharzbasis mit Graphit (Cloeren WEM REM) eingebettet (Struers Labo-Press 3 für 6 min bei 15 kN und 180 °C). Anschließend wurden diese nass mit SiC-Schleifpapier der Körnungen 800 bis 4000 geschliffen und mit kolloidaler polykristalliner Diamantsuspension (3 und 1  $\mu\text{m}$ ) poliert. Für die Untersuchung von Proben mit Cu-Zn-Al mit Konzentrationsgradienten ist für die Identifikation der Phasen  $\alpha$ ,  $\alpha_m$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und M ein Präparationsverfahren notwendig, welches die Lage ist, trotz elektrochemischer Potentialunterschiede auf der Oberfläche der Probe, Phasen selektiv anzuätzen. Für Lichtmikroskopaufnahmen wurden dafür verschiedene Probenpräparationsverfahren angewendet. Phasen- und Korngrenzenätzung erfolgte durch ein neu entwickeltes, zweistufiges chemisches Ätzverfahren. Dazu wurden die Proben zunächst für 6s in einer frisch angesetzten Lösung aus 10 g NaOH in 100 ml destilliertem Wasser (Ansatz Al M1 nach Petzow [104]) geschwenkt und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült. Im zweiten Schritt

wurde die Probe für 6 s in einer Lösung für die Niederschlagsätzung geschwenkt und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült. Die Ätzlösung bestand aus einem Gemisch aus 10 g Ammonium-Tetrachlorocuprat(II)-Dihydrat und 120 ml destilliertem Wasser, in welches so lange 25 Gew.-% Ammoniaklösung zugesetzt wurde, bis sich kein  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  Niederschlag mehr bildete (Ansatz Cu m4 nach Petzow [104]). Dies ist an der tiefblauen Färbung der Lösung zu erkennen. Außerdem wurden für vergleichende Ätzungen beide Ansätze des zweistufigen chemischen Verfahrens separat durchgeführt.

Für kleinere Proben, die im Pulsheizgerät wärmebehandelt wurden, fand eine einfache Ätzung mit Natronlauge statt, wobei eine vorherige Aktivierung der Oberfläche erfolgte. Dazu wurden die Proben zunächst für 20 s in 10 Gew.-% Wasserstoffperoxidlösung geschwenkt. Anschließend wurden sie 50 s in einer frisch angesetzten Lösung aus 10 g NaOH in 100 ml destilliertem Wasser (Ansatz Al M1 nach Petzow [104]) geschwenkt, bevor sie mit destilliertem Wasser abgespült wurden. Für die Analyse mit polarisiertem Licht, sowie elektronenmikroskopischen Verfahren wurde eine mechanisch-chemische Vibrationspolitur angewendet. Hierfür wurden Proben für 4h in einem Vibrationspoliergerät bei 7200 Hz (Buehler VibroMet 2) bzw. 120 Hz (QATM Saphir Vibro) mit einer 0,06  $\mu\text{m}$  kolloidalen Siliziumdioxidpoliersuspension (Buehler MasterMet) poliert und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült.

Als Lichtmikroskop (LM) kam ein Auflichtmikroskop mit dazugehöriger Kamera (Zeiss AXIO Imager.M2 m mit AXIOCam ICc3) zum Einsatz. Dieses verfügt über ein Reflektormodul zur Erzeugung polarisierten Lichts (Zeiss DIC/Pol ACR P&C shift free). LM Aufnahmen mit polarisiertem Licht wurden im Modus für Differentialinterferenzkontrast ohne Einschubkompensator durchgeführt.

Für Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop (REM) (Zeiss EVO 40) wurden sowohl ein Sekundärelektronen- (SE) als auch Rückstrahlelektronen- (BSE) Detektoren (K.E. Type 603) eingesetzt. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 25 kV, 150 pA Sondenstrom und 4,5 mm Arbeitsabstand als Prozessparameter genutzt. Ebenfalls im REM wurden lokale Zusammensetzungen sowie Konzentrationsgradienten in Form von Linienmessungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) gemessen. Dazu kam ein entsprechender EDX Detektor (EDAX PV7715/89 ME) mit dazugehöriger Auswertesoftware zum Einsatz (EDAX Genesis 4.52), wobei die Zusammensetzungen für Cu, Zn und Al auf Basis des Werkstandards und mindestens 200.000 Messwerten pro Messpunkt errechnet wurden. Untersuchungen fanden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV, 800 pA Sondenstrom und 9 mm Arbeitsabstand statt. Die Untersuchungen mit Elektronenrückstreubeugung (EBSD) wurden an einem separaten Rasterelektronenmikroskop (Jeol JSM-700F) mit einer EBSD

Detektor (EXAD EDX Si(Li) und Kamera (EDAX Digiview 3) durchgeführt. Dabei wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV, 400 pA Sondenstrom und 9 mm Arbeitsabstand als Prozessparameter genutzt

Zur Präparation für das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurden aus den Proben Lamellen mit einem REM mit zusätzlichem Gallium Ionenfeinstrahlmikroskop (FIB) (FEI Helios NanoLab 600i) herausgelöst und auf einem Mo Träger platziert. Zur Dünnung der Lamellen wurden diese so rotiert, dass die Normale der Phasengrenzfläche in einem Winkel von ungefähr 45° zum eintreffenden Ionenstrahl steht. Damit wird sichergestellt, dass die gesamte Lamelle gleichmäßig dick ist und es zu keinem selektiven Materialabtrag im Bereich der Phasengrenzfläche kommt.

Für TEM Aufnahmen wurde ein Mikroskop (Jeol Jem-Arm200F Neoarm) mit automatischem Korrektur für sphärische Aberration eingesetzt, welches außerdem einen Modus für Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) hat. STEM Aufnahmen wurden bei 200 kV Beschleunigungsspannung und 130 pA mit einem annularen Hellfelddetektor (ABF) gemacht. Für die Messung der lokalen Zusammensetzung und Linienmessungen bei hohen Auflösungen wurde eine Software (ThermoFisher Pathfinder 2.6) zur quantitativen Analyse der Spektren zweier EDX Detektoren (Jeol Centurio EDX silicon drift detector) mit einer Raumwinkelabweichung von 1,3 sr und einer Detektorfläche von 100 mm<sup>2</sup> eingesetzt.

### 3.2 Entwicklung und Umsetzung eines Pulsheizgerätes zur Untersuchung von Phasenumwandlungen in Cu-Zn-Al

Festkörperphasenumwandlungen in Kupferlegierung finden bei Temperaturen bis zu 1000 °C statt. Zur Unterdrückung von Phasenbildung durch Diffusion ist es notwendig, dass die Probe während dem Experiment möglichst kurz im Zustand des Heizens und Abkühlens im Zweiphasengebiet verweilt. Dazu ist eine Heizrate von  $10^6$  K/s und eine Kühlrate von  $10^3$  K/s notwendig [46]. Damit dürfen Heizpulse eine Länge von bis zu 100  $\mu$ s haben. Die Starttemperatur des Experimentes muss oberhalb der Raumtemperatur frei gewählt werden können, um die Probe im Einphasengebiet bei erhöhter Temperatur vor dem Puls zu homogenisieren. Elektrische Heizpulse müssen zuverlässig geschaltet werden und in ihrer Länge und Anzahl definiert werden können, d.h. der Puls des Leistungsstromkreises muss durch ein externes Signal geschlossen und wieder geöffnet werden. Für eine hohe Reproduzierbarkeit und ausreichende Reserven für mehrere aufeinanderfolgende Heizpulse, soll die verwendete Energiequelle nur teilentladen werden. Für die Korrelation von Heiz- und Kühlkurven mit Gefügeveränderungen durch Phasenumwandlungen ist es notwendig, präzise die lokale Temperatur der Probe zu erfassen, da es vor allem während des Abkühlprozesses zu einer inhomogenen Temperaturverteilung kommt. Keines der in der Literatur beschriebenen Pulsheizgeräte erfüllt diese Anforderungen an einen Versuchsaufbau für die experimentelle Untersuchung von Phasenumwandlungen in Cu-Zn-Al Legierungen. Daher ist es notwendig, einen neuen Pulsheizansatz zu entwickeln und erfolgreich umzusetzen.

Um die geforderten Heizraten umsetzen zu können, verwenden die meisten in der Literatur beschriebenen Versuchsansätze Hochspannung und Proben mit hohem Innenwiderstand, während die erforderliche Probengeometrie für die Temperaturmessung und Prozesssteuerung nur mit Niederspannung umgesetzt werden kann. Für die Neuentwicklung wird ein Kleinspannungsansatz (<120 V Gleichstrom nach VDE 0100) gewählt, um Proben mit geringen Innenwiderständen (<10 m $\Omega$ ) und entsprechend großen Geometrien verwenden zu können. Um die notwendige Heizleistung durch elektrische Pulse zu erzeugen, ist es notwendig einen wesentlich höheren Strom (>20 kA), im Vergleich zu existierenden Niederspannungspulsheizgeräten, einzusetzen. Um dies umzusetzen, werden Halbleiterbauteile der Leistungselektronik verwendet, die in der Lage sind, entsprechende Ströme zu schalten. Eine elektrische Vorheizung soll erhöhte Starttemperaturen erlauben. Die Einspannung der Proben in Kupferspannbacken garantiert hohe Abkühlraten durch Konduktion. Für die Temperaturmessung der Probe liegt das Augenmerk vor allem auf geringer Messtoleranz und einer hohen örtlichen Auflösung, um auch bei inhomogenen

Temperaturverteilungen exakte Temperaturkurven während des gesamten Versuchsdurchlaufs aufzeichnen zu können.

### 3.2.1 Konzeption und allgemeine Funktionsbeschreibung

Auf Basis des beschriebenen Konzepts wurde ein Pulsheizgerät entwickelt, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 3.4 und dessen Prozesssteuerung in Abbildung 3.6 dargestellt ist. Der benötigte elektrische Strom wird von einer Kondensatorbank (C) bereitgestellt. Diese wird von einstellbaren Spannungsquellen ( $U_c$ ) aufgeladen, sodass der Versuchsaufbau mit einer variablen Spannung betrieben werden kann. Die elektrische Verbindung aller Komponenten wurde auf einen minimalen Widerstand optimiert, um sicherzustellen, dass der maximale Wärmeeintrag in der Probe (P) und nicht in den anderen elektrischen Komponenten auftritt. Der Strom, welcher durch die Probe fließt, wird von einem Mikrocontroller ( $\mu C$ ) gesteuert, der ein elektrisches Pulssignal erzeugt, welches an ein, im Rahmen dieser Arbeit, neu entwickeltes Halbleiterrelais (HLR) gesendet wird und in der Lage ist, den Leistungsstromkreis zuverlässig zu verbinden und wieder zu trennen. Die erreichten Schaltzeiten sind im Vergleich zur Pulslänge gering genug, um vernachlässigt werden zu können.

Der durch den elektrischen Puls resultierende Spannungsabfall über die Probe ( $U_p$ ) wird direkt mit einem digitalen Oszilloskop (UniT UPO 2074CS) gemessen. Dafür werden die Potentiale an den Spannungsmessstellen vor und nach der Probe, siehe  $U_1$  und  $U_2$  in Abbildung 3.4, relativ zur Erdung gemessen und voneinander abgezogen. Der Strom, welcher während des Pulses über die Probe fließt ( $I_p$ ), wird durch den Spannungsabfall über einen in Reihe geschalteten Nebenwiderstand mit bekanntem und konstantem Widerstand (entspricht DIN 43703 10000 A 60 mV Bauform C) gemessen. Mit den gemessenen elektrischen Signalen wird die Aufheizphase des Pulsheizens charakterisiert.

Die Probe, die mit dem Gerät aufgeheizt werden soll, ist essenzieller Bestandteil des Hauptstromkreises, da sie den Großteil des elektrischen Widerstandes darstellt und für die Limitierung des Stromflusses notwendig sind. Deshalb müssen Proben für den sicheren Betrieb des Aufbaus einen elektrischen Widerstand  $>4.5 \text{ m}\Omega$  aufweisen, welcher vor jedem Versuch überprüft werden muss. Für Kupferlegierungen kann eine große Probengeometrie mit rechteckigem Querschnitt realisiert werden. Die Proben sind über massive Kupferklemmen mit dem Leistungsstromkreis verbunden. Diese Kupferklemmen stellen gleichzeitig eine Wärmesenke für den Abkühlprozess nach dem Pulsheizen dar. Die Probeneinspannung hat während des gesamten Experimentes eine konstante Temperatur. Eine zusätzliche Kühlung mittels erzwungener Konvektion ( $K_P$ ), bei der Druckluft zeitlich gesteuert über die

Probenoberfläche geleitet wird, und eine Probenvorheizung (VH) mit einstellbarem Vorheizstrom ( $I_{vh}$ ), kann genutzt werden.

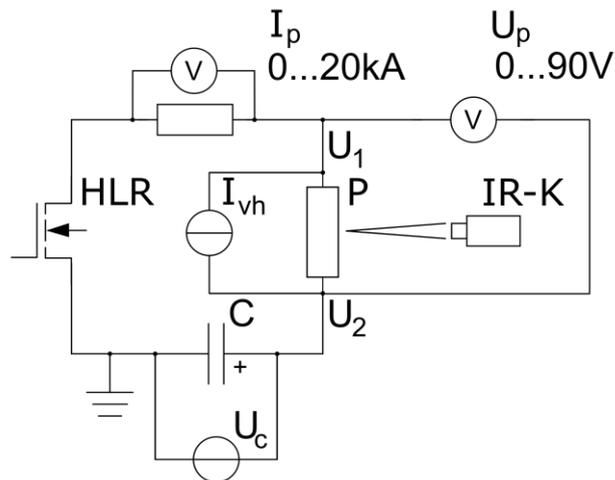


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Pulsheizgerätes mit Hauptstromkreis. C – Kondensatorbank;  $U_c$  – Ladespannung Kondensatorbank; P – Probe; IR-K – Infrarotkamera;  $I_{vh}$  – Stromquelle zur Probenvorheizung;  $U_1$  und  $U_2$  – Spannungsmessstellen;  $U_p$  – Spannungsabfall über Probe;  $I_p$  – Probenstrom; HLR – Halbleiterrelais;

Die Heizrate der Proben hängt hauptsächlich von dem Querschnitt- zu Volumenverhältnis ab, während die Kühlrate vom Volumen- zu Oberflächenverhältnis bestimmt wird. Ein rechteckiger Querschnitt, eine ebene Probenoberfläche und eine Graphitbeschichtung sind notwendig, um Proben in die Kupferbacken einzuklemmen und qualitativ hochwertige Thermografiedaten gewinnen zu können. Für die Temperaturmessung kommt eine durch den Hersteller für die Messung von Absoluttemperaturen kalibrierte Wärmebildkamera (IR-K) im mittleren Infrarotwellenlängenbereich  $2,0 \dots 5,7 \mu\text{m}$  (Infratec Imager® 8380hp) zum Einsatz, die eine hohe zeitliche Auflösung (Bildrate 1000 Hz) mit sehr hoher räumlicher Auflösung (1 px entspricht  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ) verbindet. Mit den gemessenen Temperaturkurven wird das Abkühlen nach dem Pulsheizen charakterisiert. Zur Einstellung erhöhter Starttemperaturen der Versuche wird eine variable Gleichstromquelle mit bis zu 60 A eingesetzt. Der gesamte Versuchsaufbau wurde, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, in einem Aluminiumprofilrahmen montiert.

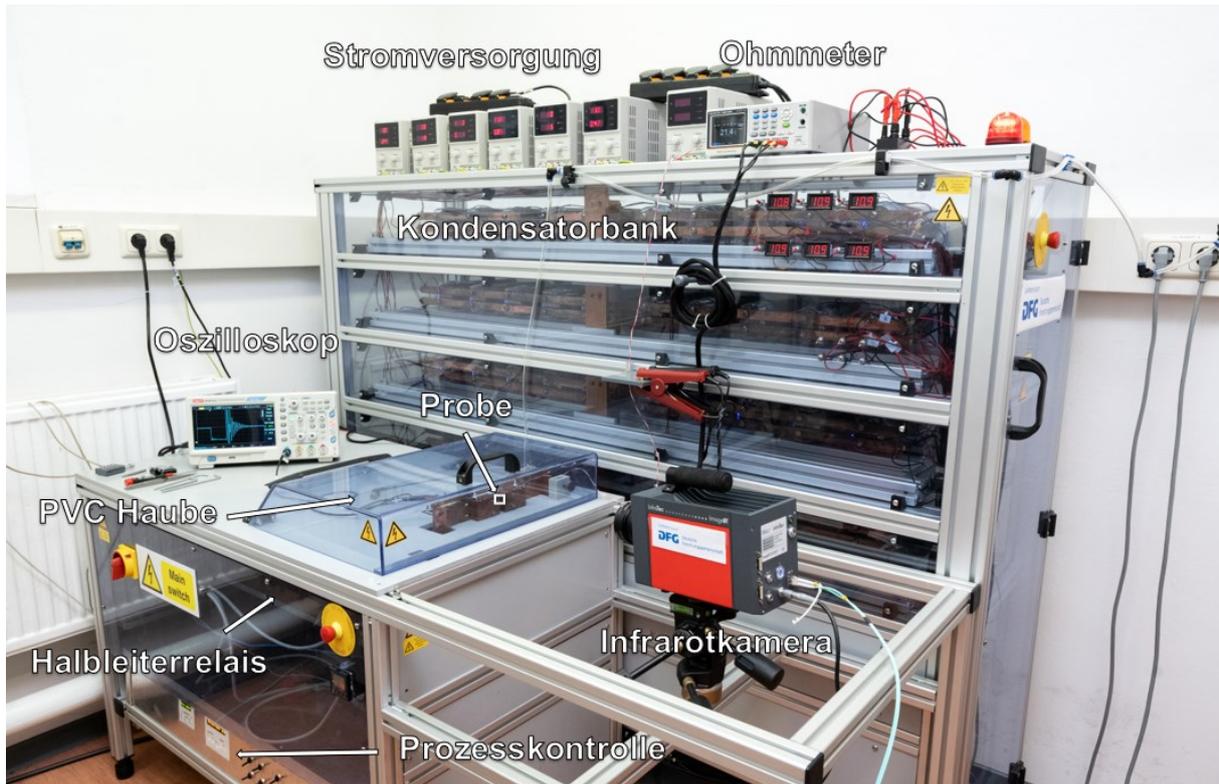


Abbildung 3.5: Elektrisches Pulsheizgerät mit Infrarotkamera und elektrischen Messgeräten

### 3.2.2 Auswahl und Qualifizierung geeigneter elektronischer Komponenten

Damit die Kondensatorbank als Energiequelle für Pulsheizversuche eingesetzt werden kann, muss sie hohe Ströme zu liefern, resistent gegen Kurzschlüsse sein und variable Spannungen bis zur Auslegungsgrenze aufzunehmen. Für solche Anwendungen sind leistungsfähige und robuste Pufferkondensatoren verfügbar, welche für den parallelen Einsatz mit Blei-Säure Batterien gedacht sind, um plötzliche starke Leistungsspitzen im Stromkreis aufzufangen. Sie sind bereits für pulsartige elektrische Ströme ausgelegt. Ein einzelner Kondensator ist in der Lage, bei einer maximalen Spannung von 15 V eingesetzt zu werden. Durch Reihenschaltung können höhere Spannungen erreicht werden, während mit Parallelschaltung ein geringer elektrischer Innenwiderstand realisiert wird. Für das Pulsheizgerät wurden 6 Reihen aus jeweils 10 parallel geschalteten Pufferkondensatoren (Audiodesign Hifonics HFC 1000), also elektrostatische und elektrochemische Hybridkondensatoren, miteinander verbunden. Der Aufbau verfügt über eine Gesamtkapazität von  $C = 60 \text{ F}$ . Die elektrische Verbindung aller Komponenten wurde auf einen minimalen Widerstand optimiert, um sicherzustellen, dass der maximale Wärmeintrag in der Probe und nicht in den anderen elektrischen Komponenten auftritt. Die elektrischen Verbindungen wurden mittels Kupferflachstangen mit einem minimalen Querschnitt von  $400 \text{ mm}^2$  umgesetzt.

Der Innenwiderstand aller Komponenten, sowie der elektrischen Verkabelung konnte auf 2.14 m $\Omega$  reduziert werden.

Entladene Kondensatoren verfügen über einen sehr geringen Widerstand, sodass diese zunächst über einen Vorladewiderstand mit einer Spannungsquelle aufgeladen werden müssen, um den Ladestrom zu limitieren. Dies ist sehr aufwendig, da die Kondensatoren bei jedem Probenwechsel entladen werden müssen, um sicheres Arbeiten zu ermöglichen. Außerdem würde es einen separaten Ladestromkreis mit verschiedenen Widerständen erfordern. Für die variable Spannungsversorgung der Kondensatorenbank ( $U_c$ ) wurden deshalb strom- und spannungslimitierende Labornetzteile (RND 320-KD3005D) verwendet, mit denen ein direkter Ladevorgang stattfinden kann. Die Kondensatorbank kann mit Spannung von 0...90 V betrieben werden. Um sicherzustellen, dass die einzelnen Reihen der Kondensatoren symmetriert, also auf eine identische Spannung aufgeladen werden, und vor Spannungsspitzen geschützt sind, wurde zusätzlich ein parallel geschalteter Widerstand und eine Suppressordiode verbaut.

Für die Entwicklung eines geeigneten HLR, welches für die Schaltung des Leistungsstromkreises genutzt werden soll, wurden zunächst MOSFETs ausgewählt. Als besonders geeignet erwiesen sich n-channel MOSFETs (Infineon IPT020N10N3) heraus, welche für den Einsatz in elektrischen Leichtfahrzeugen und elektrischer Ladeinfrastruktur entwickelt wurden. Jeder MOSFET ist bei elektrischen Pulsen im  $\mu$ s Bereich in der Lage, bei 100 V einen elektrischen Strom von 60 A zu schalten. Für die Schaltung der elektrischen Ströme im Pulsheizgerät, welche mehrere kA betragen, wurden im HLR 200 MOSFETs parallelgeschaltet (HLR Mosfet). Für die präzise Pulssteuerung verfügt das HLR über einen eigenen Mikrokontroller (Arduino NANO ATMEGA32U4-XUMU), der als Pulsgenerator (HLR Gen) eingesetzt wird. Generierte Pulse werden über zwei parallele, voneinander unabhängige, Steuersignale übertragen, um eine fehlerhafte Auslösung des Pulses zu verhindern. Die Länge der gewünschten Pulse kann über ein Benutzerinterface vorgegeben werden, welches eine Einstellung im Bereich von  $\Delta t_p = 0...999 \mu$ s in 1  $\mu$ s Stufen erlaubt. Auch ist es möglich, mehrere Pulse nacheinander in einem definiertem Zeitintervall automatisch auszulösen. Um schnell schalten zu können, benötigen die MOSFETs einen hohen Schaltstrom, den der gewählte Pulsgenerator nicht liefern kann. Vom Mikrokontroller erzeugte Schaltsignale werden daher von 10 MOSFET-Treibern (Infineon 2EDN8524F) mit eigener Spannungsquelle (RND 320-KD3005D) und elektrolyt- und Pufferkondensator (Audiodesign Hifonics HFC 1000) verstärkt (HLR Gate). Gatterlaufzeit, Einschaltverzögerung und Anstiegszeit betragen insgesamt weniger als 1  $\mu$ s. Als Folge von Induktivität und Kapazität des Aufbaus kommt es zu einer erheblichen Oszillation der elektrischen Potentiale innerhalb des

Leistungsstromkreises, insbesondere beim Trennen des elektrischen Pulses. Deshalb ist es notwendig, ein Boucherot-Glied, also einer Reihenschaltung von Widerstand und Kondensator, zu verwenden. Dieses muss an die Ströme und Spannungen, welche während des jeweiligen Versuchs verwendet werden sollen, angepasst werden. Für die Realisierung von Pulsheizversuchen mit erhöhter Starttemperatur, ist parallel zum Leistungsstromkreis ein Labornetzteil (Peaktech 1570) an die Proben angeschlossen, welches einen einstellbaren Vorheizstrom von 0...60 V bei bis zu 60 A ermöglicht.

Als essenzieller Bestandteil des Stromkreises wird der elektrische Widerstand der Proben vor jedem Versuch mittels Milliohmometer (GW Instek GOM-805) durch Vierleitermessung überprüft. Dabei beträgt die kalibrierte Messgenauigkeit  $\pm 0,001 \text{ m}\Omega$  bei  $2 \text{ m}\Omega$  beträgt. Dies wird vor jeder Messung mit einem Kalibrierwiderstand (Burster 1240-0,002) überprüft. Es ist möglich, den Probenwiderstand unter die genannten  $4.5 \text{ m}\Omega$  zu reduzieren und die elektrischen Ströme zu erhöhen, allerdings müssen Pulse dann kürzer als  $75 \mu\text{s}$  gewählt werden, um innerhalb der Spezifikationen der verwendeten Komponenten zu bleiben. Für eine homogene Wärmeverteilung ist ein konstanter Querschnitt der Probe über die gesamte Länge der Einspannung erforderlich, wobei es auch möglich ist, die Erwärmung lokal zu erhöhen, in dem der Querschnitt an bestimmten Stellen reduziert wird, z.B. in dem eine Rille eingebracht wird. Um einen definierten Emissionsgrad der Oberfläche für die Temperaturmessung sicherzustellen, werden Proben vor dem Einbau in das Gerät mit Grafit (Kontakt Chemie Graphit 33;  $\epsilon = 0.96$ ) besprüht, wobei eine Airbrush eingesetzt wurde, um eine homogene, dünne Oberflächenbeschichtung zu erreichen.

Die für die Temperaturmessung eingesetzte IR-K Imager® 8380hp von Infratec (Seriennummer: 8312570) verfügt über ein gekühltes Indium-Antimonid-Focal-Plane-Array als Detektor für Infrarotstrahlung im Spektralbereich von  $2...5,7 \mu\text{m}$  mit einer thermischen Auflösung von  $<25 \text{ mK}$  (typisch  $20 \text{ mK}$ ) bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Mit dem Präzisions-Mikroskopobjektiv (Infratec M = 1.0x, Seriennummer 234) ist sie in der Lage, Infrarotbilder mit einer Auflösung von bis zu  $640 \times 512 \text{ px}$ , was bei einem fixen Arbeitsabstand von  $195 \text{ mm}$  einer Pixelgröße von  $15 \mu\text{m}$  entspricht, mit einer Bildfrequenz von  $240 \text{ Hz}$  aufzunehmen. Für höhere Bildfrequenzen kann die Integration der Messdaten auf einen Teil des Detektors reduziert werden. So kann ein Wärmebild mit einer Auflösung von  $160 \times 128 \text{ px}$  mit bis zu  $1200 \text{ Hz}$  aufgezeichnet werden, ohne die Pixelgröße zu reduzieren. Wie in Abbildung 3.5 gezeigt, ist die IR-K auf einer Halterung mit Kameradrehkopf in den Aluprofilrahmen des Pulsheizgerätes montiert, um die korrekte und reproduzierbare Positionierung relativ zur Probe sicherzustellen.

Die Kamera wird über einen stationären Steuerrechner (PC) mit Auswerteeinheit betrieben, welcher über eine 10 GigE Datenschnittstelle verbunden ist und über eine Eingabe-

Ausgabekarte für analoge und digitale Signale verfügt. Für die Kamerasteuerung und Datenakquisition wird ein auf die Kamera angepasstes Programm verwendet (Infratec IRBIS® 3.1), welches neben der Ausgabe von Temperaturkurven und Falschfarbenaufnahmen auch Modelle für die Messfehlerkorrektur bietet. Während des Versuches wird Wärmestrahlung von der Probe reflektiert werden, was zu einer fehlerhaften Temperaturmessung führt. Die Kamerasoftware verfügt über ein Rechenmodell, welches die Messwerte für eine vorgegebene Umgebungstemperatur, um den Anteil reflektierter Strahlung korrigiert. Um reproduzierbare Umgebungsbedingungen zu schaffen, ist die Probenhalterung mit einer Haube aus Polyvinylchlorid ( $\epsilon = 0.93$ ) umschlossen. Die Umgebungstemperatur für die Messkorrektur wird mit einem Widerstandsthermometer (PT100 Klasse B) an der Oberfläche der Haube gemessen.

Die Messgenauigkeit der Kamera ist durch eine Kalibrierung (Infratec Kalibrierscheinnummer: ImageIR 5922/2016) der verschiedenen Optiken, Messintervalle und Spektralbereiche durch Referenzmessung sichergestellt. Die zertifizierte Messgenauigkeit beträgt, für die in dieser Arbeit verwendete Konfiguration (Mikroskop-Optik M = 1 x – Full Frame),  $\pm 2$  °C bis 100 °C und  $\pm 1$  % vom Messbereichs-Endwert bei Temperaturen von 100 °C bis 1200 °C. Die typischen Abweichungen der mit der Kamera gemessenen Temperaturen im Vergleich mit den Referenzpyrometern während der Kalibration sind mit  $\pm 2$  °C über den gesamten Messbereich niedriger als die zertifizierte Messgenauigkeit.

Die Wärmebildkamera zeichnet zum einen die durch das Pulsheizen erreichte Temperatur sowie die Temperaturkurven während des Abkühlvorgangs nach dem Pulsheizen auf. Das Abkühlen selbst geschieht vor allem durch die Wärmeleitung durch die Kupferbacken der Probenklemmung. Diese bleiben aufgrund ihrer hohen Wärmekapazität während des gesamten Versuchs bei einer konstanten Temperatur, bzw. die Temperaturänderung ist unterhalb der Messtoleranz des für die Temperaturmessung eingesetzten Widerstandsthermometers (PT100 Klasse B). Die optionale Druckluftkühlung, die den Abkühlprozess weiter beschleunigen soll, besteht aus einem Elektromagnetventil (SMC VDW20JA), welches über einen einstellbaren Druckminderer an eine Versorgungsleitung bei 6 bar angeschlossen ist und eine Ansprechzeit von 15 ms hat.

Um alle beschriebenen elektrischen und elektronischen Komponenten während verschiedener Pulsheizversuchsansätze präzise zeitgesteuert einsetzen zu können, verfügt der Versuchsaufbau über eine eigene Prozesssteuerung, die in Abbildung 3.6 dargestellt ist. Ein zentraler Mikrokontroller (Arduino Uno Rev. 3.0 mit ATMEGA328P-PU), welcher direkt über Transistor-Transistor-Logik oder ein Relaismodul (sertronics TELM-16) mit den Komponenten kommuniziert bzw. schaltet, übernimmt die Steuerfunktion. Der teilmanuelle Betrieb des  $\mu\text{C}$

sowie Direktsteuerung des Relaismoduls sind ebenfalls möglich. Alle gesteuerten Komponenten und Messgeräte sind vom HLR galvanisch getrennt und verfügen über eine separate Funktionserdung, welche über separate Erdungsanker umgesetzt wurde. Die Kommunikation zwischen dem Mikrokontroller und dem Pulsgenerator erfolgt über ein Lichtwellenleiter-Verbindungssystem (Toshiba TOSLINK). Um den Einfluss der elektromagnetischen Felder, welche während der Versuche durch den hohen elektrischen Strom entstehen, zu minimieren, sind alle elektronischen Komponenten und Verbindungsleitungen durch zusätzliche Abschirmung vor solchen Pulsen geschützt.

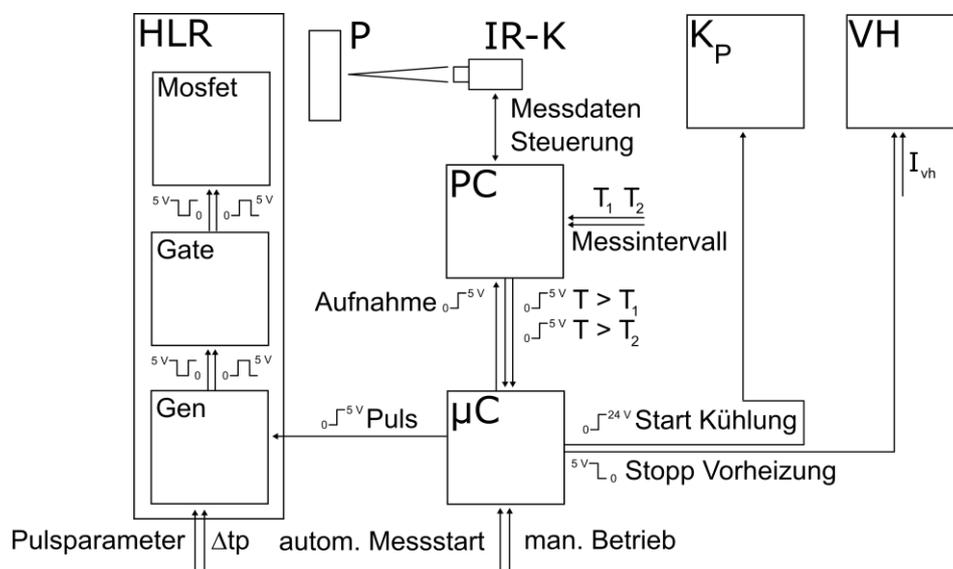


Abbildung 3.6: Prozesssteuerung des Pulsheizgerätes.  $\mu\text{C}$  – Mikrokontroller; HLR – Halbleiterrelais; HLR Mosfet – MOSFET-Bank; HLR Gen – Pulsgenerator; HLR Gate – MOSFET-Treiber; IR-K – Infrarotkamera; PC – Steuercomputer Infrarotkamera; P – Probe;  $K_p$  – Probenkühlung; VH – Probenvorheizung.

Für die Durchführung unterschiedlicher Ansätze für Pulsheizversuche können verschiedene Parameter eingestellt werden. Die gewünschten Prozessparameter werden vor dem Versuch an den Einzelkomponenten und über die Benutzeroberflächen des Mikrokontrollers eingestellt, wie in Abbildung 3.4 und Abbildung 3.6 angegeben. Definiert werden können die Starttemperatur der Thermografieaufnahme ( $T_1 = 0 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), der Messbereich der Infrarotkamera bzw. deren Kalibrationsbereich ( $-10 \text{ }^\circ\text{C} \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Vorheiztemperatur der Probe ( $T_2 = 0 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Vorheizstrom ( $I_{vh} = 0 \dots 60 \text{ A}$ ), Ladespannung Kondensatorbank ( $U_c$

= 0...90 V), Probenwiderstand (10...1000 mΩ), Probengeometrie, Pulslänge ( $\Delta t_p = 6...999 \mu\text{s}$ ), Anzahl der Pulse (1...50), Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen (1...999 ms), Zeitintervall zwischen Puls und Druckluftkühlung (15...1000 ms), Dauer der Druckluftkühlung (1...99 s). Eine beispielhafte Temperatur-Zeitverlaufskurve eines Versuchs mit einem Heizpuls mit den wichtigsten Prozessparametern ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Ziel ist, die Probe auf  $T_2$  vorzuheizen und anschließend durch den Heizpuls auf eine definierte maximale Proben temperatur  $T_{\text{max}}$  zu bringen, zu halten und anschließend wieder herunterzukühlen. Dabei wird die Länge des Heizpulses durch Spannungsmessung mit Oszilloskop dokumentiert, während die Temperaturmessung mit IR-K die Temperaturverlaufskurve des Vorheiz- und Abkühlprozesses aufzeichnet.

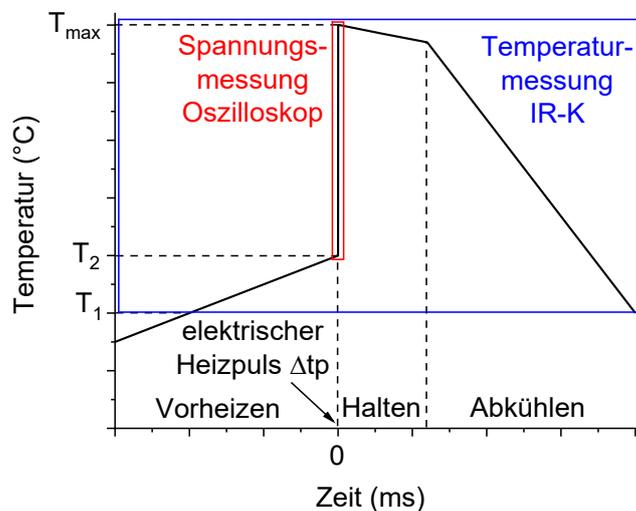


Abbildung 3.7: Temperaturverlaufskurve eines idealisierten Pulsheizversuches mit Vorheizung und Probenkühlung

### 3.2.3 Durchführung von Pulsheizversuchen

Für die Pulsheizversuche wurden Proben aus der Legierung CuZn38Al-C hergestellt. Dazu wurden Gussstücke der Ausgangslegierung zunächst bei 800 °C für 24 h mit einer  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Beschichtung homogenisiert. Anschließend wurden die Gussstücke auf eine Dicke von 230  $\mu\text{m}$  kalt zu einem Blech ausgewalzt (maximaler Umformgrad  $\phi_{\text{max}} = -0.45$ ). Aus diesem Blech wurden Proben in der endgültigen Form mit einem 230x230  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 15 mm ausgeschnitten. Die Proben wurden anschließend bei 850 °C für 5 min ebenfalls mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  beschichtet, wärmebehandelt und anschließend in gesättigter Kochsalzlösung bei -7 °C abgeschreckt, um ein einphasiges  $\beta$  Gefüge zu erhalten. Die Proben wurden anschließend mit

Isopropanol gereinigt und mit Grafit beschichtet, bevor sie mit einer Länge von 9 mm in die Kupferbacken des Pulsheizgerätes eingespannt wurden. Alle Pulsheizversuche wurden bei Raumtemperatur (Temperatur der Kupferklemmung und Umgebung: 22,5 °C) ohne Vorziehung ( $T_1 = T_2 = 21,5 \text{ °C}$ ;  $I_{vh} = 0 \text{ A}$ ) und ohne Druckluftkühlung durchgeführt. Das Temperaturregime ist in Abbildung 3.2 im dazugehörigen Phasendiagramm dargestellt.

Abbildung 3.8 zeigt den typischen Verlauf des Spannungsabfalls über die Probe ( $U_p$ ) für einen einzelnen elektrischen Heizpuls ( $U_c = 36 \text{ V}$ ;  $\Delta t_p = 95 \text{ }\mu\text{s}$ ) an einer Probe mit einem gemessenen elektrischen Widerstand 19.231 m $\Omega$ .  $U_p$  errechnet sich aus der Differenz der elektrischen Potentiale vor und nach der Probe ( $U_1$  und  $U_2$ ) relativ zum Erdpotential, die ebenfalls in Abbildung 3.8 dargestellt sind. Nach dem der Puls initiiert wurde, hat das Gerät eine Einschaltverzögerung von etwa 4  $\mu\text{s}$ , was durch das Erreichen des nominalen Nullpotentials von  $U_1$  angezeigt wird, während die Abschaltverzögerung 15  $\mu\text{s}$  beträgt, was durch das Erreichen des Nullniveaus von  $U_p$  gekennzeichnet ist.

Während des Versuches steigt der elektrische Widerstand der Probe mit ansteigender Temperatur, was in einem linearen Anstieg von  $U_p$  resultiert. Erhebliche Leiter-Erde Oszillation von  $U_1$  und  $U_2$  sind nach dem An- und Ausschalten des elektrischen Pulses sichtbar. Dies ist die Folge einer Oszillation des Erdungsniveaus, was allerdings keinen Effekt auf  $U_p$  hat und deshalb nicht relevant für die Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme innerhalb der Probe ist. Nach Ende des Heizpulses beträgt die vorhandene Ladespannung der Kondensatorbank immer noch bei 36 V, was bedeutet, dass sich die Kondensatoren nur minimal entladen haben und das Gerät sofort für einen weiteren, identischen Heizpuls bereit ist.

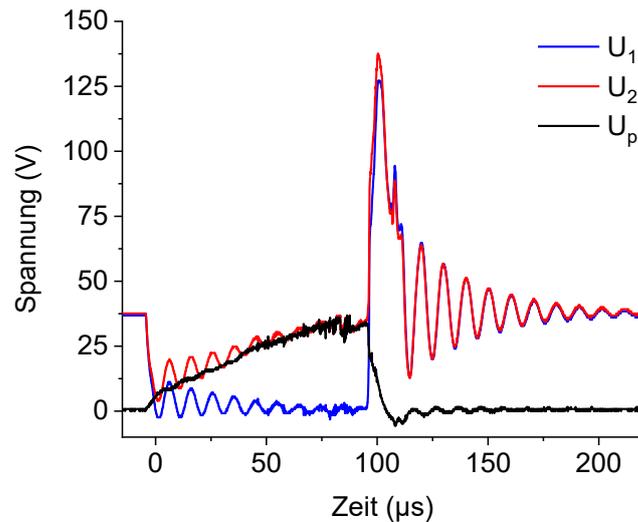


Abbildung 3.8: Spannungskurven für  $U_1$  und  $U_2$  und daraus errechneter Probenspannung  $U_p$  während eines  $95 \mu\text{s}$  Heizpulses bei  $U_c = 36 \text{ V}$

Temperaturdaten während des Pulsheizens wurden mit einer Auflösung von  $640 \times 120 \text{ px}$  aufgenommen, was einer Fläche von  $9,6 \times 1,8 \text{ mm}^2$  in der Fokusebene entspricht. Das Mess- und Kalibrierungsintervall der Kamera wurde auf  $300 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine Aufnahmezeit von  $1000 \text{ Hz}$  eingestellt. Die gemessene Umgebungstemperatur von  $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$  und der Emissionswert der Probe und Umgebung wurde auf  $\epsilon = 1$  festgelegt.

Die Temperaturverteilung direkt nach dem in Abbildung 3.8 gezeigten elektrischen Puls ist in Abbildung 3.9 a) und b) dargestellt. Das gemessene lokale Temperaturmaximum liegt bei  $551 \text{ }^\circ\text{C}$ , an der mit  $T_{\text{max}}$  in Abbildung 3.9 b) markierten Stelle, was einer lokalen Heizrate von  $5,8 \cdot 10^6 \text{ K/s}$  durch den elektrischen Puls entspricht. Die Probe blieb während des gesamten Versuches in der Fokusebene der Infrarotkamera, was die Messung der Temperaturverteilung über die gesamte Probenoberfläche erlaubt. Aufgrund des Seitenverhältnisses der Proben ist die Abbildung in zwei Teilen dargestellt, die Temperaturdaten wurden jedoch gleichzeitig erhoben. Die Temperaturverteilung über die Probe ist nicht homogen, sondern es kommt zu einer Lokalisierung von Wärme, was durch eine lokale Variation des Probendurchmessers, oder als Folge einer Durchbiegung nach Wärmeausdehnung zurückzuführen ist. Basierend auf der durchschnittlichen Probentemperatur von  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  kann eine elektrische Heizleistung des Gerätes von  $6,28 \text{ kW}$  errechnet werden.

Die Qualität der Temperaturmessung ist von der Qualität der Oberflächen und deren gleichmäßigen Emissionskoeffizienten abhängig. Wie aus den kontinuierlichen Temperaturübergängen in Abbildung 3.9 ersichtlich wird, konnte durch die verwendete

Grafitbeschichtung eine Grundlage für die kontaktlose Messung von Temperaturen geschaffen werden.

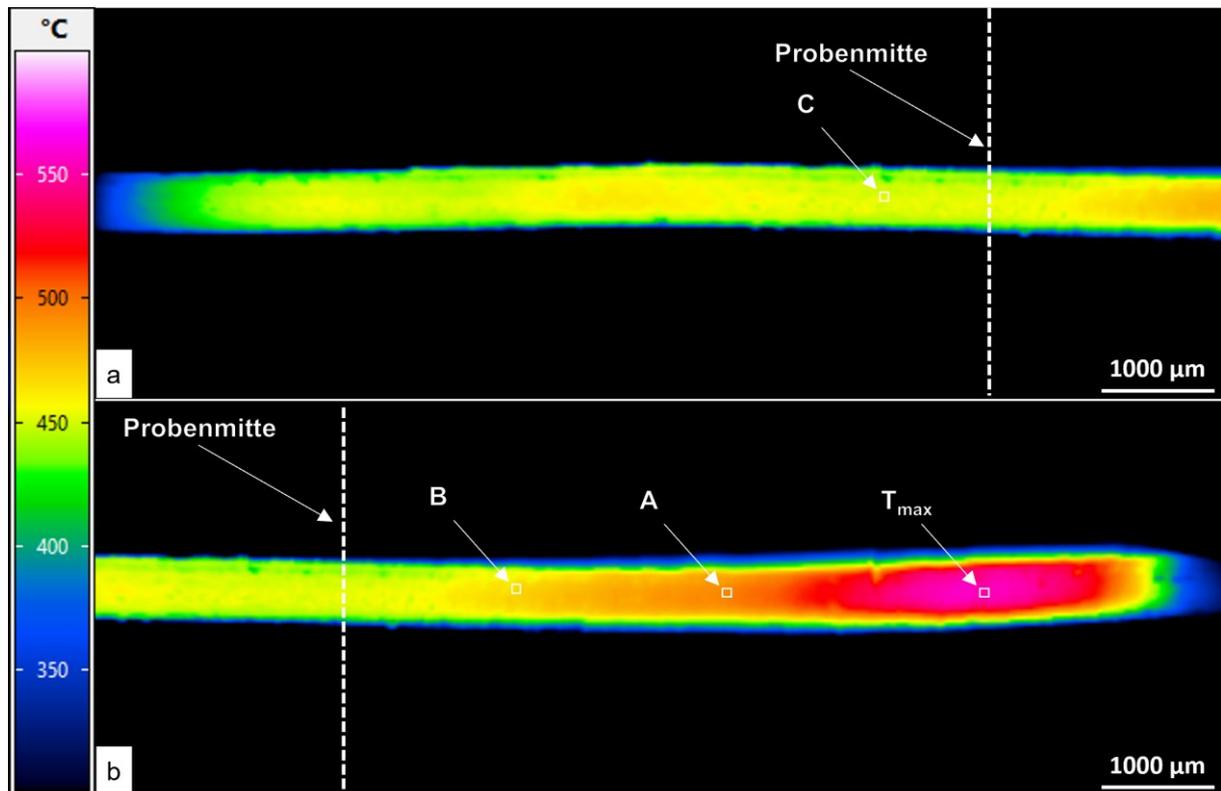


Abbildung 3.9: Temperaturverteilung direkt nach dem 96 µs Puls auf der kalten a) und warmen Probenhälfte b)

Für jeden, in den Thermografiebildern gezeigten, Pixel kann eine Temperaturkurve ausgewertet werden. Es ist möglich, neben einer durchschnittlichen Probertemperatur auch lokale Höchsttemperaturen und Abkühlkurven aufzuzeichnen. Für den in Abbildung 3.9 a) gezeigten Punkt T<sub>max</sub> ist eine solche Temperaturkurve in Abbildung 3.10 dargestellt. Da der Heizpuls mit 96 µs wesentlich kürzer als die 1 ms zeitliche Auflösung der Temperaturmessung ist, steigt die Temperatur von unterhalb des Messintervalls 300...600 °C innerhalb eines Messschrittes auf die ermittelte Maximaltemperatur von 551 °C. Dieser Temperatur wird für 5 ms gehalten und es kommt anschließend zu einem raschen Abkühlen mit einer Rate von  $4,8 \cdot 10^3 \text{ K/s}$ , bis die lokale Temperatur 56 ms nach dem elektrischen Heizpuls auf die untere Grenze des Messintervalls von 300 °C gefallen ist.

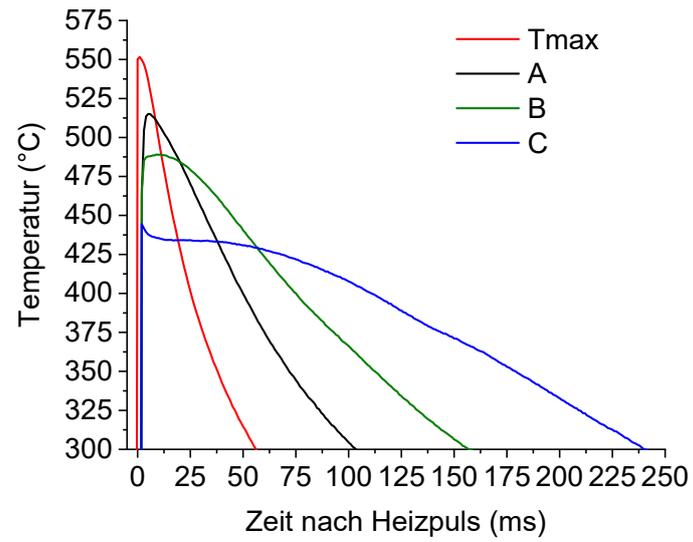


Abbildung 3.10: Temperaturkurve an denen mit  $T_{\max}$ , A, B und C markierten Stellen in  
Abbildung 3.9

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Herstellung von Proben mit Konzentrationsgradienten

#### 4.1.1 Eindimensionale Konzentrationsgradienten nach Diffusionsschweißen von Cu-Zn-Al Legierungen

Der verwendete Diffusionsschweißprozess in einer Diffusionskapsel mit sauerstofffreier Atmosphäre ist in der Lage, die Cu-Zn-Al Diffusionspaare miteinander zu verbinden, sodass die entstehenden Zylinder in Plättchen gesägt, eingebettet und präpariert werden können. Ein beispielhaftes Gefüge des Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Diffusionsschweißen ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Während der metallographischen Präparation kommt es zu einer Rissbildung an der Schweißfläche, die durch Scherkräfte beim Sägen oder Einbetten verursacht werden. Das Diffusionsschweißen hinterlässt ein Gefüge mit Phasenseparation von  $\alpha$  und  $\beta$ , sowie einer klar definierten Phasengrenze, die parallel zur Schweißfläche liegt. Das bedeutet, dass Diffusion während der Wärmebehandlung eindimensional stattgefunden hat. Eine vollständige Separation von  $\beta$  und  $\gamma_2$  findet nicht statt, da die Zn-reiche Ausgangslegierung CuZn50Al1.5 bei der gewählten Diffusionsschweißtemperatur zweiphasig ist. Es ist darauf hinzuweisen, dass  $\beta$  bei niedrigen Temperaturen stets in ein geordnetes Kristallgitter  $\beta'$  umwandelt. In dieser Arbeit werden, wie in der Literatur über Cu-Zn Legierungen üblich, die Bezeichnungen der bei den Schweiß- und Abschrecktemperatur vorliegenden Phasen verwendet.

Aufgrund der in der Literatur beschriebenen Konzentrationsbereiche für konzentrationsinvariante Phasenumwandlungen in Cu-Zn-Al ist dieser Bereich das Hauptaugenmerk für die nachfolgenden Untersuchungen. Durch die lange Wärmebehandlung während des Diffusionsschweißens haben sich einzelne Körner des Gefüges bis zu einem Korndurchmesser von 1 mm vergrößert.

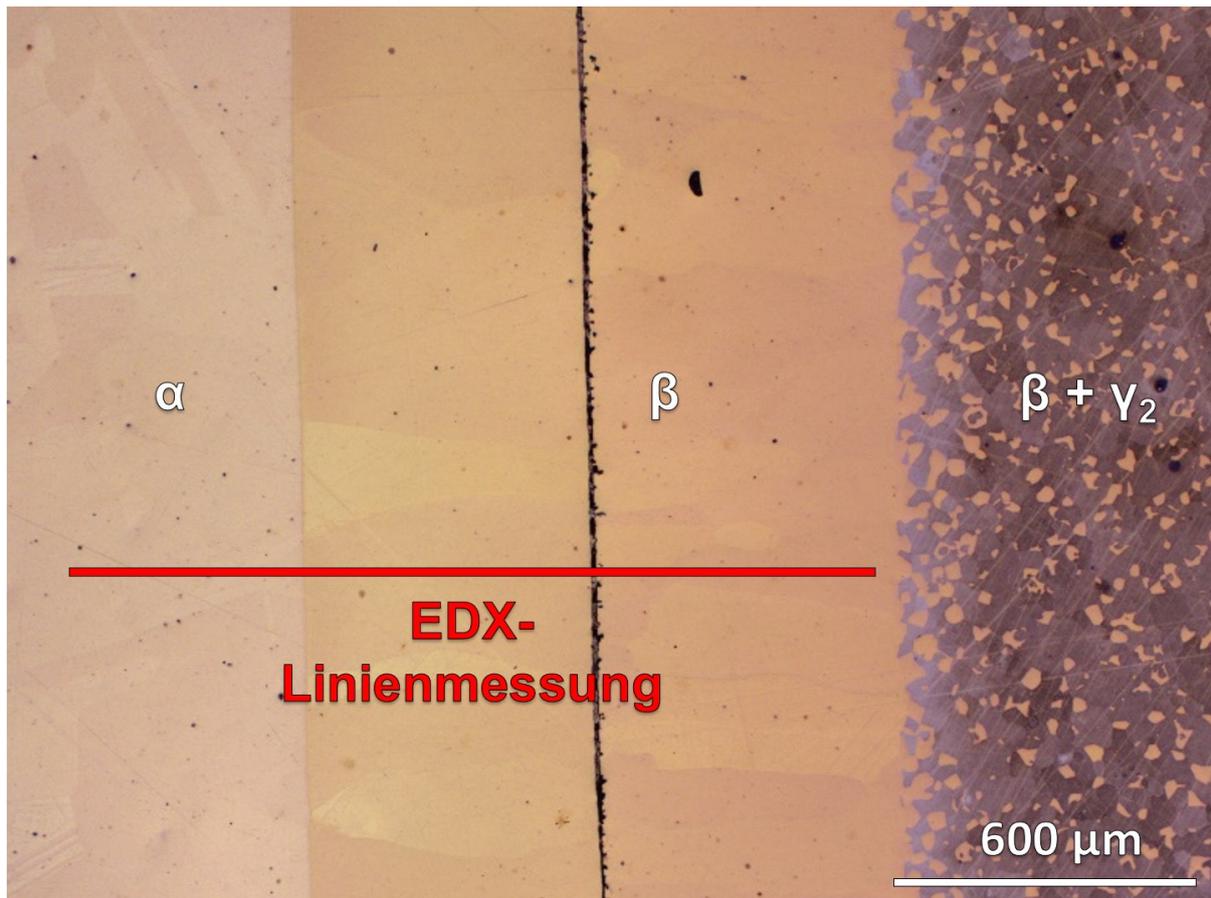


Abbildung 4.1: LM Aufnahme mit Natronlaugeätzung des Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Diffusionsschweißen

Aufgrund der eindimensionalen Diffusion lässt sich der Konzentrationsgradient anhand von Messungen entlang einer Linie, die parallel zur Diffusionsrichtung ist, charakterisieren. Eine solche Messung ist in Abbildung 4.2 dargestellt, wobei in jedem Messpunkt ebenfalls der Al Gehalt bestimmt wurde, welcher über den Messbereich homogen bei 1,5 Gew.-% lag. Die Zn-Konzentration steigt innerhalb der  $\alpha$  und  $\beta$  Phasengebiete an und bildet breite Konzentrationsbereiche, 30...33 Gew.-% in  $\alpha$  und 38...50 Gew.-% in  $\beta$ , ab. Die Proben sind geeignet für die Untersuchung von Konzentrationsbereichen für konzentrationsinvariante Phasenumwandlungen in Cu-Zn-Al. An der  $\alpha/\beta$  Phasengrenze stellen sich die Gleichgewichtskonzentrationen des ternären Phasendiagramms [101] bei 800 °C, der Diffusionsschweißtemperatur, ein, weshalb die Zn-Konzentration an dieser Stelle einen Sprung macht. Im Bereich der Diffusionsschweißnaht ist keine zuverlässige Konzentrationsmessung möglich.

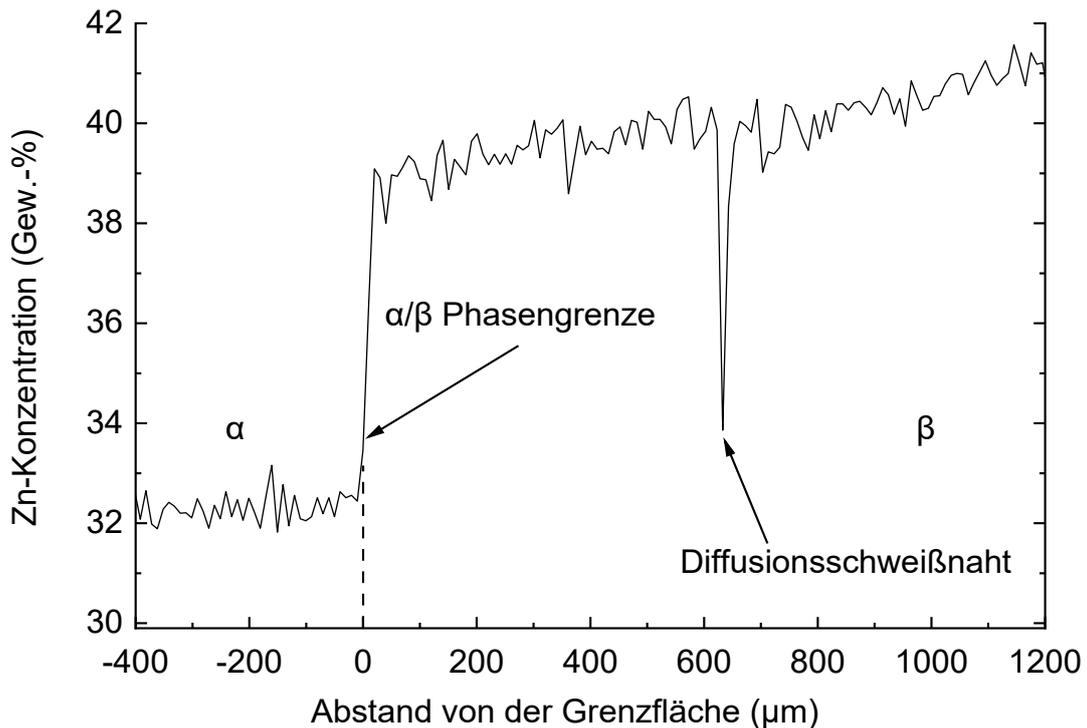


Abbildung 4.2: Zn-Konzentrationsprofil des Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Diffusionsschweißen entlang der in Abbildung 4.1 markierten Linie

#### 4.1.2 Konzentrationsgradienten nach Abschreckversuchen

Die Proben mit denen in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Konzentrationsgradienten wurden anschließend in verschiedenen Medien abgeschreckt, um Phasenumwandlungen zu erzeugen. Ein typisches Gefüge einer dieser Proben nach Diffusionsschweißen bei 800 °C und Abschrecken von 875 °C in Wasser bei 0 °C ist in Abbildung 4.3 am Beispiel des Diffusionspaares CuZn30Al0.75//CuZn50Al0.75 dargestellt. Durch den Abschreckprozess kommt es bei allen Proben zu einem Auseinanderbrechen an der Diffusionsschweißnaht, was auf den Versuch keine Auswirkung hat, da die konzentrationsinvarianten Phasenumwandlungen im Bereich der ehemaligen  $\alpha/\beta$  Phasengrenze auftreten, welche weit genug von der Bruchstelle entfernt ist. Im  $\alpha$  Gebiet links von der Phasengrenze kommt es zu  $\beta$  Ausscheidungen, da die Proben für das Abschrecken leicht höher als die Diffusionsschweißtemperatur erwärmt werden und sich dementsprechend die Gleichgewichtskonzentrationen ändern. Aufgrund der retrograden Löslichkeit von Zn in  $\alpha$  kommt es bei 875 °C zu einer Entmischung, innerhalb der Haltezeit vor dem Abschrecken, da die lokal vorliegende Konzentration jetzt im Zweiphasengebiet liegt. Die entstandenen  $\beta$

Ausscheidungen wandeln beim Abschrecken um. Im ehemaligen  $\beta$  Gebiet nahe der ehemaligen Phasengrenzfläche kommt es zu Phasenumwandlungen, welche untersucht werden sollen. Diese treten und entlang der gesamten Grenzfläche auf.

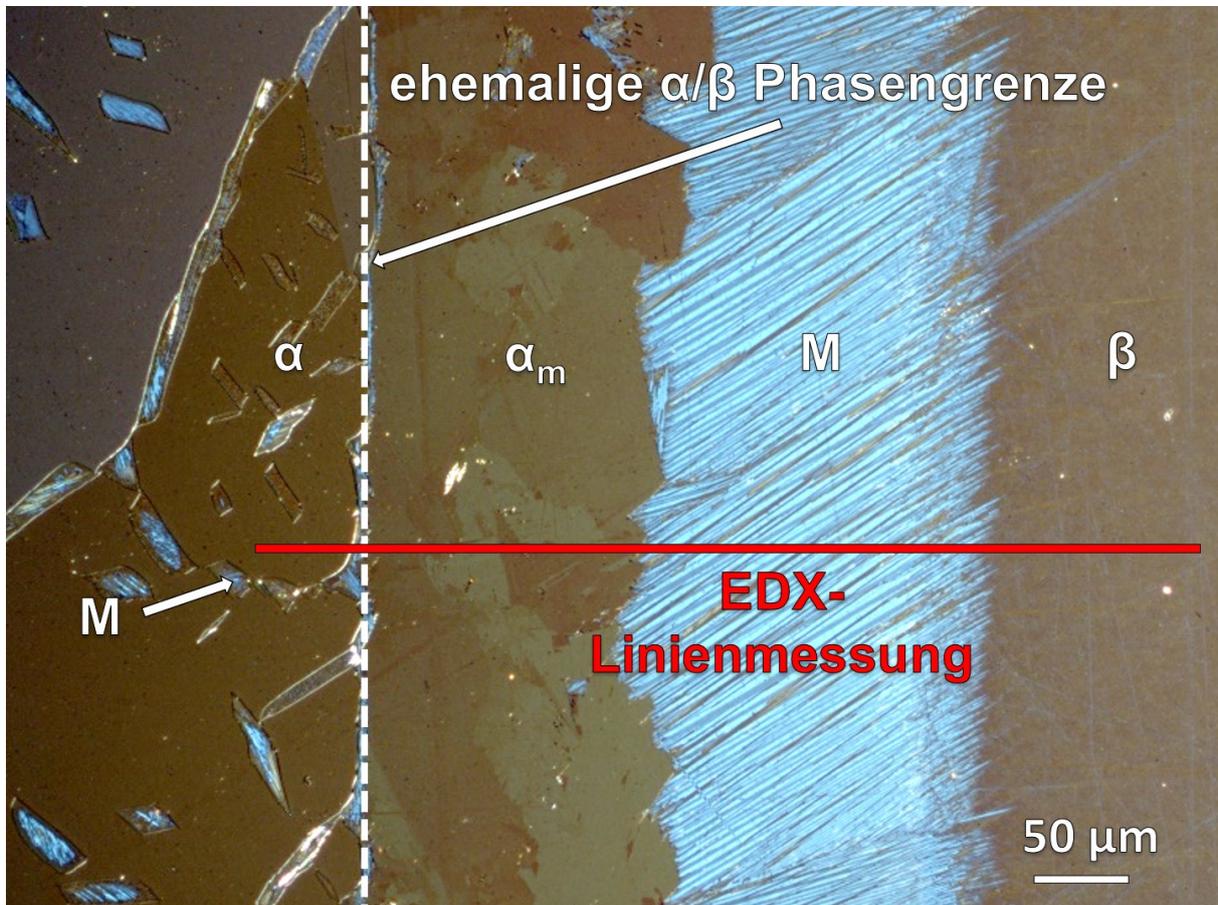


Abbildung 4.3: LM Aufnahme mit polarisiertem Licht, des Diffusionspaares CuZn30Al0.75//CuZn50Al0.75 nach dem Abschrecken in Wasser bei 0 °C

Konzentrationsmessungen entlang einer Linie können, genau wie bei den Proben nach dem Diffusionsschweißen, für die Bestimmung des Zn-Konzentrationsprofils genutzt werden. Das Profil entlang der in Abbildung 4.3 eingezeichneten Linie ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Al-Konzentration war in allen gemessenen Proben konstant bei allen Messpunkten.

Der Anstieg der Zn-Konzentration in den  $\alpha$  und  $\beta$  Phasengebieten bleibt auch nach dem Abschrecken erhalten. Anhand der Gefügaufnahmen und der flachen Konzentrationsgradienten kann der jeweiligen Phasenumwandlung ein präziser Zusammensetzungsbereich zugeordnet werden. Im Bereich der ehemaligen  $\alpha/\beta$  Phasengrenze im zu  $\alpha_m$  umgewandelten  $\beta$  kommt es zu einer Konzentrationsüberhöhung.

Während des Transfers der Probe in das Abschreckmedium, währenddessen die Probe etwa 2s an Luft abkühlen kann, fällt die Temperatur leicht unter die Solvustemperatur ab und es kommt zu einer Entmischung. Die Breite der Zn Konzentrationsüberhöhung in den Proben ist 15...20  $\mu\text{m}$ . Die daraus resultierenden Umwandlungsraten sind vergleichbar mit diffusionskontrollierter Umwandlung in Cu-Zn-Al.

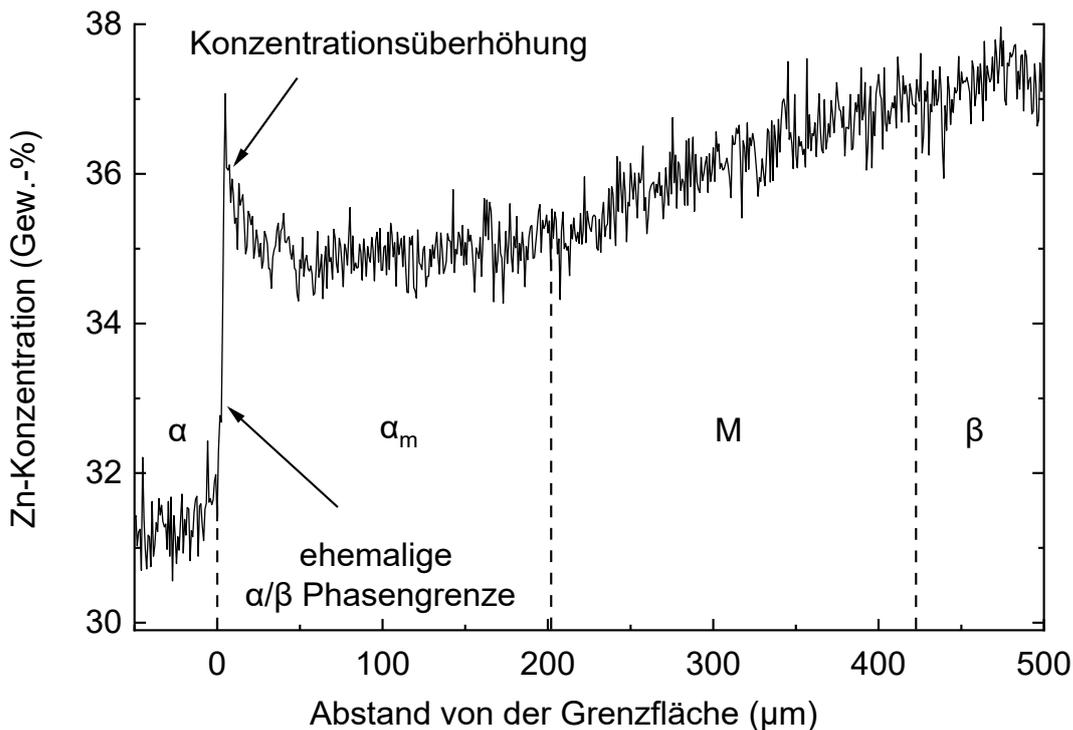


Abbildung 4.4: Zn-Konzentrationsprofil des Diffusionspaares CuZn30Al0.75//CuZn50Al0.75 nach dem Abschrecken in Wasser bei 0 °C entlang der in Abbildung 4.3 markierten Stelle

## 4.2 Gefügeanalysen von Cu-Zn-Al Legierungen mit Konzentrationsgradienten

### 4.2.1 Neuentwickeltes zweistufiges chemisches Ätzverfahren

Für die Beurteilung des neu entwickeltes zweistufigen chemischen Ätzverfahrens wurden diffusionsgeschweißte CuAl8//CuZn38 Proben mit verschiedenen Präparationsverfahren behandelt, um diese vergleichen zu können. Das in Abbildung 4.5 dargestellte Gefüge von CuAl8//CuZn38 ist in verschiedenen Zuständen dargestellt. Gezeigt wird das Gefüge nach dem Diffusionsschweißen und Abkühlen an Luft in der Diffusionskapsel (a, c und e) sowie nach

dem Abschrecken in Glycerollösung bei  $-5\text{ °C}$  (b, d und f) für das zweistufige Ätzverfahren, einer Ätzung in Natronlauge sowie selektiver Niederschlagsätzung mit Ammonium-Tetrachlorocuprat(II)-Dihydrat gezeigt. Das Gefüge von CuAl8//CuZn38 ist an der Diffusionsschweißstelle mehrphasig und verfügt über die Konzentrationsgradienten von Cu, Zn und Al, wobei die hohe Diffusionsgeschwindigkeit von Zn in Cu dazu führt, dass sich im Zn-reichen Teil der Probe Poren bilden, die auf den Kirkendall-Effekt zurückzuführen sind. In der Nähe der Fügefläche, gekennzeichnet durch die gestrichelten Linien in Abbildung 4.5, ist die Probe ternär und verfügt über Konzentrationsgradienten. Dies wurde durch EDX Messungen von Cu, Zn und Al im REM und EBSD-Punktmessungen identifiziert. Dieser Bereich wird als „Cu-Zn-Al“ bezeichnet. Außerhalb der eigentlichen Diffusionszone ist die Probe binär geblieben, weshalb diese Bereiche als „Cu-Zn“ und „Cu-Al“ bezeichnet werden. Diese verfügen nur noch über einen Konzentrationsgradienten von entweder Cu und Zn oder Cu und Al bzw. weisen in gewissem Abstand zur Schweißstelle die Konzentration der Ausgangslegierungen CuAl8 und CuZn38 auf. Für die in CuAl8//CuZn38 beobachteten Zusammensetzungen sind nach den berechneten binären [105, 106] und ternären [101] Phasendiagrammen folgende Gleichgewichtsphasen stabil:  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma_1$  (kubisch-primitiver Cu-Al Mischkristall).

Mit allen drei Verfahren ist es möglich, im Cu-Zn Bereich  $\alpha$  und  $\beta$  sowie im Cu-Zn-Al Bereich  $\gamma_1$  zu identifizieren. Die selektive Niederschlagsätzung führt zu einer eindeutigen und unterscheidbaren selektiven Einfärbung der Phasen ( $\alpha$  – hellbraun;  $\beta$  – grün-braun;  $\gamma_1$  – blau). Das zweistufige chemische Ätzverfahren ist ebenfalls in der Lage, die unterschiedlichen Phasen selektiv einzufärben ( $\alpha$  – hellbraun;  $\beta$  – blau;  $\gamma_1$  – violett), während Ätzen mit Natronlauge zu Kontrastunterschieden in der Braunfärbung der einzelnen Phasen führt. Damit kann das Gefüge im Cu-Zn Bereich mit allen Verfahren charakterisiert werden, wobei vor allem ein erhöhter Anteil von  $\beta$  durch das Abschrecken festzustellen ist. Dieser entsteht durch das bei  $850\text{ °C}$  vorliegende  $\beta$ -Einphasengebiet, dessen Gefüge durch das Abschrecken erhalten bleibt.

Korngrenzen und -flächen lassen sich nur mit dem zweistufigen chemischen Ätzverfahren und der selektiven Niederschlagsätzung charakterisieren. Im Cu-Zn Bereich ist ein deutlicher Kontrast zwischen den Kristallorientierungen der einzelnen Körner bei beiden Verfahren erkennbar, während im Cu-Al Bereich nur mit dem zweistufigen chemischen Ätzverfahren Körner und Korngrenzen sichtbar sind. Im Cu-Zn-Al Bereich sind im Übergang zum Cu-Zn Bereich die Körner nur bei der selektiven Niederschlagsätzung sichtbar. Im Übergang vom Cu-Zn-Al zum Cu-Al Bereich sind Körnerflächen nur durch das zweistufige chemische Ätzverfahren eingefärbt, wobei ein deutlicher Kontrast innerhalb der  $\alpha$ -Phase im Bereich mit und ohne Al

vorliegt. Dieser erlaubt eine Unterscheidung in  $\alpha_{\text{Cu-Zn}}$ , das gelb bis hellbraun erscheint, und  $\alpha_{\text{Cu-Al}}$ , das orange bis dunkelbraun ist. Das zweistufige chemische Ätzverfahren erlaubt es, eine Charakterisierung von  $\alpha$  in Hinblick auf Konzentrationsunterschiede durchzuführen, was sonst nur mit aufwendigen Verfahren wie der Röntgendiffraktometrie oder EDX möglich wäre.

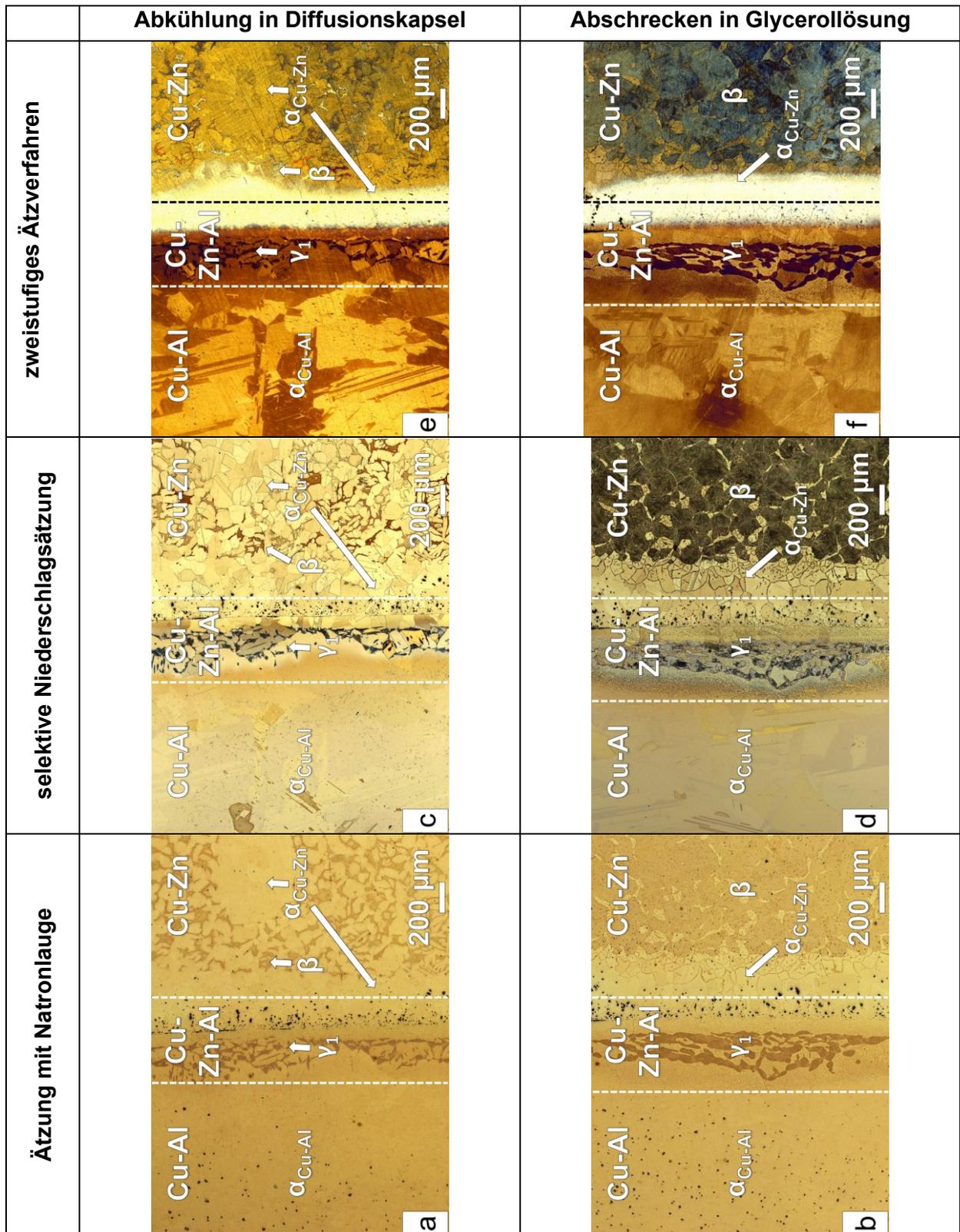


Abbildung 4.5: Gefüge des Diffusionspaares CuAl8//CuZn38 nach dem Abkühlen in der Diffusionskapsel (a, c, e) und nach dem Abschrecken in Glycerollösung bei  $-5^\circ\text{C}$  (b, d, f) im LM nach dem Ätzen in Natronlauge (a und b), der selektiven

Niederschlagsätzung (c und d) und dem bei entwickelten zweistufigen chemischen Ätzverfahren (e und f) [99]

Neben den Gleichgewichtsphasen kann in Cu-Zn-Al auch thermisch induzierter Martensit (M) aus  $\beta$  entstehen. In Abbildung 4.6 ist ein mit dem zweistufigen Ätzverfahren präpariertes Gefüge des Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 gezeigt, nach dem es unter  $M_s$  abgeschreckt wurde. Dabei lässt sich beobachten, dass die anhand von CuAl8//CuZn38 beschriebenen Einfärbungen der Gleichgewichtsphasen für  $\beta$  (blau) und  $\alpha$  (braun) sowie der Orientierungskontrast in  $\alpha$  auch in diesem Gefüge klar zu erkennen sind und mittels EBSD Punktanalysen den jeweiligen Phasen eindeutig zugeordnet werden konnten. Im Bereich der ehemaligen  $\alpha/\beta$  Phasengrenze innerhalb des  $\beta$  Phasenbereichs ist ein neues Gefüge entstanden, welches durch Lamellen in abwechselnd rotbrauner und tiefblauer Färbung gekennzeichnet ist. Es zeigt damit die typische Domänenstruktur des Plattenmartensits in Cu-Zn-Al Legierungen. Die Lamellen konnten durch EBSD Punktanalysen als 18R Martensit identifiziert werden. Genauere Details des martensitischen Gefüges sind nicht zu erkennen, da die einzelnen Lamellen für eine erfolgreiche chemische Ätzung zu fein sind.

Das neu entwickelte zweistufige chemische Ätzverfahren ist in der Lage, in Proben mit Konzentrationsgradienten in einem Konzentrationsbereich von 0...8 Gew.-% Al und 0...50 Gew.-% Zn alle Gleichgewichtsphasen selektiv und reproduzierbar einzufärben. Außerdem ermöglicht es die Identifizierung von Bereichen, in denen die Martensitumwandlung stattgefunden hat. Es bietet damit eine effektive und einfache Analyseverfahren für die Gefüge von Cu-Zn-Al Legierungen.

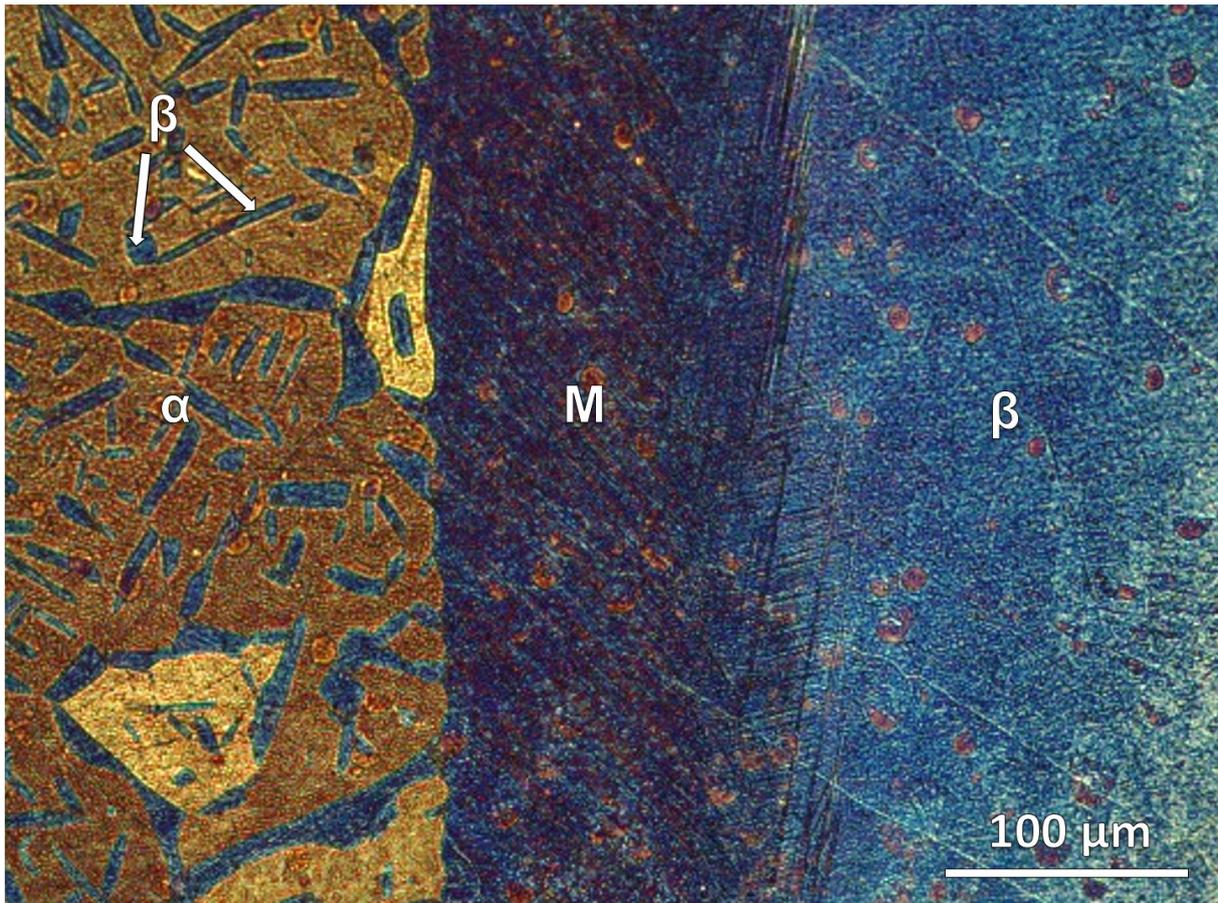


Abbildung 4.6: Zweistufiges chemisches Ätzverfahren an Martensit nach dem Abschrecken des Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 in gesättigter Kochsalzlösung bei -19 °C

#### 4.2.2 Morphologie und Typ des Martensits in Cu-Zn-Al Legierungen mit Zn-Konzentrationsgradienten

Für die detaillierte Untersuchung der Morphologie des Martensits in Proben mit Konzentrationsgradienten ist das gezeigte chemische Ätzverfahren nicht geeignet, sodass für diese Untersuchungen weitere Verfahren angewendet wurden. Ein naheliegender Ansatz ist die Untersuchung mit Rasterelektronenmikroskop. Da die Umwandlung konzentrationsinvariant ist kann nur ein geringer Kontrast der verschiedenen Phasen im BSE erreicht werden, was eine genauere Untersuchung des Gefüges mit diesem Verfahren verhindert. Auch SE Aufnahmen nach der Vibrationspolitur und Flächenätzung führen zu keinen besseren Ergebnissen. Eine Ätzung mit Plasma, welche sich Cu-Zn Legierungen prinzipiell eignet [107], ist möglich, lieferte aufgrund von schlechter Phasenätzungen und starker Verunreinigung der Oberfläche keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

Der für die weitere Untersuchung gewählte Ansatz der Untersuchung von Gefügen mit LM und polarisiertem Licht im DIC Modus des Mikroskops ohne Einschubkompensator beruht auf der Tatsache, dass Martensit in Cu-Zn-Al Legierungen eine monokline Kristallstruktur besitzt. Diese Kristallstrukturen eignen sich besonders für die Doppelbrechung von Licht durch Kristallanisotropie, was dafür genutzt werden kann, um einen Helligkeits- und Farbkontrast des Martensits im Vergleich zu  $\alpha$  und  $\beta$  zu erzeugen. Dies erfordert, dass die Oberfläche des Materials frei von Verformungsschichten ist, welche zu einer Verzerrung der Kristalle und damit zu unzureichender Lichtbrechung an der Oberfläche führen, bzw. eventuell vorhandene Kratzer den gewünschten Effekt überlagern.

Wie in Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8, am Beispiel des Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ , gezeigt, tritt der Martensit hell leuchtend in den Farben blau oder grün hervor und kann damit eindeutig von den anderen, dunkel erscheinenden Phasen unterschieden werden. Martensit tritt im  $\beta$ -Phasenbereich entlang der gesamten ehemaligen  $\alpha/\beta$ -Phasengrenze auf. Der Martensit wächst etwa  $150\text{ }\mu\text{m}$  in das  $\beta$ -Korn hinein und hat eine Plattenform in Domänenstruktur, welche das typische, in der Literatur beschriebene [16], Gefüge in Cu-Zn-Al Legierungen ist. Innerhalb eines  $\beta$ -Korns kann Martensit in verschiedenen Wachstumsrichtungen auftreten. Kristallorientierungen mit hohem Winkelversatz zueinander lassen sich anhand ihrer unterschiedlichen Struktur an der Probenoberfläche erkennen, wie in Abbildung 4.7 dargestellt. Sie zeigt Martensitplatten, welche entlang ihrer Längsachse und Querachse durch die Oberfläche geschnitten werden. Bei geringerem Winkelversatz der Kristallorientierungen können einzelne Martensitkörner anhand ihrer Farbe voneinander unterschieden werden. Es können insgesamt nur wenige Kristallorientierungen identifiziert werden, was in Kombination mit den großen  $\beta$  Körnern keine statistisch relevante Aussage über die Orientierungsbeziehungen von  $\beta$  und Martensit zulässt.

Die Färbung der einzelnen Martensitplatten ändert sich in Abhängigkeit vom relativen Winkel des Kristalls zum eintreffenden polarisierten Licht, wobei vor allem blau und grün als Färbungen auftreten. Die hohe Wachstumsrate von Martensit und das abrupte Anhalten der Umwandlung innerhalb des  $\beta$ -Korns zeigt eine starke Konzentrationsabhängigkeit der  $M_s$ . Die Unterschreitung von  $M_s$  ist der maßgebliche Faktor für das Auftreten von Martensit während des Abschreckens. Im ehemaligen  $\alpha$  Phasengebiet vorhandene  $\beta$  Ausscheidungen, welche durch die Abschreckversuche notwendige Temperaturerhöhung im Vergleich zur Diffusionsschweißtemperatur entstehen, sind ebenfalls vollständig in Martensit umgewandelt und zeigen dieselben Merkmale des Martensits an der ehemaligen Phasengrenze.

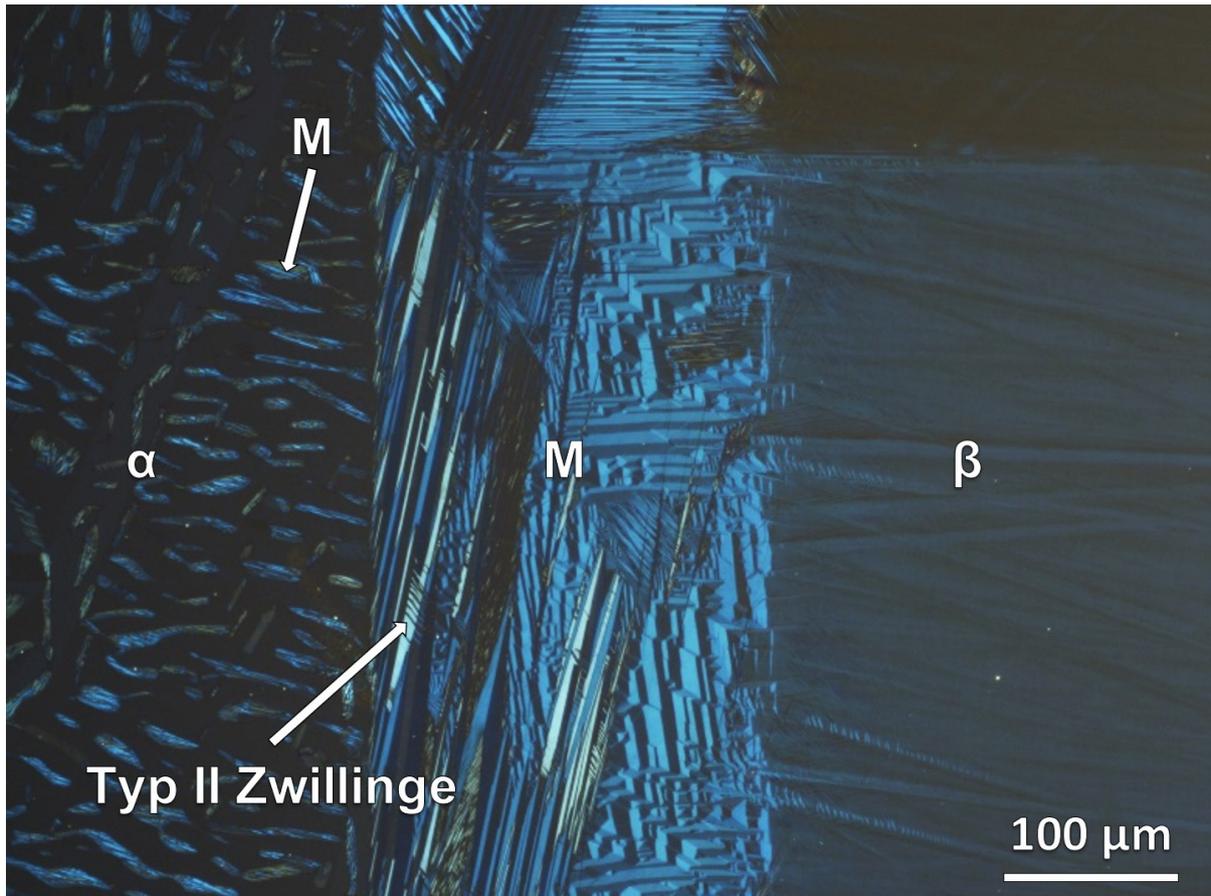


Abbildung 4.7: Martensit im Diffusionspaar CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei  $-19\text{ °C}$  unter polarisiertem Licht

Der entstehende Martensit wurde durch EBSD Analysen als 18R Martensit ohne Gitterverzerrung identifiziert. Die für den 18R Martensit in Cu-Zn-Al typischen Typ II Zwillinge sind im gesamten Gefüge vorhanden, allerdings ist ihre Dichte im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Formgedächtnislegierungen sehr gering. Damit ist die grundlegende Struktur des Martensits zwar identisch mit diesen Legierungen, es ist aber davon auszugehen, dass die in dieser Arbeit betrachteten Zusammensetzungen nur unzureichende Formgedächtniseigenschaften aufweisen, da dieser Effekt vor allem auf der Zwillingsbildung beruht.

Zusätzlich zu dem durch den thermisch aktivierten Martensit bildet sich am Randbereich der Umwandlung isotherm gewachsener Martensit. Dieser ist auf die Zn-Oxidation der Oberfläche mit einer damit einhergehenden Änderung der Zn-Konzentration der Legierung zurückzuführen. Dieser Vorgang führt zu einer Erhöhung von  $M_s$  über Raumtemperatur, was weiteres Wachstum von Martensit nach dem Abschreckvorgang erlaubt [108, 109]. Der Phasenanteil des isothermen Martensits steigt mit zunehmender Lagerung der Proben bei

Raumtemperatur an und kann durch Abschleifen der Probe entfernt werden, entsteht aber innerhalb von etwa einem Tag bei der Lagerung in Luft bei Raumtemperatur neu.

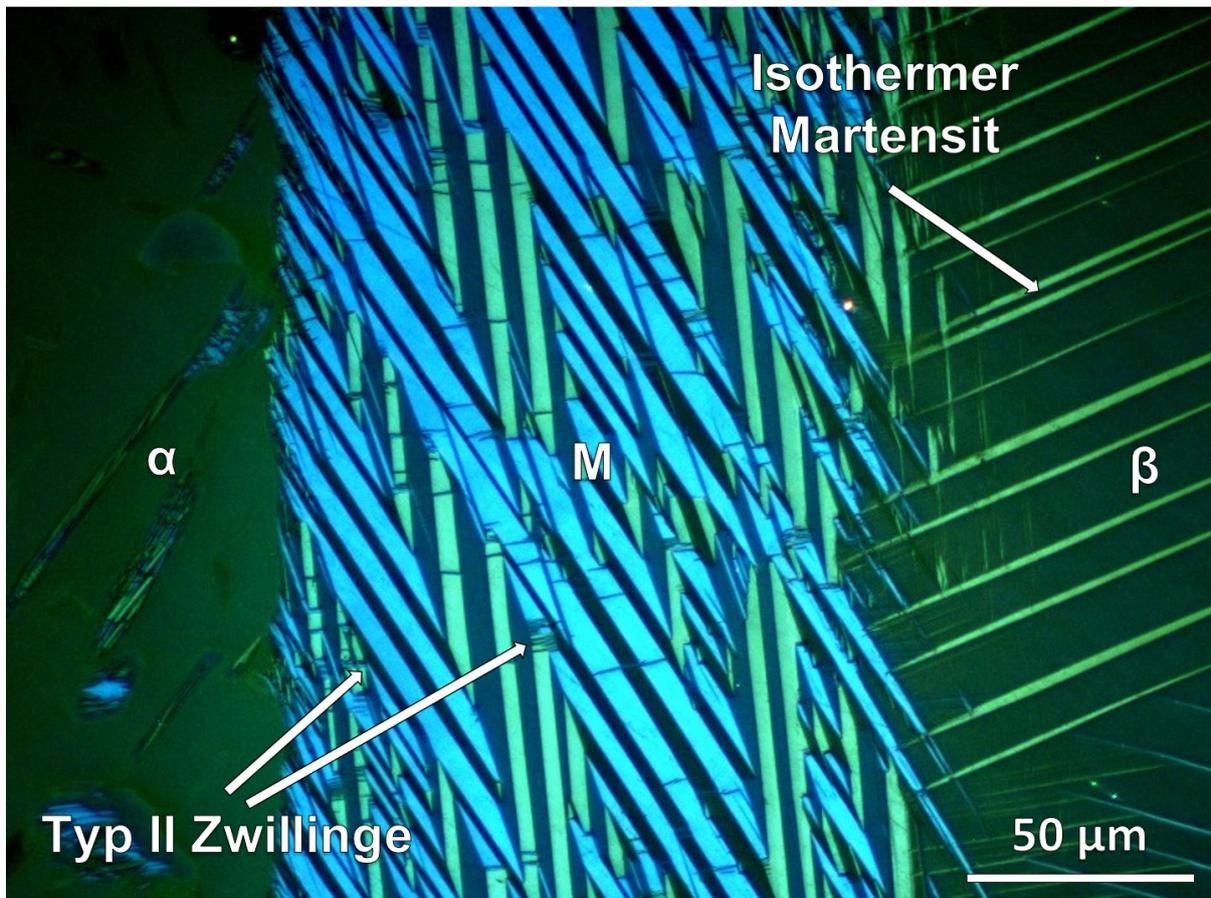


Abbildung 4.8: Detailansicht des Martensits im Diffusionspaar CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 in gesättigter Kochsalzlösung bei -19 °C unter polarisiertem Licht

#### 4.2.3 Einfluss der Abkühlrate auf das Wachstum und die Morphologie von Martensit in Cu-Zn-Al Legierungen mit Zn-Konzentrationsgradienten

Die bisher in Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 gezeigten Martensitgefüge entstehen durch relativ hohe Abkühlraten von 2700 K/s, bedingt durch das gewählte Abschreckverfahren in gekühlter Kochsalzlösung. Es wurden Vergleichsuntersuchungen durch Abschrecken in Wasser und Öl jeweils bei Raumtemperatur durchgeführt. Die resultierende Abkühlrate in Wasser von 2500 K/s ist nur unwesentlich geringer und die entstehenden Gefüge sind identisch mit den bisher gezeigten. Abschrecken in Öl hingegen reduziert die Abkühlrate im Vergleich zu anderen Abschreckverfahren um eine Größenordnung auf 250 K/s. Das Gefüge des Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Abschrecken in Öl ist in Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 dargestellt. Da  $M_s$  unterschritten wird, entsteht weiterhin

Martensit, allerdings nicht mehr entlang der gesamten  $\alpha/\beta$  Grenzfläche, sondern nur noch in kleinen Gruppen in manchen Körnern. Der Phasenanteil von Martensit sinkt im Vergleich zu höheren Abschreckraten deutlich.

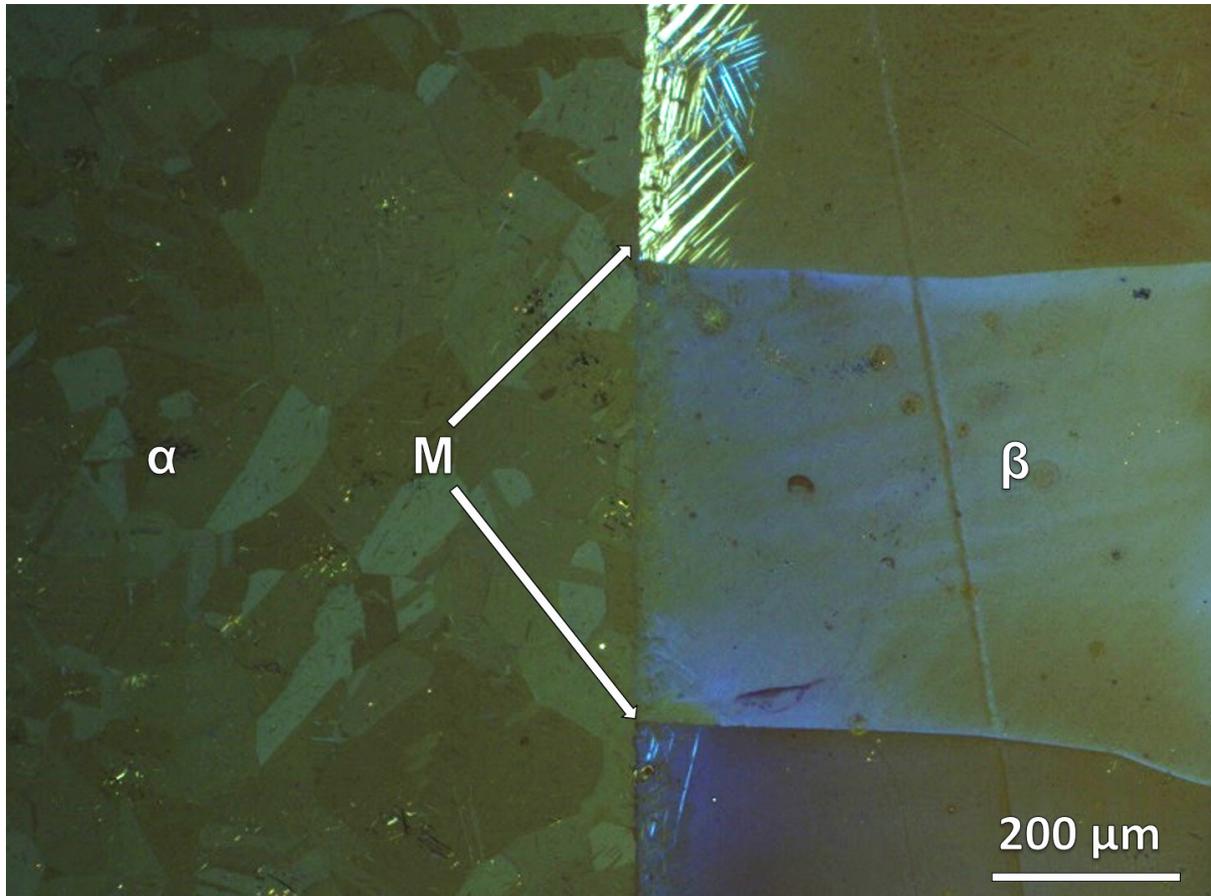


Abbildung 4.9: LM Übersichtsaufnahme mit polarisiertem Licht, des Cu-Zn-Al Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Abschrecken in Öl bei 20 °C ([98])

Während die in Abbildung 4.8 gezeigten Martensitplatten bei hohen Abschreckraten eine durchschnittliche Breite von  $\sim 4 \mu\text{m}$  und einen Abstand von  $\sim 3,4 \mu\text{m}$  haben, weisen die Martensitlinsen, gezeigt in Abbildung 4.10, eine Breite von  $\sim 5,5 \mu\text{m}$  und einen Abstand von  $\sim 11,5 \mu\text{m}$  auf. Die Form des gebildeten Martensits scheint sich zudem von Platten in eine Linsenform zu wandeln. Eine solche Linsenform wurde bereits in anderen Legierungssystemen, vor allem Fe-C, beobachtet [33]. Die in Stahl als Lanzettenmartensit bezeichneten Gefüge sind durch eine hohe Dichte an Typ I Zwillinge in der Mitte und eine zwillingsfreie Zone am Rand der Linsen gekennzeichnet. In den vorliegenden Gefügen der Cu-Zn-Al Legierungen ist dies nicht der Fall, da die einzigen zu beobachtenden Zwillinge immer noch vom Typ II sind. Damit liegt immer noch Plattenmartensit vor, welcher allerdings durch die Reduzierung der Abkühlrate seine Form verändert. Die Kristallstruktur des Martensits

wurde durch EBSD Analysen als 18R Martensit ohne Gitterverzerrung, also identisch mit der Kristallstruktur bei höheren Abkühlraten, identifiziert.

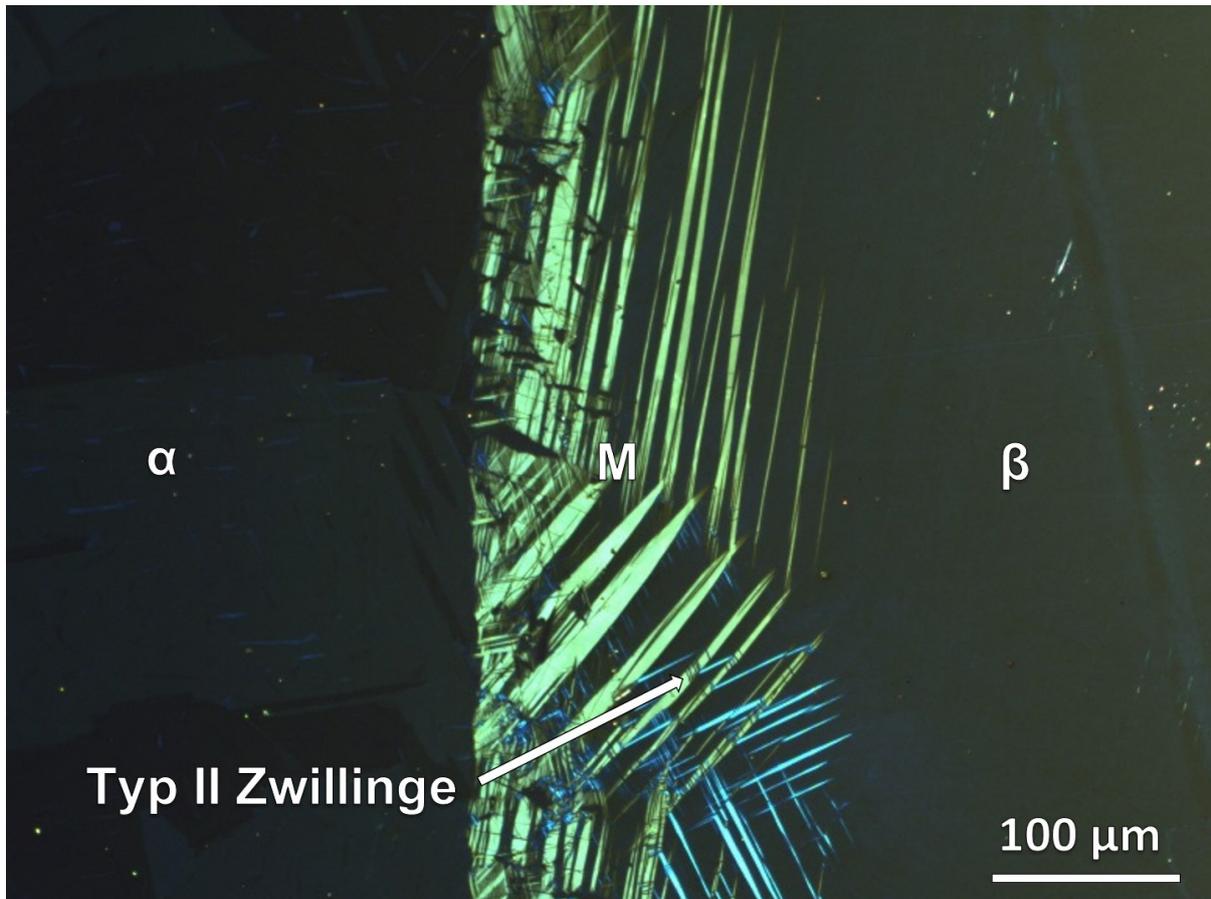


Abbildung 4.10: LM Detailaufnahme mit polarisiertem Licht, Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Abschrecken in Öl bei 20 °C

#### 4.2.4 Morphologie von massiv umgewandeltem $\alpha_m$ in Cu-Zn-Al Legierungen in Abhängigkeit der Zn-Konzentration

Während der Untersuchungen an den Diffusionspaaren stellte sich heraus, dass obwohl die Gefügeanalysen mit polarisiertem Licht ausschließlich für die Ausnutzung des Doppelbrechungseffekts von Martensit gedacht war, diese auch für andere Kristallstrukturen nutzbar ist. Dies setzt voraus, dass eine kratzer- und verformungsfreie Oberfläche vorliegt, welche für diese Arbeit mit Vibrationspolitur erreicht werden konnte. Unterschiedliche Kristallorientierungen in  $\alpha$  und  $\beta$  führen im polarisierten Licht zu einem Kontrast. Damit kann das Verfahren ebenfalls für die Analyse von massiv umgewandelten Gefügen in Cu-Zn-Al Legierungen mit Konzentrationsgradienten genutzt werden. Das Gefüge des Diffusionspaares

CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5 nach dem Abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei  $-19\text{ °C}$  ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

Genau wie bei den martensitisch umgewandelten Proben startet die massive Umwandlungsfront entlang der gesamten ehemaligen  $\alpha/\beta$ -Phasengrenze.  $\alpha_m$  wächst in den  $\beta$  Bereich der Probe hinein, bis die Umwandlungsfront in einem bestimmten Abstand parallel zur Grenzfläche anhält. Die entstehenden  $\alpha_m$  Körner können als blockartig beschrieben werden und sind deutlich kleiner als die der Ausgangsphase.

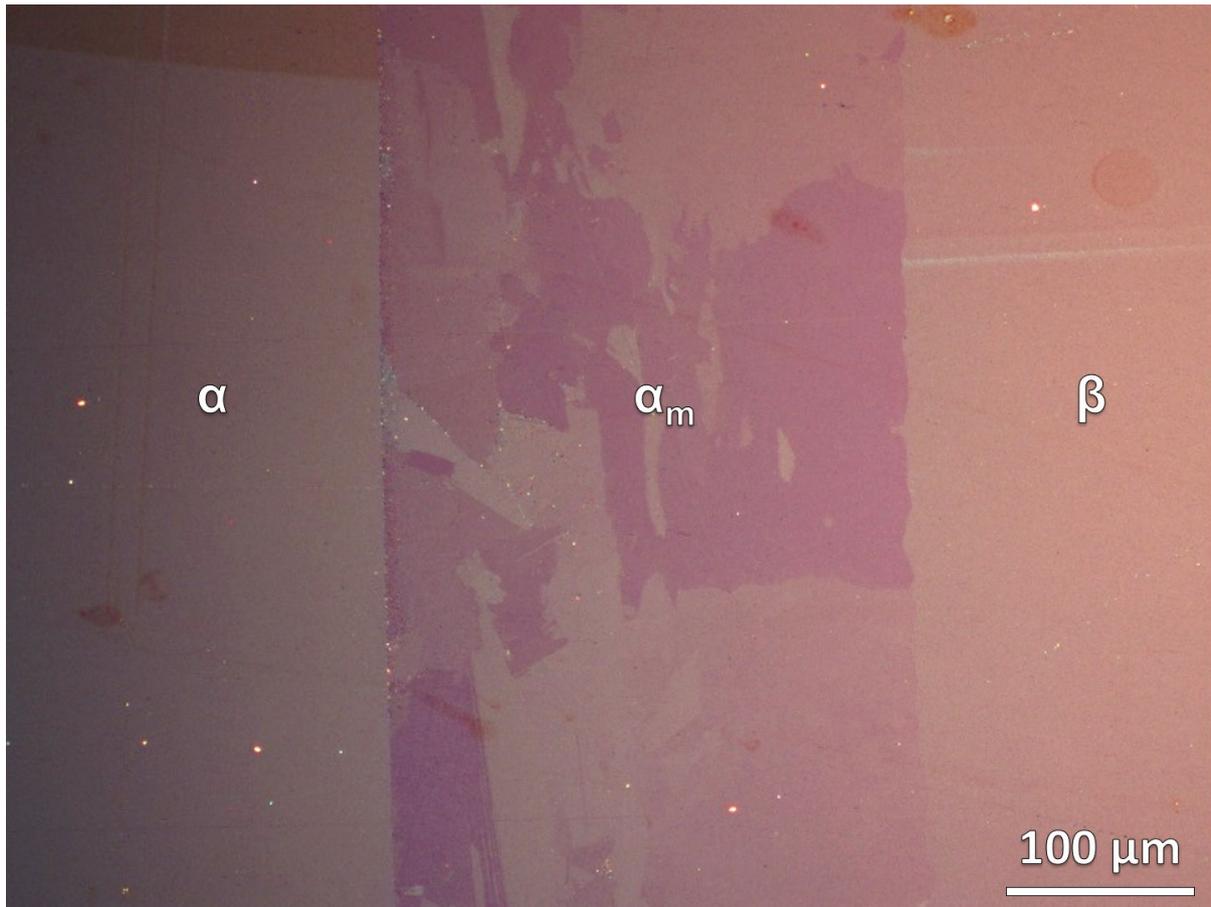


Abbildung 4.11: LM Aufnahme mit polarisiertem Licht, Diffusionspaares CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5 nach dem Abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei  $-19\text{ °C}$  ([98])

Wie das EBSD Mapping in Abbildung 4.12 zeigt, sind dabei aus einer einzigen  $\beta$  Kristallorientierung unterschiedliche  $\alpha_m$  Kristallorientierungen entstanden. Damit gibt es keinen Orientierungszusammenhang zwischen  $\beta$  und  $\alpha_m$  als Folge der Massivumwandlung. Außerdem ist zu sehen, dass die vielen kleinen  $\alpha_m$  Körner unterschiedliche Kristallorientierungen vorweisen, ohne dass eine Vorzugskristallorientierung existiert.

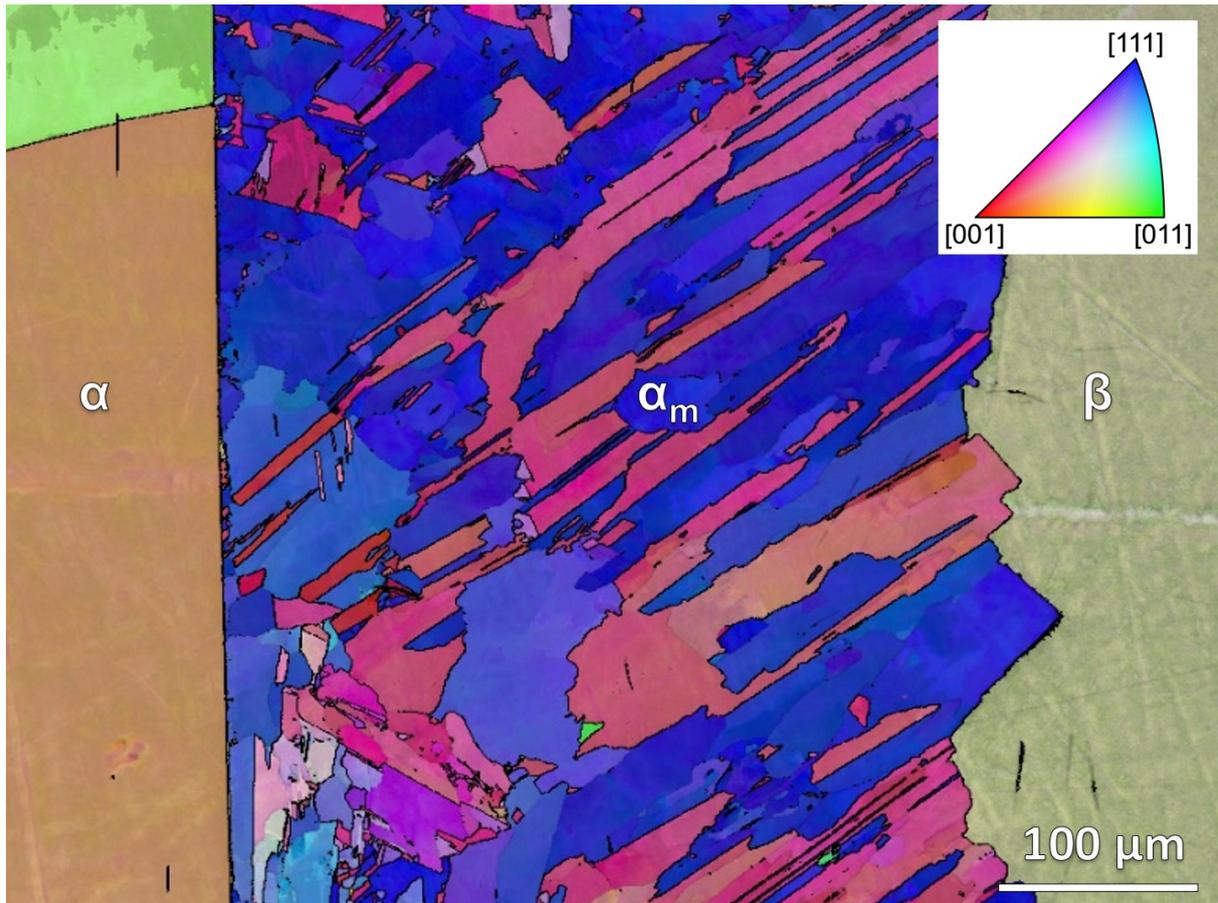


Abbildung 4.12: EBSD Mapping der inversen Polfigur des Diffusionspaares CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5 nach dem Abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei -19 °C

### **4.3 Zusammensetzungsbereiche der konzentrationsinvarianten Phasenumwandlungen in Cu-Zn-Al und die Einflüsse von Zn- und Al- Konzentration auf den Umwandlungsmechanismus**

Wie in Kapitel 4.2.2 und 4.2.4 beschrieben, stoppt bei den diffusionsgeschweißten Proben sowohl die martensitische als auch die massive Phasenumwandlung abrupt in einem gewissen Abstand zur ehemaligen  $\alpha/\beta$  Phasengrenze. Dieses Phänomen ist entlang der gesamten Umwandlungsfront zu beobachten. Aufgrund des unterschiedlichen Al Gehaltes und des in diesen Proben vorhandenen Zn-Konzentrationsgradienten, der in Kapitel 4.1.2 beschrieben ist und für alle untersuchten Proben gemessen wurde, kann der Einfluss von Al und Zn auf den Mechanismus der Phasenumwandlung untersucht werden. Dabei wird im Folgenden auf das Abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei  $-19\text{ °C}$  eingegangen. Da die erreichten Heizraten für die anderen Abschreckverfahren in Wasser und Glycerollösung, wie in Tabelle 3.5 gezeigt, eine ähnliche Größenordnung haben, sind die Ergebnisse mit den gezeigten Versuchen vergleichbar.

Durch die Variation des Al-Gehaltes zwischen den einzelnen Proben lassen sich drei grundlegende Umwandlungsbereiche beobachten. Unterhalb von 0,5 Gew.-% Al tritt ausschließlich Massivumwandlung beim Abschrecken auf, wie in Abbildung 4.11 für CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5 dargestellt. Für Al-Konzentrationen von 0,75 und 1 Gew.-% wandelt das Gefüge zunächst massiv um, bis der Mechanismus der Phasenumwandlung plötzlich auf die martensitische Umwandlung wechselt, wie in Abbildung 4.13 für das Diffusionspaar CuZn30Al1//CuZn50Al1 dargestellt. Damit ist die Abkühlgeschwindigkeit von 2700 K/s ausreichend, um Massivumwandlung bei höheren Temperaturen als auch die martensitische Umwandlung bei niedrigeren Temperaturen zu erzeugen. Proben, in denen beide Umwandlungen vorhanden sind, haben für  $\alpha_m$  die in Kapitel 4.2.4 beschriebene Morphologie massiv umgewandelter Gefüge und für M die in Kapitel 4.2.2 beschriebene Morphologie des Martensits. Damit konnte erstmals experimentell die direkte Konkurrenz von massiver und martensitischer Umwandlung in einer Cu-Zn-Al Legierung in einer Probe beobachtet werden. Für Al-Konzentrationen von 1,5 Gew.-% und höher lässt sich ausschließlich Martensit beobachten, wie in Abbildung 4.8 gezeigt.

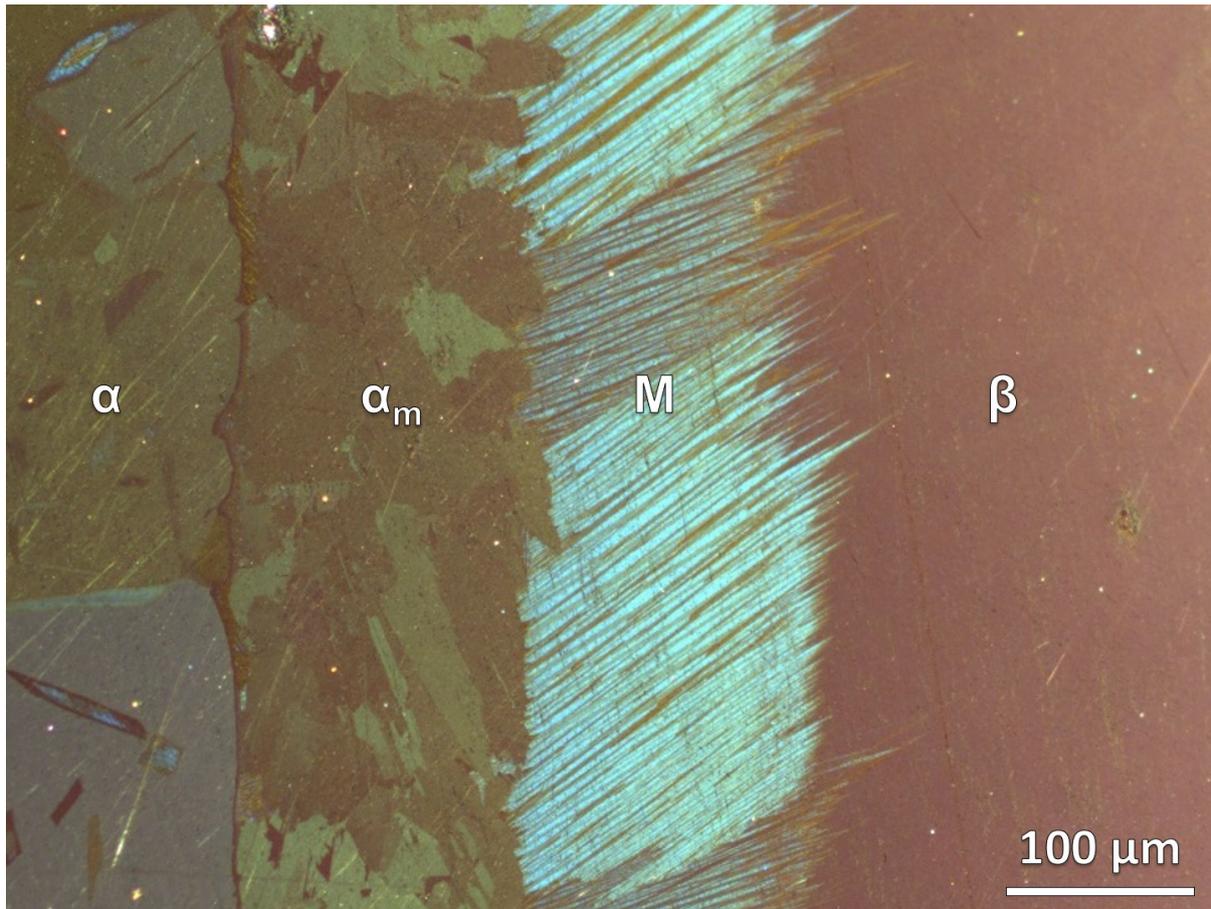


Abbildung 4.13: LM Aufnahme mit polarisiertem Licht, Diffusionspaares CuZn30Al1//CuZn50Al1 nach dem Abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei -19 °C

Die Gefüge der einzelnen Diffusionspaare können mit den gemessenen Konzentrationsgradienten korreliert werden, um eine präzise Aussage über die Zusammensetzungsbereiche zu treffen, in denen die jeweilige Phasenumwandlung auftritt, wie in Abbildung 4.14 dargestellt. Dazu wurde als Referenz die ehemalige  $\alpha/\beta$  Phasengrenze als Referenzpunkt für den Start der Phasenumwandlung angenommen und die jeweiligen Abstände der Phasengebiete zur Grenzfläche aufgetragen. Der Martensit im  $\alpha$  Einphasengebiet bei 1,5 Gew.-% Al ist dabei auf  $\beta$  Ausscheidungen zurückzuführen. Diese sind als Folge der erhöhten Wärmebehandlungstemperatur von 875 °C im Vergleich zur Diffusionsschweißtemperatur von 800 °C und der damit einhergehenden Verschiebung der Gleichgewichtskonzentrationen entstanden. Die Bereiche in denen Martensit und Massivumwandlung auftreten können überschneiden sich dabei, da in Proben mit Konzentrationsgradienten sich die Kinetik mit zunehmendem Abstand zur ehemaligen  $\alpha/\beta$  Phasengrenze leicht verändert.

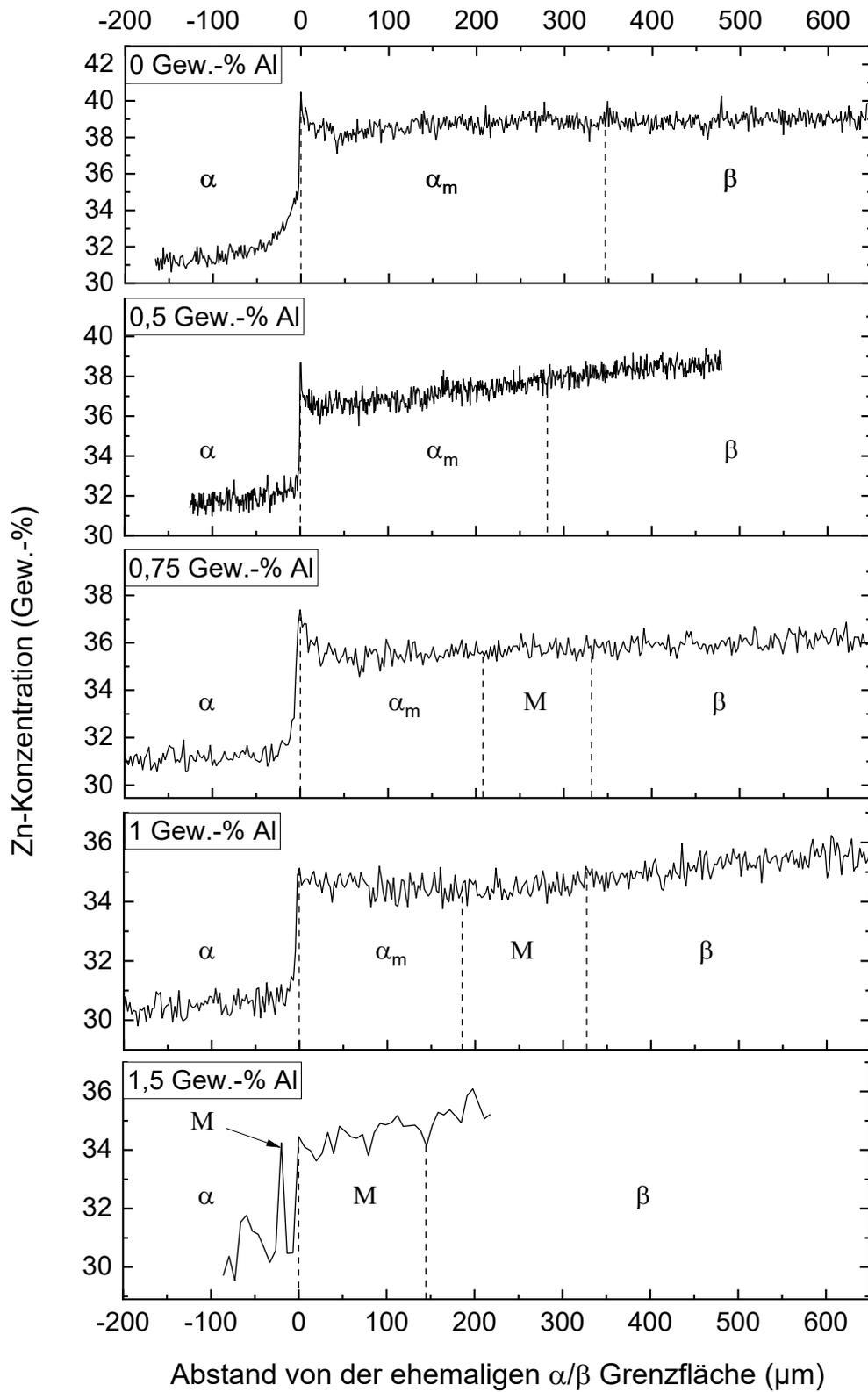


Abbildung 4.14: Zn-Konzentrationsprofile der Diffusionspaare CuZn30//CuZn50, CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5, CuZn30Al0.75//CuZn50Al0.75, CuZn30Al1//CuZn50Al1 und CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Abschrecken von 850 °C in gesättigter Kochsalzlösung mit -19 °C

Die Konzentrationsbereiche, in denen konzentrationsinvariante Phasenumwandlungen festgestellt wurden, sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Basierend auf den ermittelten Werten wurde zudem das Intervall der Solvustemperatur für den Übergang des  $\alpha$  Einphasengebietes in das  $\alpha$  und  $\beta$  Zweiphasengebiet auf Basis des ternären Phasendiagramms [101] errechnet. Anhand der Solvustemperatur kann abgeschätzt werden, in welchem Temperaturbereich die Massivumwandlung während des Abschreckprozesses beginnt. Weiterhin wurde für die Konzentrationsbereiche der konzentrationsinvarianten Phasenumwandlungen das Intervall der  $M_s$  gemäß Gleichung 2-1 errechnet, was die Temperatur abschätzen soll, bei der die martensitische Umwandlung während des Abschreckvorgangs beginnt.

Dabei ist zu beobachten, dass die Zn-Konzentrationsbereiche, in denen konzentrationsinvariante Phasenumwandlungen in  $\beta$  Cu-Zn-Al mit niedrigem Al-Anteil auftreten, sehr begrenzt sind. Die durch das Diffusionsschweißen erzeugten Konzentrationsgradienten sind in der Lage, alle Zusammensetzungen abzubilden, in denen solche Umwandlungen möglich sind. Der Anteil von Al auf Cu-Zn-Legierungen hat einen sehr hohen Einfluss auf die Art der auftretenden Phasenumwandlung, da bereits kleine Änderungen der Zusammensetzung zu einem vollständigen Wechsel des Mechanismus führen. Der Zn-Gehalt hat ebenfalls einen maßgeblichen Einfluss auf das Auftreten von konzentrationsinvarianten Phasenumwandlungen. Aus der Betrachtung der Solvustemperatur wird deutlich, dass in den vorliegenden Cu-Zn-Al-Legierungen, die vorwiegend massiv umwandeln, eine retrograde Löslichkeit vorhanden ist und damit in diesen Konzentrationsbereichen eine treibende Kraft für die Umwandlung vorliegt. Für Al-Konzentrationen oberhalb von 1 Gew.-% reicht diese treibende Kraft nicht mehr aus, um einen signifikanten Anteil von  $\beta$  in  $\alpha_m$  umzuwandeln, bevor das Temperaturfenster der Umwandlung unterschritten wird.

Wie in Kapitel 4.2.3 gezeigt, ist die Bildung von Martensit nur geringfügig von der Abkühlrate abhängig, sobald die kritische Abkühlrate für die Umwandlung und  $M_s$  erreicht wird. Um eine Aussage über das Auftreten der martensitischen Phasenumwandlung zu treffen, ist die Betrachtung von  $M_s$  für die vorliegenden Legierungen naheliegend. Allerdings haben die auf Basis der Literatur berechneten  $M_s$  keine hohe Aussagekraft, ob martensitische Umwandlung

stattfindet, da die errechneten Temperaturen in einem sehr breiten Intervall liegen. In den experimentell beobachteten Zusammensetzungen, in denen Martensitumwandlung auftritt, kann das die errechnete  $M_s$  nicht mit der vorliegenden Temperatur des Abschreckmediums von  $-19\text{ °C}$  in Zusammenhang gebracht werden. Theoretisch sollte in allen beobachteten Proben martensitische Umwandlung auftreten, wenn auch in einem geringeren Konzentrationsbereich, was ebenfalls nicht beobachtet werden kann.

Tabelle 4.1: Konzentrationsbereich für die konzentrationsinvarianten Phasenumwandlungen in Cu-Zn-Al Legierungen, mit der in den jeweiligen Konzentrationsbereichen vorliegenden Solvustemperatur als Starttemperatur der Massivumwandlung [101] und der auf Basis von Gleichung 2-1 errechneten Martensitstarttemperatur

Aluminiumkonzentration	Konzentrationsbereich für Zn, Rest Cu	Solvustemperatur $\alpha + \beta$ in $\alpha$	Martensitstarttemperatur $M_s$
0 Gew.-%	37...39,5 Gew.-%	500...620 °C	-99...100 °C
0,5 Gew.-%	36...38 Gew.-%	430...550 °C	-87...70 °C
0,75 Gew.-%	35...36,5 Gew.-%	450...550 °C	-24...94 °C
1 Gew.-%	34...35 Gew.-%	480...600 °C	37...116 °C
1,5 Gew.-%	34...36 Gew.-%	530...720 °C	-145...9 °C

Neben den Auswirkungen der Al-Konzentration auf den Mechanismus der Phasenumwandlung lässt sich ebenfalls ein Einfluss von Al auf die Breite der Umwandlungszonen feststellen, wie in Abbildung 4.15 dargestellt. Mit zunehmendem Anteil von Al verkleinert sich der Bereich in der konzentrationsinvariante Phasenumwandlungen auftreten. Dies lässt sich zum einen auf den Einfluss von Al auf die retrograde Löslichkeit von Zn erklären, da bereits geringe Mengen Al die Löslichkeit von Zn in  $\alpha$  stark reduzieren. Neben der Breite der Umwandlungszone lässt sich zudem beobachten, dass der Gefügeanteil von  $\alpha_m$  im Vergleich zu M mit zunehmendem Al Anteil sinkt. Darüber hinaus bewirkt Al ein Absinken von  $M_s$ , sodass auch die martensitische Umwandlung bei der gegebenen

Abschrecktemperatur nur noch in kleineren Bereichen der untersuchten Proben stattfinden kann.

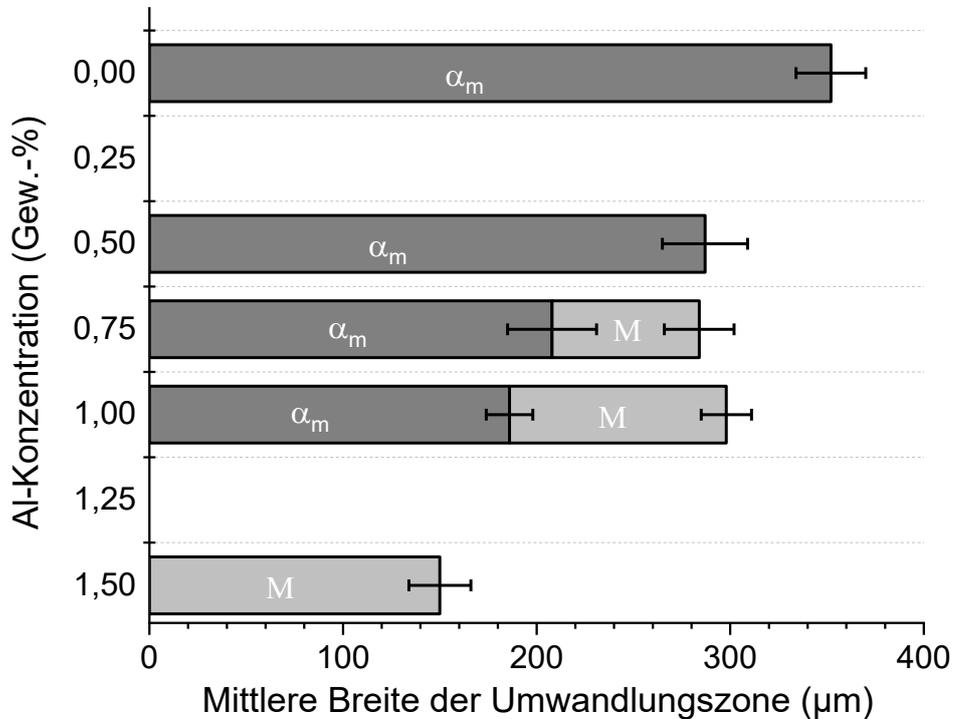


Abbildung 4.15: Breite der  $\alpha_m$  und M Umwandlungszonen in Abhängigkeit der Al-Konzentration

Für Massivumwandlung kann auf Basis von  $T_{\text{sol}}$ , das Zeitintervall  $\Delta t$  der Massivumwandlung aus den Abschreckkurven bestimmt werden, in dem eine treibende Kraft für die Umwandlung vorhanden ist. Bildet man das Verhältnis der Breite der Umwandlungszone in einem Diffusionspaar mit der Zeitintervall der Massivumwandlung, so erhält man die mittlere Geschwindigkeit der Massivumwandlung im jeweiligen Diffusionspaar, die in Abbildung 4.16 dargestellt sind. Die in dieser Arbeit bestimmten Werte für die Umwandlungsrate binärer Cu-Zn Diffusionspaare liegen in derselben Größenordnung wie die in der Literatur beschriebenen Werte von  $10^{-2}$  m/s [9, 41, 46].

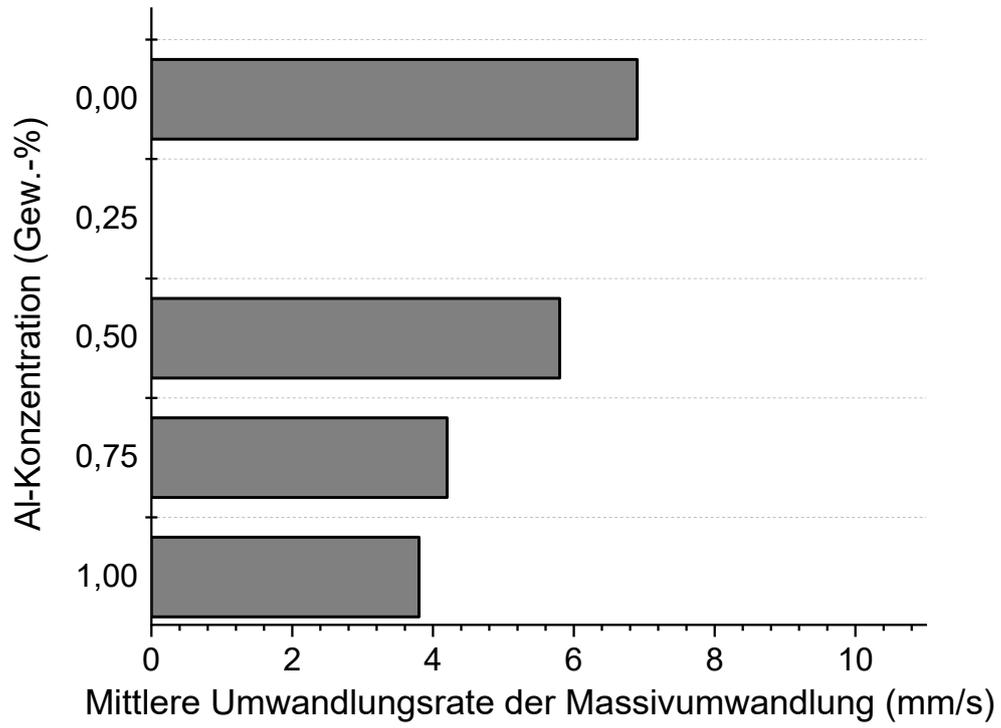


Abbildung 4.16: Umwandlungsrate der Massivumwandlung in Abhängigkeit der Al-Konzentration

#### **4.4 Pulsheizversuche zur Untersuchung von der Konkurrenz zwischen raschen Phasenumwandlung in der Cu-Zn-Al Legierung „CuZn38Al-C“**

Durch die in die Probe eingebrachten Heizpulse soll die Probe in einen definierten Temperaturbereich gebracht werden. Das durch vorheriges Abschrecken von hohen Temperaturen eingefrorene, einphasigen  $\beta$ -Gefüge wird schnell in das  $\alpha$ -Einphasengebiet aufgeheizt und dort gehalten. Die Zieltemperatur wurde auf  $475 \pm 25$  °C bei einer Heizrate  $>10^6$  K/s festgelegt. Das für die konzentrationsinvariante Phasenumwandlung geeignete Temperaturgebiet wurde, wie in Abbildung 4.17 a) mit roten Rechtecken markiert, in großen Teilen der Probe erreicht. Der lokalisierte Wärmeeintrag mit einem Temperaturmaximum bei  $T_{\max}$  ist klar in der Temperaturverteilung über die Probe erkennbar.

Die Wärmeleitung nach dem Puls ist eindimensional, wie aus dem Vergleich der Wärmeverteilung direkt nach dem Puls mit der nach 100 ms Abkühlzeit (Abbildung 4.17 b) ersichtlich wird. Während des Abkühlprozess wandert das Temperaturmaximum in die Mitte der Probe, also der Punkt, der am weitesten von den Spannbacken entfernt ist. Dies bedeutet, dass die Wärme hauptsächlich durch Konduktion in die Kupferspannbacken, die eine Wärmesenke darstellen, stattfindet. Diese bleiben durch ihre hohe thermische Masse bei einer konstanten Temperatur. Da das initiale Temperaturmaximum direkt nach dem Puls näher an einer der Spannbacken lag als das Temperaturmaximum während des Abkühlprozesses bedeutet, dass die Temperaturbereiche, welche für die konzentrationsinvariante Phasenumwandlung geeignet sind, zwar eine identische Aufheizung erfahren haben, danach jedoch unterschiedlich abkühlen. Der Bereich auf der heißen Seite der Probe, mit A in Abbildung 4.17 markiert, kühlt schneller ab als den Bereich auf der anderen Seite des Temperaturmaximums, die mit B in Abbildung 4.17 markiert ist.

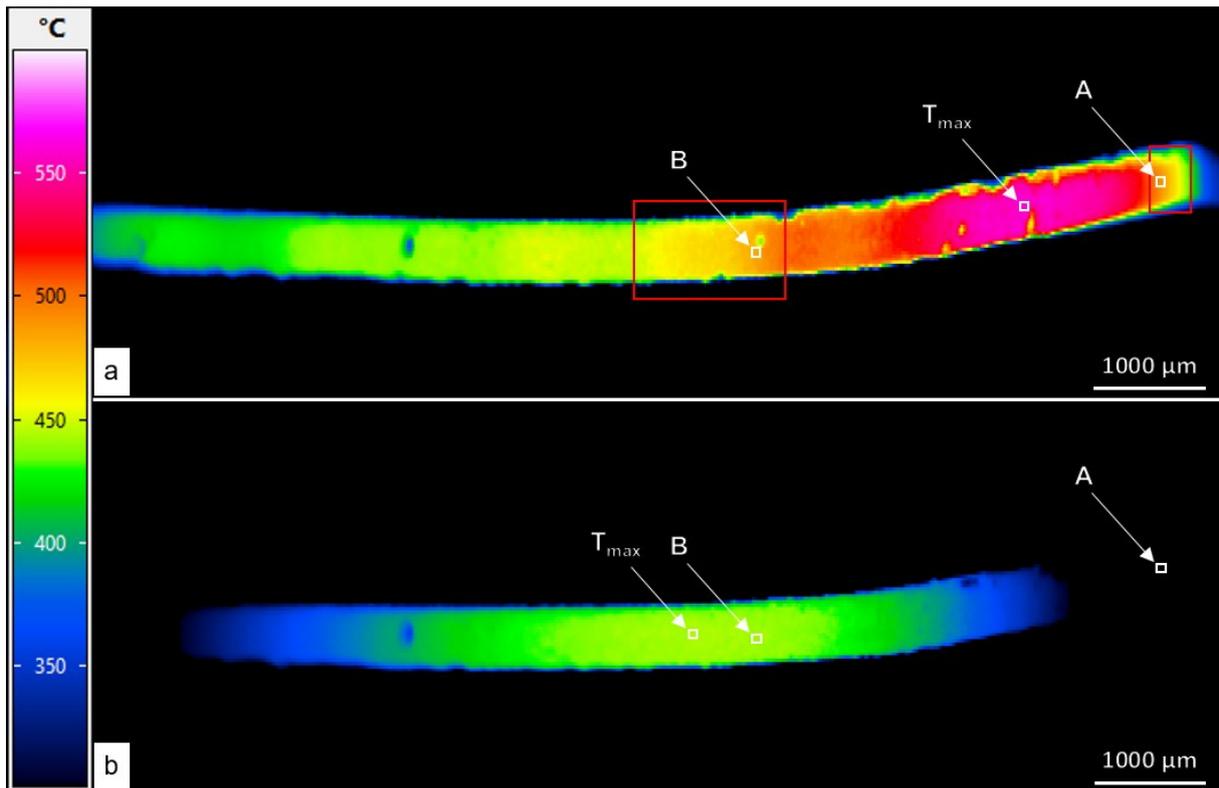


Abbildung 4.17: Temperaturverteilung nach dem direkt nach dem 95 µs Heizpuls a) und nach 100 ms Abkühlzeit b) [110]

Die Temperaturkurven an den Positionen A und B, die in Abbildung 4.18 dargestellt sind, zeigen dass an beiden Stellen eine Temperatur von 483 °C direkt nach dem 95 µs erreicht wurde. Dies entspricht einer Heizrate von  $5,08 \cdot 10^6$  K/s. Der Zeitraum in dem der jeweilige Bereich der Probe im  $\alpha$ -Einphasengebiet, also etwa im Temperaturbereich von 325...500 °C verbleibt, ist sehr unterschiedlich. An der Position A kühlt die Probe innerhalb von 25 ms auf 300 °C, das untere Ende des gewählten Messbereichs der IR-K, ab, was einer Kühlrate von  $7,3 \cdot 10^3$  K/s entspricht. An Position B bleibt die Temperatur zunächst für 28 ms konstant bei 483 °C und sinkt anschließend mit einer Rate von  $7,2 \cdot 10^2$  K/s ab und erreicht das untere Ende des Messbereichs 284 ms nach dem Heizpuls.

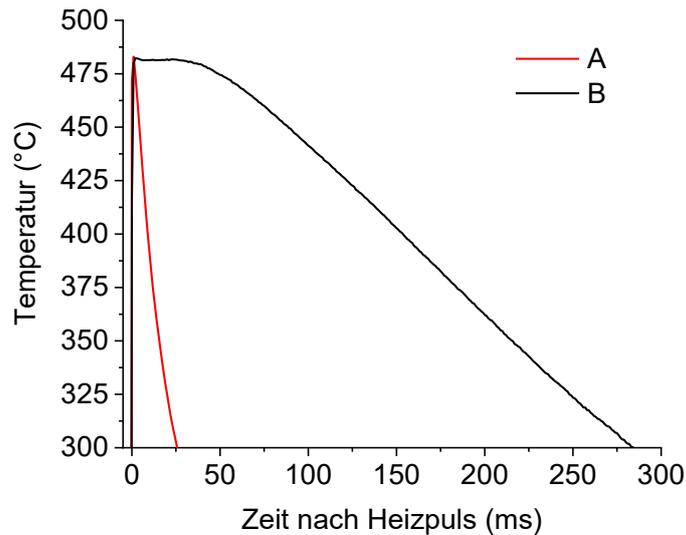


Abbildung 4.18: Temperaturkurven der mit A und B markierten Stellen in Abbildung 4.17 nach einem 95  $\mu$ s Heizpuls [110]

Die hohe Auflösung der IR-K bietet damit die Möglichkeit die lokalen Heiz- und Kühlraten mit Gefügeveränderungen zu korrelieren, da für jedes Pixel der Thermografieaufnahme eine vollständige Temperaturkurve vorliegt. Das schnelle Aufheizen und Kühlen an der Stelle A in Abbildung 4.17 resultiert in einer  $\beta$  zu  $\alpha$  Phasenumwandlung, welche an den  $\beta$  Korngrenzen beginnt, wie in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Bildung von  $\alpha$  an der Grenzfläche zeigt morphologisch stabiles Wachstum, gekennzeichnet durch das parallel zur Korngrenze verlaufende Phasenwachstum. Der rechte Rand, der neu gebildeten  $\alpha$  Phase, zeigt erste Anzeichen von morphologischer Instabilität. Die Gefüge der vorliegenden Phase lässt keinen eindeutigen Schluss zu, ob es als Folge massiver oder gleichgewichtsnaher Phasenumwandlungen entstanden ist. EDX Messungen, welche im REM durchgeführt wurden, zeigen einen Konzentrationsunterschied zwischen  $\beta$  und  $\alpha$ , welcher allerdings deutlich geringer ist als bei den Gleichgewichtskonzentrationen zu erwarten wäre. Damit hat die stattgefunden Phasenumwandlung sowohl einen konzentrationsinvarianten als auch einen diffusionskontrollierten. Innerhalb der  $\beta$  Körner und an vereinzelt Stellen an der Grenzfläche ist zusätzlich morphologisch instabil gewachsenes  $\alpha$  zu beobachten, bei denen ein größerer Zn-Konzentrationsunterschied zu  $\beta$  durch EDX Messungen im REM festzustellen ist.

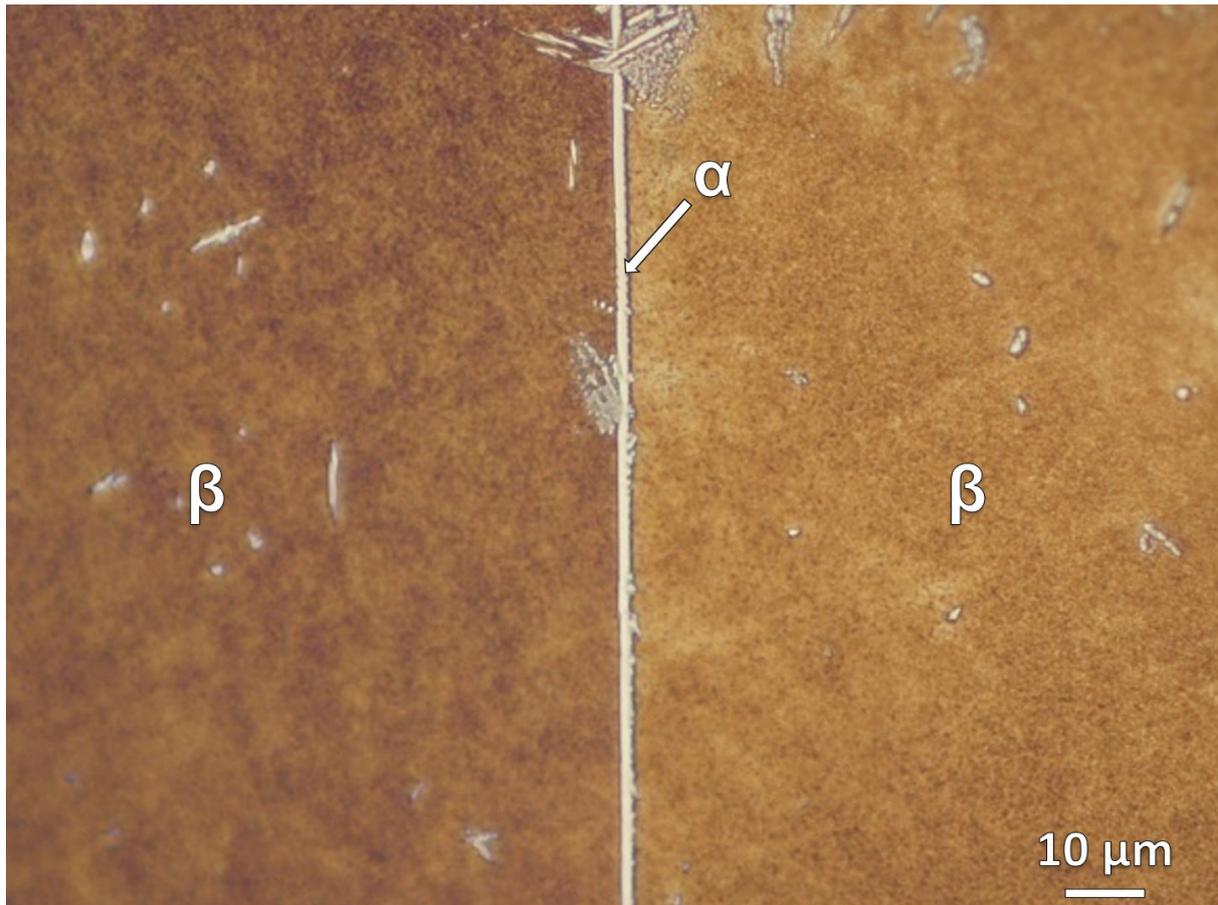


Abbildung 4.19: Umgewandeltes Gefüge nach dem Pulsheizen an der in Abbildung 4.17 mit A gekennzeichneten Stelle [110]

Das Gefüge, an der in Abbildung 4.17 mit B in gekennzeichneten Stelle, ist vollkommen unterschiedlich, wie in Abbildung 4.20 dargestellt. An den ehemaligen  $\beta$  Korngrenzen ist kein morphologisch stabil gewachsenes  $\alpha$  zu erkennen. Im Gegensatz zu dem Bereich mit hoher Abkühlrate sind große Teile des  $\beta$  Gefüges in  $\alpha$  umgewandelt, welche eine für eine diffusionskontrollierte Phasenumwandlung bei hohen Temperaturen typische Stabform hat. Einen Hinweis auf eine Scherkomponente kann dabei im Gefüge nicht identifiziert werden. EDX Messungen im REM bestätigen, dass sich die Zusammensetzung von  $\beta$  zu  $\alpha$  gemäß der berechneten Gleichgewichtskonzentrationen dieser Phasen bei 480 °C [101] ändert. Ein konzentrationsinvarianter Anteil der Phasenumwandlung ist damit nicht mehr zu beobachten.

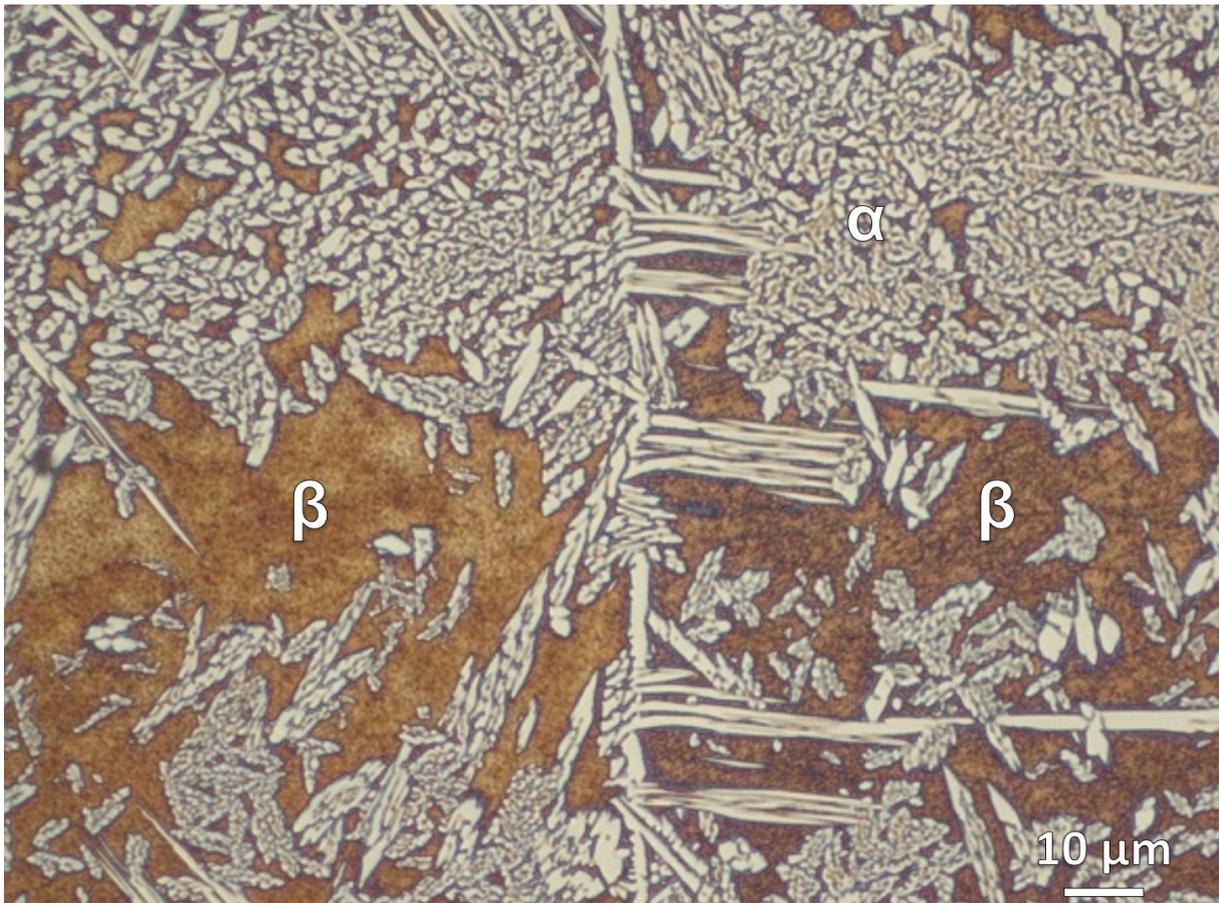


Abbildung 4.20: Umgewandeltes Gefüge nach dem Pulsheizen an der in Abbildung 4.17 mit B gekennzeichneten Stelle [110]

Für die genauere Analyse der gewachsenen  $\alpha$  Phase wurden Lamellen für TEM Untersuchungen geschnitten. Eine STEM Aufnahme des Gefüges an der Stelle A ist in Abbildung 4.21 dargestellt. An der ehemalige  $\beta$  Korngrenze sind 200 nm morphologisch stabiles  $\alpha$  aufgewachsen. Danach findet weiteres morphologisch instabiles Wachstum über eine Distanz von 50...100 nm statt, in der die Wachstumsfront nicht mehr parallel zur ehemaligen Korngrenze ist. Die aufgenommen Beugungsbilder zeigen für ein kfz Kristallgitter in [1-10] Orientierung für  $\alpha$  und krz in [-111] für  $\beta$ . Da die Untersuchungen bei Raumtemperaturen stattfinden, wurde für  $\beta$  das geordnete Kristallgitter von  $\beta'$  (krz B2) identifiziert.

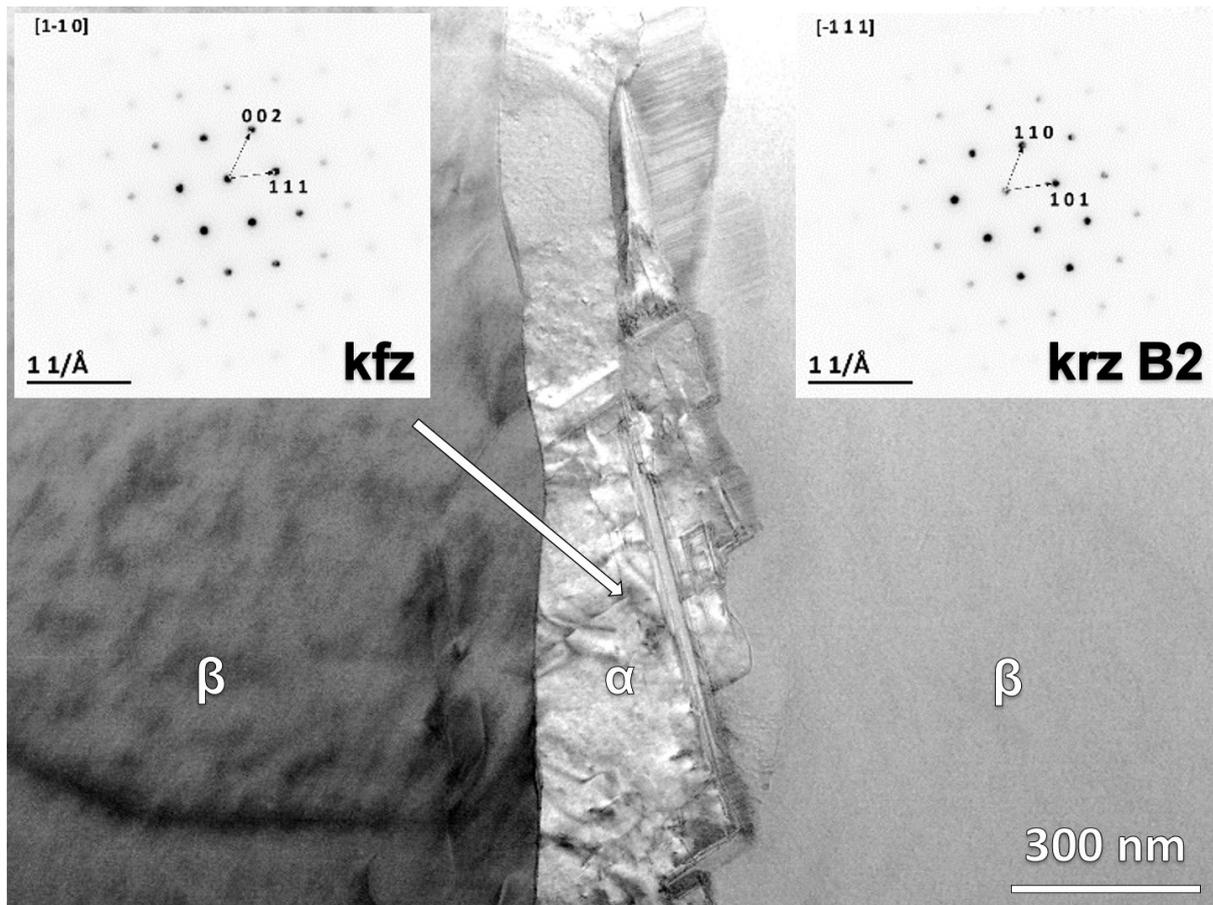


Abbildung 4.21: ABF STEM Aufnahme des Gefüges an der Stelle A

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Heizpulse und Untersuchung des Einflusses längerer Haltezeit im Temperaturbereich der konzentrationsinvarianten Phasenumwandlung wurden Proben mehreren Heizpulszyklen ausgesetzt. Wie die Temperaturkurven in Abbildung 4.22 zeigen, konnten die Heizkurven des Bereiches A in Abbildung 4.17 in einer vergleichbaren Probe in zwei aufeinanderfolgenden Heizpulsen mit einer Länge von 95  $\mu\text{s}$  erreicht werden. Beim ersten Heizpuls wird eine Temperatur von 486  $^{\circ}\text{C}$  erreicht, was einer Heizrate von  $5,11 \cdot 10^6 \text{ K/s}$  entspricht, während beim zweiten Puls eine Temperatur von 495  $^{\circ}\text{C}$  erreicht wird, was einer Heizrate von  $5,21 \cdot 10^6 \text{ K/s}$  entspricht. Nach dem ersten Puls erreichte die Probe nach 64 ms die Messgrenze von 300  $^{\circ}\text{C}$ , was einer Kühlrate von  $2,9 \cdot 10^3 \text{ K/s}$  entspricht und bei Puls 2 wird die Messgrenze nach 66 ms erreicht, was einer Kühlrate von  $3,0 \cdot 10^3 \text{ K/s}$  entspricht. Beide Kühlraten sind damit geringer als bei der Vergleichsprobe nach einem Puls. Die kumulierte Haltezeit nach zwei Pulsen im Temperaturbereich der Massivumwandlung von 325...500  $^{\circ}\text{C}$  beträgt 108 ms im Vergleich zu den 21 ms nach einem Heizpuls.

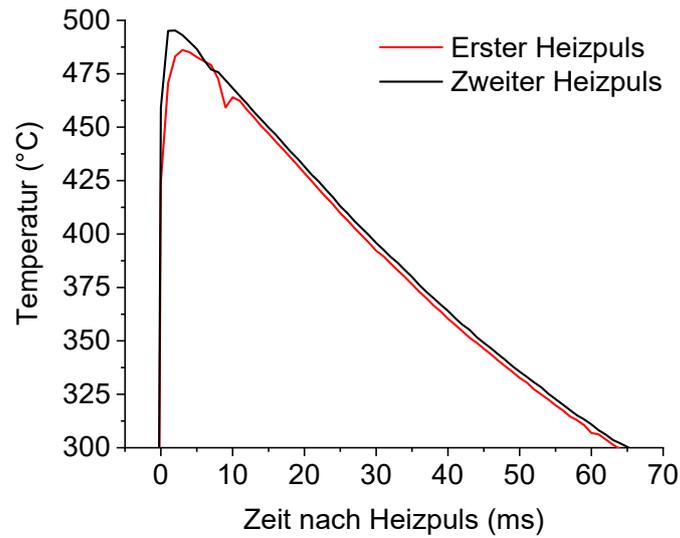


Abbildung 4.22: Temperaturkurven der beobachteten Probenstelle für zwei aufeinanderfolgenden  $95\mu\text{s}$  Heizpulse

Das nach zwei Heizpulsen vorhandene Gefüge ist bei geringen Vergrößerungen nicht von dem in Abbildung 4.19 gezeigten Gefüge nach einem Puls zu unterscheiden. Bei der Untersuchung des entstandenen  $\alpha$  im STEM sind die Unterschiede zwischen den beiden Wärmebehandlungen sehr deutlich, wie in Abbildung 4.23 dargestellt. Die entstandenen  $\alpha/\beta$  Phasengrenzen liegen parallel zur ehemaligen  $\beta$  Korngrenze, welche innerhalb der  $\alpha$  Phase sichtbar ist. Damit ist  $\beta$  an der Korngrenze durch einen Heizpuls  $\alpha$  in einer Breite 320 nm morphologisch stabil und durch den anderen Heizpuls weitere 200 nm morphologisch stabil und 50...100 nm morphologisch instabil aufgewachsen.

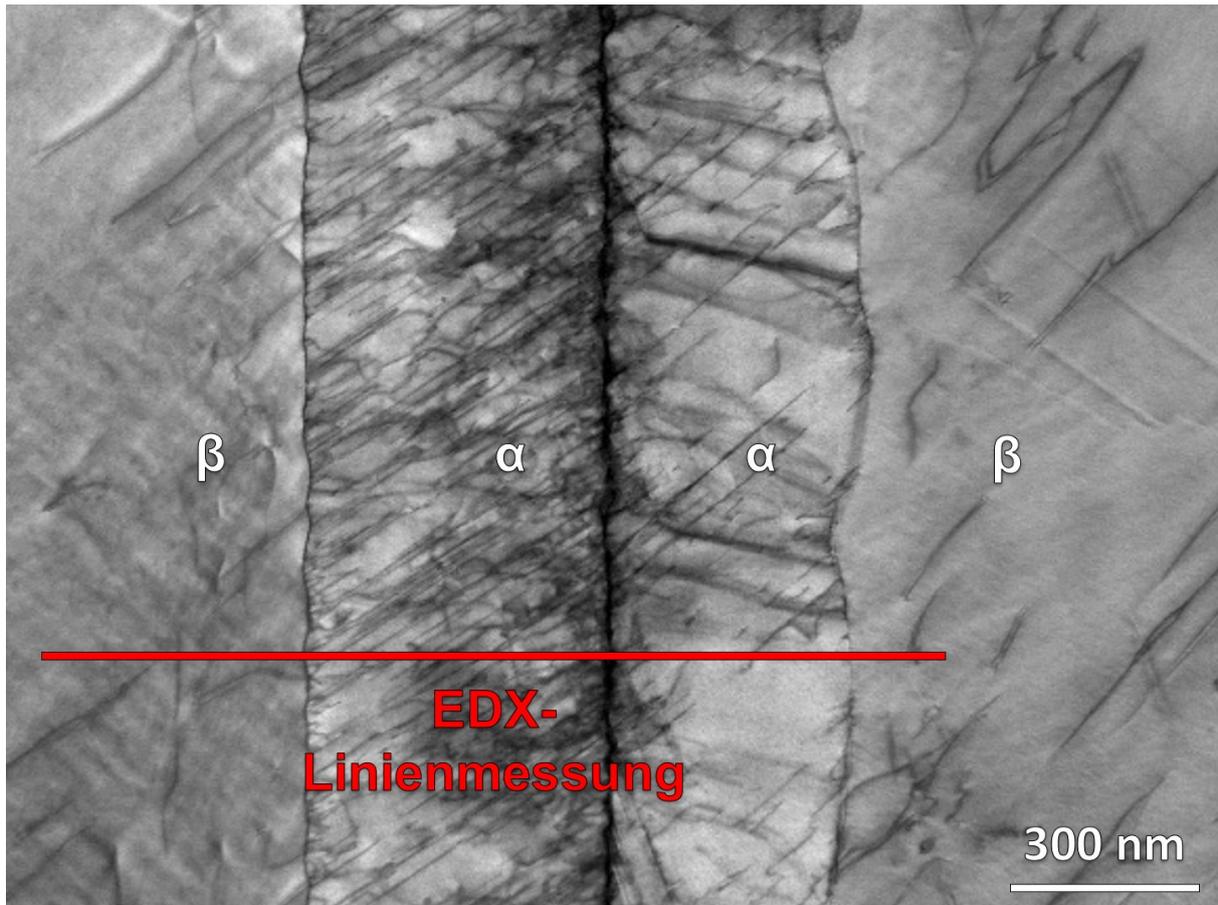


Abbildung 4.23: ABF STEM Aufnahme des Gefüges nach den beiden, in Abbildung 4.22 dargestellten, sequenziellen Heizpulsen

Zur Bestimmung des Wachstumsmechanismus der vorliegenden Phasenumwandlung wurden die Zusammensetzungen mit EDX im Bereich der Phasengrenzflächen gemessen. In Abbildung 4.24 ist das Zn-Konzentrationsprofil entlang der in Abbildung 4.23 dargestellten Linie gezeigt, wobei in jedem Messpunkt eine konstante Al-Konzentration von  $0,2 \pm 0,05$  Gew.-% gemessen wurde. An der  $\alpha/\beta$  Grenzfläche, ist eine Zn-Konzentrationsüberhöhung auf 40 Gew.-% festzustellen, wobei die Diffusionszone eine Breite von etwa  $0,25 \mu\text{m}$  aufweist. Die Zn-Ausgangskonzentration von  $\alpha$  ist leicht niedriger als das nicht umgewandelte  $\beta$ , wobei die Abweichung innerhalb der Messtoleranz des verwendeten Verfahrens liegt. An der ehemaligen  $\beta$  Korngrenze ist ein Abfall der Zn-Konzentration zu beobachten.

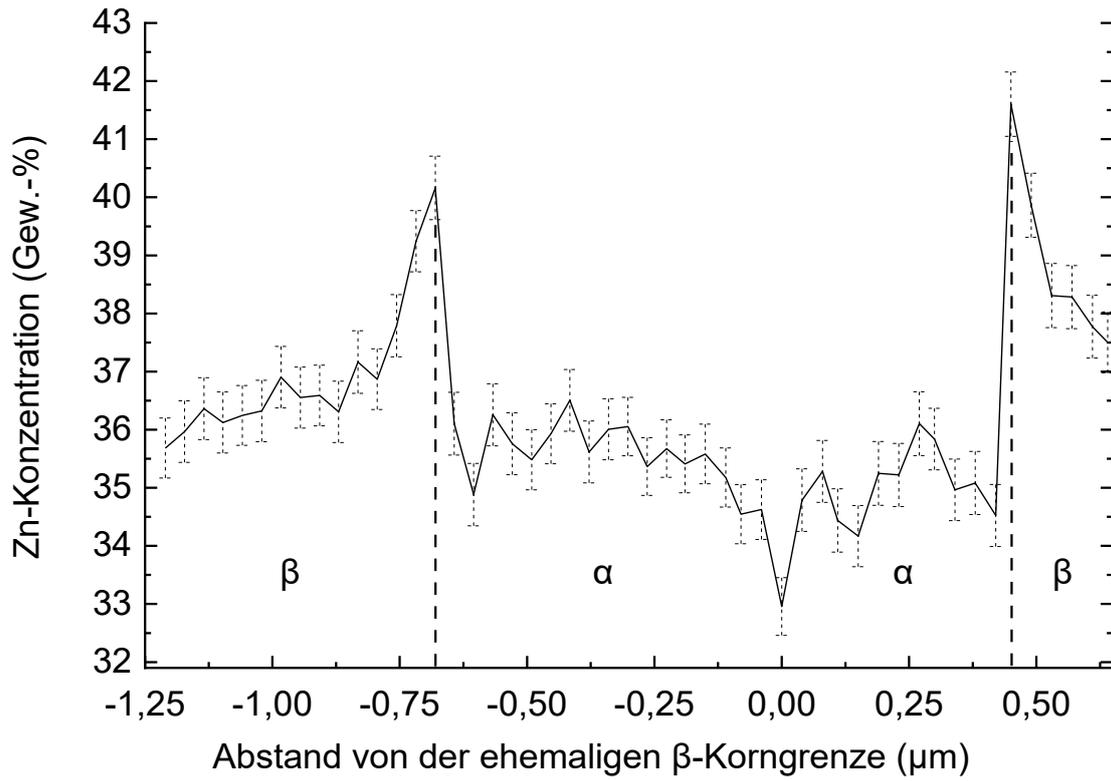


Abbildung 4.24: Zn-Konzentrationsprofil entlang der in Abbildung 4.23 dargestellten Linie

## 5 Diskussion

### 5.1 Einfluss der Unterkühlung auf den Mechanismus der Phasenumwandlung von Cu-Zn-Al Legierungen mit Konzentrationsgradienten nach Abschreckversuchen

#### 5.1.1 Martensitische Phasenumwandlung

Der für Massivumwandlung und martensitische Umwandlung geeignete Konzentrationsbereich bei den beobachteten Abkühlraten in Cu-Zn-Al Legierungen mit geringem Al Anteil ist, im Vergleich zu den in der Literatur intensiv untersuchten Formgedächtnislegierungen, bei denen nur Martensit auftritt, sehr klein. Aufgrund der hohen Löslichkeit von Zn im  $\alpha$ -Cu Mischkristall sind beispielsweise im Diffusionspaar CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 Konzentrationen von 34...36 Gew.-% Zn notwendig, siehe Tabelle 4.1.  $M_s$  ist in hohem Maße abhängig vom Zn und Al Gehalt der Legierung, wie Formel 2-1 zeigt. Die in dieser Arbeit beobachteten martensitischen Gefüge weisen eine geringere Zwillingsdichte auf, als die in der Literatur beschriebenen Formgedächtnislegierungen [32]. Zwillinge sind maßgeblich für den Formgedächtniseffekt [32]. Daher ist davon auszugehen, dass Cu-Zn-Al Legierungen mit geringem Al Gehalt zwar prinzipiell den Formgedächtniseffekt zeigen könnten, dieser aber aufgrund der geringeren Zwillingsdichte in einem sehr viel geringerem Maße auftritt, was eine technische Verwendung stark einschränkt.

Weiterhin wurde in den beobachteten Legierungen mit Konzentrationsgradienten eine Abhängigkeit des martensitischen Gefüges von der Abkühlrate festgestellt, wie in Kapitel 4.2.3 dargestellt. Bei niedrigeren Abkühlraten sind die Martensitplatten breiter, weisen eine Linsenform auf und haben einen höheren Abstand voneinander. Martensit tritt außerdem nicht mehr entlang der gesamten  $\alpha/\beta$  Phasengrenze, sondern in kleinen isolierten Inseln nahe der Grenzfläche auf. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass eine niedrigere Abkühlrate zu einer Martensitbildung bei geringeren Unterkühlungen und damit zu einer geringeren Rate der Nukleation führt. Die Spannungen im  $\beta$  Kristall an den Spitzen des bereits gebildeten Martensits verhindern die Bildung weiterer Martensitplatten mit fortschreitender Unterkühlung. Deshalb kommt es mit zunehmender Unterkühlung zu einem lateralen Wachstum der bereits vorhandenen Martensitplatten und folglich zu einem gröberen Gefüge.

Für verschiedene Legierungssysteme, wie z.B. Fe-C, wurde in der Literatur ein Einfluss der Korngröße auf die martensitische Umwandlung beschrieben. In diesem Legierungssystem führen große Körner zu einer Erhöhung von  $M_s$  [111, 112]. So resultiert eine Erhöhung der Korngröße von 35 auf 50  $\mu\text{m}$  in einem Anstieg von  $M_s$  um 15 K [111]. In den für diese Arbeit betrachteten Diffusionspaaren liegt eine Korngröße von 1 mm vor, was den Schluss nahelegt,

dass hierdurch die martensitische Umwandlung beeinflusst wurde. Die verfügbare Literatur, welche  $M_s$  in Cu-Zn-Al Legierungen betrachtet hat, berücksichtigt diesen Faktor allerdings nicht, bzw. es sind keine Angaben über die vorliegenden Korngrößen verfügbar [20, 34-38]. Daher kann der Einfluss der Korngröße auf die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente nicht endgültig geklärt werden. Der Einfluss der Korngröße auf  $M_s$  mit 10 K bei Verdoppelung der Korngröße ist im Vergleich zum Einfluss der Zn und Al Konzentration auf  $M_s$  mit 100 K bei Erhöhung des Legierungsanteils um 1 Gew.-%, wie in Formel 2-1 beschrieben, gering.

### 5.1.2 Massivumwandlung

Neben Martensit konnten auch massiv umgewandelte Gefüge in Cu-Zn-Al Proben mit Konzentrationsgradienten beobachtet werden, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben. In Proben mit homogener Zusammensetzung wird das massiv umgewandelte Gefüge durch blockartig und vorwiegend in der Nähe von Korngrenzen auftretendes  $\alpha_m$  charakterisiert [15, 41, 42, 45, 46, 51]. Ein entsprechendes Beispiel dafür ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben mit Zn Konzentrationsgradienten zeigen hingegen eine vollständige Massivumwandlung entlang der ehemaligen  $\alpha/\beta$  Phasengrenze im gesamten Konzentrationsbereich, wie in Abbildung 4.11 dargestellt. Dabei formen sich einzelne Körner aus  $\alpha_m$ , die ihre charakteristisch blockartige Struktur zeigen. Die beobachteten Kristallorientierungen sind dabei unabhängig von der Kristallorientierung der Mutterphase. Die Korngrößen sind vergleichbar mit denen in der Literatur beschriebenen Gefügen [15, 41, 51], obwohl das Ausgangsgefüge der in dieser Arbeiten untersuchten Proben deutlich größere Körner aufweist. In dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse unterstützt die These, dass das massive Gefüge unabhängig vom Gefüge der Mutterphasen ist [43]. In der Literatur wird beschrieben, dass Massivumwandlung hauptsächlich an den Korngrenzen stattfindet [51], wohingegen die in dieser Arbeit betrachteten großen Körner der  $\beta$  Ausgangsphase als Folge des Diffusionsschweißprozesses eine vermehrte Bildung von  $\alpha_m$  durch Nukleation in den Körnern selbst und an der  $\alpha/\beta$ -Phasengrenze bedingte.

Ebenfalls konnte in dieser Arbeit für breite Zusammensetzungsbereiche bestätigt werden, dass Massivumwandlung im Konzentrationsbereich der retrograden Löslichkeit von  $\alpha$  beim Abschrecken aus dem  $\beta$ -Einphasengebiet zwischen  $T_{sol}$  und unterer  $T_0$  Temperatur stattfinden kann.

## 5.2 Konkurrenz von Phasenumwandlungen in Cu-Zn-Al bei hohen Abkühlraten

In der Literatur wurden für Cu-Zn-Al bisher nur Experimente beschrieben, in denen entweder Massivumwandlung [41, 42] oder Martensitumwandlung [18-22] auftritt. Es gibt Cu-Zn-Al Legierungen, vor allem solche mit geringem Al Anteil, welche sowohl massiv als auch martensitisch umwandeln können, es also zu einer Konkurrenz beider Mechanismen während des Abschreckens bei hohen Temperaturen kommt. In anderen Legierungssystemen und reinen Elementen, bei denen ebenfalls beide Umwandlungen auftreten können, wird in der Literatur die Abkühlgeschwindigkeit als bestimmenden Faktor für die Art der auftretenden Phasenumwandlung beschrieben. In der Literatur wird für Proben aus reinen Elementen ebenfalls die Abkühlgeschwindigkeit als diejenige messbare Größe genannt, die bestimmt, welche Umwandlung auftritt [15], wie in Abbildung 2.7 am Beispiel Fe dargestellt. Im Zuge dieser Arbeit wurden Abschreckversuche mit Proben durchgeführt, welche einen Zusammensetzungsbereich von 1...2 Gew.-% Al und 30...50 Gew.-% Zn im ternären System Cu-Zn-Al abdecken. Die chemische Zusammensetzung in Kombination mit der Abkühlgeschwindigkeit konnte als Faktor für das Auftreten von konzentrationsinvarianten Phasenumwandlungen identifiziert und Zusammensetzungsbereiche für die jeweilige Phasenumwandlung bei einer Abkühlrate von 250 K/s und 2700 K/s beschrieben werden. Die Zusammensetzung hat dabei ebenfalls einen maßgeblichen Einfluss auf die Massivumwandlung [15, 41, 42, 45, 46, 51] und die Martensitumwandlung, hauptsächlich in der Form der veränderten  $M_s$  [20, 35, 37]. Wie jedoch in Abbildung 4.14 am Beispiel CuZn30Al1//CuZn50Al1 zu sehen, gibt es auch Legierungen, bei denen es zu einer Überschneidung des Konzentrationsbereiches der Massivumwandlung mit dem der Martensitumwandlung, im konkreten Beispiel 34...35 Gew.-% Zn, kommt. Am Beispiel des Diffusionspaares CuZn30Al1//CuZn50Al1 wird damit deutlich, wie komplex der Zusammenhang der beiden konzentrationsinvarianten Umwandlungen in Cu-Zn-Al ist.

Die für diese Arbeit durchgeführten Experimente an Cu-Zn-Al Legierungen mit Zn-Konzentrationsgradienten und variierend, geringem Al-Gehalt haben gezeigt, dass Martensitumwandlung bereits bei einer Abkühlrate von 250 K/s auftreten kann. Voraussetzung dafür ist, dass  $M_s$  während des Abkühlvorgangs unterschritten wird, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben. Gleichzeitig wurden Proben beobachtet, welche bei einer Abkühlrate von 2700 K/s ausschließlich massiv umwandeln, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben. Durch Optimierung des Al Gehaltes konnten zudem erstmals Cu-Zn-Al Proben erzeugt werden, welche sowohl durch Massivumwandlung als auch durch Martensitumwandlung entstandene Gefügebestandteile enthalten, wie in Kapitel 4.3 gezeigt.

In Abbildung 5.1 ist basierend auf denen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen exemplarisch für das Diffusionspaar CuZn30Al1//CuZn50Al1, der Umwandlungsmechanismus in Abhängigkeit zur Abkühlgeschwindigkeit dargestellt. Wie in Abbildung 4.13 gezeigt hat das Gefüge dieser Probe sowohl massive als auch martensitische Anteile. Wie aus den Konzentrationsprofilen in Abbildung 4.14 ersichtlich, hat das massiv umgewandelte Gefüge eine durchschnittliche Zn Konzentration von 34 Gew.-% und das martensitisch umgewandelte Gefüge eine durchschnittliche Zn Konzentration von 35 Gew.%. Sowohl Massivumwandlung als auch Martensitumwandlung benötigen eine ausreichend hohe Abkühlrate. Bei sehr niedrigen Raten kommt es zu diffusionskontrollierter Umwandlung unter Gleichgewichtsbedingungen. Wird die Abkühlgeschwindigkeit sukzessiv erhöht, so ist der Umwandlungsmechanismus nicht mehr ausschließlich durch weitreichende Diffusionsprozesse bestimmt. Diffusion in der Grenzfläche mit kurzer Reichweite beginnt an Bedeutung zu gewinnen, bis der Umwandlungsmechanismus ausschließlich von ihr bestimmt wird. Ab diesem Moment spricht man von Massivumwandlung, welche bei der Solvustemperatur von etwa 550 °C, für den gezeigten Fall von 34 Gew.-% Zn und 1 Gew.-% Al, beginnt. Dabei lässt sich zunächst keine Martensitumwandlung feststellen, obwohl das Abschreckverfahren  $M_s$ , für die örtlich vorliegende Zusammensetzung 116 °C, erreicht, da auf -21 °C abgekühlt wird. Die Ursache hierfür liegt in der Tatsache, dass bei Erreichen von  $M_s$  keine  $\beta$  Gefügebestandteile mehr vorhanden sind, welche martensitisch umwandeln können.  $\beta$  wurde bereits durch die Massivumwandlung, die ebenfalls durch eine hohe Umwandlungsgeschwindigkeit gekennzeichnet ist, vollständig in  $\alpha_m$  umgewandelt, sodass die martensitische Umwandlung vollständig unterdrückt wird. Wird die Abkühlgeschwindigkeit weiter erhöht, so kann durch Massivumwandlung  $\beta$  nicht mehr vollständig umwandeln, bevor  $M_s$  erreicht wird. Aus dem Gefüge der Probe, das in Abbildung 4.13 dargestellt ist, wird dies durch das plötzliche Auftreten von Martensit in einem Bereich direkt an der ehemaligen Phasengrenze ersichtlich, welche den Startpunkt der Umwandlung darstellt. Da die vorliegenden Proben einen Konzentrationsgradienten haben, liegt eine lokale Zn Konzentration von 35 Gew.-% für die martensitisch umgewandelten Gefügebestandteile vor. Da die Kinetik der martensitischen Umwandlung wesentlich höher ist als die der Massivumwandlung, was sich durch die mehrere Größenordnungen höhere Wachstumsgeschwindigkeit von  $10^3$  m/s [14] zeigt, findet diese bevorzugt statt. Das Gefüge von Proben bei den entsprechenden Abkühlraten ist durch eine zeitlich getrennte Abfolge von massiver und martensitischer Umwandlung geprägt. Mit weiter zunehmender Abkühlrate sinkt der Anteil des massiv umgewandelten Gefüges, da das Zeitintervall, in dem die Umwandlung stattfinden kann, weiter sinkt. Letztendlich wird ein Punkt erreicht, in dem der zu  $\alpha_m$

umgewandelte Phasenanteil so gering ist, dass nur noch martensitisch umgewandeltes Gefüge beobachtet werden kann.

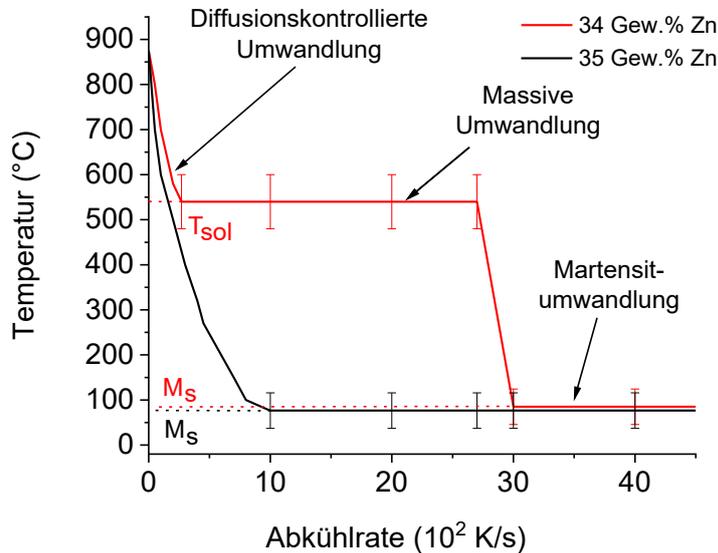


Abbildung 5.1: Auftretende Phasenumwandlungen im Diffusionspaar CuZn30Al1//CuZn50Al1 für eine Zn Konzentration von 34 und 35 Gew.-%

Für einen Erklärungsansatz, warum es zu einem Wechsel des Umwandlungsmechanismus kommt, der die verschiedenen Phasenumwandlungen in ihrer Gesamtheit erfassen kann, wurde eine Betrachtung der Umwandlungsreichweite der einzelnen Umwandlungen in Kapitel 4.3 durchgeführt. Umwandlungsreichweiten von Massiv- und Martensitumwandlungen wurden aus den Profilen in Abbildung 4.14 bestimmt. Daraus ergab sich die Breite der massiv und martensitisch umgewandelten Zonen in Abbildung 4.15 und die Umwandlungsrate der Massivumwandlung in Abbildung 4.16. Es wird ersichtlich, dass die Erhöhung des Al-Gehaltes, bei gegebener Abkühlrate, die Geschwindigkeit der Massivumwandlung reduziert oder sogar komplett unterdrücken kann. Für die beobachtete Änderung der Umwandlungsrate gibt es zwei mögliche Erklärungsansätze. Die Verkleinerung des Intervalls zwischen  $T_{sol}$  und der unteren  $T_0$  oder eine Reduzierung der treibenden Kraft der Phasenumwandlung durch den erhöhten Al-Anteil. Für die untersuchten Diffusionspaare ändert sich das Temperaturintervall der Umwandlung um maximal 50 °C durch Zulegieren. Daraus resultiert eine Änderung von weniger als 10 %, während sich die Umwandlungsrate halbiert und der Effekt damit nicht ausschlaggebend sein kann. Die absolute treibende Kraft für die  $\beta$  zu  $\alpha_m$  Phasenumwandlung ändert sich ebenfalls nur geringfügig, was aus den sehr ähnlichen Solvustemperaturbereichen,

siehe Tabelle 4.1, ersichtlich wird, womit beide offensichtlichen Ursachen ausgeschlossen werden können.

In der Literatur wird das Wachstum der Massivumwandlung durch Diffusionsprozesse mit geringer Reichweite beschrieben [54, 59], wie auch modellhaft in Abbildung 2.6 dargestellt. Atome können die Grenzfläche überschreiten und verändern ihr chemisches Potential. Die Verluste der Wechselwirkungen mit anderen Atomen durch Diffusion in Richtung der Grenzfläche, hauptsächlich also Reibung, wird mit  $\Delta G^t$  bezeichnet. Die gesamte treibende Kraft für die Bewegung der Grenzfläche  $\Delta G^{\text{total}}$  kann als konstant angesehen werden. Durch ein weiteres Legierungselement, wie das in dieser Arbeit betrachtete Al, wird die Diffusion an der Grenzfläche komplexer. Durch mehr Wechselwirkungsprozesse muss ein größerer Teil von  $\Delta G^{\text{total}}$  für  $\Delta G^t$  aufgewendet werden. Das führt zu einer Reduzierung der treibenden Kraft für die Bewegung der Grenzfläche  $\Delta G^m$  und damit zu einer geringeren Umwandlungsrate. Die Aufspaltung der treibenden Kraft in einen Anteil für Platzwechsel und die Fortbewegung der Grenzfläche ist in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt. In der Literatur wird die Anhäufung einer der Legierungsanteile in der Diffusionszone, welche sich in der Form einer Konzentrationsspitze der Höhe  $X^{\beta/\alpha}$  an der Grenzfläche der Umwandlungsfront zeigt, als Mechanismus für die Massivumwandlung beschrieben, was dazu führt, dass sich die Zusammensetzungen der  $\alpha$  und  $\beta$  Phase an der Grenzfläche unterscheiden [46, 59, 62, 63, 113, 114]. Damit eine Phasenumwandlung stattfinden kann, müssen diese unterschiedlichen Zusammensetzungen, mit der Geschwindigkeit der fortschreitenden Umwandlungsfront erhalten bleiben, was zu lokaler Diffusion in der Grenzfläche führt. Die Geschwindigkeit der Umwandlungsfront hängt neben der Höhe des Konzentrationsunterschiedes außerdem vom Diffusionskoeffizienten in den jeweiligen Phasen ab [56, 115]. Für Cu-Zn sind Konzentrationen an der Grenzfläche in der Form von Gleichgewichtskonzentrationen der  $\alpha$  und  $\beta$  Phase bei der jeweiligen Temperatur eindeutig. Durch die Zugabe von Al verlangsamt sich die Diffusion in der Grenzfläche, weshalb sich die Zusammensetzung der Phasen und die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung anpassen müssen, um wieder im Gleichgewicht zu sein.

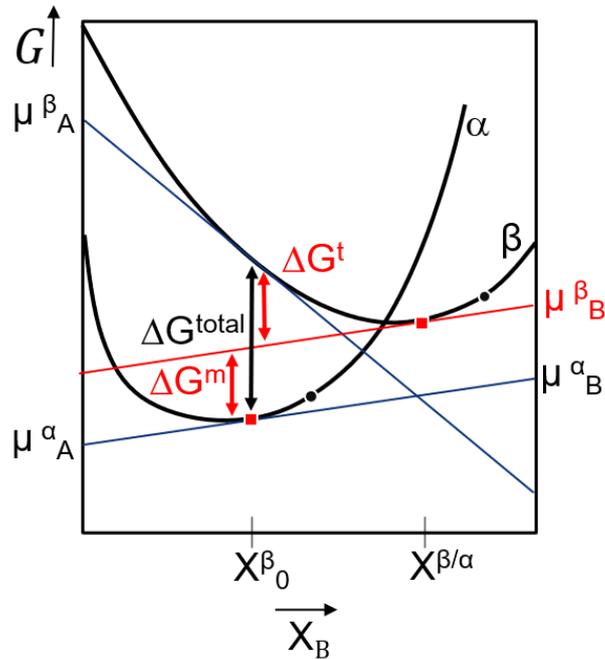


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung für die treibende Kraft der  $\beta$  zu  $\alpha_m$  Massivumwandlung mit Aufteilung der treibenden Kraft  $\Delta G^{\text{total}}$  in treibende Kraft für die Bewegung der Grenzfläche  $\Delta G^m$  und Diffusionsverluste  $\Delta G^t$  durch das vorhandene chemische Potential  $\mu^{\beta_B}$  an der Grenzfläche (nach dem Modell von Hillert [114]) [97]

Ein höherer Al Gehalt der Legierung erhöht somit die Verluste der Diffusionsprozesse entlang der Grenzfläche. Zusammen mit der Tatsache, dass Al Atome schwerer akkommodiert werden können, führt dies unter der Annahme einer konstanten verfügbaren treibenden Kraft zu einer Reduzierung der treibenden Kraft für die Bewegung der Grenzfläche.

Beide konzentrationsinvarianten Umwandlungen können innerhalb desselben Konzentrationsbereiches auftreten. Für die martensitische Umwandlung muss die Abkühlrate hoch genug sein, damit nicht das gesamte  $\beta$  bereits bei höheren Temperaturen massiv umgewandelt ist oder die Zn Konzentration lokal höher sein als dessen maximale Löslichkeit in  $\alpha$ . Martensitumwandlung erzeugt hohe innere Spannung, sodass eine höhere treibende Kraft und damit eine höhere Unterkühlung notwendig sind. Damit findet die martensitische Umwandlung deutlich unter Temperaturen statt, bei denen Diffusionsprozesse eine Rolle spielen. Massivumwandlung hingegen beruht auf Diffusion mit geringer Reichweite an der Grenzfläche und ist thermodynamisch bereits bei geringen Unterkühlungen möglich. Deshalb

startet die Massivumwandlung, wenn die Temperatur das  $\alpha$  Einphasengebiet bei der jeweiligen Zusammensetzung erreicht wird.

Konzentrationsbereiche, in denen sowohl die massive als auch die martensitische Umwandlung möglich sind, wurden bisher unzureichend in der Literatur betrachtet. Massivumwandlung wird als dominierende Umwandlungsform in binärem Cu-Zn und Martensitumwandlung als dominierende Umwandlungsform in Cu-Zn-Al Formgedächtnislegierungen beschrieben.

Um das komplexe Zusammenspiel der einzelnen Phasenumwandlungen besser zu veranschaulichen ist in Abbildung 5.3 ein Ausschnitt des Phasendiagramms dargestellt, welches um die Temperaturbereiche der einzelnen Umwandlungen erweitert wurde. Bei den Versuchen, die im Zuge der Erstellung dieser Arbeit durchgeführt wurden, also sowohl bei Abschreck- als auch bei Pulsheizversuchen, konnten Phasenumwandlungen in direkter Konkurrenz zueinander experimentell beobachtet werden. Dabei konnte der in der Literatur beschriebene Umstand, dass Massivumwandlung während Abschreckversuchen auftritt, sobald  $T_{sol}$  unterschritten wird [9], experimentell bestätigt werden. Allerdings kommt es zu einem Wechsel des Mechanismus zu Martensitischer Umwandlung, sobald  $M_s$  unterschritten wird, sofern noch nicht umgewandelte  $\beta$  Phase vorhanden ist. Martensitische Umwandlung tritt dabei bevorzugt auf, da ihre Umwandlungsgeschwindigkeit mehrere Größenordnungen höher als bei Massivumwandlung liegt [14, 46]. Aufgrund der für die Versuche verwendeten Diffusionspaare konnten dabei wie in Kapitel 4.3 die Konzentrationsbereiche, in denen die die jeweiligen Phasenumwandlungen auftreten, beschrieben werden. In Abbildung 5.3 sind dabei zur Orientierung die Zusammensetzungen der homogenen Legierung CuZn38Al-C in Schwarz und des Diffusionspaares CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5 in Rot eingezeichnet. Diffusionsschweißproben haben eine Lücke im Zusammensetzungsbereich, da während der Wärmebehandlung eine Phasenseparation  $\alpha$  und  $\beta$  mit den Gleichgewichtskonzentrationen bei der jeweiligen Temperatur stattfindet. Dieser Bereich ist allerdings sehr klein, weshalb die Proben dennoch eine große Aussagekraft über breite Zusammensetzungsbereiche bieten.

Bei Untersuchungen der Massivumwandlung in Cu-Zn-Al Legierungen, während des pulsartigen Aufheizens der Proben wurden in der Literatur notwendige Haltezeiten von 40 ms nach dem Heizpuls in das  $\alpha$  Einphasengebiet und vor dem Abkühlen beschrieben [46, 77]. Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Versuche zeigten, dass stets eine Übergangsumwandlung aus Massivumwandlung und die diffusionskontrollierte, gleichgewichtsnahen Phasenumwandlungen in CuZn38Al-C auftrat. Dies betrifft auch die Probenbereiche, welche während einem Pulsversuch eine Gesamtzeit von 25...100 ms im  $\alpha$  Einphasengebiet verblieben, wie in Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 gezeigt. Längere

Haltezeiten in Verbindung mit niedrigeren Abkühlraten führten dabei zu vermehrt diffusionskontrollierter Phasenumwandlung, wie in Abbildung 4.18 und Abbildung 4.20 gezeigt. Dabei konnte eine Grenztemperatur von 400 °C identifiziert werden, unterhalb derer experimentell keine massiv umgewandelten Gefügeanteile beobachtet werden konnten. Allerdings steht diese Grenztemperatur bedingt durch den Versuchsaufbau in direktem Zusammenhang mit den erreichten Abkühlraten. Probenbereiche, welche eine Temperatur von unter 400 °C erreichten sind ebenfalls eine niedrige Abkühlrate und hohe Haltedauern gekennzeichnet, die eine diffusionskontrollierte Phasenumwandlung begünstigen.

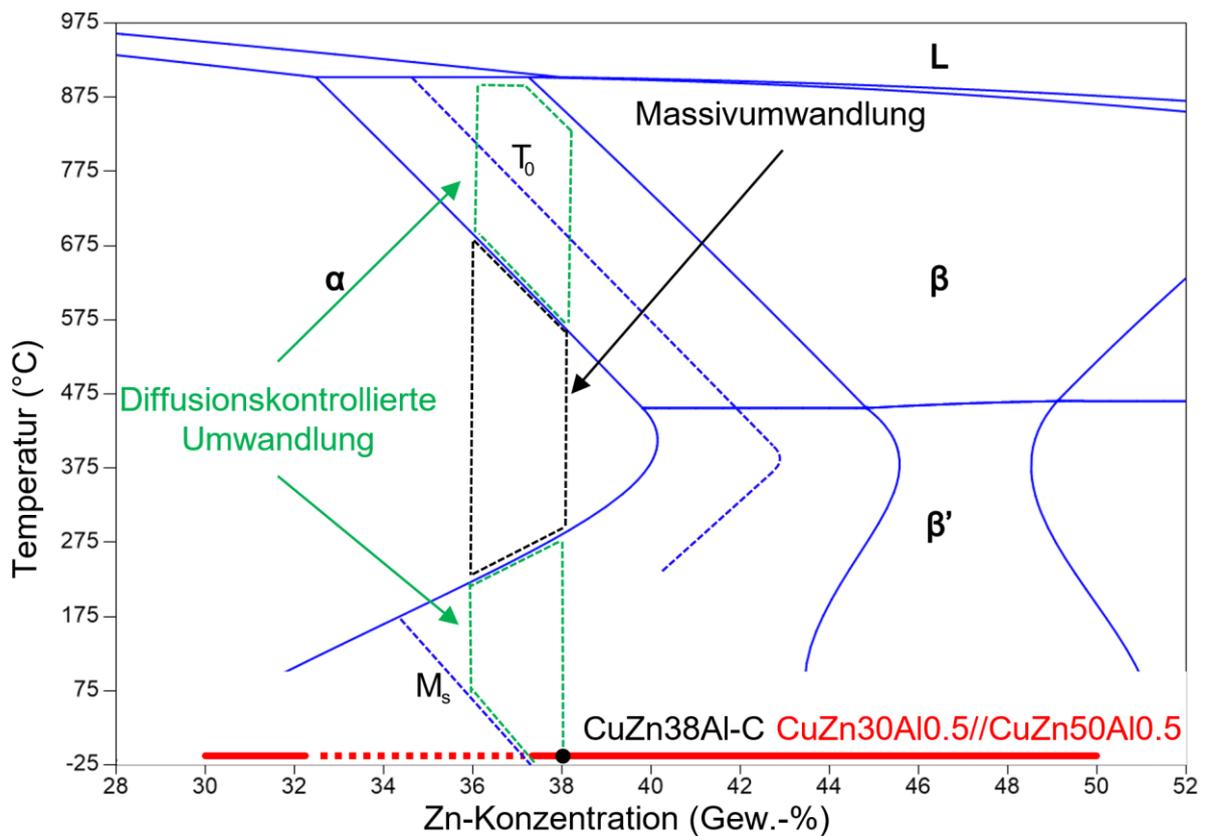


Abbildung 5.3: Ausschnitt des berechneten Cu-Zn Phasendiagramms mit 0,5 Gew.-% Al nach Liang und Schmid-Fetzer [101] und  $M_s$  nach Ahlers [18] mit Erweiterung der im Zuge der Ergebnisse ermittelten Bereiche für Massivumwandlung und diffusionskontrollierte Phasenumwandlung

Zur Abschätzung, ob die beobachteten Gefüge nach dem Pulsheizen durch reine Diffusionsumwandlung entstanden sein könnten, ist eine Betrachtung der Diffusionsreichweite während der Versuche notwendig. Stationären Zustand kann das Quadrat der Diffusionsreichweite  $x$  mit Formel 5-1 [116] abgeschätzt werden, wobei  $D$  die

Diffusionskonstante des diffundierenden Elements im vorliegenden Werkstoff und  $t$  die Zeit, in der Diffusion stattfinden konnte, ist. Für  $D_{Zn}$  in CuZn38Al-C wird der für CuZn38 ermittelte Wert von  $8,8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  [117] angenommen, während  $t$  der Haltezeit im Massivumwandlungsbereich von 25 ms aus Abbildung 4.18 ist.

$$x^2 = 6 \cdot D \cdot t \qquad 5-1$$

Für die Diffusionsreichweite  $x$  für Zn in CuZn38Al-C während der in Kapitel 4.4 beschriebenen Pulsheizversuche ergibt sich etwa  $0,36 \mu\text{m}$ . Die analysierten CuZn38Al-C Proben, weisen nach einem  $95 \mu\text{s}$  Heizpuls und einer Haltedauer von 25 ms eine etwa  $1 \mu\text{m}$  breite  $\alpha$  Phase auf, wie in Abbildung 4.19 dargestellt, die über eine  $0,25 \mu\text{m}$  Breite Konzentrationsüberhöhung durch Diffusion an der Phasengrenze verfügen, wie in Abbildung 4.24 dargestellt. Es kann somit ausgeschlossen werden, dass die beobachteten Gefüge durch Diffusionsumwandlung mit Gleichgewichtsbedingungen an der Grenzfläche entstanden sind, was zwei mögliche Erklärungsansätze nahelegt.

Erstens könnten die Gefüge bereits während der Abschreckprozedur vor den Heizpulsen entstanden sein. Allerdings zeigten vergleichbare Proben, welche nach dem Abschrecken im LM untersucht wurden, keine vergleichbaren Strukturen an den Phasengrenzen. Bei denen für diese Arbeit untersuchten CuZn38Al-C Referenzproben vor dem Pulsheizen wurde nach dem Abschrecken ein einphasiges  $\beta$  Gefüge beobachtet. Diese wurden allerdings nicht im selben Umfang mit elektronenmikroskopischen Methoden untersucht wie die Proben nach dem Pulsheizen. Damit kann eine vorherige Umwandlung nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Der zweite Erklärungsansatz ist, dass bei den Proben ein Übergangszustand zwischen Diffusion und Massivumwandlung vorliegt. Dies würde sich ebenfalls mit denen im Phasendiagramm in Abbildung 4.24 sichtbaren Konzentrationsüberhöhungen an der Phasengrenze und den leichten Konzentrationsunterschieden zwischen den beiden Phasen von 0,5 Gew.-% decken, welche bei vollständiger Massivumwandlung nicht in diesen auftreten sollten. Dieser Unterschied in Zusammensetzung deckt sich allerdings auch nicht mit denen aus dem Phasendiagramm zu erwartenden Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Phasen, die bei reiner Diffusionsumwandlung zu beobachten wären. Aufgrund der hohen Umwandlungsgeschwindigkeiten ist dabei außerdem zu bedenken, dass sich die Lage der Solvuslinien und damit die Grenzflächenkonzentrationen in Abhängigkeit mit der Umwandlungsgeschwindigkeit als Folge von solute drag ändern [118]. Da alle vorhandene Gefüge nach dem Pulsheizen immer Merkmale massive und gleichgewichtsnaher

Phasenumwandlung zeigen, ist es wahrscheinlicher, dass experimentell Übergangszustände erreicht werden konnten. Die der Literatur beschriebenen Inkubationszeiten für die Massivumwandlung von 10...40 ms [46, 77] konnten auch in dieser Arbeit bestätigt werden. In Probenbereichen mit kürzeren Haltedauern wurde keine Umwandlung beobachtet, während in Probenbereichen mit längeren Haltezeiten bei höheren Temperaturen, etwa 475 °C der Umwandlungsmechanismus dann vollständig zur gleichgewichtsnahen Umwandlung wechselt.

Damit kann herausgestellt werden, dass bei sehr hohen Abkühlraten alle Phasenumwandlungen unterdrückt werden, welche Diffusion als Teil ihres Umwandlungsmechanismus benötigen. In diesem Fall kommt es ausschließlich zur martensitischen Umwandlung, sobald  $M_s$  unterschritten wird. Wird die Abkühlrate reduziert, tritt Massivumwandlung tritt in Cu-Zn-Al stets in Kombination mit gleichgewichtsnaher Umwandlung auf und ist daher als Teilfeld der Gleichgewichtsphasenumwandlung dargestellt. Abhängig von der Abkühlrate kann der Zeitraum, in dem die Legierung innerhalb des  $\alpha$ - $\beta$  Zweiphasengebietes oberhalb von  $T_{sol}$  verweilt, sehr gering sein, sodass Phasenanteile als Folge der Gleichgewichtsumwandlung sehr klein sein können. Damit tritt bei Cu-Zn-Al Legierungen mit höheren Legierungsanteilen vermehrt die Martensitumwandlung auf und das Umwandlungsfeld der Massivumwandlung wird kleiner, da ihre kritische Abkühlrate nicht in gleichem Maße beeinflusst wird. Der nächste logische Schritt wäre die quantitative Untersuchung von Cu-Zn-Al Legierungen und das Aufstellen von ZTU-Diagrammen für die einzelnen Umwandlungen. Die in dieser Arbeit gewonnene experimentellen Daten sind noch nicht ausreichend, um mehr als die getroffenen qualitativen Aussagen zu untermauern. Außerdem ist für Temperaturen unterhalb von  $0,5 T_m$  über die tatsächlichen Gleichgewichtsphasen in Cu-Zn-Al nur wenig bekannt, da die treibenden Kräfte der Phasenumwandlung zwar vorhandenen sind [101], allerdings keine Umwandlung stattfindet. Es gibt auch keine experimentellen Daten zu den Phasengleichgewichten bei tiefen Temperaturen. Das Phasendiagramm ist hier extrapoliert [101].

### 5.3 Pulsheizen als experimentelle Forschungsmethodik

Durch schnelles Aufheizen und Abkühlen können gezielt physikalische Eigenschaften von Proben analysiert werden. Ein naheliegender Ansatz um einen entsprechenden Versuchsansatz zu gestalten, ist es, den elektrischen Widerstand einer Probe zu nutzen, um Wärme durch elektrischen Strom einzuführen, da elektrische Energie sehr leicht skalierbar ist. Entsprechende Versuchsaufbauten zur Durchführung von Pulsheizversuchen wurden in der Literatur für verschiedene Anwendungsfälle beschrieben. Dazu gehören Untersuchungen von Phasenumwandlungen während schnellen Heizpulsen [46, 77, 78], Kalorimeter [82, 119], die Messung von spezifischen elektrischen und thermischen Widerständen [85, 87, 90] und die Messung der spezifischen Wärmekapazität von Materialien [83, 89, 120].

Drei kritische Komponenten aller Versuchsaufbauten zum Pulsheizen auf Basis des elektrischen Widerstands einer Probe sind die Energiequelle, die Schaltelektronik für den Stromkreis und die Probengeometrie. Für die Umsetzung von hohen Heizraten bei  $\mu\text{s}$  Pulslängen setzen die in der Literatur beschriebenen Pulsheizmethoden auf eine Hochspannungsstromversorgung [46, 77, 79, 86, 88, 89]. Diese bietet zwar ausreichende Energiereserven und Leistungsabgabe, schränkt allerdings die Probengeometrie auf Dünndrahtproben mit hohen Widerständen ein. Außerdem kann Hochspannung nur mit speziellen elektrischen Bauteilen geschaltet werden, die nur eingeschränkt für den jeweiligen Versuchsansatz konfigurierbar sind.

Dies führt dazu, dass existierende Pulsheizgeräte in der Regel für einen speziellen Versuchsansatz entwickelt und umgesetzt wurden und dementsprechend nur mit substanziellen Modifikationen für beispielsweise andere Probenmaterialien verwendet werden können. Wie vergleichend in Tabelle 5.1 dargestellt, gelang es, viele Einschränkungen in Bezug auf die Versuchseigenschaften zu überwinden. Grundlage dafür war ein Niederspannungsansatz in Verbindung mit sehr hohen elektrischen Strömen von mehreren kA. Dieser konnte durch den konsequenten Einsatz von verfügbarer Gleichstrom-Leistungselektronik umgesetzt werden. Die so frei einstellbaren Spannungskurven zeigen während des Heizversuches eine sehr hohe Stabilität und folgen linear dem temperaturabhängigen elektrischen Widerstand der Probe während des Aufheizens, wie in Abbildung 3.8 dargestellt. Die daraus resultierenden Heizkurven sind mit dem Pulsheizgerät wiederhol- und reproduzierbar, wie in Abbildung 4.22 gezeigt.

Tabelle 5.1: Vergleich ausgewählter Eigenschaften in der Literatur beschriebener Versuchsaufbauten zum Pulsheizen mit dem für diese Arbeit weiterentwickelten Pulsheizgeräts

Eigenschaft	Versuchsaufbauten zum Pulsheizen in der Literatur	Für diese Arbeit umgesetztes Pulsheizgerät
Länge eines einzelnen Heizpulses und verwendete Spannung	$\mu\text{s}$ Puls (Hochspannung) [46, 77, 79, 86, 88, 89] oder ms Puls (Niederspannung) [82-85]	$\mu\text{s}$ bis ms Strompuls (Niederspannung)
Einstellung der Prozessparameter für $\mu\text{s}$ Pulse	Spannung durch Wechsel von Komponenten einstellbar [46, 77, 79, 86, 88, 89]	Stufenlos einstellbare Spannung und Pulslänge in Steuerungssoftware
Anzahl der aufeinanderfolgenden Heizpulse	1 [46, 77, 79, 82-86, 88, 89]	1...50
Vorheizung der Proben	-	Optional über Steuerungssoftware
Maximale Heizrate	$10^{12}$ K/s [79]	$10^7$ K/s
Temperaturmessung	Punktmessung mit Photodetektor [79] oder Pyrometer [83]	Flächenmessung mit kalibrierter IR-Kamera
Probengeometrie für $\mu\text{s}$ Pulse	Dünndraht [46, 77, 79, 86, 88, 89]	Dünndraht oder Flachprobe

In Kombination mit weiteren besonderen Merkmalen aus dem Versuchsaufbau ist das beschriebene Pulsheizgerät in der Lage für verschiedenste Versuchsansätze eingesetzt zu werden. Zu diesen Merkmalen gehört die kalibrierte Messung der Temperaturverteilung über eine gesamte Probe, wie in Abbildung 4.17 dargestellt. Dies wurde durch den Einsatz einer Hochgeschwindigkeits-Wärmebildkamera erreicht. Ein weiteres Merkmal ist die geringe Anforderung an Geometrie und Beschaffenheit der Proben, da nur deren elektrischen

Widerstand berücksichtigt werden muss, während ein breites Spektrum an Heizraten von  $10^3$  K/s bis  $10^7$  K/s, mehrere aufeinanderfolgende Heizpulse, sowie eine Vorheizfunktion der Proben zur Verfügung steht.

In dieser Arbeit wurde in Kap. 4.4 ein Anwendungsfall des Pulsheizens an Cu-Zn-Al Legierungen beschrieben, bei denen lokal gemessenen Temperaturen während des Heizpulses mit den vorhandenen Gefügen experimentell in Zusammenhang gebracht werden konnten. Diese Versuche sind wiederholbar durchführbar. Ausgehend von diesem Anwendungsfall sind weitere Untersuchungen durch Pulsheizen zur Untersuchung von Phasenumwandlungen in anderen Legierungssystemen ohne weiteren Entwicklungsaufwand in Bezug auf den Versuchsaufbau möglich. Lediglich die Prozessparameter Pulsdauer, elektrische Ströme und Probengeometrie müssen für den jeweiligen Anwendungsfall individuell definiert werden, während alle Rahmenbedingungen bereits durch das Pulsheizgerät gegeben sind.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Festkörperphasenumwandlungen in Cu-Zn-Al Legierungen experimentell untersucht. Dafür wurde ein chemisches Ätzverfahren entwickelt, das in der Lage ist, Gefüge selektiv über einen hohen Konzentrationsbereich sichtbar zu machen. So gelang es, alle bei der Wärmebehandlung entstehenden Phasen in den betrachteten Cu-Zn-Al Legierungen eindeutig und mit geringem experimentellem Aufwand zu identifizieren. Für die Analyse des Martensits bei höheren Vergrößerungen wurde polarisiertes Licht eingesetzt, um dessen Doppelbrechungseigenschaften auszunutzen. Der entstehende Kontrast und dementsprechend die Bildqualität sind abhängig von der metallographischen Präparation der Proben. Durch das Entfernen der oberflächennahen Verformungen und Kratzer durch Vibrationspolitur konnte ein Orientierungskontrast zwischen verschiedenen  $\alpha$ ,  $\alpha_m$  und  $\beta$  Körnern mit unterschiedlichen Kristallorientierungen beobachtet werden. Die Kombination von zweistufiger chemischer Ätzung mit Lichtmikroskopie unter polarisiertem Licht ermöglicht es, die Cu-Zn-Al Proben mit Konzentrationsgradienten systematisch zu untersuchen.

Um große Zusammensetzungsbereiche mit überschaubarem experimentellem Aufwand untersuchen zu können, wurden diffusionsgeschweißte Proben verwendet. Diese bestanden aus zwei Probeteilen, welche homogene Al, aber unterschiedliche Zn Konzentration aufwiesen. Während des Diffusionsweißprozesses bildet sich dabei ein Konzentrationsgradient aus. Im Zuge dieser Arbeit konnte durch Abschreckversuche Martensitumwandlung und Massivumwandlung erzeugt werden. Das martensitische Gefüge in Cu-Zn-Al wird als Martensitplatten mit Domänenstruktur in selbstakkommodierenden Gruppen und Typ II Zwillingen beschrieben [18, 24, 28-30, 32]. In den Proben mit Konzentrationsgradienten konnten martensitische Gefüge mit denen in der Literatur beschriebenen Eigenschaften erzeugt werden. Massives Gefüge in Cu-Zn-Al wird als blockartige Struktur ohne Orientierungsabhängigkeit beschrieben [15, 43]. Massivumgewandeltes Gefüge mit der charakteristischen Blockform konnte in den Proben identifiziert werden. Die Untersuchung der einzelnen Kristallorientierungen zeigte dabei, dass es keine Orientierungsabhängigkeit der einzelnen Körner untereinander oder zur Mutterphase gibt.

Die martensitische Phasenumwandlung konnte in einem größeren Konzentrationsbereich analysiert werden, als dies mit Proben homogener Zusammensetzung möglich ist. Auf Basis dieser Versuche konnten erstmals die Konzentrationsbereiche für Cu-Zn-Al Legierungen mit geringen Al-Gehalten identifiziert werden, in denen martensitische und massive Umwandlung in Abhängigkeit von Zn und Al Konzentration auftritt.

Um die Massivumwandlung und deren Konkurrenz mit anderen Phasenumwandlungen zu untersuchen, wurden weiterführende Pulsheizexperimente durchgeführt. In der Literatur wurde Pulsheizen für Cu-Zn Legierungen bereits beschrieben [46, 77]. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Laborgerät entworfen und erfolgreich umgesetzt, welches eine signifikante Weiterentwicklung der existierenden Pulsheizaufbauten darstellt. Das neu aufgebaute Pulsheizgerät nutzt die Entwicklungen im Bereich der Leistungselektronik, um die Limitationen bisheriger Niederspannungspulsheizgeräte in Bezug auf die geringen Heizraten zu überwinden. Dabei wird die notwendige Heizleistung durch hohe elektrische Ströme von bis zu 22 kA bei einer Spannung von bis zu 90 V realisiert. Das beschriebene Pulsheizgerät ist folglich in der Lage metallische Proben, mit elektrischen Widerständen  $>10\text{ m}\Omega$ , mit einer Heizrate von mehr als  $10^6\text{ K/s}$  im festen Zustand aufzuheizen und anschließend wieder abzukühlen, ohne sie zu zerstören. Die für diese hohen Heizraten zum ersten Mal erfolgreich eingesetzte Niederspannung in Kombination mit Halbleiterbauelementen aus der Leistungselektronik ermöglicht eine präzise Prozesssteuerung durch Trennung des Leistungsstromkreises nach der vordefinierten Pulszeit. Eine Teilentladung der Kondensatorbank erlaubt reproduzierbare, aufeinanderfolgende Heizpulse. Dabei sind viele Parameter des Pulsheizgerätes, wie Pulszeit, Ladespannung der Kondensatorbank und Vorheiztemperatur, einstellbar. Damit kann das Gerät für eine Vielzahl von möglichen Pulsheizversuchen in Hinblick auf unterschiedliche Probenmaterialien, Zieltemperaturen oder Heizraten angepasst werden.

Die durch die Niederspannung bedingten großen Probengeometrien ließen den Einsatz von hochauflösender Temperaturmessung mit einer kalibrierten Wärmebildkamera zu. Der umgesetzte Versuchsaufbau ist der erste seiner Art, der es erlaubt, mit einer hohen zeitlichen Auflösung Temperaturkurven von einzelnen Probenbereichen aufzunehmen, anstatt nur eine durchschnittliche Proben temperatur zu messen. Mit den in diesem Pulsheizaufbau erstmals für solche Experimente eingesetzten hochauflösenden Thermografiemessungen konnten lokale Temperaturkurven einem entstehenden Gefüge zugeordnet werden. Es wurde deutlich, dass innerhalb einer Probe sehr unterschiedliche Bedingungen vorliegen, welche zu sehr unterschiedlichen Umwandlungsprozessen führen. Außerdem konnte beobachtet werden, dass in Bereichen mit hohen Abkühlraten von  $7,3 \cdot 10^3\text{ K/s}$ , massives und diffusionskontrolliertes Phasenwachstum an den Korngrenzen der  $\beta$  Körner stattfindet, während bei geringeren Abkühlraten von  $7,2 \cdot 10^2\text{ K/s}$  eine fast vollständige diffusionskontrollierte Umwandlung  $\beta$  in  $\alpha$  vonstattengeht.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] R.D. Garwood, The bainitic transformation of the beta phase in Copper-Zinc Alloys, J Inst Met 83 (1955) 64-68.
- [2] K. Takezawa, M. Sato, Formation Mechanism of  $\alpha$  Rod and  $\alpha\beta$  Plate in Cu-Zn and Cu-Zn-Al Alloys, Materials Transactions 32(8) (1991) 766-773.
- [3] K. Takezawa, S. Maruyama, K. Marukawa, S. Sato, A discussion on the formation of bainite and other precipitates in Cu-Zn and Ag-Zn alloys, Metall and Mat Trans A 25(12) (1994) 2621-2629.
- [4] G.R. Purdy, Widmanstätten Precipitation from Non-Ideal Solid Solution:  $\alpha$ in $\beta$ -CuZn, Metal Science Journal 5(1) (1971) 81-85.
- [5] E.P. Simonen, R. Trivedi, Edgewise growth of Widmanstätten alpha precipitates in brass, Acta Metallurgica 25(8) (1977) 945-950.
- [6] J. Perkins, Morphology of Widmanstätten precipitates at early stages of development, Metallography 6(3) (1973) 185-193.
- [7] H.I. Aaronson, M. Enomoto, J.K. Lee, Mechanisms of diffusional phase transformations in metals and alloys, CRC Press 2016.
- [8] P.E.J. Flewitt, The transformation characteristics of the beta phase in some copper-zinc alloys., University of Surrey, University of Surrey, Guildford, 1966.
- [9] E.B. Hawbolt, T.B. Massalski, Observations concerning the  $\beta \rightarrow \alpha$  massive transformation in Cu-Zn alloys, MT 1(8) (1970) 2315-2322.
- [10] J.D. Ayers, T.B. Massalski, Influence of competing reactions on the extent of the  $\beta$ -to- $\alpha$  massive transformation in Ag-Cd, Ag-Zn, and Cu-Zn alloys, Metall Trans 3(1) (1972) 261-271.
- [11] K. Feng, M. Z., M. L., Z. Ming, Overall Activation Energy of Isothermal Transformation in Metall Alloy and its Mechanism II. Isothermal Transformation in  $\beta$  Brasses, Acta Metall Sin 45(1) (2009) 32-36.
- [12] X.K. Meng, M.K. Kang, Y.Q. Yang, D.H. Liu, The formation mechanism of plate in beta Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys, Metall and Mat Trans A 25(12) (1994) 2601-2608.
- [13] X.-L. Wu, Thermodynamics of the Displacive Mechanism of  $\alpha_1$  Transformation in a  $\beta'$  Copper-Zinc Alloy, Materials Transactions, JIM 40(10) (1999) 1098-1101.
- [14] E.R. Petty, Martensite: fundamentals and technology, Longman, Harlow, 1970.
- [15] T.B. Massalski, Massive transformations revisited, Metall and Mat Trans A 33(8) (2002) 2277-2283.

- [16] T. Saburi, C.M. Wayman, Crystallographic similarities in shape memory martensites, *Acta Metallurgica* 27(6) (1979) 979-995.
- [17] M.A. Jaswon, J.A. Wheeler, Atomic displacements in the austenite–martensite transformation, *Acta Crystallographica* 1(4) (1948) 216-224.
- [18] M. Ahlers, Martensite and equilibrium phases in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys, *Progress in Materials Science* 30(3) (1986) 135-186.
- [19] I. Cornelis, C.M. Wayman, Phase transformations in metastable  $\beta'$  CuZn alloys—I. Martensitic transformations, *Acta Metallurgica* 22(3) (1974) 291-300.
- [20] H. Pops, Martensite in Ternary Cu-Zn-Based Beta-Phase Alloys, *Trans Metall Soc AIME* 236 (1966) 1532-1534.
- [21] G. Barceló, M. Alhers, R. Rapacioli, The Stress Induced Phase Transformation in Martensitic Single Crystal of CuZnAl Alloys, *Z. Metallkde* 70(10) (1979) 732-738.
- [22] Y.F. Hsu, W.H. Wang, C.M. Wayman, Microstructure and martensitic transformations in a dual-phase  $\alpha/\beta$  Cu-Zn alloy, *Metall and Mat Trans A* 30(3) (1999) 729-739.
- [23] D.P. Dunne, N.F. Kennon, The structure of martensite in a Cu-Zn-Al Alloy, *Scripta Metallurgica* 16(6) (1982) 729-734.
- [24] R. Zengin, N. Kayal, Structural and Morphological Investigations on Shape Memory CuZnAl Alloys, *Acta Phys. Pol. A* 118(4) (2010) 619-622.
- [25] P. La Roca, L. Isola, P. Vermaut, J. Malarría,  $\beta$ -grainsize Effects on the 18R-martensite Microstructure in Cu-based SMA, *Procedia Materials Science* 8 (2015) 1133-1139.
- [26] S. Kajiwara, T. Kikuchi, Dislocation structures produced by reverse martensitic transformation in a Cu-Zn alloy, *Acta Metallurgica* 30(2) (1982) 589-598.
- [27] T. Tadaki, M. Tokoro, K. Shimizu, Thermoelastic Nature and Crystal Structure of the Cu-Zn Martensite related to the Shape Memory, *Transactions of the Japan Institute of Metals* 16(5) (1975) 285-296.
- [28] Z. Stošić, D. Manasijevi, L. Balanovi, T. Holjevac-Grguri, U. Stamenkovi, M. Premovi, D. Mini, M. Gorgievski, R. Todorovi Effects of Composition and Thermal Treatment of Cu-Al-Zn Alloys with Low Content of Al on their Shape-memory Properties, *Materials Research* 20 (2017) 1425-1431.
- [29] E. Hornbogen, *Legierungen mit Formgedächtnis*, (1991).
- [30] E. Hornbogen, H. Warlimont, *Metalle - Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*, (6) (2016).

- [31] K. Bhattacharya, Self-accommodation in martensite, *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 120(3) (1992) 201-244.
- [32] K. Adachi, J. Perkins, C.M. Wayman, Type II twins in self-accommodating martensite plate variants in a Cu-Zn-Al shape memory alloy, *Acta Metallurgica* 34(12) (1986) 2471-2485.
- [33] T. Maki, Morphology and substructure of martensite in steels, *Phase Transformations in Steels* 2 (2012) 34-58.
- [34] M.J. Perricone, Massive Transformation Structures, *ASM Handbook Metallography and Microstructures (ASM International)* 9 (2004).
- [35] H. Pops, T.B. Massalski, Thermoelastic and Burst-Type Martensites in Copper-Zinc Beta-Phase Alloys, *Trans Metall Soc AIME* 230 (1964) 1662-1668.
- [36] D.E. Hodgson, W.H. Ming, R.J. Biermann, Shape memory alloys, *ASM International, Metals Handbook, Tenth Edition*. 2 (1990) 897-902.
- [37] H. Pops, N. Ridley, Influence of Aluminum on the Martensitic Transformation of Beta Phase CuZn Alloys, *MT* 1 (1970) 2653-2655.
- [38] H. Pops, T.B. Massalski, Some comments on the martensitic transformations in  $\beta$ -brass type alloys, *Acta Metallurgica* 15(11) (1967) 1770-1772.
- [39] L. Delaey, R. De Vos, ZTU-Diagramme einiger Kupfer-Zink-Aluminium-Legierungen, *Z. Metallkunde* 70(1) (1979) 33-37.
- [40] A.A. Arab, M. Ahlers, The stabilization of martensite in Cu-Zn-Al alloys, *Acta Metallurgica* 36(9) (1988) 2627-2638.
- [41] H.I. Aaronson, Mechanisms of the massive transformation, *Metall and Mat Trans A* 33(8) (2002) 2285-2297.
- [42] T.B. Massalski, Distinguishing features of massive transformations, *MTA* 15(3) (1984) 421-425.
- [43] H.I. Aaronson, V.K. Vasudevan, General discussion session of the symposium on "The mechanisms of the massive transformation", *Metall and Mat Trans A* 33(8) (2002) 2445-2470.
- [44] A.J. Philips, The alpha to beta transformation in brass, *Transaction of the Metallurgical Society of AIME* 89 (1930) 194-200.
- [45] A.B. Greninger, The martensite transformation in beta copper-aluminum alloys, *J AIME TRANS* 133 (1939) 204-227.
- [46] D.A. Karlyn, J.W. Cahn, M. Cohen, The Massive Transformation in Copper-Zinc Alloys, *T Metall Soc AIME* 245(2) (1969) 197-207.

- [47] J.A. Malcolm, G.R. Purdy, Morphology and morphological stability of large precipitates formed in CuZn and CuZnSn, *Trans. TMS-AIME* 239 (1967) 1391-1399.
- [48] L. Delaey, E.B. Hawbolt, T.B. Massalski, Electron Microscopy of the Massive Cu-Zn  $\alpha$  Phase, The mechanism of phase transformations in crystalline solids: proceedings of an international symposium organized by the Institute of Metals and held in the University of Manchester from 3 to 5 July 1968, Institute of Metals for the Metals & Metallurgy Trust, London, 1969, pp. 300-301.
- [49] T.B. Massalski, *Phase Transformations*, ASM, Materials Park OH, 1970.
- [50] H.I. Aaronson, S. Mahajan, G.R. Purdy, M.G. Hall, Origins of internal structure in massive transformation products, *Metall and Mat Trans A* 33(8) (2002) 2347-2351.
- [51] D. Hull, R.D. Garwood, *The Mechanism of Phase Transformations in Metals*, Institute of Metals, London, 1956.
- [52] T.B. Massalski, The mode and morphology of massive transformations in Cu-Ga, Cu-Zn, Cu-Zn-Ga and Cu-Ga-Ge alloys, *Acta Metallurgica* 6(4) (1958) 243-253.
- [53] G.R. Srinivasan, M.T. Hepworth, The crystallography of the bainite transformation in beta brass, *Acta Metallurgica* 19(10) (1971) 1121-1131.
- [54] J.H. Perepezko, T.B. Massalski, A note on the nature of massive transformation interfaces, *Scripta Metallurgica* 6(8) (1972) 743-752.
- [55] J.H. Perepezko, Growth kinetics and mechanism of the massive transformation, *MTA* 15(3) (1984) 437-447.
- [56] A. Borgenstam, M. Hillert, Massive transformation in the Fe-Ni system, *Acta Materialia* 48(11) (2000) 2765-2775.
- [57] P. Wang, V.K. Vasudevan, Composition dependence of the massive transformation from  $\alpha$  to  $\gamma$  in quenched TiAl alloys, *Scripta Metallurgica et Materialia* 27(1) (1992) 89-94.
- [58] D. Veeraraghavan, P. Wang, V.K. Vasudevan, Kinetics and thermodynamics of the  $\alpha \rightarrow \gamma$  massive transformation in a Ti-47.5 at.% Al alloy, *Acta Materialia* 47(11) (1999) 3313-3330.
- [59] M. Hillert, Nature of massive transformation, *Metall Mater Trans A* 35a(1) (2004) 351-352.
- [60] C. Yanar, J.M.K. Wiezorek, W.A. Soffa, V. Radmilovic, Massive transformation and the formation of the ferromagnetic L10 phase in manganese-aluminum-based alloys, *Metall and Mat Trans A* 33(8) (2002) 2413-2423.
- [61] J. Ågren, A simplified treatment of the transition from diffusion controlled to diffusion-less growth, *Acta Metallurgica* 37(1) (1989) 181-189.

- [62] M. Hillert, Thermodynamics of the Massive Transformation, *Metall Trans A* 15(3) (1984) 411-419.
- [63] M. Hillert, Critical limit for massive transformation, *Metall Mater Trans A* 33(8) (2002) 2299-2308.
- [64] H. Chen, S. van der Zwaag, Indirect evidence for the existence of the Mn partitioning spike during the austenite to ferrite transformation, *Philosophical Magazine Letters* 92(2) (2012) 86-92.
- [65] H. Chen, E. Gamsjäger, S. Schider, H. Khanbareh, S. van der Zwaag, In situ observation of austenite–ferrite interface migration in a lean Mn steel during cyclic partial phase transformations, *Acta Materialia* 61(7) (2013) 2414-2424.
- [66] A.V. Virkar, P. Su, K.Z. Fung, Massive transformation in bismuth oxide-based ceramics, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 33(8) (2002) 2433-2443.
- [67] B. Jönsson, J. Ågren, On the massive transformation, *Acta Metallurgica et Materialia* 38(3) (1990) 433-438.
- [68] J. Svoboda, E. Gamsjäger, F.D. Fischer, Modeling of massive transformation in substitutional alloys, *Metall and Mat Trans A* 37(1) (2006) 125-132.
- [69] J. Svoboda, J. Vala, E. Gamsjäger, F.D. Fischer, A thick-interface model for diffusive and massive phase transformation in substitutional alloys, *Acta Materialia* 54(15) (2006) 3953-3960.
- [70] J. Odqvist, On the transition to massive growth during the  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation in Fe–Ni alloys, *Scripta Materialia* 52(3) (2005) 193-197.
- [71] J. Odqvist, M. Hillert, J. Ågren, Effect of alloying elements on the  $\gamma$  to  $\alpha$  transformation in steel. I, *Acta Materialia* 50(12) (2002) 3213-3227.
- [72] A. Jacot, M. Sumida, W. Kurz, Solute trapping-free massive transformation at absolute stability, *Acta Materialia* 59(4) (2011) 1716-1724.
- [73] M. Hillert, Diffusion and Interface Control of Reactions in Alloys, *Metall Trans* 6(1) (1975) 5-19.
- [74] M. Hillert, The Role of Phase Boundaries in Phase Transformations in Metals, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 82(3) (1978) 244-248.
- [75] M.J. Bibby, J.G. Parr, Martensitic transformation in pure iron, *Journal of the Iron and Steel Institute* 202(2) (1964) 100-&.
- [76] V. Asanović, K. Delijić, N. Jauković, A study of transformations of  $\beta$ -phase in Cu–Zn–Al shape memory alloys, *Scripta Materialia* 58(7) (2008) 599-601.

- [77] J.D. Ayers, W.C. Barnes, An Apparatus for the Study of Rapid Phase Transformation Kinetics in Metals, *Rev. Sci. Instrum.* 42(3) (1971) 302-304.
- [78] S. Nichols, P.A. Mortimer, W.E. Shirt, A pulse-heating apparatus for the investigation of rapid phase transformations in metals, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 7 (1974) 777-780.
- [79] A. Kondratyev, S. Muboyajan, S. Onufriev, A. Savvatimskiy, The application of the fast pulse heating method for investigation of carbon-rich side of Zr–C phase diagram under high temperatures, *J. Alloys Compd.* 631 (2015) 52-59.
- [80] A. Cezairliyan, F. Righini, Thermodynamic Studies of the alpha --> beta Phase Transformation in Zirconium Using a Subsecond Pulse Heating Technique, *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem* 79A(1) (1975) 81-84.
- [81] A. Cezairliyan, A.P. Miiller, Thermodynamic study of the alpha beta phase transformation in titanium by a pulse heating method, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 83(2) (1978).
- [82] P. Reiter, E. Kaschnitz, A new millisecond high-temperature pulse calorimeter, *High Temperatures-High Pressures* 33(5) (2001) 505-510.
- [83] H. Watanabe, Y. Yamashita, Multiple pulse-heating experiments with different current to determine total emissivity, heat capacity, and electrical resistivity of electrically conductive materials at high temperatures, *Rev Sci Instrum* 83(1) (2012) 014904.
- [84] A. Cezairliyan, Design and Operational Characteristics of a High-Speed (Millisecond) System for Measurement of Thermophysical Properties at High Temperatures, *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section C-Engineering and Instrumentation C* 75(1) (1971) 7-+.
- [85] A. Cezairliyan, High-speed (subsecond) measurement of heat capacity, electrical resistivity, and thermal radiation properties of niobium in the range 1500 to 2700 K, *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry* 75A(6) (1971).
- [86] R. Gallob, H. Jäger, G. Pottlacher, A submicrosecond pulse heating system for the investigation of thermophysical properties of metals at high temperatures, *International Journal of Thermophysics* 7(1) (1986) 139-147.
- [87] E. Kaschnitz, L. Kaschnitz, S. Heugenhauer, Electrical Resistivity Measured by Millisecond Pulse Heating in Comparison with Thermal Conductivity of the Superalloy Inconel 625 at Elevated Temperature, *Int. J. Thermophys.* 40(3) (2019).
- [88] M. Leitner, G. Pottlacher, Density of Liquid Iridium and Rhenium from Melting up to the Critical Point, *Int. J. Thermophys.* 41(10) (2020) 139.

- [89] E. Kaschnitz, G. Pottlacher, H. Jäger, A new microsecond pulse-heating system to investigate thermophysical properties of solid and liquid metals, *Int. J. Thermophys* 13(4) (1992) 699-710.
- [90] S.V. Onufriev, A.I. Savvatimskii, V.I. Yanchuk, Measurement of the thermal properties of zirconium and tantalum carbides at high temperatures (up to and above the melting point), *Measurement Techniques* 54(8) (2011) 926-930.
- [91] S.V. Onufriev, A.I. Savvatimskiy, A.M. Kondratyev, Tantalum melting temperature under fast (microseconds) heating: overheating is not found, *High Temperatures-High Pressures* 43(2-3) (2014) 217-226.
- [92] P.H. Swart, H.M.v. Begmann, Thyratrons versus thyristors for high power pulse laser excitation, *Nineteenth IEEE Symposium on Power Modulators*, 1990, pp. 414-420.
- [93] D. Mey, H. Engelhardt, M. Rettenmayr, High-Temperature Resistant and Gas-Tight Coatings for Long-Term Heat Treatments using the Example of  $\alpha$ -Cu-Al-Zn, *Practical Metallography* 56(10) (2019) 655-668.
- [94] S.V. Onufriev, Measuring the Temperature of Substances upon Fast Heating with a Current Pulse, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 82(4) (2018) 372-379.
- [95] M. Yamamoto, T. Kakisaka, J. Imaoka, Technical trend of power electronics systems for automotive applications, *Japanese Journal of Applied Physics* 59(SG) (2020) SG0805.
- [96] A. Seide, Untersuchung zu Diffusion und Frühstadien der Phasenbildung an Grenzflächen zwischen ungleichartigen metallischen Werkstoffen, *Physikalisch-Astronomische Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena*, 2016.
- [97] S. Lippmann, T. Kaaden, P. Wutzler, M. Rettenmayr, The effect of adding Al on the occurrence and progress of massive transformation in Cu-Zn, *Materialia* 7 (2019) 100367.
- [98] T. Kaaden, P. Wutzler, S. Lippmann, Occurrence and Morphology of Martensite in  $\beta$ -Cu-Zn Alloys with Minor Al Additions, *Metall and Mat Trans A* 51 (2020) 3403-3409.
- [99] T. Kaaden, M. Rettenmayr, S. Lippmann, Phase Identification in Multi-Phase Cu-Zn/Cu-Al Alloys with Macroscopic Concentration Gradients, *PRAKT METALLOGR-PR M* 58(2) (2021) 83-95.
- [100] M. Seyring, F. Wanierke, T. Kaaden, S. Lippmann, M. Rettenmayr, Influence of natural oxide layers at Ni/NiAl interfaces on Ni<sub>3</sub>Al phase formation, *Materials Characterization* (2021).
- [101] S.M. Liang, R. Schmid-Fetzer, Thermodynamic assessment of the Al-Cu-Zn system, Part III: Al-Cu-Zn ternary system, *CALPHAD* 52 (2016) 21-37.
- [102] M. Rappaz, M. Bellet, M. Deville, *Numerical Modeling in Materials Science and Engineering*, 1 ed., Springer, Berlin, 2003.

- [103] G.D. Mahan, Thermoelectric Effect, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering II Thermoelectric Effect, Elsevier, Amsterdam, 2016.
- [104] G. Petzow, Metallographisches, Keramographisches, Plastographisches Ätzen, 7 ed., Bornträger, Stuttgart, 2015.
- [105] S.M. Liang, H.M. Hsiao, R. Schmid-Fetzer, Thermodynamic assessment of the Al-Cu-Zn system, part I: Cu-Zn binary system, Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 51 (2015) 224-232.
- [106] S.M. Liang, R. Schmid-Fetzer, Thermodynamic assessment of the Al-Cu-Zn system, part II: Al-Cu binary system, Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 51 (2015) 252-260.
- [107] A. Undisz, K.E. Freiberg, A. Seide, T. Koenen, M. Rettenmayr, Gefügepräparation mittels Glimmentladungsplasma am Beispiel von Ni-Ti, Cu-Zn und einer Ni-Basislegierung, Practical Metallography 53(2) (2016) 86-97.
- [108] D.Z. Yang, M. Zhu, M. Qi, G.B. Li, Isothermal growth phenomenon of thermoelastic martensite in CuZnAl alloys, Scripta Metallurgica 20(12) (1986) 1717-1720.
- [109] F.C. Lovey, J. Ferron, L.S. De Bernardes, M. Ahlers, On the stability of surface martensite in  $\beta$ -phase Cu-Zn alloys, Scripta Metallurgica 17(4) (1983) 501-504.
- [110] T. Kaaden, V. Tympel, M. Kober, F. Schmidl, M. Rettenmayr, S. Lippmann, Electric pulse heating device for the analysis of solid/solid phase transformations, Review of Scientific Instruments 92(7) (2021).
- [111] D.N. Adnyana, Effect of grain size on transformation temperatures in a grain-refined, copper-based, shape-memory alloy, Metallography 19(2) (1986) 187-196.
- [112] J. Wu, B. Jiang, T.Y. Hsu, Influence of grain size and ordering degree of the parent phase on  $M_s$  in a CuZnAl alloy containing boron, Acta Metallurgica 36(6) (1988) 1521-1526.
- [113] M. Hillert, M. Schalin, Modeling of solute drag in the massive phase transformation, Acta Materialia 48(2) (2000) 461-468.
- [114] M. Hillert, Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, 2 ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [115] J. Ågren, Numerical treatment of diffusional reactions in multicomponent alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids 43(4) (1982) 385-391.
- [116] G. Gottstein, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik - Physikalische Grundlagen, 4 ed., Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [117] J. Kučera, B. Million, J. Plšková, Diffusion of zinc in Cu and in Cu-Zn solid solutions, Phys. Status Solidi. (a) 11(1) (1972) 361-366.

[118] C.A. Hareland, G. Guillemot, C.A. Gandin, P.W. Voorhees, The thermodynamics of non-equilibrium interfaces during phase transformations in concentrated multicomponent alloys, *Acta Materialia* 241 (2022).

[119] F. Righini, G.C. Bussolino, J. Spišiak, Pulse calorimetry at high temperatures, *Thermochimica Acta* 347(1-2) (2000) 93-102.

[120] T. Matsumoto, A. Ono, Hemispherical total emissivity and specific heat capacity measurements by electrical pulse-heating method with a brief steady state, *Meas. Sci. Technol.* 12(12) (2001) 2095-2102.

## 8 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

### 8.1 Abbildungen

Abbildung 2.1: Gefügeaufnahmen mit stabartiger (a) [3] und plattenartiger (b) [11] Morphologie nach Wärmebehandlungen von $\beta$ Cu-Zn Legierungen im $\alpha + \beta$ Zweiphasengebiet	5
Abbildung 2.2: Ausschnitt des Cu-Zn Phasendiagramms mit den dominanten Morphologie der Ausscheidungsprodukte nach Aufheizen und halten eines $\beta$ Gefüges im $\alpha + \beta$ Zweiphasengebiet für mehrere Stunden [7]	6
Abbildung 2.3: Martensitplatten in selbstakkommodierenden Gruppen bei einer in Wasser abgeschreckten Cu-Zn-Al Formgedächtnislegierung [30]	7
Abbildung 2.4: Gefüge einer in Wasser abgeschreckten Cu-Zn Legierung bei einer 200 fachen Vergrößerung mit facettiertem $\alpha_m$ [51]	9
Abbildung 2.5: Ausschnitt aus dem Cu-Zn Phasendiagramm, mit dem thermischen Haltepunkt der $\beta$ zu $\alpha_m$ Phasenumwandlung für Zusammensetzungen im retrograden Löslichkeitsbereich von $\alpha$ bei einer Abkühlrate von 7000 K/s [15]	10
Abbildung 2.6: Modell der sich bewegenden Umwandlungsfront in Cu-Zn mit einer Grenzfläche der Breite $\delta$ , welche mehrere Atomlagen beträgt [54]	11
Abbildung 2.7: Konkurrenz der massiven und martensitischen Phasenumwandlung in Abhängigkeit der Abkühlrate am Beispiel reinem Fe [15] (basierend auf Daten aus [75])	13
Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau eines elektrischen Pulsheizgerätes für das $\mu$ s Pulsheizen einer Probe (S) mit einer Hochspannungskondensatorbank (C) als Energiequelle, einem Wasserstoff-Impuls-Thyratron (T) für Schaltung des Stromstoßes und einem Photodetektor (PD) für die Temperaturmessung [79]	17
Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau eines elektrischen Pulsheizgerätes für das ms Pulsheizen einer Probe basierend auf einer Niederspannungs-Batteriebank, Feldeffekttransistoren für die Steuerung des Stromflusses und einem Pyrometer zur Temperaturmessung [83]	21
Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der entwickelten Diffusionsschweißkapsel mit und ohne wassergekühlter Kompressionsfeder	25
Abbildung 3.2: Ausschnitt des berechneten Cu-Zn Phasendiagramms mit 0,5 Gew.-% Al nach Liang und Schmid-Fetzer [101] mit Konzentrationsbereichen und Temperaturregimen der Proben CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5 nach Abschrecken in Kochsalzlösung bei -19 °C und CuZn38Al-C bei Pulsheizuntersuchung	27
Abbildung 3.3: Temperaturdiagramm während dem Abschrecken in gesättigte Kochsalzlösung bei -20 °C	31

Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Pulsheizgerätes mit Hauptstromkreis. C – Kondensatorbank; $U_c$ – Ladespannung Kondensatorbank; P – Probe; IR-K – Infrarotkamera; $I_{vh}$ – Stromquelle zur Probenvorheizung; $U_1$ und $U_2$ – Spannungsmessstellen; $U_p$ – Spannungsabfall über Probe; $I_p$ – Probenstrom; HLR – Halbleiterrelais;	37
Abbildung 3.5: Elektrisches Pulsheizgerät mit Infrarotkamera und elektrischen Messgeräten	38
Abbildung 3.6: Prozesssteuerung des Pulsheizgerätes. $\mu C$ – Mikrokontroller; HLR – Halbleiterrelais; HLR Mosfet – MOSFET-Bank; HLR Gen – Pulsgenerator; HLR Gate – MOSFET-Treiber; IR- K – Infrarotkamera; PC – Steuercomputer Infrarotkamera; P – Probe; $K_p$ – Probenkühlung; VH – Probenvorheizung.	42
Abbildung 3.7: Temperaturverlaufskurve eines idealisierten Pulsheizversuches mit Vorheizung und Probenkühlung	43
Abbildung 3.8: Spannungskurven für $U_1$ und $U_2$ und daraus errechneter Probenspannung $U_p$ während eines 95 $\mu s$ Heizpulses bei $U_c = 36 V$	45
Abbildung 3.9: Temperaturverteilung direkt nach dem 96 $\mu s$ Puls auf der kalten a) und warmen Probenhälfte b)	46
Abbildung 3.10: Temperaturkurve an denen mit $T_{max}$ , A, B und C markierten Stellen in Abbildung 3.9	47
Abbildung 4.1: LM Aufnahme mit Natronlaugeätzung des Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Diffusionsschweißen	49
Abbildung 4.2: Zn-Konzentrationsprofil des Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Diffusionsschweißen entlang der in Abbildung 4.1 markierten Linie	50
Abbildung 4.3: LM Aufnahme mit polarisiertem Licht, des Diffusionspaares CuZn30Al0.75//CuZn50Al0.75 nach dem Abschrecken in Wasser bei 0 °C	51
Abbildung 4.4: Zn-Konzentrationsprofil des Diffusionspaares CuZn30Al0.75//CuZn50Al0.75 nach dem Abschrecken in Wasser bei 0 °C entlang der in Abbildung 4.3 markierten Stelle	52
Abbildung 4.5: Gefüge des Diffusionspaares CuAl8//CuZn38 nach dem Abkühlen in der Diffusionskapsel (a, c, e) und nach dem Abschrecken in Glycerollösung bei -5°C (b, d, f) im LM nach dem Ätzen in Natronlauge (a und b), der selektiven Niederschlagsätzung (c und d) und dem bei entwickelten zweistufigen chemischen Ätzverfahren (e und f) [99]	55
Abbildung 4.6: Zweistufiges chemisches Ätzverfahren an Martensit nach dem Abschrecken des Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 in gesättigter Kochsalzlösung bei -19 °C	57
Abbildung 4.7: Martensit im Diffusionspaar CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei -19 °C unter polarisiertem Licht	59

Abbildung 4.8: Detailansicht des Martensits im Diffusionspaar CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 in gesättigter Kochsalzlösung bei -19 °C unter polarisiertem Licht	60
Abbildung 4.9: LM Übersichtsaufnahme mit polarisiertem Licht, des Cu-Zn-Al Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Abschrecken in Öl bei 20 °C ([98])	61
Abbildung 4.10: LM Detailaufnahme mit polarisiertem Licht, Diffusionspaares CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Abschrecken in Öl bei 20 °C	62
Abbildung 4.11: LM Aufnahme mit polarisiertem Licht, Diffusionspaares CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5 nach dem Abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei -19 °C ([98])	63
Abbildung 4.12: EBSD Mapping der inversen Polfigur des Diffusionspaares CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5 nach dem Abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei -19 °C	64
Abbildung 4.13: LM Aufnahme mit polarisiertem Licht, Diffusionspaares CuZn30Al1//CuZn50Al1 nach dem Abschrecken in gesättigter Kochsalzlösung bei -19 °C	66
Abbildung 4.14: Zn-Konzentrationsprofile der Diffusionspaare CuZn30//CuZn50, CuZn30Al0.5//CuZn50Al0.5, CuZn30Al0.75//CuZn50Al0.75, CuZn30Al1//CuZn50Al1 und CuZn30Al1.5//CuZn50Al1.5 nach dem Abschrecken von 850 °C in gesättigter Kochsalzlösung mit -19 °C	68
Abbildung 4.15: Breite der $\alpha_m$ und M Umwandlungszonen in Abhängigkeit der Al- Konzentration	70
Abbildung 4.16: Umwandlungsrate der Massivumwandlung in Abhängigkeit der Al- Konzentration	71
Abbildung 4.17: Temperaturverteilung nach dem direkt nach dem 95 $\mu$ s Heizpuls a) und nach 100 ms Abkühlzeit b) [110]	73
Abbildung 4.18: Temperaturkurven der mit A und B markierten Stellen in Abbildung 4.17 nach einem 95 $\mu$ s Heizpuls [110]	74
Abbildung 4.19: Umgewandeltes Gefüge nach dem Pulsheizen an der in Abbildung 4.17 mit A gekennzeichneten Stelle [110]	75
Abbildung 4.20: Umgewandeltes Gefüge nach dem Pulsheizen an der in Abbildung 4.17 mit B gekennzeichneten Stelle [110]	76
Abbildung 4.21: ABF STEM Aufnahme des Gefüges an der Stelle A	77
Abbildung 4.22: Temperaturkurven der beobachteten Probenstelle für zwei aufeinanderfolgenden 95 $\mu$ s Heizpulse	78
Abbildung 4.23: ABF STEM Aufnahme des Gefüges nach den beiden, in Abbildung 4.22 dargestellten, sequenziellen Heizpulse	79
Abbildung 4.24: Zn-Konzentrationsprofil entlang der in Abbildung 4.23 dargestellten Linie	80
Abbildung 5.1: Auftretende Phasenumwandlungen im Diffusionspaar CuZn30Al1//CuZn50Al1 für eine Zn Konzentration von 34 und 35 Gew.-%	85

Abbildung 5.2: Schematische Darstellung für die treibende Kraft der $\beta$ zu $\alpha_m$ Massivumwandlung mit Aufteilung der treibenden Kraft $\Delta G^{\text{total}}$ in treibende Kraft für die Bewegung der Grenzfläche $\Delta G^m$ und Diffusionsverluste $\Delta G^t$ durch das vorhandene chemische Potential $\mu^{\beta_B}$ an der Grenzfläche (nach dem Modell von Hillert [114]) [97]	87
Abbildung 5.3: Ausschnitt des berechneten Cu-Zn Phasendiagramms mit 0,5 Gew.-% Al nach Liang und Schmid-Fetzer [101] und $M_s$ nach Ahlers [18] mit Erweiterung der im Zuge der Ergebnisse ermittelten Bereiche für Massivumwandlung und diffusionskontrollierte Phasenumwandlung	89

## 8.2 Tabellen

Tabelle 2.1: Übersicht über existierende Pulsheizgeräte in der Literatur eingeordnet nach Pulslänge und Spannung	15
Tabelle 3.1: Zusammensetzung der eingesetzten Vorlegierungen	26
Tabelle 3.2: Ausgangslegierungen der Diffusionspaare für das Diffusionsschweißen	28
Tabelle 3.3: Reinheit der eingesetzten Legierungselemente	29
Tabelle 3.4: Abkühlraten für das Abschrecken von $1 \times 7,8 \times 10 \text{ mm}^3$ Proben von $830 \text{ }^\circ\text{C}$ in verschiedenen Medien	31
Tabelle 4.1: Konzentrationsbereich für die konzentrationsinvarianten Phasenumwandlungen in Cu-Zn-Al Legierungen, mit der in den jeweiligen Konzentrationsbereichen vorliegenden Solvustemperatur als Starttemperatur der Massivumwandlung [101] und der auf Basis von Gleichung 2-1 errechneten Martensitstarttemperatur	69
Tabelle 5.1: Vergleich ausgewählter Eigenschaften in der Literatur beschriebener Versuchsaufbauten zum Pulsheizen mit dem für diese Arbeit weiterentwickelten Pulsheizgeräts	93

## 9 Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	kubisch-Raumzentrierter Cu Mischkristall mit Löslichkeit für Zn und Al
$\alpha_m$	kubisch-Raumzentrierter Cu Mischkristall nach Massivumwandlung mit Löslichkeit für Zn und Al
ABF	Annularer Hellfelddetektor
$\beta$	ungeordneter kubisch-Raumzentrierter Cu-Zn Mischkristall mit Löslichkeit für Al
$\beta'$	geordneter kubisch-Raumzentrierter Cu-Zn Mischkristall in Cäsiumchlorid-Kristallgitter mit Löslichkeit für Al
B2	kubisch-Raumzentriert in Cäsiumchlorid-Kristallgitter
BSE	Rückstreuелеktronen
EBSD	Elektronenrückstreubeugung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FET	Feldeffekttransistor
FIB	Ionenfeinstrahlmikroskop
$\gamma_1$	Kubisch-primitiver Cu-Al Mischkristall mit Löslichkeit für Zn
HLR	Halbleiterrelais
IR-K	Wärmebildkamera
kfz	kubisch-Flächenzentriert
krz	kubisch-Raumzentriert
LM	Lichtmikroskop
$\mu C$	Mikrokontroller
M	Martensit
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor
REM	Rasterelektronenmikroskop
STEM	Raster-Transmissionselektronenmikroskop

SE	Sekundärelektronen
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramme

# 10 Anhang

## 10.1 Danksagung

Die Anfertigung der vorliegenden Dissertation erfolgte am Lehrstuhl für metallische Werkstoffe des Otto-Schott-Instituts für Materialforschung der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Daher möchte ich Prof. Dr. Dr. hc. Markus Rettenmayr an dieser Stelle den besonderen Dank für die Möglichkeit der Arbeit an seinem Institut und Unterstützung der Promotion aussprechen.

Mein besonderer Dank geht an Dr. Stephanie Lippmann für die Betreuung der Promotion, die Möglichkeit der Mitarbeit an ihrem Forschungsprojekt und den wissenschaftlichen Austausch. Die finanzielle Unterstützung des Projektes LI 2827/1-1 erfolgte durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

Bei der Entwicklung und Umsetzung des in dieser Arbeit beschriebenen Pulsheizgerätes wurde ich von Dr. Volker Tympel und Jürgen Kaaden unterstützt, wobei ich mich vor allem für die vielen pragmatischen Lösungsansätze für die aufgetretenen Herausforderungen bedanken möchte. Für die Unterstützung bei der Präparation der Proben und deren Analyse möchte ich mich bei Johannes Wilke, Dr. Martin Seyring, Dr. Alexander Walnsch und Katharina Freiberg bedanken. Das in dieser Arbeit verwendete Transmissionselektronenmikroskop wurde mit finanziellen Mitteln der DFG aus dem Förderantrag INST 275/3911 zur Verfügung gestellt. Die Umsetzung von Versuchsaufbauten fand stets mit tatkräftiger Unterstützung von Dr. Hannes Engelhardt, Martin Stephan und Michael Sauf statt, wofür ich mich bedanken möchte.

Zu guter Letzt geht mein besonderer Dank an Dorothea Mey für die wissenschaftlichen Diskussionen und vor allem die Unterstützung bei den vielen Herausforderungen der Promotion.

## 10.2 Veröffentlichungen und Fachvorträge

### Veröffentlichungen

Nr.	Jahr	Autor / Titel / Zeitschrift
6	2022	A. Walnsch, <b>T. Kaaden</b> , P.D.B. Fischer, M. Motylenko, M. Seyring, A. Leineweber, S. Lippmann, Formation of a nanoscale two-phase microstructure in Cu–Zn(-Al) samples with macroscopic concentration gradient, <i>Materials Characterization</i> (2022)
5	2021	<b>T. Kaaden</b> , V. Tympel, M. Kober, F. Schmidl, M. Rettenmayr, S. Lippmann, Electric pulse heating device for the analysis of solid/solid phase transformations, <i>Review of Scientific Instruments</i> 92(7) (2021)
4	2021	M. Seyring, F. Wanierke, <b>T. Kaaden</b> , S. Lippmann, M. Rettenmayr, Influence of natural oxide layers at Ni/NiAl interfaces on Ni <sub>3</sub> Al phase formation, <i>Materials Characterization</i> (2021)
3	2021	<b>T. Kaaden</b> , M. Rettenmayr, S. Lippmann, Phase Identification in Multi-Phase Cu-Zn/Cu-Al Alloys with Macroscopic Concentration Gradients, <i>Practical Metallography</i> 58(2) (2021) 83-9
2	2020	<b>T. Kaaden</b> , P. Wutzler, S. Lippmann, Occurrence and Morphology of Martensite in $\beta$ -Cu-Zn Alloys with Minor Al Additions, <i>Metall and Mat Trans A</i> 51 (2020) 3403-3409
1	2019	S. Lippmann, <b>T. Kaaden</b> , P. Wutzler, M. Rettenmayr, The effect of adding Al on the occurrence and progress of massive transformation in Cu–Zn, <i>Materialia</i> 7 (2019) 100367

### Fachvorträge

Nr.	Jahr	Autor / Titel / Konferenz
2	2020	<b>T. Kaaden</b> , S. Lippmann, Experimental Setup for controlled pulse heating to investigate composition invariant phase transitions, 17th Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys (TOFA) 2020
1	2019	<b>T. Kaaden</b> , M. Rettenmayr, S. Lippmann, Lath-like martensite in Cu-Zn-Al alloys with low Al concentration, <i>Intermetallics</i> 2019

### 10.3 Ehrenwörtliche Erklärung gemäß § 5 Satz 2 Nr. 3 PromO

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich,

- 1.1. dass mir die geltende Promotionsordnung bekannt ist;
- 1.2. dass ich die Dissertation selbst angefertigt habe, keine Textabschnitte eines Dritten oder eigener Prüfungsarbeiten ohne Kennzeichnung übernommen und alle von mir benutzten Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen in meiner Arbeit angegeben habe;
- 1.3. dass bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials mich die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unterstützt haben:
  - Dr. Volker Tympel des Helmholtz-Institut Jena bei der Auslegung von Elektronikbauteilen und der Simulation des Leistungsschaltkreises des Pulsheizgerätes
  - Dr. Stephanie Lippmann der Friedrich-Schiller-Universität (FSU) Jena bei der Auswertung der Abschreck- und Pulsheizversuche und der Modellbildung für die treibende Kraft der Massivumwandlung in Cu-Zn-Al Legierungen
  - Jürgen Kaaden bei der Auslegung der Prozesssteuerung des Pulsheizgerätes
  - Katharina Freiberg der FSU Jena bei der Probenpräparation mittels FIB
  - Dr. Martin Seyring der FSU Jena bei der Probenanalyse mittels TEM
  - Dr. Alexander Walnsch der Technischen Universität Bergakademie Freiberg bei der Probenanalyse mittels EBSD
  - Philipp Wutzler der FSU Jena bei der Durchführung und Auswertung von Abschreckversuchen
  - Michael Kober der FSU Jena bei der Durchführung und Auswertung von Pulsheizversuchen

- 1.4. dass die Hilfe einer kommerziellen Promotionsvermittlerin/eines kommerziellen Promotionsvermittlers nicht in Anspruch genommen wurde und dass Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen;
- 1.5. dass die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht wurde;
- 1.6. dass eine gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung bei einer anderen Hochschule als Dissertation nicht eingereicht wurde

Jena, den 27.05.2024

Tobias Kaaden