

Simulation der Gefügeentwicklung von dispersionsverfestigten Platinwerkstoffen

Rettenmayr, M. (1), Song, X. (1), Oechsle, M. (2), Zeuner, S. (2)

Platinwerkstoffe sind die thermochemisch bei weitem beständige Werkstoffklasse im Bereich der Metalle und Legierungen. Wegen ihrer außergewöhnlich hohen Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit werden Platinwerkstoffe in Glasschmelzanlagen als Bassin-, Rinnen- oder Kanalteile sowie strömungsaktive Bauteile, Beheizungs- und Entgasungseinrichtungen oder Dosiersysteme eingesetzt. Insbesondere bei der Herstellung technischer und optischer Gläser erlaubt der Einsatz von Platin und Platinlegierungen die Herstellung hochreiner und homogener Glasqualitäten, da Korrosions- und Erosionsprodukte der Feuerfestmaterialien durch die Beschichtung oder Umkleidung mit dem Edelmetall Platin vermieden werden.

Bei der hohen Verarbeitungstemperatur der Glasschmelzen – Temperaturen bis über 1500 °C sind keine Seltenheit – werden höchste Ansprüche an den Werkstoff bezüglich mechanischer Festigkeit gestellt. Diese hängt neben der Legierungszusammensetzung auch wesentlich vom Gefüge ab: Die erforderlichen Eigenschaften werden nur durch eine feine Kornstruktur gewährleistet. Für die Langzeitbeständigkeit bei den vorliegenden Arbeitstemperaturen ist es daher notwendig, einer Vergrößerung der Kornstruktur zu vermeiden.

Die langfristige Entwicklung der Kornstruktur kann heute durch Computersimulation auch für komplexe Legierungen und Strukturen nachvollzogen werden. Dies geschieht in der vorliegenden Arbeit beispielhaft für eine Pt-Au-Legierung. Die durch Simulation gewonnen Ergebnisse lassen sich in diesem System gut mit experimentellen Ergebnissen vergleichen, da die Kornstruktur durch geeignetes Anätzen deutlich sichtbar gemacht werden kann. Die Ergebnisse sind aber auch ohne weiteres auf andere Platinwerkstoffe übertragbar.

Es zeigt sich in Simulation und Experiment übereinstimmend:

Auch nach sehr langen Standzeiten ist keine nennenswerte Vergrößerung der Kornstruktur zu erwarten.

FKS-Platinwerkstoffe

In FKS Platinwerkstoffen (FKS = feinkornstabilisiert) wird eine Stabilisierung der Kornstruktur üblicherweise durch eine

Dispersionsverfestigung erzielt. Dazu werden in Platin oder Platinlegierungen fein verteilte Partikel aus ZrO_2 (ca. 1 Vol.%) mit einem Durchmesser von nur 20–140 nm eingebracht, welche die Beweglichkeit der Korngrenzen stark einschränken. Typische Vertreter solcher Werkstoffe sind z.B. die FKS-Legierungen – FKS 16Pt, FKS 16PtRh10 und FKS 16PtAu5 – der OMG AG (16 steht für einen Dispersoidgehalt von 0.16 Gew.%). Mit diesen Werkstoffen können Standzeiten von bis zu sieben Jahren und/oder Einsatztemperaturen bis 1650°C (FKS16 PtRh10) erreicht werden.

Die FKS Platin-Werkstoffe der OMG werden pulvermetallurgisch hergestellt. Im Verlauf der Halbzeugherstellung unterliegen sie bei der Verdichtung bzw. Formgebung starken Verformungen. Die dabei in den Werkstoff eingebrachte Verformungsenergie kann bei hohen Temperaturen teilweise durch Rekristallisation

wieder abgebaut werden. Beim Rekristallisieren bildet sich eine komplett neue Kornstruktur, die sich in der Größenverteilung wesentlich von der Ausgangsstruktur unterscheiden kann. In einphasigen (nicht dispersionsverfestigten) metallischen Legierungen findet die Rekristallisation in der Regel bei Temperaturen oberhalb 0.5 T_m (T_m = Schmelztemperatur in der Einheit Kelvin) statt, d.h. im Falle der Platinwerkstoffe ab ca. 750 °C, also weit unterhalb der Einsatztemperatur. Bei den FKS-Platinwerkstoffen ist aufgrund der Dispersionspartikeln eine deutlich höhere Rekristallisationstemperatur zu erwarten. Genauere Untersuchungen über die Rekristallisation von Platinwerkstoffen sind in der Literatur bisher nicht dokumentiert.

Feinkornstabilisierung durch Teilchen

Die Stabilisierung der Kornstruktur in den Platinwerkstoffen beruht auf der Wechselwirkung zwischen den oxidischen Teilchen und den Korngrenzen: Die Grenzflächenenergie des Systems Matrix-Teilchen ist erniedrigt, solange ein Teilchen auf einer Korngrenze liegt. Dies gilt grundsätzlich und

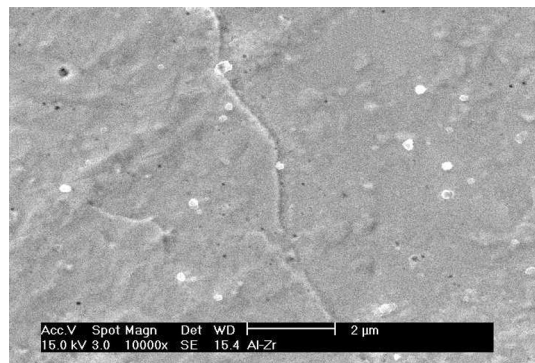


Bild 1: Korngrenze in FKS 16 Pt; die ZrO_2 -Teilchen halten die Korngrenze lokal fest, dazwischen ist sie weiter fortgeschritten.



Bild 2: Gefügebilder der 3 Legierungen FKS 16Pt (a), FKS 16PtRh10 (b), FKS 10PtAu5 (c).

unabhängig von der Art der Teilchen (s. z.B. [1]). Die niedrigere Grenzflächenenergie durch die Gegenwart des Teilchens führt dazu, dass eine sich bewegende Korngrenze von den Teilchen nur unter höherer Schubspannung lösen kann. Die Folge ist ein 'Festhängen' der Korngrenze zwischen zwei Teilchen (s. Abb. 1. am Bsp. von FKS 16-Pt).

Gefügeveränderungen

Im Verlauf der Herstellung und des Einsatzes kann sich die Kornstruktur aus zwei verschiedenen Gründen auch ohne weiteren äußeren mechanischen Einfluss weiterentwickeln. Einerseits kann das Gefüge der dispersionsverfestigten Platinwerkstoffe (Bild 2) durch normales Kornwachstum mit der Reduzierung der Korngrenzenenergie als treibende Kraft, andererseits durch Rekristallisation mit dem Abbau der Verformungsenergie entstehen. In beiden Fällen spielen die Dispersionsteilchen eine wesentliche Rolle bei der Gefügeentwicklung. Für eine dispersionsverfestigte Legierung, die nicht rekristallisiert, d.h. deren Rekristallisationstemperatur höher als die Einsatztemperatur ist und in der somit nur normales Kornwachstum die mittlere Korngröße verändern kann, lässt sich eine maximal erreichbare Korngröße DZ aus der sogenannten Zenerbeziehung [2] berechnen. DZ liegt für einen mittleren Teilchendurchmesser von 50 nm in der Größenordnung von 5 µm. Da in den FKS-Legierungen mittlere Korngrößen von teilwei-

se über 100µm beobachtet werden (s. Bild 2), muss eine höhere treibende Kraft als nur die Reduzierung der Korngrenzenenergie, d.h. ein Abbau der Verformungsenergie vorgelegen haben.

Diese Schlussfolgerung wird durch folgendes unterstützt: Betrachtet man eine Vielzahl von Teilchen, die statistisch in einer Matrix verteilt sind, lässt sich als Maß für die Behinderung der Korngrenzenbewegung eine Rückhaltespannung ('retarding force', in der Einheit N/m^2) ableiten. Diese ist abhängig von Volumenanteil und mittlerem Radius der Teilchen sowie von der Grenzflächenenergie zwischen Teilchen und Matrix. Für den in den FKS Pt-Werkstoffen vorgegebenen Volumenanteil an Dispersoidteilchen von 1% und einen mittleren Durchmesser der Teilchen von 50 nm liegt die Rückhaltekraft bei ca. $3 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$. Die treibende Kraft für die Rekristallisation hängt von der Vorverformung ab und liegt in der Größenordnung von 10^6 bis 10^7 N/m^2 , ist also größer als die Rückhaltespannung. Diese Überlegungen zeigen, dass zumindest eine teilweise Rekristallisation der Pt-Werkstoffe bei Hochtemperaturglühungen stattfinden wird.

Stabilität der Dispersoidteilchen

Die für den Einsatz erwünschte stabile Kornstruktur kann nur dann erreicht werden, wenn sich auch die mittlere Größe der Dispersoidteilchen mit der Zeit nicht ändert, d.h. keine

Teilchenvergrößerung ('Ostwaldreifung') stattfindet. Eine ausgeprägte Ostwaldreifung würde sich wie folgt auswirken: Der hohe Anteil von Grenzflächen im Verhältnis zum Volumen der Oxidteilchen führt dazu, dass sich feine Teilchen auflösen und das aufgelöste Volumen sich auf größeren Teilchen wieder abscheidet. Als Folge davon steigt der mittlere Teilchendurchmesser an, die Gesamtzahl der Teilchen reduziert sich. Damit nimmt auch die Behinderung der Korngrenzenbewegung durch die wenigen vergrößerten Teilchen ab. Eine Langzeitstabilität des Gefüges wäre dann nicht mehr gegeben.

Im Unterschied zu anderen Ausscheidungen im Gefüge findet jedoch bei Dispersoiden im Allgemeinen keine Vergrößerung in messbarer Größenordnung statt. Dies lässt vermuten, dass die Teilchenvergrößerung für die Betrachtung des Kornwachstums nicht relevant ist, die Strukturen der FKS 16 Pt Werkstoffe im Hochtemperatureinsatz stabil bleiben [3].

Einfluss der Teilchen auf die Keimbildung der Rekristallisation

Ein weiterer Effekt, den die Dispersoidteilchen auf die Gefügeentwicklung ausüben können, ist eine Beschleunigung und Erleichterung der Keimbildung rekristallisierender Körner (PSN, 'particle stimulated nucleation', s. z.B. [4]). Dieser Effekt kann auftreten, wenn die Teilchen sich bei Verformung der Matrix nicht mitverformen. Für die harten Dispersoidteilchen in der duktilen Matrix der Pt-Werkstoffe ist dies sicherlich der Fall. Eine zweite notwendige Bedingung für das Eintreten von PSN ist eine Mindestgröße der Teilchen von ca. 1 µm. Eine gemessene Verteilung von Teilchendurchmessern ist in Bild 3 dargestellt. Der mittlere Teilchendurchmesser liegt bei 52 nm, der maximale bei 140 nm. Mit einem Einfluss von PSN ist in Pt-Werkstoffen daher nicht zu rechnen.

Neben der Größenverteilung der Teilchen ist ihre Anordnung in der Legierung von entscheidender Bedeutung für ihre Wirkung. Am günstigsten ist

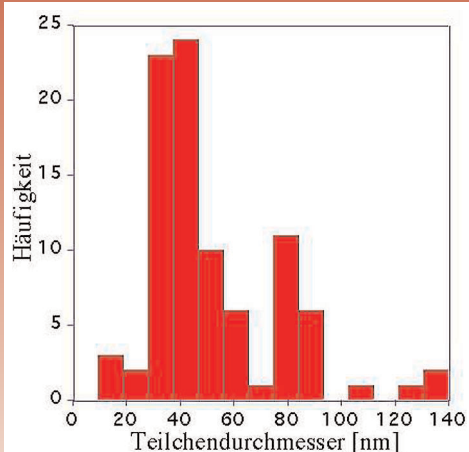


Bild 3: Teilchengrößenverteilung von ZrO₂-Teilchen in FKS 16 Pt

eine statistische Verteilung, die das Kornwachstum in alle Richtungen gleichmäßig behindert. Eine homogene Teilchenverteilung ist aber nur unter hohem prozesstechnischem Aufwand zu erreichen. Fertigungsschritte, in denen schmelzflüssige Phase oder mechanische Verformung auftreten, führen zu einer Neuordnung der Teilchen, die in der Regel nicht homogen ist. Es können sowohl zeilenförmige Anordnungen als auch erhöhte Teilchendichten an Korngrenzen auftreten.

Aus den oben aufgeführten theoretischen Betrachtungen sowie den durchgeführten experimentellen Beobachtungen können folgende Schlussfolgerungen für die Simulation der Gefügeentwicklung gezogen werden:

- Es müssen sowohl Rekristallisation als auch Kornwachstum simuliert werden.
- Die Beweglichkeit der Korngrenzen wird von den Teilchen bestimmt.
- Es kann eine zeitlich nicht veränderliche Teilchengrößenverteilung angenommen werden.
- Von den möglichen Auswirkungen der Teilchenverfestigung ist nur die Rückhaltekraft auf die Korngrenzen zu berücksichtigen.
- Die Teilchenanordnung ist nicht statistisch.

Simulationsrechnungen

Mehrere Simulationsmethoden werden in der Literatur zur Beschreibung der Gefügeentwicklung bei Rekristallisation und Kornwachstum aufgeführt. Für komplexe Systeme hat sich die Monte-Carlo Methode bewährt [5]. Der Algorithmus, der bereits für partikelverstärkte Aluminiumlegierungen angewandt und nun für die Pt-Werkstoffe modifiziert wurde, ist in der Literatur dokumentiert [6-8]. Das Prin-

zip der Monte-Carlo Rechnungen beruht darauf, die Energieänderung des Systems zu bestimmen, wenn ein Bereich eines Korns (mit einem typischen Durchmesser von einigen μm) zum Nachbarkorn übergeht. Wird die Gesamtenergie des Systems erniedrigt, so findet der Übergang mit hoher Wahrscheinlichkeit statt. Es wurde gezeigt, dass solche Rechnungen in Gegenwart von Teilchen dreidimensional sein müssen, da sonst die Kinetik des Kornwachstums nicht richtig wiedergegeben wird [9]. Das in der hier vorgestellten Arbeit verwendete Modell ist schematisch in Bild 4 dargestellt.

Zur Durchführung der Rechnungen wird zunächst ein Ursprungsgefüge mit globularen Körnern generiert (Bild 4). Die im Herstellungsprozess eingebrachte Verformung wird dadurch simuliert, dass das Ursprungsgefüge rein geometrisch in Verformungsrichtung gestreckt wird, wodurch längliche Körner erzeugt werden. Das Gefüge wird dann erneut in kubische Einheiten wie in Bild 4 aufgeteilt, denen dann die entsprechende Verformungsenergie und ein Orientierungsindex zugewiesen werden (in der vorliegenden Arbeit wird die Verformung als über das Werkstoff-

volumen homogen verteilt angenommen). Keime von rekristallisierenden Körnern werden dann statistisch im Gitter verteilt.

Während der Berechnung mit dem Monte-Carlo Algorithmus wird für jede kubische Einheit geprüft, ob mit ihrer Umorientierung ein Energiegewinn verbunden ist. Dies ist immer dann der Fall, wenn ein nicht rekristallisierter Bereich zum Orientierungsindex eines benachbarten rekristallisierenden Kornes umorientiert. Teilweise kann es aber auch zu einem Energiegewinn bei Umorientierung kommen, wenn die benachbarte Einheit ebenfalls nicht rekristallisiert ist. Wird die Umorientierung vorgenommen, so entspricht dies dem Kornwachstum im Ursprungsgefüge. Wenn das gesamte Gefüge rekristallisiert ist, finden immer noch Umordnungsprozesse mit der Erniedrigung der Grenzflächenenergie als treibender Kraft statt. Man spricht dann von normalem Kornwachstum im rekristallisierten Material. Temperatureffekte machen sich bemerkbar in einer unterschiedlichen Keimbildungsrate und unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit der Umorientierung. Aus dieser Beschreibung wird deutlich, dass

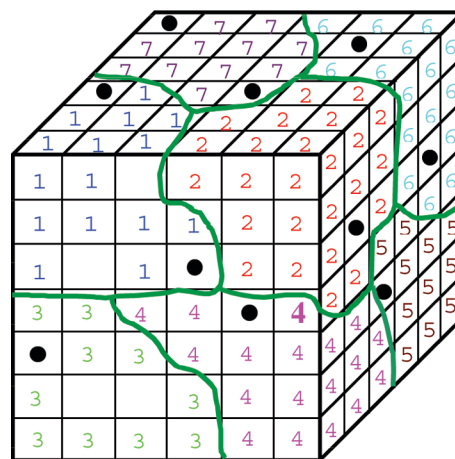


Bild 4: Schematische Darstellung des Gefüges in der Monte-Carlo Simulation (vor der Verformung); jeder kubischen Einheit wird eine Zahl zugewiesen, welche die Orientierung des Kornes beschreibt; Einheiten mit der gleichen Zahl gehören zum selben Korn; Einheiten mit Teilchen enthalten einen Punkt, die Korngrenzen sind durch die Linien angedeutet.

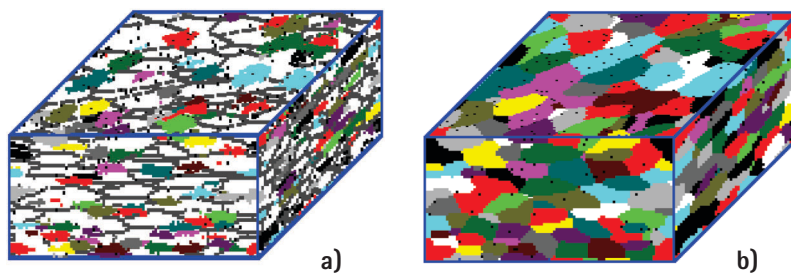


Bild 5: Simulierte Gefüge mit rekristallisierten Volumenanteilen von 35% (Abb. 5a) und 100% (Abb. 5b); die Korngrenzen des Ursprungsgefüges sind durch Linien, die rekristallisierenden Körner durch Bereiche unterschiedlicher Graustufen dargestellt.

mit dem Monte-Carlo Modell die wesentlichen Prozesse, die für die Gefügeausbildung in den Pt-Werkstoffen relevant sind, beschrieben werden.

In Bild 5 sind zwei Stadien der simulierten Gefügeentwicklung in räumlicher Ansicht gezeigt. Die Linien stellen Korngrenzen im nicht rekristallisierten Gefüge dar. Rekristallisierte Bereiche sind je nach Orientierung des jeweiligen Kornes mit verschiedenen Graustufen eingefärbt. In Bild 5a ist ein frühes Stadium mit ca. 35% rekristallisiertem Volumenanteil gezeigt, in Bild 5b das Stadium nach Erreichen des vollkommen rekristallisierten Zustandes. Vergleicht man die Ergebnisse der Simulation in Bezug auf Morphologie der Körner und relative Korngröße mit den experimentellen Ergebnissen für die FKS Platinwerkstoffe, lässt sich eine sehr gute qualitative Übereinstimmung feststellen.

Quantitativ lassen sich die Gefüge in Bild 5 nicht direkt mit experimentell erzeugten Gefügen vergleichen. Letztere werden immer in einem metallographischen Schliff (Quer-, Längs- oder Oberflächenschliffbild) beobachtet,

der einen zweidimensionalen Schnitt durch die dreidimensionale Struktur darstellt. Während der Monte-Carlo Simulation wurden deshalb zum Zwecke einer besseren Vergleichsmöglichkeit zu verschiedenen Zeitpunkten auch zweidimensionale Schnitte errechnet, die in Bild 6 dargestellt sind. Man erkennt die Ausgangsstruktur (graue Linien) und die rekristallisierenden Körner (schwarze Linien). Zum Vergleich ist ein Schliffbild der Legierung FKS 16

PtAu5 in Bild 7 gezeigt. Die Gefüge zeigen gute quantitative Übereinstimmung bezüglich mittlerer Korngröße, Korngrößenverteilung und Kornstreckungsgrad.

Extrapoliert man die Rechnung zu sehr langen Zeiten, dann lässt sich abschätzen, inwieweit sich die rekristallisierte Kornstruktur beim Einsatz dieses Materials noch ändern wird. In den Simulationsrechnungen wird jedoch eine Änderung der mittleren Korngröße nach Beendigung der Rekristallisation nicht beobachtet.

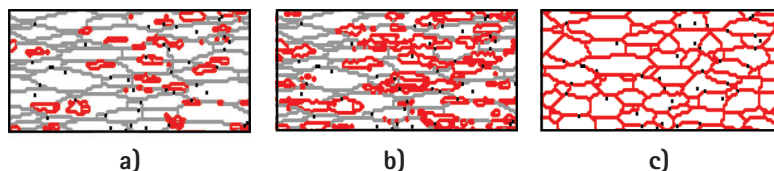


Bild 6: Zweidimensionale Schnitte durch das dreidimensional berechnete Gefüge zu verschiedenen Zeitpunkten mit rekristallisierten Volumenanteilen von 10% (a), 35% (b) und 100% (c); die grauen Linien stellen die Korngrenzen des Ursprungsgefüges, die schwarzen des rekristallisierenden Gefüges dar.

Lokale Umordnungsprozesse führen dazu, dass die mittlere Korngröße noch leicht fluktuiert (Bild 8). Eine Tendenz zu größeren Werten ist aber auch nach sehr langen Rechenzeiten nicht zu erkennen.

Eine der Schwierigkeiten bei Simulationsrechnungen mit der Monte-Carlo Methode ist die Tatsache, dass mit relativen Einheiten gerechnet wird. Bezogen auf eine experimentelle Ausgangs- oder Endkorngröße lassen sich dem simulierten Gefüge dann reale räumliche Dimensionen zuweisen. Bei der mittleren Korngröße in Bild 8 konnte die Dimension leicht durch Vergleich der Korngrößen in Bild 6 und Bild 7 definiert werden. Eine etwas schwierigere Frage stellt die zeitliche Dimension dar. In den hier vorgestellten Simulationsrech-

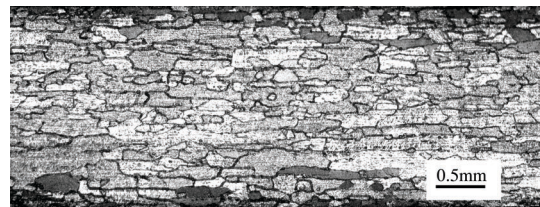


Bild 7: Rekristallisiertes Gefüge in FKS 16 PtAu5

nungen, die sich auf die Frage nach der Stabilität des Endzustandes konzentrieren, ist die Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen der realen Zeit und der Zeit in der Simulationsrechnung ('Monte-Carlo Steps') sicherlich gerechtfertigt. Aus der Korrelation von Experiment und Rechnung ergibt sich, dass ein Monte-Carlo Schritt ungefähr einer Minute entspricht. In Bild 8 ist die mittlere Korngröße während der Rekristallisation und einiger folgender Stunden dargestellt. Weitere Rechnungen wurden durchgeführt bis zu 10^6 Monte-Carlo Schritten (d.h. ca. 2 Jahren), ohne dass sich eine erkennbare Vergrößerung des mittleren Korndurchmessers ergab. Die Langzeitstabilität beim Hochtemperatureinsatz ist damit neben qualitativen Beobachtungen im Einsatz auch quantitativ durch Simulationsrechnungen nachgewiesen.

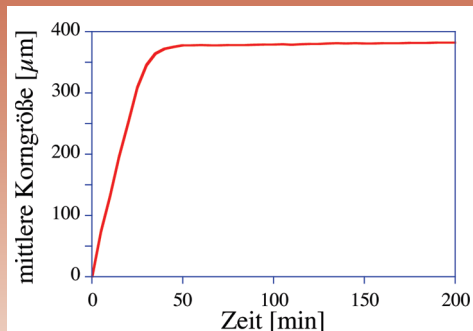


Bild 8: Entwicklung der mittleren Korngröße über der Zeit.

Zusammenfassung

Die Entwicklung der Kornstruktur in dispersionsverfestigten Platinwerkstoffen wurde vergleichend in Simulationsrechnungen und Experimenten untersucht. Die Mechanismen und treibenden Kräfte, die zur Ausbildung

der Kornstruktur beitragen können, werden aufgezeigt und diskutiert. Die für die Platinwerkstoffe relevanten Bedingungen wurden als Anfangs- und Randbedingungen in ein Monte-Carlo Modell mit einbezogen. Beide Arten von Untersuchungen zeigen übereinstimmend: Auch bei sehr langen Einsatzzeiten ist eine Vergrößerung der Kornstruktur in FKS Platinwerkstoffen nicht zu erwarten, es

kann von zeitlich nicht veränderlichen Eigenschaften der Werkstoffe ausgegangen werden.

Literatur

[1] J.W. Martin, R.D. Doherty, Stability of Microstructures, Cambridge University

Press, Cambridge 1976

- [2] Zener, persönliche Mitteilung an C.S. Smith, Trans. Met. Soc. AIME 175 (1949) 15
- [3] W. Bergmann, Werkstofftechnik, Teil 2, Anwendung, Hanser Verlag, München, 1991
- [4] R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D.J. Jensen, M.E. Kassner, W.E. King, T.R. McNelley, H.J. McQueen, A.D. Rollett, Mater. Sci. Eng. A238 (1997) 219
- [5] D. Raabe, Acta mater. 48 (2000) 1617
- [6] X. Song, M. Rettenmayr, eingereicht Acta materialia
- [7] X. Song, M. Rettenmayr, C. Müller, H.E. Exner, Metall. Mater. Trans. 32A (2001) 2199
- [8] X. Song, M. Rettenmayr, im Druck, Mat. Sci. Eng. A
- [9] X. Song, G. Liu, N. Gu, Mater. Sci. Eng. A270 (1999) 178

(1) M. Rettenmayr, X. Song, Technische Universität Darmstadt, Institut für Materialwissenschaft, Darmstadt

(2) M. Oechsle, S. Zeuner, OMG AG, Hanau