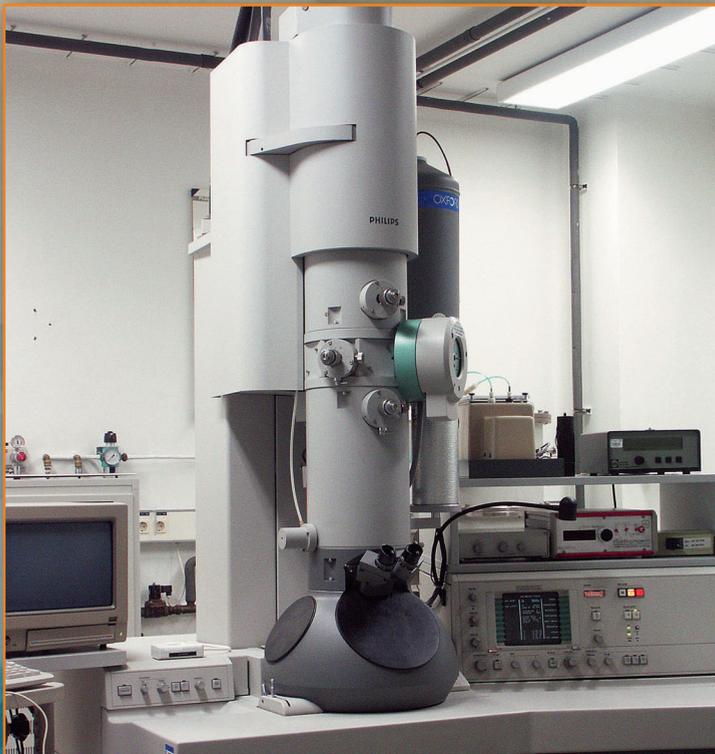




Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700 °C

Tomáš Seliga



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften

Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700 °C

Tomáš Seliga

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 38

ISSN 1433-5522

ISBN 3-89336-392-0

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2005

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 38

D 82 (Diss., Aachen, Technische Hochschule, 2005)

ISSN 1433-5522
ISBN 3-89336-392-0

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

ABSTRACT

Investigations of the Microstructural Stability of Wrought Ni-(Fe)-Based Superalloys for Steam Turbine Rotor Applications beyond 700 °C

by Tomáš Seliga

There is a continuous trend to improve the efficiency of modern power plants with steam turbine require operating steam temperature from 700 to 720°C. For substantial parts like turbine rotors and discs this means increased requirements on the high temperature resistance, which can not longer be fulfilled by the presently used steel. As new materials for the components, which are thermo-mechanically loaded, only Ni-based superalloys are suitable for their fabrication, structure stability and thermo-mechanical characteristics.

With view on creep and creep crack growth resistance as suitable candidates in the context a DFG research project wrought Ni-based superalloy Waspaloy and Ni-Fe-based alloy Inconel 706 were selected, which exhibited different hardening mechanisms. Waspaloy is a γ' -hardened material with small portion of carbides on the grain boundaries. Inconel 706 is a particle hardened alloy with a very complex microstructure, it consists of γ' , γ'' -particle, η -phase und carbides. Concerning to their castability, forgeability, creep and creep crack growth and microstructural stability these candidate materials have been investigated and modelled.

The knowledge about their long time stability of the microstructure, castability, forgeability and mechanical properties leads to the two new modification (Waspaloy→DT750 and Inconel 706→DT706). The modification of the Waspaloy to DT 750 served better castability (elimination of the Freckle formation). An improvement of the long-term stability of the microstructure was not necessary, by a changed heat treatment was reached a homogeneous, monomodale γ' -particle distribution. The modification of Inconel 706 to DT 706 served to stabilize the γ' -phase and to reduce of the γ'' phase without suppressing the cellular η -phase colonies on the grain boundaries.

This work presents the test results for the structural long-term stability of the mentioned materials and their modifications. In this paper influences of heat treatments and thermal exposure on the microstructure and consequences for the mechanical behaviour will be discussed.

KURZFASSUNG

Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700 °C

von Tomáš Seliga

Die angestrebte Erhöhung des Wirkungsgrades moderner Kraftwerksanlagen mit Dampfturbinen setzt eine Erhöhung der Dampftemperaturen auf 700 bis 720 °C voraus. Für wesentliche Bauteile wie Turbinenrotoren und –scheiben ergeben sich daraus erhöhte Anforderungen an die Warmfestigkeit, die von den derzeitig eingesetzten Stählen nicht mehr erfüllt werden können. Als neue Werkstoffe für thermisch-mechanisch hochbeanspruchte Bauteile kommen hier Ni-Basis-Schmiedewerkstoffe in Betracht, wobei deren Herstellbarkeit, Strukturstabilität und thermo-mechanischen Eigenschaften für den Bau und Betrieb von Dampfturbinen bei Betriebstemperaturen von 700 °C geeignet sein müssen.

Mit Blick auf die erforderliche Kriech- und Kriechrissbeständigkeit geeigneter Kandidaten wurden im Rahmen eines DFG-Forschungsprojektes zunächst der Ni-Basis-Schmiedewerkstoff Waspaloy und eine Ni-Fe-Basislegierung ausgewählt, die unterschiedliche Verfestigungsmechanismen aufwiesen. Waspaloy ist ein γ' -gehärteter Werkstoff mit geringen Anteilen von Carbiden an den Korngrenzen. Inconel 706 ist ein teilengehärteter Werkstoff mit einer sehr komplexen Ausscheidungsstruktur, die sich aus Carbiden, γ' - und γ'' -Teilchen sowie der η -Phase zusammensetzt. Die Kandidatwerkstoffe wurden hinsichtlich ihrer Umschmelzbarkeit und Schmiedbarkeit, ihrer Langzeit-Strukturstabilität und ihrer Kriech- und Kriechrisswachstumseigenschaften untersucht und modelliert.

Die Erkenntnisse über die Mikrostruktur-Langzeitstabilität der ausgewählten Werkstoffe und deren Umschmelzbarkeit, Schmiedbarkeit und mechanischen Eigenschaften haben zu zwei Werkstoffmodifikationen geführt, die von Waspaloy und von Inconel 706 abgeleitet wurden und die Bezeichnungen DT 750 und DT 706 tragen. Die Modifikation des Waspaloy zu DT 750 diente dabei mehr der besseren Umschmelzbarkeit (Vermeidung der Freckle-Bildung). Eine Verbesserung der Langzeitstabilität der Mikrostruktur war nicht erforderlich, durch eine geänderte Wärmebehandlung wurde eine homogene, monomodale γ' -Teilchenverteilung erreicht. Die Modifikation von Inconel 706 zu DT 706 hingegen diente der Stabilisierung der γ' -Phase und Reduzierung der γ'' -Phase, ohne die zellular an den Korngrenzen ausgeschiedene η -Phase zu unterdrücken.

Diese Arbeit präsentiert die Untersuchungsergebnisse zur strukturellen Langzeitstabilität der genannten Werkstoffe und ihrer Modifikationen. An Hand metallographischer und elektronenmikroskopischer Strukturanalysen werden die Einflüsse von Wärmebehandlungen und thermischen Auslagerungen auf die Struktur dargestellt und die Konsequenzen für das mechanische Verhalten erörtert.

Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. F. Schubert und Prof. L. Singheiser für die gute Unterstützung und die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit zu erstellen.

Besonders möchte ich Herrn Dr. H. J. Penkalla für die wissenschaftliche Begleitung der Arbeit und die Diskussionen danken.

Besonderer Dank gilt der guten Zusammenarbeit im Rahmen des DT-5 Projektes: „Herstellungs- und Lebensdauermodelle für den Einsatz von Ni-Basis-Werkstoffen in Dampfturbinen oberhalb von 700°C“ und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

Ich möchte den Herren Prof. Ing. J. Zrník CSc. und Dr. P. Strunz für die Ermöglichung der Neutronenkleinwinkelstreuung danken.

Für die intensive Zusammenarbeit gilt mein Dank D. Esser und G. Gutzeit.

Allen Angehörigen des Instituts für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik I WV-2 sei für ihre Hilfsbereitschaft herzlich gedankt.

Mein Dank gilt auch meiner Familie und meiner Verlobten Lenka für die Unterstützung und ihr Verständnis während der Anfertigung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	LITERATURÜBERSICHT	5
2.1	Entwicklung und Klassifizierung von Superlegierungen.....	5
2.1.1	Knetlegierungen	6
2.1.2	PM-Superlegierungen	7
2.1.3	Gusslegierungen	7
2.2	Aufbau und Mikrostruktur von Nickelbasis- und Nickel-Eisen-Basis-Superlegierungen	9
2.2.1	Matrix: Die γ -Phase.....	9
2.2.2	Ausscheidung zur Verfestigung: Die γ' -Phase	9
2.2.3	Zusätzliche Ausscheidung zur Verfestigung: Die γ'' -Phase	10
2.2.4	Die Gleichgewichtsphasen: Die η - und die δ -Phase	10
2.2.5	Unerwünschte Gleichgewichtsphasen: Topologisch dichtgepackte intermetallische Phasen (TCP-Phasen)	11
2.2.6	Begleitphasen (minorphasen): Carbide, Carbonitride und Boride.....	12
2.2.7	Wirkung der Legierungselemente.....	13
2.3	Wärmebehandlung	14
2.3.1	Homogenisierung	14
2.3.2	Lösungsglühbehandlung	14
2.3.3	Stabilisierungsglühung	15
2.3.4	Ausscheidungsglühung	15
2.4	Phasenstabilität	18
2.4.1	Das γ' - und γ'' -Wachstum.....	19

2.4.2	Die Bildung der η -Phase	21
2.5	Phasenmodellierung	24
2.5.1	Thermo-Calc	24
2.5.2	Phascal.....	26
2.6	Methoden zur Gefügeuntersuchung	28
2.6.1	Elektronenmikroskopie	28
2.6.2	Elektronenenergieverlustspektroskopie	29
2.6.3	Energiedispersive Röntgenanalytik (EDX)	31
2.6.4	Neutronenkleinwinkelstreuung	31
3	EXPERIMENTE	35
3.1	Versuchswerkstoffe und Wärmebehandlungen	35
3.1.1	Inconel 706 und Modifikation DT 706	36
3.1.2	Waspaloy und Modifikation DT 750	38
3.2	Untersuchungsmethoden und Probenpräparation	42
3.2.1	Auslagerungsversuche	42
3.2.2	Gefügeuntersuchungen und Probenpräparation	42
3.2.3	Bildanalyse-Verfahren	44
3.2.4	Neutronenkleinwinkelstreuung	45
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	47
4.1	Legierung DT 706	47
4.1.1	Wärmebehandlung	47
4.1.2	Anlieferungszustand	50
4.1.3	Mikrostruktur nach Auslagerungen	53

4.1.4	Härtemessungen	58
4.1.5	Gefügeuntersuchungen an Stauchproben	59
4.1.6	Phasenberechnungen mittels Thermo-Calc und Phascalc	62
4.2	Legierung DT 750	65
4.2.1	Wärmebehandlung	65
4.2.2	Mikrogefüge im Anlieferungszustand	67
4.2.3	Homogenisierung	71
4.2.4	Mikrostruktur nach Auslagerungen	71
4.2.5	Härtemessungen	75
4.2.6	Bestimmung der γ' -Teilchengröße mittels NKWS	75
4.2.7	Gefügeuntersuchungen an Stauchproben	78
4.2.8	Bruchflächenuntersuchungen	81
4.2.9	Phasenberechnungen mittels Thermo-Calc und Phascalc	84
5	ZUSAMMENFASSUNG	89
6	LITERATURVERZEICHNIS	93
7	FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN	103

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Weltweit sind eine Vielzahl von Technologien zur Erzeugung von elektrischem Strom bekannt, dennoch wird noch immer der größte Teil des Stroms (ca.75%) mit fossilen Brennstoffen erzeugt. Ein Drittel davon ist Kohle (Dampfkraftwerke) und zwei Drittel ist Gas (Gas- und Kombikraftwerke) [1.1].

Besonders wirkungsvoll ist die Kombination von Gasturbinen, deren Abwärme zur Dampferzeugung genutzt werden kann, mit Dampfturbinen (GuD-Turbinen oder Kombikraftwerke) [1.2]. Kombikraftwerke erobern den Markt seit Mitte der 80'er Jahre, da sie einen niedrigeren Kraftstoffverbrauch (höherer Wirkungsgrad) als herkömmliche Dampf- und Gaskraftwerke haben [1.3]. Deshalb haben diese Kraftwerkstypen einen noch ausbaufähigen Marktanteil zu erwarten (Abbildung 1.1a).

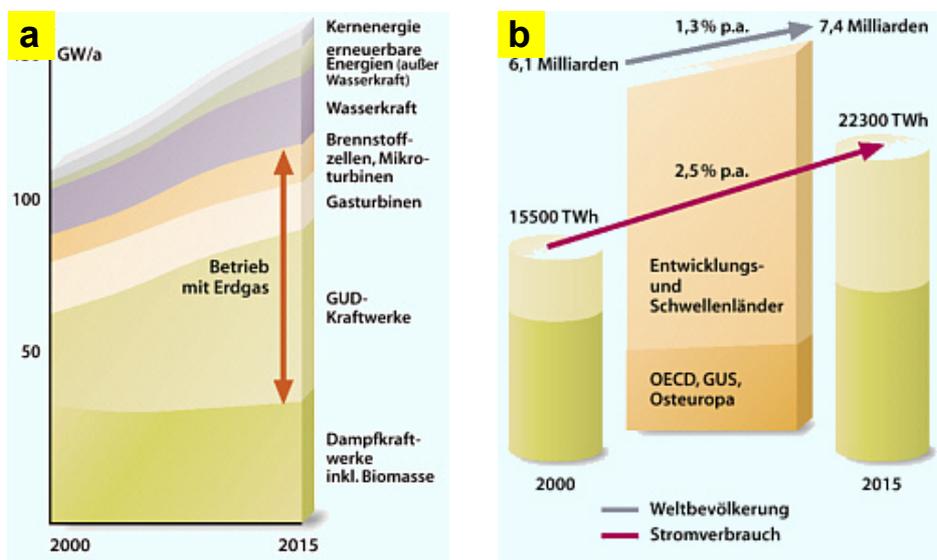


Abbildung 1.1: Weltweite Erfordernisse von Energieträgern in Gegenwart und Zukunft (a), Steigerung des Weltstromverbrauch und der Weltbevölkerung (b) [1].

Abbildung 1.1b zeigt, dass weltweit der Stromverbrauch in den kommenden Jahren weiter steigen wird (doppelt so schnell wie die Weltbevölkerung). Allein für die Bereitstellung von elektrischem Strom wird ein Leistungsangebot von 5000 GW bis zum Jahr 2030 neu installiert werden müssen [1.4].

Nur durch die Bereitstellung von sicheren, wirtschaftlich effizienten und allgemein verfügbaren Energieumwandlungsanlagen, wie z.B. fossil befeuerten konventionellen Kraftwerken, lässt sich dieser Forderung nachkommen. Gleichzeitig muss jedoch laut Kyoto-Protokoll von 1997 der

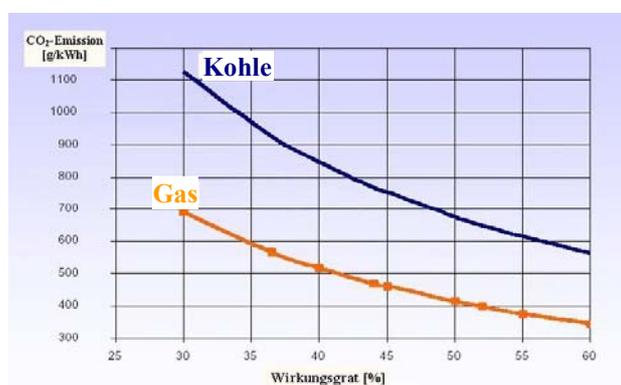


Abbildung 1.2: Abhängigkeit CO₂-Emissionen von Wirkungsgrad bei Gas- und Kohleverbrennung.

Einleitung und Zielsetzung

CO₂-Ausstoß pro produzierter Kilowattstunde elektrischer Leistung deutlich reduziert werden. Bis zum Jahr 2010 sollten in Deutschland die CO₂-Emissionen von Kraftwerken auf Basis fossiler Energieträger um etwa 40% abgesenkt werden. Dass bedeutet, dass die Kraftwerke bei gleichbleibender Brennstoffmenge mehr Strom produzieren müssen, um den Wirkungsgrad zu erhöhen [1.5]. Wird z.B. der Wirkungsgrad eines GuD-Kraftwerkes mit jährlich 7000 Stunden Laufzeit um nur 1% erhöht, so lassen sich jährlich 130 Mio. kWh mehr Strom erzeugen, ohne den Verbrauch an Brennstoffen oder die Emissionen zu erhöhen [1.6].

In Deutschland spielt die Stromerzeugung mit Kohle (Braun- und Steinkohle) eine Hauptrolle, (Abbildung 1.3). In den vergangenen Jahren wurden mehr als 50% des Strom aus Kohlekraftwerken gewonnen [1.7].

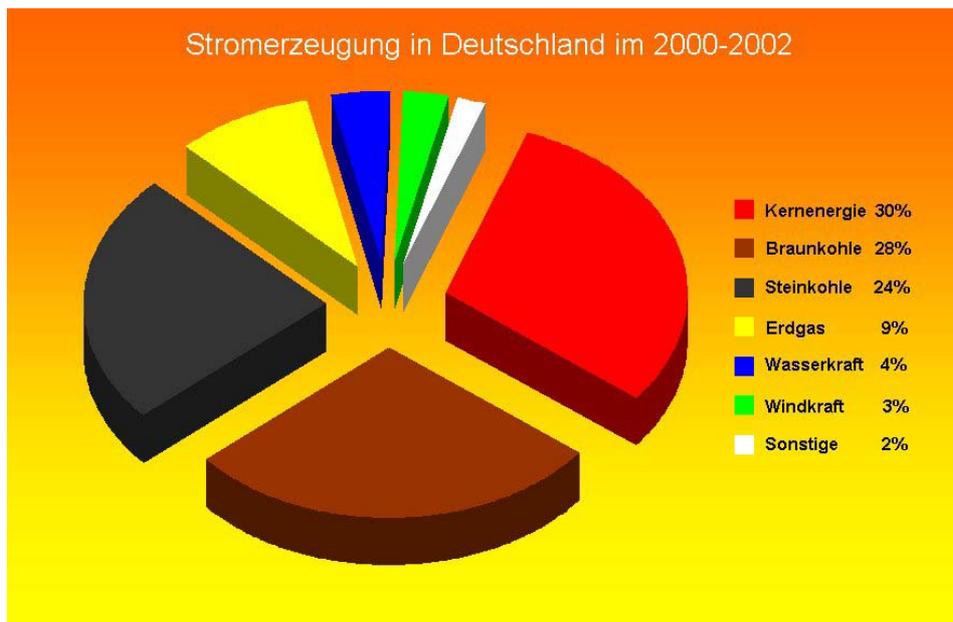


Abbildung 1.3: Stromerzeugung in Deutschland im Jahr 2000-2002 [1.7].

Da Kohle auch in den nächsten Jahrzehnten einer der wichtigsten Primärenergieträger bleibt, müssen alle Möglichkeiten zur Wirkungsgradsteigerung von Dampfkraftwerken genutzt werden [1.8]. Die angestrebte Erhöhung des Wirkungsgrades zukünftiger Kraftwerksanlagen mit USC (UltraSuperCritical)-Dampfturbinen kann erreicht werden durch eine Erhöhung der Dampftemperaturen auf 700 bis 720 °C [1.9]. Für höchst beanspruchte Bauteile wie Turbinenrotoren und Turbinenscheiben ergeben sich daraus erhöhte Anforderungen an die Warmfestigkeit und Zeitstandfestigkeit über Temperatur 650 °C, die von den derzeitig eingesetzten ferritischen Stählen nicht mehr erfüllt werden können. Die Herstellung von ausreichend gekühlten Strukturen aus ferritischen Stählen ist technologisch sehr kompliziert und kostenaufwendig [1.10].

Der hohe Wärmeausdehnungskoeffizient und die geringe Wärmeleitfähigkeit von Komponenten aus austenitischen Stählen lassen nur kleine Temperaturänderungsgeschwindigkeiten zu, so dass ein verstärkter Einsatz austenitischer Bauteile, vor allem für den Bereich der Mittellastversorgung eingeschränkt erscheint, und daher für viele Betreiber nicht akzeptabel sein würde. Ferritische Stähle sollten für dickwandige Komponenten verwendet werden, um die Arbeitsflexibilität zu gewährleisten. Der Einsatz von ferritischen Stählen wird bei 620 bis 630 °C begrenzt werden müssen. Der mögliche Zwischenschritt der

Einleitung und Zielsetzung

Verwendung austenitischer Stähle wird zu überspringen sein, um statt dessen Ni-(Fe)-Basiswerkstoffe zu verwenden [1.11].



Abbildung 1.4: Turbinenwelle beim Schmieden
Foto: SAARSCHMIEDE GmbH
Freiformschmieden.

Als Werkstoffe für thermisch-mechanisch höchst beanspruchte Bauteile in zukünftiger 700 °C Dampfturbine wie Turbinenrotoren und –scheiben kommen Ni-(Fe)-Basis-Schmiedewerkstoffe in Betracht. Die Herstellbarkeit (die Möglichkeit, große Bauteile bis zu 30 Tonnen (Abbildung 1.4) herzustellen) sollte ermöglicht werden. Die betrachteten Werkstoffe wurden bisher als Werkstoffe für Scheiben in Flugturbintriebwerken, deren gesamte Betriebsdauer 10^4 h nicht überstieg, verwendet. Für Dampfturbinen sind Betriebsdauer über 10^5 h gefordert. Die hohen Festigkeitswerte dieser Werkstoffe sollten über diesen Zeitraum erhalten bleiben. Die mechanischen

Langzeiteigenschaften werden durch die Stabilität des Gefüges bestimmt [1.12,1.13].

Während des Betriebs kann es zu Phasenumwandlung und –neubildungen kommen, was zur Veränderung der mechanischen Eigenschaften der Komponente führen kann. Deshalb ist es sehr wichtig, langzeitstabile Werkstoffe anzuwenden, die Stabilität der Werkstoffe bei den angestrebten Arbeitstemperaturen ist zu erarbeiten und, wenn möglich, zu modellieren.

Überprüft wurden zunächst drei Ni- bzw. Ni-Fe-Basis-Schmiedewerkstoffe mit unterschiedlichen Verfestigungsmechanismen im Rahmen des DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft)-Projektes DT5. Die Legierungen wurden in der ersten Phase des DFG-Projektes auf Herstellbarkeit untersucht, ihre Kriech- und Kriechrisseigenschaften sowie ihre Langzeitstrukturstabilität für Bereich 650-750 °C ermittelt und bestmöglich modellhaft beschrieben.

Darauf aufbauend werden nachfolgend je eine Modifikation der Werkstoffe “Waspaloy“ und “Inconel 706“ auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse aus der ersten Phase und thermodynamischer Phasenmodellierungen entwickelt und evaluiert. Es werden die Entwicklungskonzepte dieser Legierungen, die Optimierung der Wärmebehandlung und Gefügeuntersuchungen nach Wärmebehandlung und nach Auslagerungen im Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften in Hinblick auf die Langzeitgefügestabilität untersucht. Als zentrale Aufgabe ergibt sich: Untersuchung der Langzeit-Stabilität des Gefüges mittels TEM-Methoden.

Einleitung und Zielsetzung

2 LITERATURÜBERSICHT

2.1 Entwicklung und Klassifizierung von Superlegierungen

1895 hatte Nobelpreisträger C. E. Guillaume die FeNi-Anomalie bei einer Fe-Ni-Legierung entdeckt, bei der der tatsächliche Ausdehnungskoeffizient wesentlich geringer war, als es die Legierungsanteile von Fe und Ni erwarten ließen. Das war vermutlich der erste Schritt zur Entwicklung der Ni-Fe- und Ni-Legierungen [2.1.1].

Bis zum heutigen Tag wurden die Superlegierungen zu Mehrstoffsystemen mit verschiedenen Härtungsmechanismen weiter entwickelt. Die Legierungsentwicklung war unter anderen von der Entwicklung einer Reihe von Verfahren [2.1.2] wie

- Schmelztechnologien (VIM-Induktionsschmelzen im Vakuum, Vakuum-Erschmelzung, ...)
- Gießtechnologien (Feingusstechnik, DS- und SC-Gusstechnologie,...)
- Pulvermetallurgie (Verdüstungstechnologie, HIP, ...)
- Beschichtungstechnologie (metallische Korrosionsschutzschichten und keramische Wärmedämmschichten, Plasmaspritzen, ...)

abhängig.

In den letzten 60 Jahren konnten die zulässigen Einsatztemperaturen durch stetige Verbesserung der Herstellungsprozesse von geschmiedeten Superlegierungen auf 850 °C und von neuesten einkristallinen Superlegierungen auf nahe 1050 °C (mit TBC-Schichten auf SC-Legierung wäre heute Oberflächentemperatur bei Filmkühlung von ca. 1200 °C möglich, was Brenngastemperatur von rund 1400°C bedeuten könnte) angehoben werden, siehe Abbildung 2.1 [2.1.3].

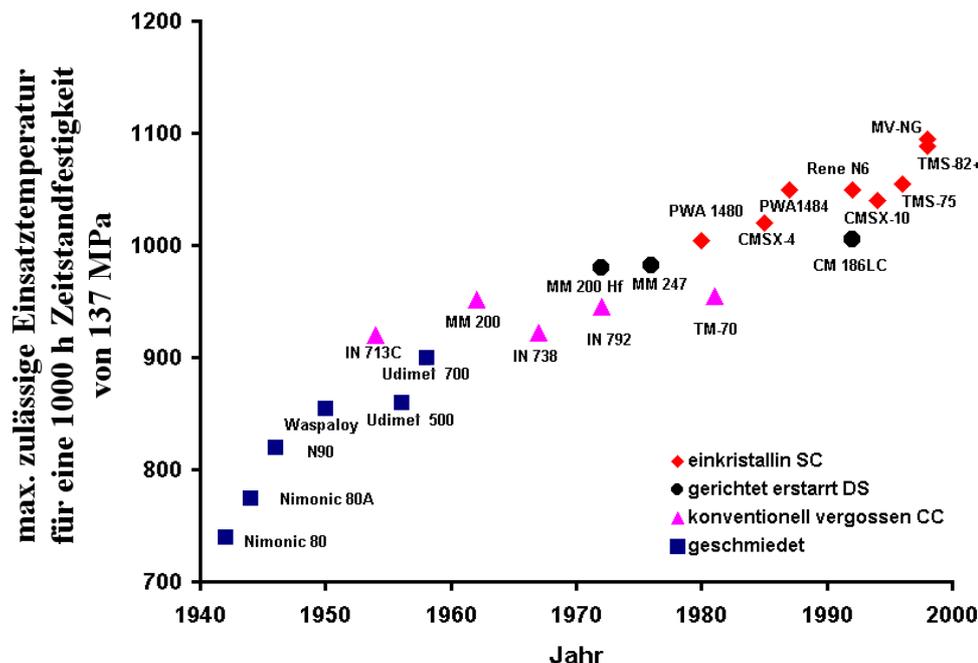


Abbildung 2.1: Erhöhung der Einsatztemperatur durch Entwicklung der Nickelbasissuperlegierungen [2.1.3, 2.1.4, 2.1.5, 2.1.6]

In Abbildung 2.2 ist die Klassifizierung der Superlegierungen schematisch dargestellt. Die Nickelbasis-Superlegierungen können, abhängig von der Herstellungstechnologie, in drei Kategorien eingeteilt werden: Knetlegierungen, Gusslegierungen und pulvermetallurgisch hergestellte Superlegierungen (PM- Superlegierungen) [2.1.7].

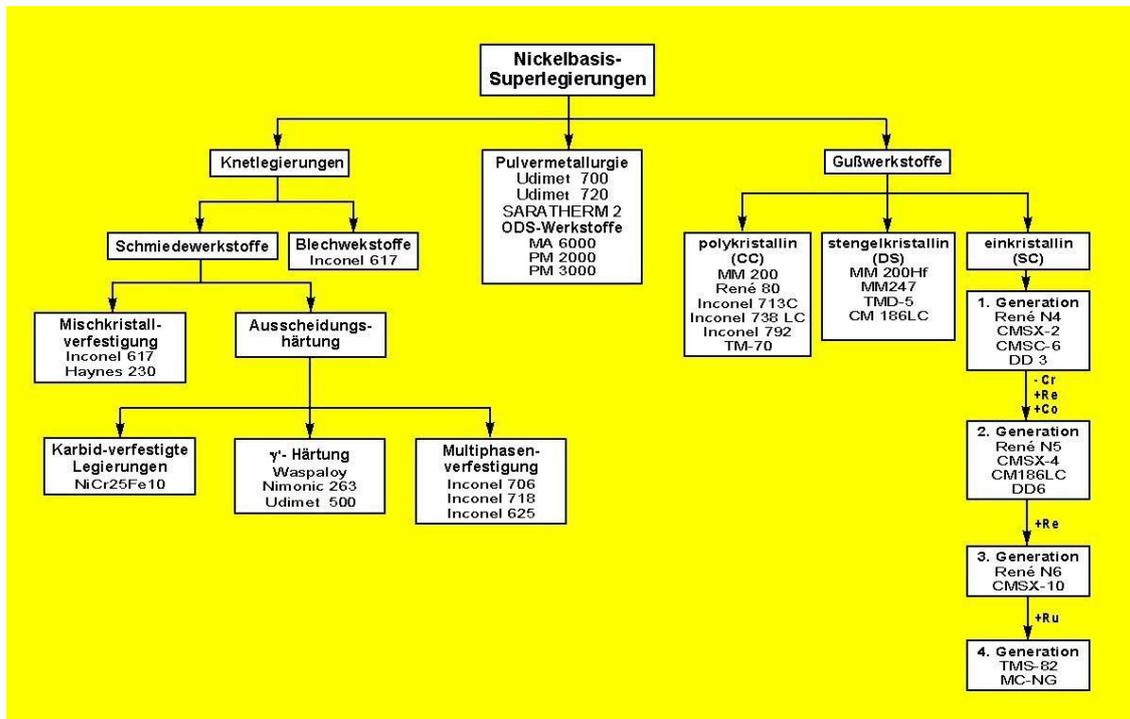


Abbildung 2.2: Klassifizierung der Superlegierungen [2.1.7, 2.1.10, 2.1.11, 2.1.12, 2.1.13, 2.1.14, 2.1.15, 2.1.20, 2.1.21, 2.1.22, 2.1.32, 2.1.33, 3.1.35, 2.1.36, 2.1.38]

2.1.1 Knetlegierungen

Die Anforderungen an Komponenten im Flugtriebwerksbau führten in den 40er und 50er Jahren zu dem Einsatz bei Temperaturen bis 800 °C von Ni- und Ni-Fe-Superlegierungen. Die bekanntesten sind Nimonic 80A, Waspaloy, Udimet 500, Inconel 625, Inconel 718 und so weiter. Deren Modifikationen und verbesserten Varianten sind bis heute beim Bau von Flugtriebwerken und von stationärem Gasturbinenbau im Einsatz und könnten auch in Zukunft in USC-Dampfturbinen verwendet werden [2.1.8, 2.1.9]. Entwicklungsziele sind die Verbesserung von Herstellbarkeit, Gefügestabilität, Schweißbarkeit und mechanischen Eigenschaften. Nicht zuletzt sollen die Superlegierungen ökonomisch günstiger werden, in den teureren Elementen durch preiswertere ersetzt werden.

Abhängig vom Verfestigungsmechanismus (sieht man von der Wirkung an Carbidausscheidung ab), können die Knetlegierungen in zwei Gruppen unterteilt werden:

- mischkristallgehärtete Superlegierungen
- ausscheidungsgehärtete Superlegierungen

Die mischkristallgehärteten Superlegierungen, z. B. Inconel 617 (Cr-Co-Mo) und Haynes 230 (Cr-W-Co-Mo) bestehen nur aus solchen Elementen, die in der γ -Matrix lösbar sind. Sie haben gute Korrosionsbeständigkeit, bleibende Zähigkeit bei Langzeitauslagerungen und Hochtemperaturfestigkeit (insbesondere Kriechfestigkeiten oberhalb 870 °C). Die Legierungen lassen sich gut umschmelzen, wegen der fast 100% Löslichkeit der

Literaturübersicht

Legierungselemente sind die Probleme mit Seigerungen gering. Jedoch mangelt es an der Umformbarkeit, da der Fließwiderstand bei Verformungstemperatur sehr hoch ist [2.1.10].

Der große Teil der ausscheidungsgehärteten Legierungen sind γ' -gehärtete Nickelbasissuperlegierungen. Diese Werkstoffe wie z. B. Waspaloy, Udimed 500, Nimonic 236, Nimonic 105, VDI 368 VD zeigen gute Langzeitkriechbeständigkeit bei 700 °C. Die Ni-Fe-Superlegierungen wie A-286, V-57, Inconel 625, ... mit und ohne Nb als Legierungselement weisen eine sehr hohe Festigkeit, eine gute Oxidation- und Korrosionsbeständigkeit und gute Ermüdungs- und Kriecheigenschaften im Temperaturbereich bis etwa 650 °C auf [2.1.11, 2.1.12, 2.1.13, 2.1.14, 2.1.15]. Die Herstellung ist im Vergleich zu mischkristallgehärteten Superlegierungen komplizierter. Beim Umschmelzen großer Blöcke besteht die Gefahr der Frecklebildung. Freckels sind Makrodefekte, die beim Umschmelzen in liquid-solid Region (Muschy Zone) entstehen [2.1.16, 2.1.17, 2.1.18]. Die Umformkräfte sind für die γ' -gehärteten Superlegierungen sehr hoch und das Temperaturintervall für die Umformbarkeit, der Bereich zwischen der γ' -Solvustemperatur und der Solidustemperatur ist sehr eng [2.1.19]. Deshalb wird der Anteil an verfestigenden Ausscheidungen auf 20-35% für solche Legierungen begrenzt, die warm- und/oder kalt umgeformt werden müssen .

Die letzte Gruppe der Ni-Fe-Superlegierungen wie z.B. Inconel 718, Inconel 706, CG-27, René 62 usw. weisen mehrere Phasen, (γ' -, γ'' -Phase und auch η - und δ -Phase in einer günstige Form) auf [2.1.20, 2.1.21, 2.1.22]. Die Ni-Fe-Superlegierungen sind für brauchbare Herstellbarkeit bekannt [2.1.23]. Allerdings, sind die Werkstoffe langfristig bei hohen Temperaturen nicht "Strukturstabil", die γ' -und γ'' - Verfestigungsphasen werden instabil. Auf Grund unzureichender Phasenstabilität fallen die Kriechbeständigkeits-eigenschaften bei Langzeitbeanspruchung bei Temperaturen oberhalb 600 °C stark ab [2.1.24].

2.1.2 PM- Superlegierungen

Es ist möglich, praktisch jeden polykristallinen Werkstoff pulvermetallurgisch herzustellen. Die pulvermetallurgische Fertigung bietet gegenüber herkömmlicher schmelzmetallurgischer Herstellung die besonderen Vorteile, homogene und seigerungsfreie Werkstoffe mit isotropen Eigenschaften und gleichmäßig in der Matrix verteilten Härtingsphasen mit definierter Korngröße herzustellen. Dazu zählen auch ODS Werkstoffe, die sich mit klassischen Metallurgieprozessen nicht herstellen lassen. Allerdings ist diese Methode nur für die Erzeugung kleinerer und/oder komplizierter Bauteile geeignet. Für die großvolumigen Bauteile ist eine derartige Herstellungsmethode nicht technologisch anwendbar [2.1.25, 2.1.26, 2.1.27, 2.1.28].

2.1.3 Gusslegierungen

Die hohe Nachfrage nach höchstkriechbeständigen Superlegierungen bewirkt eine intensive Fortentwicklung der Vakuum-Feingusstechnologie und der Erstarrungstechnologie. Die Vakuum-Feingusstechnologien, das Verfahren der verlorenen Schale und des verlorenen Modells in Verknüpfung mit dem Wachsausschmelzverfahren, schufen die Möglichkeiten sehr präzise Bauteile herzustellen. Die Entwicklung der Erstarrungstechniken ermöglichte die Herstellung von stängelkristallinen und später auch einkristallinen Turbinenschaufeln. In Abbildung 2.3 ist diese Entwicklung anhand von Turbinenschaufeln exemplarisch dargestellt [2.1.29, 2.1.30, 2.1.31].

Literaturübersicht

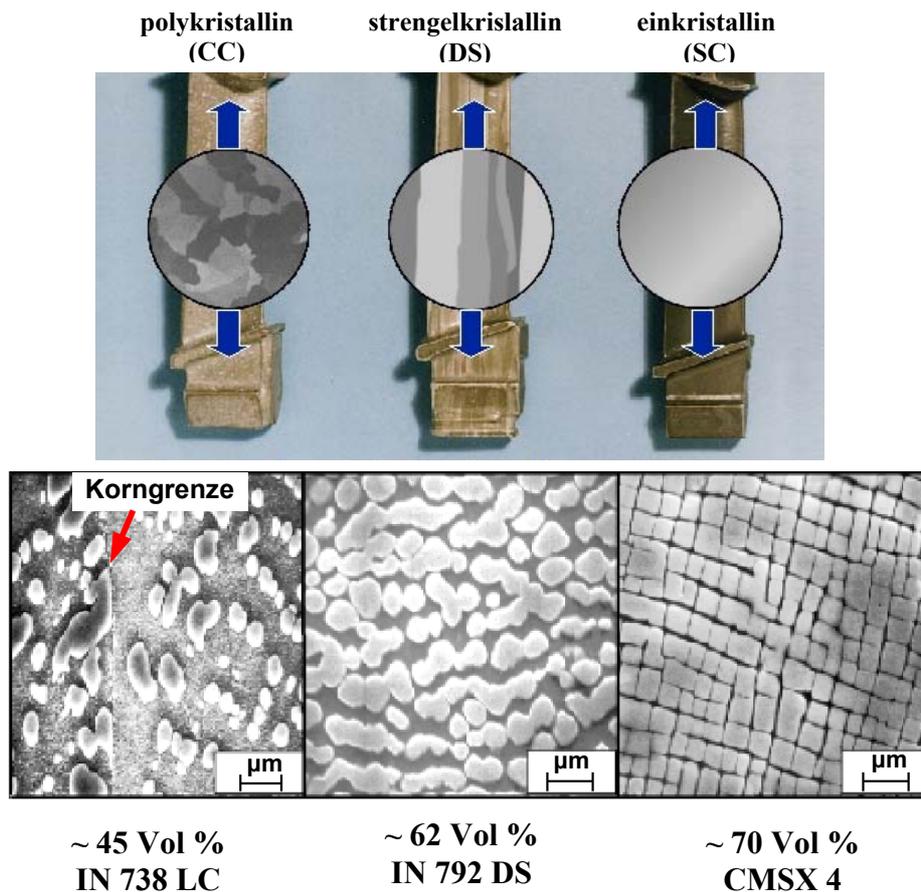


Abbildung 2.3: Gegenüberstellung einer polykristallinen, stängelkristallinen und einkristallinen Turbinenschaufel mit dem dazugehörigen Gefüge und γ' -Volumenanteil [2.29, 2.30, 2.31]

Weil es keine Korngrenzen in einkristallinen Superlegierungen gibt, ist auch eine Stabilisierung der Korngrenzen nicht nötig. Die chemische Zusammensetzung der einkristallinen Superlegierungen wurde deshalb angepasst und die Elemente (Hf, C, Zr, B), die in DS- und CC- Legierungen die Korngrenzen stabilisieren, wurden weggelassen. So entstanden die einkristallinen Superlegierungen der ersten Generation [2.1.32, 2.1.33].

Mit dem Anheben der Gehalte an γ' -bildenden Elementen, Anheben des γ' -Volumenanteiles, wurden Werkstoffe der zweiten und dritten Generation geschaffen. Die zweite Generation enthält 3% Re und die dritte Generation die zwischen 5-6% Re als Legierungselement. Re verbessert die mechanischen Eigenschaften durch die mischkristallverfestigende Wirkung. Sowohl der Gitterfehlp parameter als auch die γ' -Vergrößerungsrate werden durch Rheniumzugabe verringert. Die Superlegierungen der dritten Generation enthalten 60-75% γ' -Phase in einer kuboidalen Form [2.1.34]. Obwohl Rhenium ein schweres Element ist, wurde die Dichte der Superlegierungen nicht geändert, weil der Cr-Gehalt in der ersten Generation von 8-15% auf 2-4% in der dritten Generation gesenkt wurde. Die Oxidation- und Korrosionsbeständigkeit wird durch Beschichtungen erreicht [2.1.35, 2.1.36, 2.1.37].

Die vierte Generation, z.B. der Werkstoff MC-NG (ONERA- Frankreich) enthält neben 4% Re noch zusätzlich 4% Ru als Legierungselement, und der Werkstoff TMS-82+ (entwickelt am NRIM-APD Japan) enthält neben 4,9 % Re noch 3 % Ir, wodurch eine Destabilisierung des Mikrogefüges bei hohen Temperaturen im Zeitstandversuch deutlich reduziert wird [2.1.38].

2.2 Aufbau und Mikrostruktur von Nickelbasis- und Nickel-Eisen-Basis-Superlegierungen

Nickelbasis-Superlegierungen bestehen im wesentlichen aus zwei Hauptphasen, der kubisch flächenzentrierten γ -Phase als Matrix und der ebenfalls kubisch flächenzentrierten L_{12} geordneten γ' -Phase. Ausnahme sind mischkristallgehärtete Nickelbasislegierungen [2.2.1].

Das Gefüge von Ni-Fe-Legierungen ist komplexer. Abhängig von der Zusammensetzung und Wärmebehandlung enthält es außer der γ - und γ' -Phase noch γ'' -, η - und δ -Phase [2.2.2].

2.2.1 Matrix: Die γ -Phase

Die γ -Phase ist der Mischkristall, der neben dem Basiselement (Ni) wesentliche Zusätze von Co, Fe, Cr, Mo, W enthalten kann. Die Legierungselemente sind in der Matrix gelöst und verfestigen den Mischkristall durch deren „Atomgrößen-Fehlpassung“ gegenüber dem Nickel und verändern zudem die Stapelfehlerenergie des Systems (besonders Cr und Co), was die Quergleitung von Versetzungen beeinflusst [2.2.3]. Die chemische Zusammensetzung bestimmt nicht nur die mechanischen Eigenschaften, sondern auch die Korrosions- und Oxidations-Beständigkeit. Von den Elementen (Al, Ti, Nb, Ta, V) können nur begrenzte Volumenanteile in dieser γ -Matrix gelöst werden. Neudings wird auch mit Elementen wie Re, Ru und Ir die Matrix legiert.

2.2.2 Ausscheidung zur Verfestigung: Die γ' -Phase

Die größte Festigkeitssteigerung wird durch die gezielte Ausscheidung einer zweiten Phase in der γ -Matrix erreicht. Durch Zulegierung der Elemente Al und Ti bildet sich im Nickel-Mischkristall die kohärente (nahezu gleicher Gitterparameter $a_{\gamma} \sim a_{\gamma'}$) intermetallische γ' -Phase. Sie kristallisiert im L_{12} -Gittertyp mit der theoretischen Zusammensetzung Ni_3Al , d. h. die Ni-Atome besetzen die Flächenmitten und die Al-Atome die Ecken einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle.

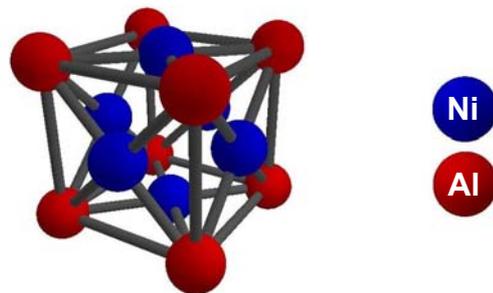


Abbildung 2.4: Kristallstruktur von γ' -Phase

Die zulegierten Elemente werden in drei Klassen eingeteilt, und zwar in solche, die die Ni-Atome, die Al-Atome oder beide Atomsorten substituieren können. Durch Substitution von Al wird die γ' -Phase stabilisiert. Man bezeichnet die Al-Substituenten (Ti, Nb, Ta, V, Mn und Si) deshalb auch als γ' -Bildner. Eine andere Gruppe sind die Elemente (wie z.B. Co und Cu), die die Ni-Atome substituieren können. Fe, Cr, W und Mo können die beiden Elemente substituieren und zählen zur dritten Gruppe.

Die Größe des Misfits (Abweichung der Gitterparameter der γ - und γ' -Phase) ist von der Zusammensetzung der γ - und γ' -Phase abhängig. Bei niedrigen bis mittleren Temperaturen bewirken hohe Kohärenzspannungen eine hohe Festigkeit und Härte, bei hohen Temperaturen ist ein geringerer Misfit günstiger. Die Form der γ' -Ausscheidungen hängt vom Misfit zwischen γ -Matrix und γ' -Phase ab. Runde Teilchen haben einen Misfit nahe 0 während kubische Teilchen einen höchsten Misfit aufweisen. Es bleibt anzumerken, dass bei Ni-Fe-Legierungen das Titan und nicht das Aluminium das wichtigste Element für die γ' -Ausscheidung ist [2.2.4, 2.2.5, 2.2.6].

2.2.3 Zusätzliche Ausscheidung zur Verfestigung: Die γ'' -Phase

Die metastabile scheibenförmige γ'' -Phase bildet sich in einem Stoffsystem Ni-Nb auch bei hohem Anteil an Niob (bis 12%) nur aus, wenn Eisen im Mischkristall ausreichend vorhanden ist. Die γ'' -Phase kristallisiert im DO_{22} -Gittertyp mit einer theoretischen Zusammensetzung Ni_3Nb . Abbildung 2.5 zeigt eine tetragonale raumzentrierte Elementarzelle der γ'' -Phase und die definierten Positionen der Atome im Kristallgitter. Die teilkohärente γ'' -Phase trägt im wesentlichen zur Härtung und zur Verfestigung des Ni-Fe-Basis-Werkstoffes bis zu 650°C bei. Bei höheren Temperaturen ist diese Phase nicht stabil. Die γ'' -Teilchen wachsen bei hohen Temperaturen zunächst an, wobei das Wachstum in der 001-Ebene stärker ist als in den anderen Gitterebenen, und aus anfänglich prismatischen Teilchen entstehen diskförmige Ausscheidungen.

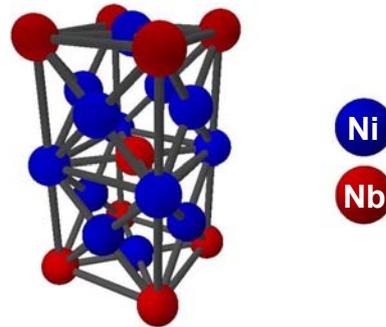


Abbildung 2.5: Kristallstruktur von γ'' -Phase

Neben isolierten γ' - und γ'' -Teilchen werden auch komplexe Ausscheidungen („co-precipitates“), die aus beiden Ausscheidungstypen bestehen, gefunden. Prinzipiell lassen sich zwei Typen unterscheiden: der kompakte und nicht-kompakte Typ (Abbildung 2.6). Die Bildung dieser Ausscheidungsanordnung wird mit energetischen Vorteilen begründet: in beiden Fällen können auftretende Kohärenzspannungen abgebaut werden [2.2.7].

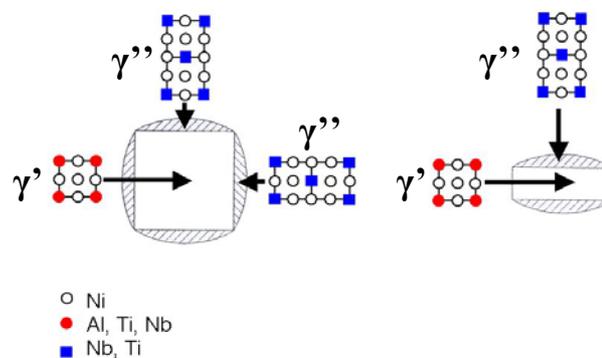


Abbildung 2.6: Typen von γ'/γ'' -Komplexausscheidungen [2.2.7]: kompakter Typ (links) und nicht kompakter Typ (rechts)

Bei hohen Temperaturen ist die γ'' -Phase nicht stabil und geht in die meist unerwünschte plattenförmige δ -Phase über [2.2.8, 2.2.9].

2.2.4 Die Gleichgewichtsphasen: Die η - und die δ -Phase

Die γ' - und γ'' -ausscheidungsgehärteten Superlegierungen sind anfällig für die Bildung einer hexagonal dichtgepackten DO_{24} Struktur (Abbildung 2.7a), der η -Phase (Ni_3Ti) und einer orthorombischen δ -Phase (Ni_3Nb). Es können zwei verschiedene Ausscheidungsarten der Phasen auftreten: Intergranulare dünne Platten, die aus $\gamma' \rightarrow \eta$ und $\gamma'' \rightarrow \delta$ Umwandlungen

entstehen (manchmal auch ähnlich wie Widmannstätten-Platten), und η - und δ -Nadeln oder „plateles“ entlang der Korngrenzen.

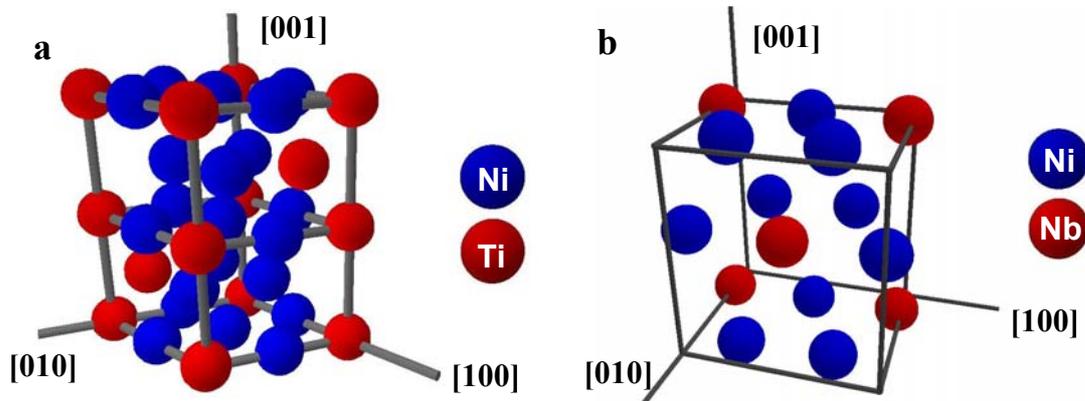


Abbildung 2.7: Kristallstruktur von η -Phase a) und δ -Phase b)

Die δ -Phase kommt in Nb-reichen Ni-Fe-Basislegierungen vor (z.B. Inconel 718, Inconel 625). Die Einheitszelle enthält zwei Mol Ni_3Nb und ist in Abbildung 2.7b dargestellt. Zwischen der γ -Matrix und der δ -Phase besteht eine feste Orientierungsbeziehung :

$$\{111\}_\gamma \parallel (010)_\delta \text{ und } \langle \bar{1}0 \rangle_\gamma \parallel [100]_\delta$$

d.h., dass die dichtest gepackten Ebenen der Matrix und der δ -Phase die Grenze bilden. Aus den Relationen lassen sich damit 12 mögliche Orientierungen der δ -Phase ableiten [2.2.10].

Die η -Phase tritt in Ti-reichen Ni- bzw. FeNi-Basislegierungen auf. Die $\{111\}$ -Ebenen der Matrix dienen der η -Phase wegen ihrer hexagonalen Atomordnung als Habitusebenen. Daraus folgen die Orientierungsbeziehungen

$$\{111\}_\gamma \parallel (100)_\eta \text{ und } \langle \bar{1}0 \rangle_\gamma \parallel [100]_\eta$$

Liegt eine Korngrenze parallel zu einer (111)-Ebene, so bildet sich ein η -Film entlang der Korngrenze. In anderen Lagen entsteht ein zelluläres Wachstum, welches mit einer Korngrenzenmigration einher geht [2.2.11, 2.2.12, 2.2.13].

2.2.5 Unerwünschte Gleichgewichtsphasen: Topologisch dichtgepackte intermetallische Phasen (TCP-Phasen)

In einigen Legierungen können je nach thermischer Vorgeschichte unerwünschte TCP-Phasen (σ -, μ -, Laves und K- Phasen) auftreten. Diese haben als geometrisch-dichte Packungen geringere Atomabstände. Die TCP-Phasen bilden sich meistens platten- oder nadelförmig an den Korngrenzen aus.

Die Phasen σ und μ sind als sogenannte Elektronenverbindungen anzusehen, deren Bildung überwiegend von der mittleren Zahl der unbesetzten d-Elektronenplätze je Matrixatom abhängt. Die σ -Phase hat eine komplizierte tetragonal-raumzentrierte Struktur mit 30 Atomen pro Elementarzelle. Sie hat den Anschein, als würde sie direkt in die γ -Kristalle hineinwachsen, da sie sich aus der Ni-Basis-Matrix heraus bildet und die γ -Phase, sowie die Carbide sich beim Abkühlen aus der Schmelze, laut gegenwärtigem Stand des Wissens, zuerst ausscheidet. Ihre Zusammensetzung $(\text{Cr, Mo, W})_x (\text{Fe, Ni, Co})_y$ kann in dem Bereich $x,y=1$ bis 7 schwanken [2.2.14].

Die μ -Phase hat eine rhomboedrische Struktur mit 13 Atomen pro Elementarzelle und der überwiegenden Zusammensetzung $(\text{Fe, Co})_7 (\text{Mo, W})_6$. Ihre Bildung konkurriert mit

derjenigen der σ -Phase. Die Anteile der beiden Phasen hängen vor allem vom Cr/(Mo + W)-Verhältnis, der Temperatur und der Glühdauer ab [2.2.15].

Die Laves-Phasen kristallisieren mehrheitlich entweder in einer hexagonalen C14- oder in einer kubischen C15-Struktur mit der Zusammensetzung A_2B (A-Elemente Fe, Cr, Co, Si, Ni und B-Elemente: Nb, Ta, Ti, Mo, W) und bei einem Radienverhältnis der Atome von theoretisch 1:1,225 ($R_A < R_B$). Als weitere Voraussetzung für das Auftreten einer Laves-Phase ist die Bedingung, dass das A-Atom eine starke Neigung zu einer metallischen Bindung mit einem B-Atom haben muss, dessen zweitäußerste Elektronenschale nicht abgeschlossen ist. Die Laves-Phasen zeichnen sich durch eine hohe Dichte und damit verbundene Stabilität, und andererseits durch eine äußerst geringe Plastizität aus, was in Superlegierungen unerwünscht ist [2.2.16].

Die TCP-Phasen haben in der Regel einen schädlichen Einfluss auf die Eigenschaften von Hochtemperaturlegierungen. In [2.2.17] wurde der Einfluss der Morphologie von TCP-Phasen untersucht. Es zeigte sich, dass globulare TCP-Ausscheidungen sich weniger schädlich als Platten und Nadeln verhalten.

2.2.6 Begleitphasen (minorphasen): Carbide, Carbonitride und Boride

Ni-Basislegierungen bilden mit ihren C-Gehalten zwischen 0,05% (einkristalline Superlegierungen) und 0,2 % beim Erstarren, bei der Wärmebehandlung und beim Einsatz unter hohen Temperaturen eine Reihe von Carbiden (MC , $M_{23}C_6$, M_6C und Cr_7C_3) aus.

Monocarbide MC (deren thermodynamische Stabilität gemäß der Reihe HfC , TiC , TaC , NbC und VC abnimmt) besitzen eine NaCl-Struktur. Das MC -Monocarbid ist eine sehr stabile Phase, die sich bereits in der Schmelze bildet. Die MC -Carbide scheiden sich blockförmig an Korngrenzen und auch im Korninnern aus. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Legierung (Ti-, Nb-, Al- und N-Gehalt) können die MC -Carbide auch in Carbonitride $M(C,N)$ eingebaut sein [2.2.18].

Bei Temperaturen unterhalb von $980^\circ C$ können MC -Carbide in stabilere $M_{23}C_6$ gemäß: $MC \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ übergehen. $M_{23}C_6$ -Carbide sind eine häufig auftretende Carbidform in Ni-Superlegierungen. Sie basieren auf $Cr_{23}C_6$, wobei Cr durch eine Reihe von Elementen mit hoher Kohlenstoffaffinität substituiert werden kann. $M_{23}C_6$ -Carbide treten sowohl gleichmäßig verteilt in der Matrix oder auch an den Korngrenzen auf. In Kugel- oder Polyederform an den Korngrenzen behindern sie das Korngrenzengleiten und verbessern die Kriech- und Kriechrisseigenschaften einer Legierung. Ein $M_{23}C_6$ -Carbidfilm ist dagegen an den Korngrenzen schädlich und unerwünscht.

In einigen Superlegierung mit hohen Mo- und/oder W-Gehalten entstehen M_6C -Carbide, die im Gefüge einer Legierung als Nadel bzw. Platten erscheinen. In der Legierung Inconel 617 treten die M_6C -Carbide auch als regellos in der Matrix verteilte feine globulare Teilchen auf.

In komplexen Superlegierungen können Cr_7C_3 -Carbide ausgeschieden sein, dieses Carbide ist aber instabil und transformiert weiter zu $Cr_{23}C_6$ [2.2.19, 2.2.20].

In Ni- und Fe-Ni-Basislegierungen bei einem Borgehalt $>0,03\%$ treten M_3B_2 -Boride mit tetragonalem Gitter auf. Boride sind harte Teilchen, die sich in Block- oder Halbmond-Form an den Korngrenzen befinden können [2.2.21, 2.2.22].

2.2.7 Wirkung der Legierungselemente

Durch Legierungszusätze kann eine Vielzahl von Parametern verändert werden. In der nachfolgenden Tabelle 2.1 ist die Wirkung der Legierungselemente dargestellt.

Element	Mischkristall-Härtung	γ' -Phase-Bildung	Korngrenz-Verfestigung	Korrosions- und Oxidations-Beständigkeit	Weitere Wirkungen/ Gefahr/ Bemerkungen
Al					bildet dichte Oxidschicht bildet Nitride
Ti					bildet η -Ni ₃ Ti-Phase bildet MC, M(C,N) und TiN
V					bildet MC
Nb					bildet γ'' - und δ -Phase, bildet MC und M(C,N)
Ta					verbessert Gießbarkeit, unterdrückt Bildung der μ -Phase, bildet MC
Cr					bildet dichte Oxidschicht, Cr ₂₃ C ₆ , TCP
Mo					bildet M ₆ C und TCP
W					M ₆ C und TCP-bildner
Re					bildet Cluster in der γ -Phase verlangsamt die Diffusion, TCP
Co					senkt Stapelfehlerenergie, TCP
Zr					kein Bedarf in SC-Legierungen
Hf					verbessert Schichthafung bildet MC
Y					verbessert Schichthafung
B					verbessert Gießeigenschaften, bildet Boride, beeinflusst M ₂₃ C ₆ -Morfologie
C					kein Bedarf in SC-Legierungen
N					bildet TiC und M(C,N)
Ru					unterdrückt TCP-Ausscheidung, senkt Al- und Ti-Gehalt in der γ -Phase
Ir					unterdrückt TCP-Ausscheidung
Fe					unterstützt η -Bildung TCP

Tabelle 2.1: Wirkung der Legierungselemente [2.2.1 bis 2.2.22]

2.3 Wärmebehandlung

Optimierte, d.h. auf den jeweiligen Einsatzzweck abgestimmte, Werkstoffeigenschaften von ausscheidungsgehärteten Ni- oder Ni-Fe-Basissuperlegierungen lassen sich nicht nur über die Legierungszusätze, sondern auch mit Hilfe einer gezielten Wärmebehandlung und die damit einhergehenden Ausscheidungs-, Homogenisierungs-, Rekristallisations- und Kornwachstumsprozesse erreichen. In [2.3.1] wurde gezeigt, dass Udimet 520 (Wärmebehandlungspapameter: 1100°C/4h/Luft + 845°C/24h/Luft + 760°C/16h/Luft) mit einer feinen Verteilung der γ' -Phase bessere Eigenschaften bei Raumtemperatur aufweist, während der selbe Werkstoff mit größeren γ' -Teilchen (Wärmebehandlungspapameter: 1120°C/4h/Luft + 925°C/4h/Luft + 760°C/16h/Luft) bessere Eigenschaften bei Temperatur 700-900°C zeigt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass in technischen Werkstoffen bei Raumtemperatur kleinere Ausscheidungen zu höherer Festigkeit beitragen. Die kleineren γ' -Teilchen sind jedoch bei hohen Temperaturen instabiler als die größeren, woraus eine Abnahme der Kriechbeständigkeit erklärt werden kann.

Gegossene Bauteile aus Superlegierungen werden abhängig vom Anwendungsbereich, im Gusszustand und/oder im wärmebehandelten Zustand (Schaufelwerkstoffe werden teilweise nur homogenisiert und ausscheidungsbehandelt) verwendet [2.3.2].

Alle Knet- und PM-Superlegierungen werden nach einem allgemeinen Schema von aufeinanderfolgender Homogenisierungs-, Lösungs- und Ausscheidungsglühwärmebehandlung.

2.3.1 Homogenisierung

Superlegierungen, z.B. Inconel 718, die hohe Anteile an Seigerungselementen (Nb, Ti, Al) enthalten, werden zwischen den Umformzyklen homogenisiert [2.3.3, 2.3.4]. Während der Homogenisierung kommt es durch Diffusion der Seigerungselemente von zwischendendritischen Bereichen in die dendritischen Bereiche und zu einer gleichmäßigen Verteilung über den Querschnitt der Komponente.

2.3.2 Lösungsglühbehandlung

Die Festigkeit handelsüblicher Knetsuperlegierungen wird über die Ausscheidungen der γ' -Phase in Ni-Basissuperlegierungen bzw. der γ' -, γ'' - oder auch η -Phase in Ni-Fe-Basissuperlegierungen in der Matrix erzielt. Ausnahme sind mischkristallverfestigte Superlegierungen, bei denen schon durch die Abkühlung nach einer Lösungsglühbehandlung optimale $M_{23}C_6$ -Carbidverteilung erreicht werden kann.

Ein quasi-binäres Phasendiagramm für die Summe der γ' -bildenden Elemente ist in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Um in den Bereich vollständiger Löslichkeit der γ' -bildenden Elemente in der γ -Matrix zu gelangen (bzw. weitere Ausscheidungen in Ni-Fe-Basissuperlegierungen aufzulösen), ist eine Temperatur oberhalb γ' -Solvustemperatur notwendig (blauer Bereich). Damit werden nach Schubert [2.3.5] folgende Ziele erreicht:

- Auflösung der während der Warmumformung entstandenen γ' -Teilchen
- Homogenisierung der γ' -bildenden Elemente
- Einstellung der Korngröße und Auflösung von $M_{23}C_6$ -Carbiden

Die Höhe der Temperatur der vollständigen Löslichkeit von γ' in γ ist von der chemischen Zusammensetzung abhängig und wird von der Lage der γ' -Solvuslinie bestimmt.

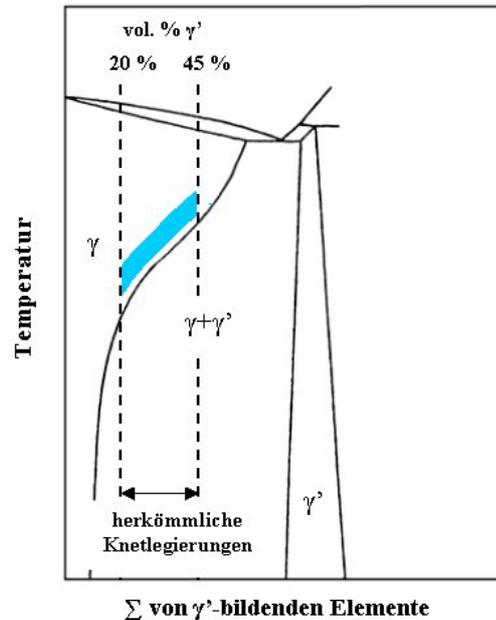


Abbildung 2.8: Phasendiagramm für γ' -Ausscheidungsgehärtete Ni-Basis-Superlegierungen

Aus Kapitel 2.1 wird deutlich, dass für Knetlegierungen bei ausreichender Umformbarkeit der γ' -Gehalt begrenzt ist. Es lassen sich aber PM-Legierungen herstellen, die mehr als 45 Vol.% γ' -Phase enthalten. Eine Lösungsglühung ist hierbei jedoch schwer durchführbar, weil das hierfür mögliche Temperaturfenster sehr schmal ist und die Solidustemperatur nicht überschritten werden darf, damit es nicht zur Anschmelzung kommt.

Bei der Herstellung der PM-Superlegierungen mit γ' -Anteilen von mehr als 45% wird die Schmelze auf sehr kleine Pulverteilchen verdüst und sehr schnell abgeschreckt. Die kleinen Teilchen haben eine sehr gute Homogenität. Die übersättigte Matrix kann ohne Lösungsglühung ausgehärtet werden.

Zwischen Lösungsglühung und Ausscheidungsglühung kann noch für die Superlegierungen eine Beschichtungswärmebehandlung bei Temperaturen 980-1120°C bis 8h eingesetzt werden, da oft ein Beschichtungsprozess mit der Ausscheidungsbehandlung kombiniert wird [2.3.6]

2.3.3 Stabilisierungsglühung

Eine Stabilisierung ist zumeist eine Ausscheidungsglühung für die erwünschten Phasen, die für spezielle Eigenschaften verantwortlich sind. So werden die Korngrenzen von Ni-Fe-Nb-Superlegierung (Inconel 706) durch die zelluläre η -Phase stabilisiert. Die Abkühlgeschwindigkeit und die Temperatur der Stabilisierung spielen eine wichtige Rolle bei der η -Ausscheidung, was im Kapitel 3.1 genauer beschrieben wird [2.3.7].

2.3.4 Ausscheidungsglühung

Nach der Lösungsglühbehandlung wird abhängig vom γ' -Anteil in der Legierung ein ein- oder mehrstufiger Ausscheidungsprozess im γ/γ' -Bereich vorgenommen. Je mehr γ' -Phase in der Legierung ausgeschieden werden soll, umso mehrstufiger ist die Ausscheidungsbehandlung. Dies dient der gezielten Einstellung der γ' -Ausscheidungen aus

Literaturübersicht

der übersättigten Matrix (γ' und γ'' -Phasen in Ni-Fe-Legierungen) hinsichtlich ihrer Morphologie, Größe und Verteilung. Parameter dafür sind u.a. Abkühlungsgeschwindigkeit von der Lösungstemperatur, die Anzahl der Wärmebehandlungsschritte, Ausscheidungstemperatur(en) und -zeiten [2.3.8,2.3.9].

Der Anteil an γ' -Phase dient häufig als ein Ordnungsparameter für die Klassifizierung von Superlegierungen. Die nachfolgende exemplarische Einteilung der Superlegierungen ist eine typische Klassifizierung der γ' -Anteile:

1. Legierungen mit γ' -Anteil unter 20% (Nimonic 80A, DT750...)
2. Legierungen mit γ' -Anteil zwischen 20-40% (Waspaloy, Udimet 520...)
3. Legierungen mit γ' -Anteil zwischen 40-60% (Udimet 720, Udimet 720Li, IN 100...)

Für die Legierungen der ersten Gruppe wird ein einstufiger Ausscheidungszyklus und für die zweite und dritte Gruppe eine zweistufige Ausscheidungsglühung durchgeführt. Bei der Lösungsglühung oberhalb der γ' -Solvustemperatur liegen die γ' -Bildner (Al, Ti, ...) in Lösung

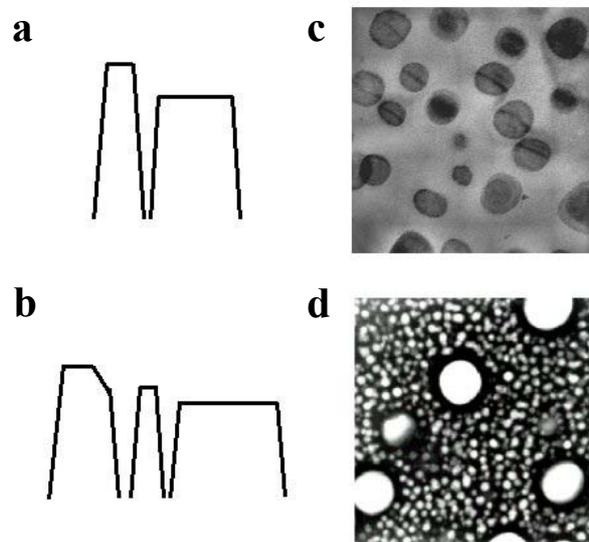


Abbildung 2.9: Schema der einstufigen Ausscheidungsglühung a) und der zweistufigen Ausscheidungsglühung b) mit dem dazugehörigen monomodalen c) und bimodalen d) Mikrogefüge [2.3.10, 2.3.11]

vor. Während des Abkühlens von der Lösungsglühungs-temperatur wird die γ' -Solvustemperatur unterschritten, und es kommt zur Ausscheidung der γ' -Phase aus der übersättigten Matrix, wobei Teilchengröße und -morphologie über die Abkühlungsgeschwindigkeit, Ausscheidungstemperatur und Dauer bei dieser Temperatur gesteuert werden kann. Die Elemente, die γ' -Phase bilden, diffundieren aus der Matrix, die Übersättigung der Matrix nimmt mit der Ausscheidungsdauer ab, dadurch nimmt auch die Ausscheidungsrate ab. Um einen optimalen γ' -Anteil im Gefüge der Legierung nach der Wärmebehandlung zu bekommen, sind lange Ausscheidungszeiten erforderlich. Deshalb wird für die Superlegierungen der zweiten und dritten Kategorie mit höherem γ' -Anteil ein zweiter Ausscheidungszyklus mit einer niedrigeren Temperatur als in der ersten Stufe eingesetzt und durch den Temperaturunterschied wird die Übersättigung der Matrix und Ausscheidungsrate erhöht, damit die Ausscheidungsdauer sich abgekürzt. So entstehen sekundäre bzw. tertiäre (im Gefüge der Legierungen mit γ' -Anteil 40-60%, wo die primären γ' -Teilchen während der Abkühlung von Umformungsverfahren an den Korngrenzen ausgeschieden worden sind) γ' -Ausscheidungen in der Mikrostruktur (Abbildung 2.9).

Literaturübersicht

Die Ausscheidungsglühung dient auch zur Korngrenzenstabilisierung durch $M_{23}C_6$ -Carbide [2.3.10, 2.3.11].

2.4 Phasenstabilität

Das im Ausgangszustand (nach Wärmebehandlung) eingestellte Mikrogefüge einer Legierung ist in der Regel thermodynamisch nicht stabil. Obgleich die Ni- und Ni-Fe-Basis-Superlegierungen für die Anwendung im Hochtemperaturbereich entwickelt wurden, lassen sich diffusionsgesteuerte Vorgänge nicht unterbinden. In Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit kommt es zur Neubildung unerwünschter Phasen, zu Vergrößerungen und Morphologieänderungen der anwesenden Phasen, was eine Änderung, meist Verschlechterung der zunächst optimal eingestellten mechanischen Eigenschaften bewirken kann [2.4.1, 2.4.2, 2.4.3].

Mögliche unerwünschte Phasen sind Carbide und/oder Boride, die sich vornehmlich an den Korngrenzen als Film ausgeschieden haben, sowie die nadelförmigen TCP-Phasen. Die intermetallischen TCP-Phasen sind spröde und hart und durch ihre ungünstige Form (Nadel oder Platten) mögliche Ausgangspunkte für Risse bei thermo-mechanischer Belastung. ZTA-(Zeit-Temperatur-Ausscheidung)-Diagramme können diese Vorgänge beschreiben und geben zugleich wichtige Informationen auch über „gefährliche“ Temperaturbereiche, die vermieden werden sollen. In Abbildung 2.10 sind die ZTA-Diagramme, von Inconel 706 und Waspaloy, der in der Arbeit untersuchten Superlegierungen dargestellt [2.4.4, 2.4.5].

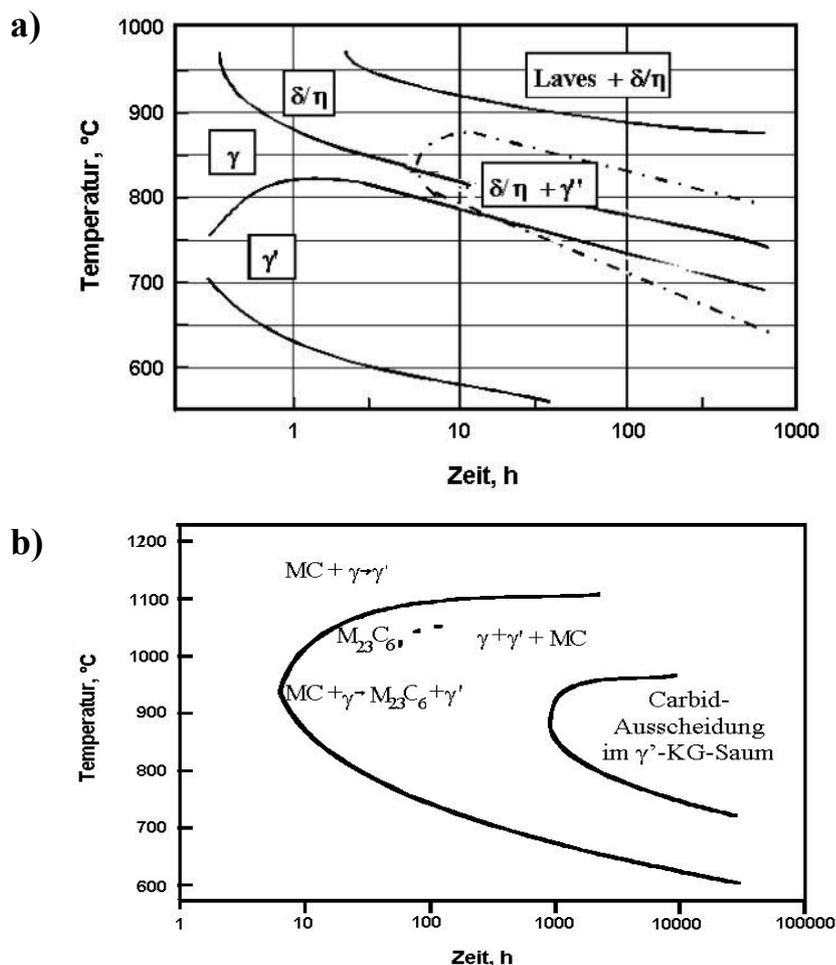


Abbildung 2.10: Zeit - Temperatur- Ausscheidung- Diagramm von a) Inconel 706 [2.4.4] und b) Waspaloy [2.4.5]

2.4.1 Das γ' - und γ'' -Wachstum

Eine dreidimensionale Vergrößerung der γ' -Teilchen in γ' -gehärteten Superlegierungen, bzw. zweidimensionales Wachstum der γ'' -Phase in γ'/γ'' -gehärteten Superlegierungen, kann bei erhöhter Temperatur eintreten. Um die Prozesse beschreiben zu können und daraus die Änderungen der mechanischen Eigenschaften während einer thermischen Beanspruchung abzuleiten, ist es sehr wichtig, die Kinetik der Alterung zu kennen. In einkristallinen Werkstoffen kann die thermische Auslagerung bis zur Floßbildung führen, die eigentlich bei Überlagerung von mechanischer Spannung zur thermischen Auslagerung erfolgt [2.4.6].

Die Ostwaldreifung (Ostwald ripening process) beschreibt die Umlösung von Teilchen, d. h. diffusive Vergrößerung von großen Teilchen auf Kosten von kleineren, benachbarten Teilchen. Ein Beispiel der Ostwaldreifung stellt eine dreidimensionale Simulation mittels CALPHAD der γ' -Vergrößerung in der Ni-13,8%Al Legierung, gealtert bei 750°C, von J. Z. Zhu et al. [2.4.7] in Abbildung 2.11 dar.

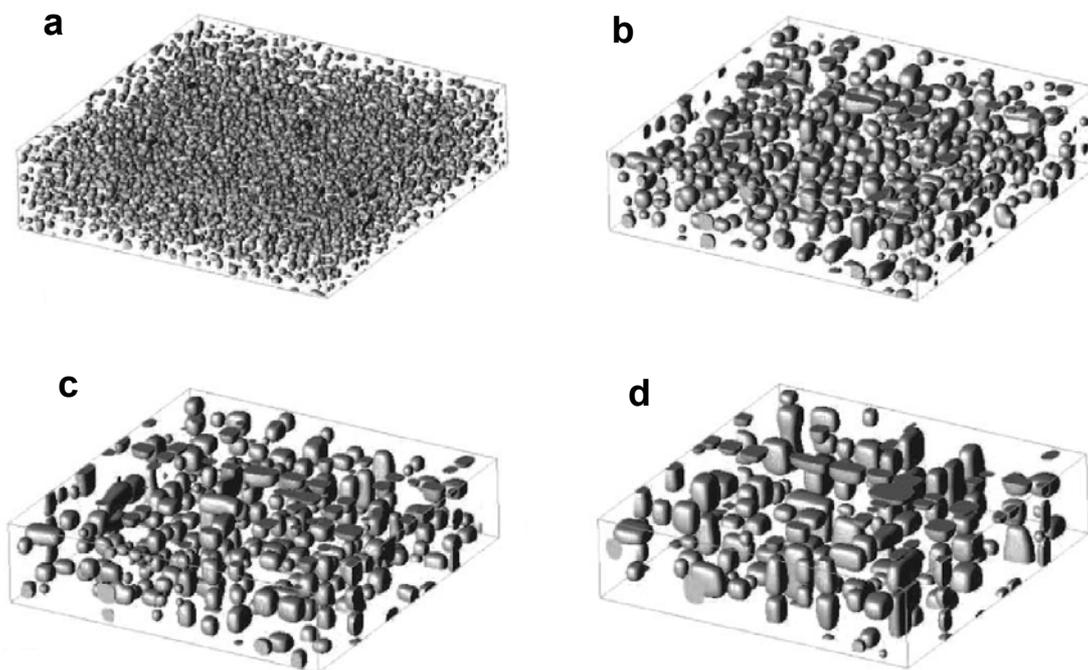


Abbildung 2.11: 3D Simulation des γ' - Vergrößerungsprozesses in der Ni-13,8 % Al Legierung gealtert bei 1023 K: (a) $t = 15\text{min}$; (b) $t = 2\text{h}$; (c) $t = 4\text{h}$; (d) $t = 8\text{h}$ gerechnet in eine "Domain" $160 \times 640 \times 640 \text{ nm}$ [2.4.7]

Die klassische LSW-Theorie der dreidimensionalen Vergrößerung von sphärischen und kuboidalen Teilchen wurde von Lifshitz, Slyozov (1961) und Wagner (1961), unabhängig von einander entwickelt. Sie besagt für den Fall des diffusionskontrollierten sphärischen Teilchenwachstum, dass nach folgender Gleichung:

$$r_m(t)^3 - r_m(0)^3 = \left(\frac{8c_0 D \Omega^2 \gamma}{9RT} \right) \cdot t \quad (2.4.1)$$

Literaturübersicht

$$\text{bzw. } r_m(t)^3 - r_m(0)^3 = k \cdot t \quad (2.4.2)$$

- $r_m(t)$ - Mittelwert des Teilchenradius
- $r_m(0)$ - der Mittlere Teilchenradius zu Beginn der Oswaldreifung
- c_0 - Konzentration phasenbildender Elemente in der Matrix
- D - Diffusionskoeffizient
- Ω - Molvolumen der Ausscheidung
- γ - Grenzflächenenergie zwischen Ausscheidung und Matrix
- R - Allgemeine Gaskonstante
- T - Temperatur
- t - Zeit
- k - Geschwindigkeitskonstante

die Zunahme des mittleren Teilchenradius näherungsweise proportional zur dritten Wurzel der Zeit ($\propto t^{1/3}$) verläuft. Der Klammerausdruck (k) wird auch als Geschwindigkeitskonstante der Vergrößerung bezeichnet.

Die stationäre Verteilungsfunktion wird durch 2.4.3 dargestellt und gibt zu einer Zeit t die Anzahl der Teilchen als Funktion ihres Durchmessers D wieder.

$$f(D, t) = C \cdot \rho \left(\frac{3}{3 + \rho} \right)^{\frac{7}{3}} \cdot \left(\frac{3/2}{3/2 - \rho} \right)^{\frac{11}{3}} \cdot \exp\left(- \frac{3/2}{3/2 - \rho} \right) \quad (2.4.3)$$

- ρ - normierter Teilchenradius
- C - normierte Zeitkonstante

Das stark asymmetrische Verhalten dieser stationären Verteilungskurve ist zu jedem Zeitpunkt durch den häufigsten Teilchenradius bei $1,15x r_m(t)$ und durch den größten Teilchenradius von $3/2x r_m(t)$ gekennzeichnet. Die Triebkraft zur Vergrößerung ist die Verminderung der Grenzflächenenergie pro Volumeneinheit der Teilchen [2.4.8, 2.4.9, 2.4.10, 2.4.11, 2.4.12].

Allerdings kann mit der LSW-Theorie nicht das zweidimensionale Wachstum der Teilchen mit einer Platten- oder Disk-Morphologie (γ'' -Wachstum) beschrieben werden. Ya-fang Han hat in [2.4.13] die Vergrößerung der γ' - und γ'' -Teichen in Inconel 706 beschrieben. Es wurde berichtet, dass die Dicke der plattenförmigen γ'' -Teilchen gemäß eines $t^{1/2}$ Gesetzes und der Durchmesser gemäß eines $t^{1/3}$ Gesetzes erfolgt. Für die plattenförmigen γ'' -Teilchen wurde die kinetische Gleichung der LSW- Theorie modifiziert zu:

$$\bar{d}^3 - \bar{d}_0^3 = K'' \cdot t \quad (2.4.4)$$

$$K'' = \left(\frac{128qDC_e\Omega^2\gamma^p}{9\pi RT} \right) \quad (2.4.5)$$

Literaturübersicht

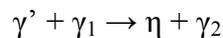
\bar{d}	- Mittelwert des Teilchendurchmessers
\bar{d}_0	- Mittlerer Teilchendurchmesser zu Beginn der Ostwaldreifung
K''	- Geschwindigkeitskonstante
q	- Verhältnis d/t , t-Dicke
D	- Diffusionskoeffizient
C_e	- Konzentration phasenbildender Elemente in der Matrix
Ω	- Molvolumen der Ausscheidung
R	- Allgemeine Gaskonstante
T	- Temperatur
t	- Zeit

2.4.2 Die Bildung der η -Phase

Bei den Ni-Fe-Superlegierungen kommt es nicht nur zum γ' - und γ'' -Wachstum, sondern auch zur Bildung und Wachstum der η -Phase bzw. δ -Phase. Bei der Betrachtung der η -Phase ist zwischen inter- und intrakristallinem η zu unterscheiden. Während sich die zuerst genannten Ausscheidungen diskontinuierlich an den Korngrenzen ausscheiden, bildet die η -Phase im Korninnern ähnlich eines „Widmannstätten“-Gefüges aus. Die Bildung von η -Platten im Korninnern gilt als materialverspröden [2.4.14] und sollte deshalb im Einsatz vermieden werden.

Intrakristallines η

Dieser Ausscheidungstyp wird vielfach als das Ergebnis einer Transformation von γ' zu η angesehen. Anhand experimenteller Untersuchungen an Ti-Al-haltigen austenitischen Stählen stellen Clark und Pickering [2.4.15] folgende Reaktionsgleichung zur Erstehung von η -Phase auf:



Dabei ist γ_1 die Matrix mit elastischen Verzerrungsfeldern, die von γ' -Ausscheidungen erzeugt werden, γ_2 die relaxierte Matrix. Clark und Pickering schlagen folgenden Entstehungsmechanismus vor: Durch die Faltung auf der $\{111\}$ -Ebene eines γ' -Teilchens entsteht das hexagonale Gitter der η -Phase (ein Stapelfehler im FCC-Gitter erzeugt eine Stapelfolge des hexagonalen Gitters). Die $\{111\}$ -Ebene ist zugleich mit der Basalebene des hexagonalen Gitters identisch. Diese Transformation verläuft in vielen γ' -Teilchen gleichzeitig, so dass eine Aneinanderreihung von transformierten Teilchen entsteht. Diese wachsen zusammen und bilden schließlich eine η -Platte [2.4.15].

Heck findet nach Lösungsglühen im Bereich um 980°C eine ungleichmäßige η -Ausscheidungen im Korn, welche in Zusammenhang mit einer Verteilung der MC-Carbide steht [2.4.16]. Diese MC-Carbide entstanden bei vorheriger Umformung.

Es wird davon ausgegangen, dass sich in den Ni-Fe-Legierungen bei entsprechend langer Zeit und/oder hoher Temperatur γ' komplett in η umwandelt [2.4.17].

Interkristallines η

Interkristallines η scheidet sich durch heterogene Keimbildung an den Korngrenzen aus. Diese Art der Ausscheidung bezeichnet man als zellulär oder diskontinuierlich und wird in einer Vielzahl von Legierungen beobachtet, ein Gefügevorgang, der sehr ähnlich zur peritektischen Perlitumwandlung in Stählen ist. Dafür wurde von Zener ein Modell vorgeschlagen, welches die beiden wichtigen Parameter der diskontinuierlichen Ausscheidungen beschreibt, nämlich den Lamellenabstand λ und die

Literaturübersicht

Wachstumsgeschwindigkeit [2.4.18]. Dabei ergeben sich nach [2.4.16, 2.4.19, 2.4.20] folgende Sachverhalte:

- Der Lamellenabstand λ nimmt mit zunehmender Unterkühlung ab.
- Die Bildung von η -Phase wird weiterhin von der Kristallit-Misorientierung an der Korngrenze bestimmt.
- Eine vorherige Verformung erhöht die Wachstumsgeschwindigkeit. Bei unstabiliertem Inconel 706 wird nach einer Kriechbelastung bei 700°C eine verstärkte Ausscheidung von η im mechanisch belasteten Volumen der Probe gefunden. Interessant dabei ist ein Vergleich von Inconel 706 mit Inconel 718. Liu et al. untersuchten das Ausscheidungsverhalten von δ (Ni_3Nb , das Analog zu η in Inconel 706) nach Kaltumformung vor dem Ausscheidungshärten [2.4.21]. Dabei wird festgestellt, dass die Umformung die Bildung von δ fördert, wobei die Umwandlung stets über γ'' -Phase stattfindet, die sich vorher bildet.

Die Modelle zur Beschreibung des Wachstums und der entstehenden Morphologie von diskontinuierlichen Ausscheidungen weisen erhebliche Unterschiede auf, wobei offensichtlich ist, dass verschiedene Legierungen nicht mit den gleichen Modellen beschrieben werden können. Mitunter werden zelluläre Ausscheidungen auch in Legierungen gefunden, die keine feste Orientierungsbeziehung zwischen Matrix und Ausscheidung aufweisen. Eine Beschreibung lässt das Modell von Fournelle und Clark zu [2.4.22]. Ausgangspunkt ist eine Korngrenze, die zwei Körner (bezeichnet mit K_1 und K_2) voneinander trennt (Abbildung 2.12a). An dieser Korngrenze kommt es während einer Korngrenzenbewegung zur Bildung

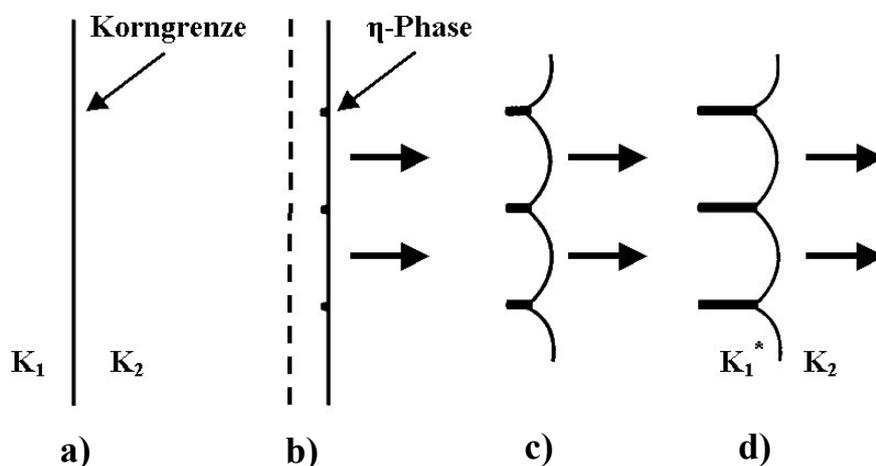


Abbildung 2.12: Modell zur Entstehung von diskontinuierlichen Ausscheidungen nach Fournelle und Clark [2.4.21]

von Ausscheidungskeimen (Abbildung 2.12b), wobei alle Keime gleichzeitig entstehen. Durch die weitere Korngrenzenbewegung, verbunden mit dem Wachstum der Ausscheidungen in Längsrichtung (Abbildung 2.12c), kommt es zur Bildung der diskontinuierlichen Ausscheidungsform. In der Situation wie in Abbildung 2.12d dargestellt, trennt die Korngrenze nun das Korn K_2 von dem Korn K_1^* . Das K_1^* Korn unterscheidet sich insofern von dem ursprünglichen Korn K_1 , dass nun die Matrix an den Elementen, die zur Ausscheidungsbildung benötigt wurden, verarmt ist. Dieser Konzentrationsunterschied

zwischen den beiden Körnern wird als Triebkraft für die Korngrenzenbewegung, verbunden mit der Ausscheidung der η -Phase, angesehen.

Ein Wachstumsmodell auf der Basis einer festen Orientierungsbeziehung zwischen Matrix und Ausscheidung ist das Modell von Tu und Turnbull [2.4.19]. Eine Korngrenze mit dem Winkel α trennt zwei Kristallite, in der Abbildung 2.13 mit K_1 und K_2 bezeichnet. Die Bildebene liegt in der (001)-Ebene. Innerhalb dieser Kristallite treten je zwei kristallografisch mögliche Wachstumsrichtungen (im Falle von Inconel 706 von Typ $\langle 110 \rangle$) auf, in welche eine Platte aufgrund ihrer Orientierung mit der Matrix wachsen könnte. Die Richtungen sind in Abbildung 2.13 mit Pfeilen gekennzeichnet. Ausgangspunkt ist ein Keim an der Korngrenze (Abbildung 2.13a). Während die Stirnfläche des Keimes in der Korngrenze liegt, bilden sich im Korn K_1 zwei Grenzflächen heraus, in Abbildung 2.13b mit A und B bezeichnet. A stellt die kohärente Grenzfläche der η -Phase mit der Matrix des Korn K_1 dar. B ist eine inkohärente Grenzfläche und ist damit mobiler als die Grenzfläche A. In Abbildung 2.13b ist die Platte gewachsen, wobei sie der Richtung im Korn K_1 gefolgt ist. Beim Wachstum bewegt sich die Korngrenze oberhalb der Platte mit der Ausscheidung mit und hinterlässt eine kohärente Grenzfläche. Die linke Seite der Platte (A) liegt auf der Habitusebene von K_1 , während die rechte Seite (C) eine inkohärente Grenzschicht mit dem Korn K_2 bildet. Die Differenz aus den Grenzflächenenergien ist die Triebkraft für die Korngrenzenbewegung. So wäre die inkohärente Grenzfläche gegen eine kohärente zu ersetzen, die Energie des Systems zu verringern. So entsteht eine η -Platte mit ihrer Stirnfläche in der Korngrenze. Parallel zur Korngrenzenbewegung kann sich eine zweite Platte bilden (Abbildung 2.13d) und es entsteht schrittweise eine Zelle aus mehreren Ausscheidungen.

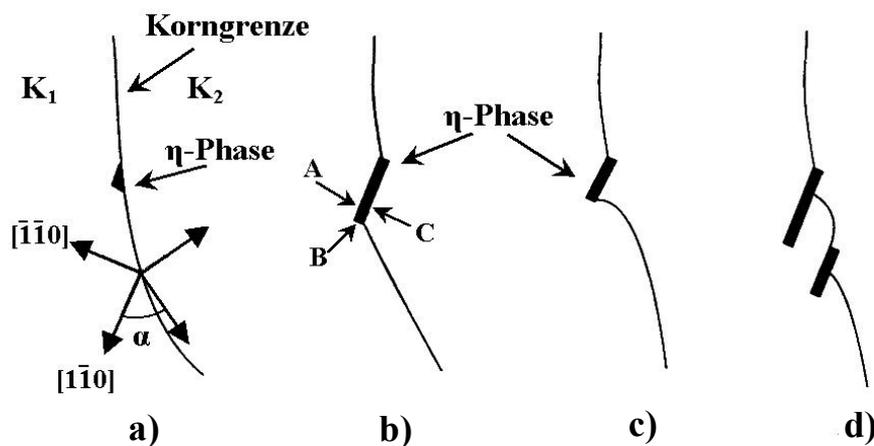


Abbildung 2.13: Modell der Entstehung von diskontinuierlichen Ausscheidungen an einer Korngrenze nach Tu und Turnbull [2.4.18]. Die Bildebene stellt die (001)-Ebene der Matrix dar, die Platte orientiert sich nach Korn K_1 .

Eine ähnliche Erklärung des Wachstums von diskontinuierlichen Ausscheidungen wird von Smith gegeben [2.4.23]. Ein Keim bildet sich an der Korngrenze, wobei er mit einem der beiden Körner eine feste Orientierungsbeziehung hat. Dieser Keim entsteht durch die unterschiedliche Verteilung der Legierungselemente an der Korngrenze. Anschließend findet ein Wachstum des Keimes in das Korn statt, mit dem keine Orientierungsbeziehung herrscht. Dort ist die Grenzfläche η/γ inkohärent und damit mobil. Die Verlängerung der Ausscheidung findet dann ohne Korngrenzenbewegung statt.

2.5 Phasenmodellierung

Seit mehr als 3000 Jahren stellen die Menschen Metalllegierungen her, deren Eigenschaften denen von reinen Metallen oft deutlich überlegen sind. Viele extrem widerstandsfähige Legierungen wurden mehr oder weniger zufällig entdeckt, doch seit etwa zehn Jahren geht man systematisch auf die Suche. Jetzt soll der Computer helfen, neue Legierungen mit den gewünschten Eigenschaften zu finden [2.5.1].

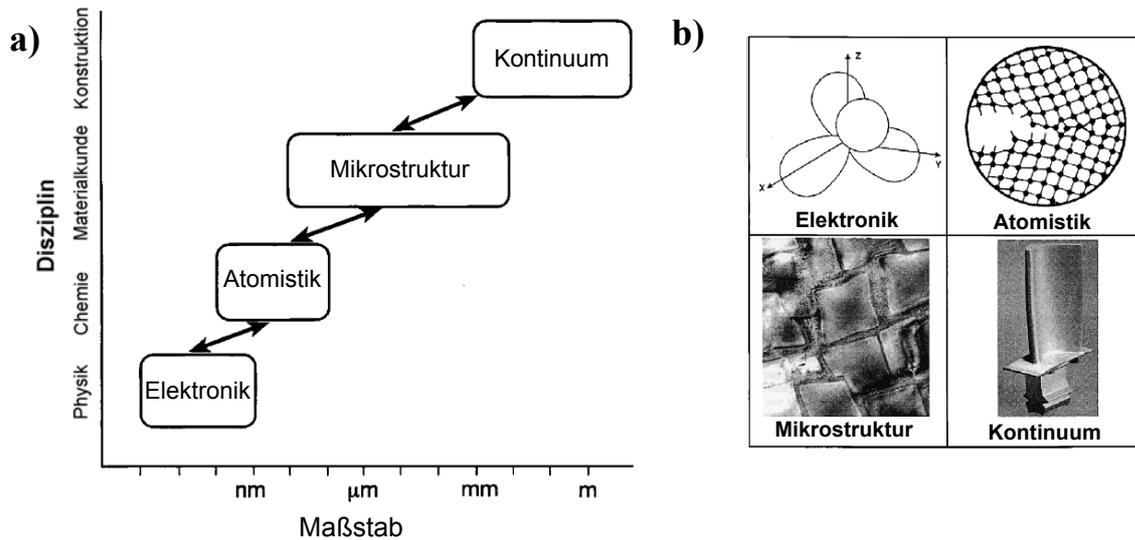


Abbildung 2.14: Hierarchie des “multiscale modellings“ a) und Beispiele b), links oben sp^3 Elektronenumlaufbahn, rechts oben Rissspitze, links unten Mikrogefüge einer Superlegierung und rechts unten eine Turbinenschaufel [2.5.2]

Pettifor in [2.5.2] zeigt die Verbindung zwischen der Welt der Elektronen mit der Welt des Materialwissenschaftlers. Die Zusammenarbeit der Physiker, Chemiker und Materialforscher führte zur Entwicklung einer sog. “multiscale materials modelling“ Ideologie. D.h., um größere Systeme modellieren zu können, müssen erst einmal die Vorstufen simuliert werden. Gegenwärtig gibt es mehrere Simulationsprogramme (Thermocalc, Phascal, Phacomp, Calphad...), welche zur Berechnung von Phasen, Phasengleichgewichten und exakten Phasenzusammensetzungen in der vom Nutzer angegebenen Legierung dienen und sogar diffusionskontrollierte Prozesse simulieren (DICTRA) [2.5.3, 2.5.4, 2.5.5] können.

2.5.1 Thermo-Calc

Thermo-Calc hat seit 1981 ein weltweites Renommee als das beste System zur Berechnung von Phasendiagrammen in Multikomponenten-Systemen gewonnen. Es ist das einzige Programm, das Diagrammabschnitte mit bis zu fünf unabhängigen Variablen errechnen kann. Zusätzlich zur Phasenberechnung gibt aber auch andere Modellierungsmöglichkeit, wie z.B. Wärmetönung bei Phasenumwandlungen, Simulation bei CVD-Auftragungen, Scheil-Gulliver Simulationen der Erstarrung, Pourbaix-Diagramme, partielle Gasdrücke etc.

Das Programm Thermo-Calc basiert auf der Thermodynamik. Die Bestimmung der thermodynamischen Phasengleichgewichte erfolgt unter Minimierung der freien Enthalpie G des Systems. Thermodynamische Daten werden in Form von Koeffizienten gespeichert, mit

Literaturübersicht

denen die molare freie Enthalpie G_m einer Mischphase ϕ in Abhängigkeit von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung analytisch beschrieben wird [2.5.6].

$$G_m^\phi = {}^{ref}G_m^\phi + {}^{id}G_m^\phi + {}^{ex}G_m^\phi \quad (2.5.1)$$

Für eine Mischphase setzt sich die molare Freie Enthalpie in einem n-komponentigen System aus einem Anteil im Referenzzustand

$${}^{ref}G_m^\phi = \sum_i x_i^\phi {}^0G_i^\phi \quad (2.5.2)$$

einem idealen Anteil

$${}^{id}G_m^\phi = RT \sum_i x_i^\phi \ln(x_i^\phi) \quad (2.5.3)$$

und einem Exzessanteil ${}^{ex}G_m^\phi$ zusammen. ${}^0G_i^\phi$; x_i^ϕ bezeichnen jeweils die freie Enthalpie und den Molenbruch der Komponente i .

Der Exzessanteil stellt die Abweichung eines Systems von dem idealen Gleichgewichtszustand dar und ist eine Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung. Die Parameter dieser Funktion müssen aus allen verfügbaren Messungen, die den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes im betrachteten System kennzeichnen (z.B. Messungen von Umwandlungstemperaturen, Aktivitäten, Dampfdrücken, Enthalpien, usw.), ausgewertet werden. Die Bestimmung der Parameter beruht auf der Minimierung der Quadratwurzel der Differenzen zwischen experimentellen und berechneten Werten. Diese Methodik der Auswertung wurde als „Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry“ von Kaufmann [2.5.7] entwickelt und ist als CALPHAD-Metode ausführlich in der Literatur beschrieben [2.5.8, 2.5.9].

Die Beschreibung der Funktion der freien Enthalpie G wird, jeweils von den Komponenten in ihren Bezugszuständen ausgehend, für binäre, ternäre und mehrkomponentige Systeme durchgeführt. In der Regel treten in mehrkomponentigen Systemen keine neuen Phasen auf. Statt dessen wird meist ein neues Element in bereits vorhandenen Phasen der Untersysteme gelöst. Aus diesem Grunde liefert die Verknüpfung ausgewerteter Teilsysteme oft bereits eine gute thermodynamische Beschreibung von höherkomponentigen kommerziellen Legierungen.

Thermocalc besteht aus der thermodynamischen Software, die nur in Verbindung mit den Stoff-Datenbanken verwendet werden kann. Die Auswertung der Daten ist sehr zeitaufwendig, diese Arbeiten werden international koordiniert, um so die thermodynamischen Daten bestimmter Legierungsklassen systematisch zu erweitern. Für eine Reihe technisch relevanter Legierungsklassen stehen inzwischen zuverlässige Datenbanken für multikomponentige Systeme und mit unterschiedlichen Anwendungsgebieten zur Verfügung [2.5.10, 2.5.11].

Dazu gehören von der **Thermo-calc Gruppe**: Steel database, solution database, pure element database...; von **ThermoTech Ltd**: Ni-based superalloys, Fe-Ni-database... und **AEA Technology UK**: pure radionuclides, Nuclear oxides solutions...

Bei der Nutzung von den ThermoTech Datenbanken werden die Berechnungsergebnisse in der Entwicklungsphase mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Sie dienen hauptsächlich

Literaturübersicht

zur Phasenberechnung in Legierungen; für die Ni-Basislegierungen ist es das "Ni-Data"-Datenbank. Allerdings werden die Gehalte verschiedener Elemente in berechneten Legierungen begrenzt (Tabelle 2.2).

Obwohl keine numerische Begrenzungen für Fe in Ni-Legierung angegeben wird, sollte zu den Berechnungen der Phasen in einer Ni-Fe-Superlegierung mit hohem Fe-Anteil (wie z.B. Inconel 706 oder Inconel 718) besser die Fe-Ni-Datenbank verwendet werden [2.5.12, 2.5.13].

Ni+Fe+Co	Co	Cr	Ta	W	Mo	Nb	Re	Hf	Al	Ti	C	N	Zr
65	25	30	15	15	10	10	10	5	7,5	5	0,3	0,1	0,1

Tabelle 2.2: Limits für die Elementanteile in Mass% von Ni-Legierungen, die mit der "Ni-Data"-Datenbank von Thermotech berechnet werden können.

2.5.2 Phascalc

Das Programm Phascalc ist eine eigene Programmentwicklung des IWV (Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik) im Forschungszentrum Jülich, das zur Berechnung des Ausscheidungsverhalten von Phasen in Nickelbasislegierungen dient. Das Programm basiert auf der Löslichkeit der Legierungselemente in der Matrix und in den anderen Phasen. Dabei werden die Atom-% proportional zu den Aktivitäten der Elemente gesetzt und gefordert, dass Gleichgewicht dann herrscht, wenn die Aktivitäten in Matrix und Phase gleich sind [2.5.14].

Den Berechnungen im Programm PHASCALC liegen Datensätze zugrunde, die die Löslichkeitsgrenzen wahlweise in Form maximaler stöchiometrischer Anteile oder als Aktivitätskoeffizienten enthalten. Für die Phasen sind dies einfache Zahlenwerte und für die Matrix-abhängigen Löslichkeitsgrenzen der Elemente wurde nur der Einfluss der Elemente Al, Ti, Cr, Co, W, Mo, Nb, Ta und Fe betrachtet und eine multidimensionale lineare Regression der Form zugrunde gelegt:

$$\ln l_{mAi} = C_0 + C_{Al} \cdot \ln c_{mAl} + C_{Ti} \cdot \ln c_{mTi} + C_{Cr} \cdot \ln c_{mCr} + C_W \cdot \ln c_{mW} + C_{Mo} \cdot \ln c_{mMo} + C_{Nb} \cdot \ln c_{mNb} + C_{Ta} \cdot \ln c_{mTa} + C_{Fe} \cdot \ln c_{mFe} \quad (2.5.1)$$

$\ln l_{mAi}$ - die Löslichkeitsgrenze für das Ai-Element

Aus Mangel an auswertbaren Daten zur Bereitstellung der Regressionskoeffizienten C_i beschränkt sich z.Zt. die Berechnung der Löslichkeitsgrenzen auf die Elemente Al, Ti und Nb. Für C, N und B werden die Löslichkeitsgrenzen in der Matrix =0 gesetzt.

Eine ähnliche lineare Regression wurde auch, mit Ausnahme der Mono-Carbide, zur Berechnung der Solvustemperaturen dieser Phasen ermittelt [2.5.15].

Eine wesentliche Annahme bei der Berechnung der Zusammensetzung der Ausscheidungsphasen ist, dass ein Gleichgewicht zwischen den Aktivitäten der Elemente in der Matrix und in den Ausscheidungen herrscht. Da die Aktivitäten der einzelnen Elemente in der Legierung nicht bekannt sind, werden die stöchiometrischen Anteile der Elemente in den

Ausscheidungsphasen in entsprechende Atomprozent der betreffenden Elemente umgerechnet und den Aktivitäten in einem ersten Berechnungsschritt gleichgesetzt. Die auf diese Weise ermittelte vorläufige stöchiometrische Formel der Ausscheidungen wird mit Hilfe der in den Vorgaben festgelegten minimalen und maximalen stöchiometrischen Anteile korrigiert [2.5.16].

In das Model fließen weiter der Nv - und Md -Wert ein, die zur Abschätzung der Anfälligkeit einer Legierung für die Ausscheidung von TCP-Phasen dienen. Beide Werte berechnen sich für die Übergangselemente nach der einfachen Formel:

$$Nv = \sum c_{Ai} \cdot Nv_{Ai} \quad \text{bzw.} \quad Md = \sum c_{Ai} \cdot Md_{Ai} \quad (2.5.2)$$

Nv -Wert: mittlere Elektronenleerstellenzahl, Kriterium für TCP-Bildung

Md -Wert: basiert auf der Berechnung der d-Orbitalenergie (DV- $X\alpha$ molekular orbital Methode) eines Legierungselementes M bezogen auf das Basiselement X (Ni in einer Ni-Basisüberlegierung). Diese Energie korreliert mit der Elektronegativität und dem Atomradius des Legierungselementes und ist ein Kriterium für TCP-Bildung [2.5.17].

Die berechneten Werte sind Vergleichswerte, die einem kritischen Wert Nv_{krit} bzw. Md_{krit} gegenübergestellt werden. Sind die Vergleichswerte größer als ihr kritischer Wert, so werden nach längerer Auslagerung TCP-Phasen entstehen. Sind sie umgekehrt deutlich niedriger, so entstehen keine TCP-Phasen.

Das nebenstehende Bild zeigt den Berechnungsablauf. Die Rechnung verlangt die Eingabe der Legierungszusammensetzung (in Massen- oder Atom%). Phascal verfügt über einen Standard-Datensatz, den der Benutzer jedoch auch als Grundlage zur Erstellung neuer Datensätze verwenden kann. Vor dem Start der Rechnung besteht die Möglichkeit, die berechneten Phasen und Temperatur zu wählen. Außer den Phasen, deren Zusammensetzung, Phasenanteil werden im Programm γ - und γ' -Gitterparameter, γ/γ' -Misfit, Solidus-, Liquidus- und γ' -Solvus-Temperatur sowie der Nv - und Md -Wert berechnet [2.5.18, 2.5.19].

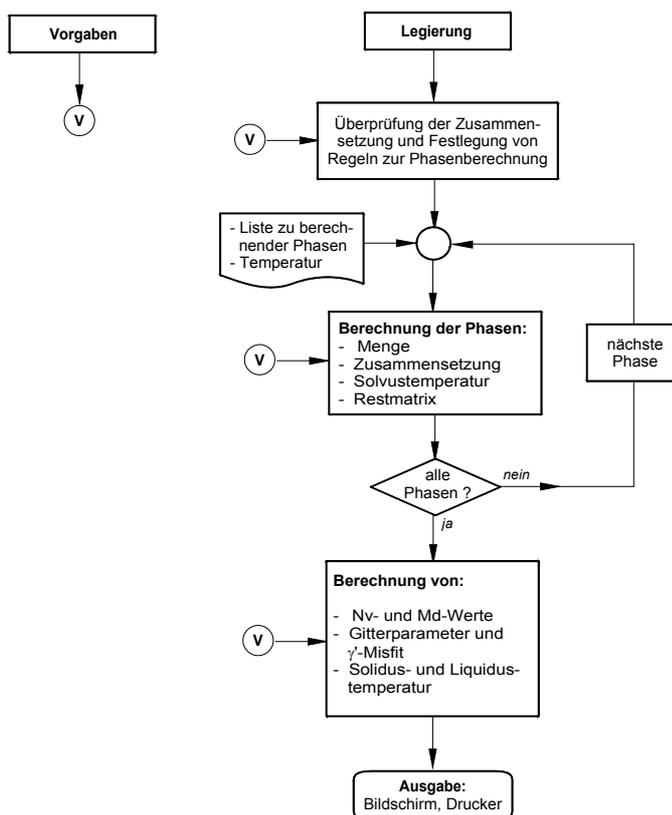


Abbildung 2.15: Schema der Einzelrechnung mit dem Programm PHASCALC [2.5.14]

2.6 Methoden zur Gefügeuntersuchung

Eine Vielzahl interessanter und technisch relevanter Materialien besteht aus zahlreichen morphologisch unterschiedlichen kristallinen und amorphen Strukturen. Diese Gefügeanteile reichen von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Millimetern und sind statistisch über das Probenvolumen verteilt. Zur Aufklärung von Zusammenhängen zwischen Gefügeausbildung und Eigenschaften ist die Kenntnis über vorhandene Strukturelemente z.B. Phasen, Verunreinigungen, Seigerungen usw. im Nanometerbereich von Bedeutung.

2.6.1 Elektronenmikroskopie

In den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden erste Transmissionselektronenmikroskope (TEM) und Rasterelektronenmikroskope (REM, im Englischen: Scanning Electron Microscope; SEM) entwickelt. Beide Methoden haben sich zu absolut notwendigen Untersuchungsmethoden in der Materialprüfung und -forschung entwickelt. Die Funktionsweise eines Elektronenmikroskops ist analog der eines Lichtmikroskops, nur werden statt Lichtstrahlen Elektronen verwendet.

Das TEM nimmt unter den Elektronenmikroskopen eine besondere Rolle ein, da es die mit Abstand größte Auflösung erzielt. Durch die hohe Beschleunigungsspannung von ca. 200kV haben die Elektronen eine sehr kurze Wellenlänge ($\lambda \sim 0,0025 \text{ nm}$), was nach dem Abbe'schen Abbildungsgesetz zu einer hohen Auflösung (unter 0,2 nm mittels HRTEM- High Resolution Transmission Electron Microscopy) führt. Eine TEM-Probe wird zur Bilderzeugung durchgestrahlt und es wird das Materialvolumen (TEM ist nicht geeignet Oberflächentopographien zu beobachten wie im REM) der durchstrahlten Probe untersucht.

Die Strahlerzeugung findet in einem Triodensystem aus Kathode, Wehneltzylinder und Anode statt. Das zur Elektronenemission notwendige Vakuum von ca. 10^{-6} mbar wird mit einem Vakuumsystem erzeugt. Der Strahl wird mit Hilfe von magnetischen Linsen auf die Probe gebündelt, Abbildung 2.16. Auch in der Objektivenebene werden elektromagnetischen Linsen zur Steuerung des Strahlengangs benutzt [2.6.1, 2.6.2].

Die im TEM durchstrahlten Objekte müssen sehr dünn sein, da die Wirkung des Objektes im wesentlichen in der elastischen und inelastischen Streuung der Elektronen besteht. Abbildung 2.17 zeigt die vielfältige Wechselwirkung bei der Bestrahlung einer dünnen Probe mit hochenergetischen Elektronen. Einige der einfallenden Elektronen werden um einen so großen Winkel gestreut, dass sie z.B. auf den Polschuh treffen und dort absorbiert werden. Sie „fehlen“ im Bild, so dass stark streuende Objektstellen dunkler wirken. So entsteht der Streuabsorptionskontrast, d.h. Kontrast entsteht dort, wo es zu ungleichmäßigen Verteilungen der Elektronenintensität kommt. Diese Intensitätsunterschiede werden hervorgerufen durch:

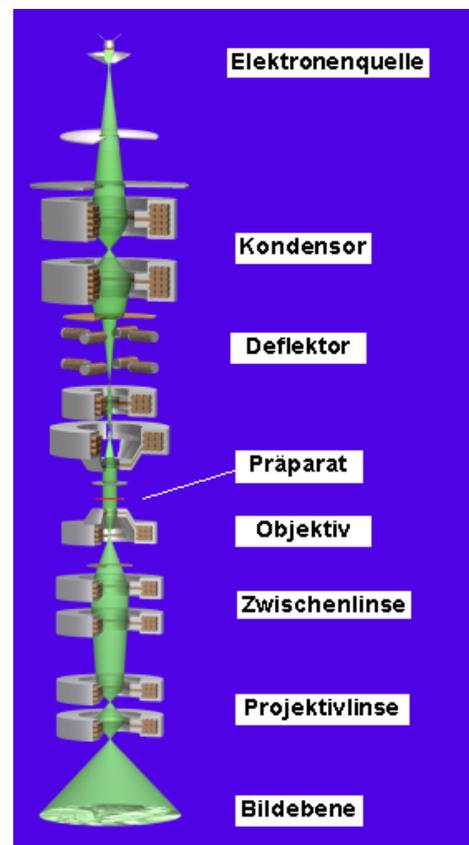


Abbildung 2.16: Schemazeichnung eines TEM [2.6.5]

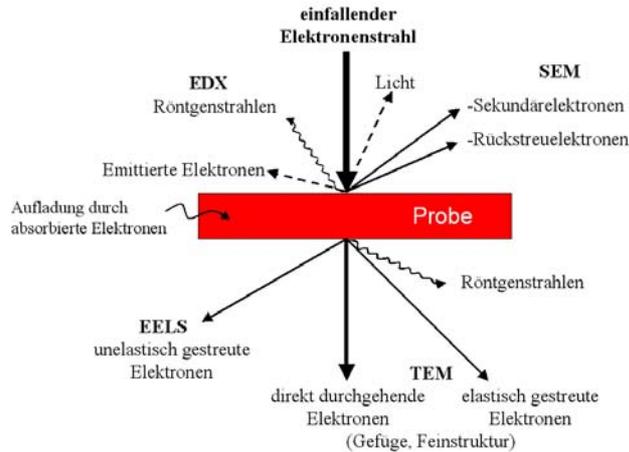


Abbildung 2.17: Signalerzeugung bei Bestrahlung einer dünnen Probe mit hochenergetischen Elektronen [2.6.1, 2.6.2, 2.6.3, 2.6.4]

- Dickenunterschiede der TEM-Probe
- elastische und inelastische Streuung der Elektronen an Defekten (Fehlstellen, Versetzungen, Stapelfehler usw.) Korngrenzen, Domänenwänden [2.6.3].
- Elementunterschiede

Bei der konventionellen Hellfeldabbildungstechnik (HF; Bright Field, BF) wird eine zentrierte Objektivaperturblende verwendet, deren Durchmesser so klein ist, dass nur der Primärstrahl durchgelassen wird und die gebeugten Elektronen ausgefiltert werden.

Die Intensitäten des Primärstrahls und der gebeugten Strahlen hängen von der lokalen Dicke der Probe und der Orientierung des Kristallgitters relativ zur Elektronen-Einfallrichtung ab. Die Orientierung bestimmt dabei den Anregungsfehler. Bei einer leicht gewölbten Kristallfolie ändert sich die Orientierung kontinuierlich. Ist das Kristallgitter an einer Stelle so ausgerichtet, dass die Bragg-Bedingung für die (hkl)-Netzebenenschar erfüllt ist, so erscheint diese Stelle im HF-Bild dunkler als die Umgebung. Die Elektronen werden dort gebeugt und von der Objektivblende ausgefiltert. Wenn die Objektivblende um einen Beugungsreflex zentriert wird und damit der Primärstrahl herausgefiltert wird, entsteht eine Dunkelfeldabbildung (DF).

Moderne TEMs ermöglichen neben der Abbildung kleinster Details im nm-Bereich auch die Aufnahme von Beugungsdiagrammen. Durch die Kombination dieser Geräte mit Energiedispersive Spektrometern und Elektronen-Energieverlust-Spektrometern wird eine Erweiterung der verfügbaren Probeninformation erreicht [2.6.4, 2.6.5].

2.6.2 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Bewegen sich schnelle Strahlelektronen der Primärenergie E_0 durch ein Objekt, so können sie einen Teil ΔE ihrer Energie und ihres Impulses aufgrund der Coulombwechselwirkung mit den geladenen Teilchen des Objektes abgeben. Die Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. EELS von Electron Energy Loss Spectroscopy) basiert auf dem Effekt.

Alle Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe, die zu einem Energieverlust führen, finden sich als Intensitätsverteilung im Spektrum wieder. Ein Spektrum besteht aus (Abbildung 2.18):

- **Nullverlustbereich:** (engl. zero-loss region). Da die Proben sehr dünn sind, gelangt eine Vielzahl von Elektronen ohne jegliche inelastische Wechselwirkung durch die Probe.

Literaturübersicht

- **Plasmon:** Die Plasmonen sind eine kollektive Anregung des Elektronengases. Bei einem Energieverlust von etwa 10 - 20 eV treten im Spektrum daher der s.g. Plasmon-peaks auf. Bei dickeren Proben können durch Mehrfachstreuung auch weitere Plasmon-peaks auftreten.
- **Ionisationskante:** In den Ionisationskanten liegen die Informationen, die für die mikrochemischen Analysen erforderlich sind. Je nach energetischer Lage (also Lage des Peaks auf der Energieverlust-Achse des Spektrums) kann genau bestimmt werden, um welches chemische Element es sich handelt, sogar um welchen Übergang der elektronischen Struktur des Atoms es sich handelt. Aus dem gesamten Spektrum wird unter Berücksichtigung der für verschiedene Elemente unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte das Konzentrationsverhältnis berechnet. Eine Ionisationskante wird um wenige eV verschoben, wenn das ionisierte Atom chemisch gebunden ist. Die chemische Bindung verursacht eine Verlagerung der Elektronenniveaus, was sich im Spektrum durch geänderte Energieverluste (Ionisationsenergien) bemerkbar macht. Es ist also möglich festzustellen, welches Atom sich in welchem chemischen Bindungszustand (speziell für leichte Elemente wie B, C, N, O) befindet [2.6.6, 2.6.7].

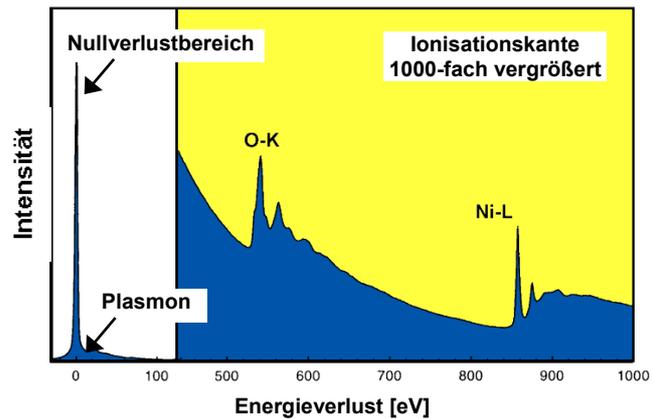


Abbildung 2.18: Typisches EELS- Spektrum am Beispiel Nickeloxid; Aus Übersichtsgründen ist die Ionisationskante (gelber Bereich) 1000-fach vergrößert

genau bestimmt werden, um welches chemische Element es sich handelt, sogar um welchen Übergang der elektronischen Struktur des Atoms es sich handelt. Aus dem gesamten Spektrum wird unter Berücksichtigung der für verschiedene Elemente unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte das Konzentrationsverhältnis berechnet. Eine Ionisationskante wird um wenige eV verschoben, wenn das ionisierte Atom chemisch gebunden ist. Die chemische Bindung verursacht eine Verlagerung der Elektronenniveaus, was sich im Spektrum durch geänderte Energieverluste (Ionisationsenergien) bemerkbar macht. Es ist also möglich festzustellen, welches Atom sich in welchem chemischen Bindungszustand (speziell für leichte Elemente wie B, C, N, O) befindet [2.6.6, 2.6.7].

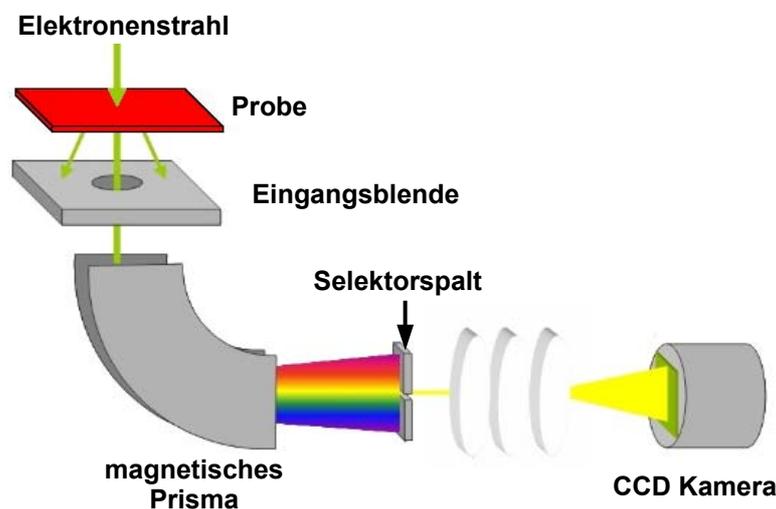


Abbildung 2.19: Aufbau des GATAN- Spektrometers [2.6.8]

Das EELS Spektrometer befindet sich am Ende der optischen Achse des Transmissionselektronenmikroskops (unter dem Mikroskoppult). Der Elektronenstrahl gelangt nach der Wechselwirkung mit der Probe durch eine wählbare Eingangsblende in das Spektrometer (Abbildung 2.19). Der Strahl läuft durch ein magnetisches 90°-Prisma welches den Strahl dispersiert. Bei Verwendung eines Selektorspaltes und eines nachgeschalteten

Linsensystems lässt sich eine Abbildung allein mit dem selektierten Elektronenenergiebereich erzeugen (Energiefilter), womit sich insbesondere Elementverteilungsbilder erzeugen lassen. [2.6.8].

2.6.3 Energiedispersive Röntgenanalytik- Energy Dispersive X-Ray (EDX)

EDX ist ein Verfahren, das zur Analyse der oberflächennahen Bereiche von Festkörpern oder zur Charakterisierung von dünnen Schichten eingesetzt wird. Bei dem EDX-Verfahren emittiert die zu untersuchende Probe, welche mit energiereichen Primärelektronen bestrahlt wird, charakteristische Röntgenstrahlung. Die Primärelektronen stoßen Elektronen aus kernnahen Schalen der Probenatome heraus. In die entstandenen Lücken fallen Elektronen aus weiter vom Atomkern entfernt liegenden Elektronenschalen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden hierbei beteiligten Elektronenschalen ($\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu$) kann als Konkurrenzprozess zur Auger-Ionisation auch als Röntgenstrahlung emittiert werden, die für jedes Element charakteristische Energien aufweisen. Die Auswertung der im Röntgenspektrum enthaltenen Spektrallinien erlaubt es, die Elementzusammensetzung der Probe zu identifizieren und über die Intensität auch zu quantifizieren. Hierzu wird die Röntgenstrahlung hinsichtlich ihrer

Energie analysiert und die jeweilige Intensität der Spektrallinien gemessen [2.6.9].

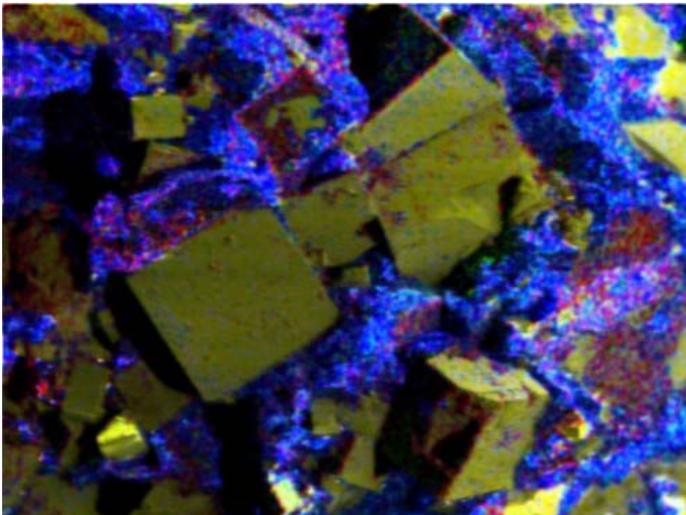


Abbildung 2.20: Kombination der Falschfarbdarstellung der Elemente: rot: Fe, grün: S, blau: Ca, gelb: Pyrit mit den Strukturbild von [2.6.10]

Die Informationstiefe des Verfahrens (μm -abhängig von der Energie der Primärstrahlung) liegt dabei wesentlich höher als bei elektronen- und massenspektrometrischen Verfahren (nm).

EDX ist zu einer sehr häufig genutzten Analysenmethode geworden und wird heutzutage als eine Standardausstattung mit einem REM bzw. TEM kombiniert. Durch die Rasterung eines fein fokussierten Primärelektronenstrahls kann so eine Elementverteilung (Mapping) in

der Probe mit hoher Ortsauflösung erstellt werden. Die EDX-Mappings der Elemente können zusammen (Abbildung 2.20) oder als Einzelbilder dargestellt werden. Bei der EDX-Methode ist der Nachweis aller chemischen Elemente mit Ordnungszahlen $Z \geq 5$ (Bor) möglich [2.6.10].

2.6.4 Neutronenkleinwinkelstreuung

NKWS- Neutronenkleinwinkelstreuung (engl. SANS, Small Angle Neutron Scattering) ist zur Charakterisierung von Matrixinhomogenitäten in metallischen und keramischen Werkstoffen geeignet und liefert eine spezielle Möglichkeit zur Beschreibung von Phasen- und Clusterverteilung, Strukturbildungs- und -umwandlungsprozessen, Defektstrukturen, Grenzflächen, z.B. zwischen Poren und fester Matrix usw. [2.6.11, 2.6.12].

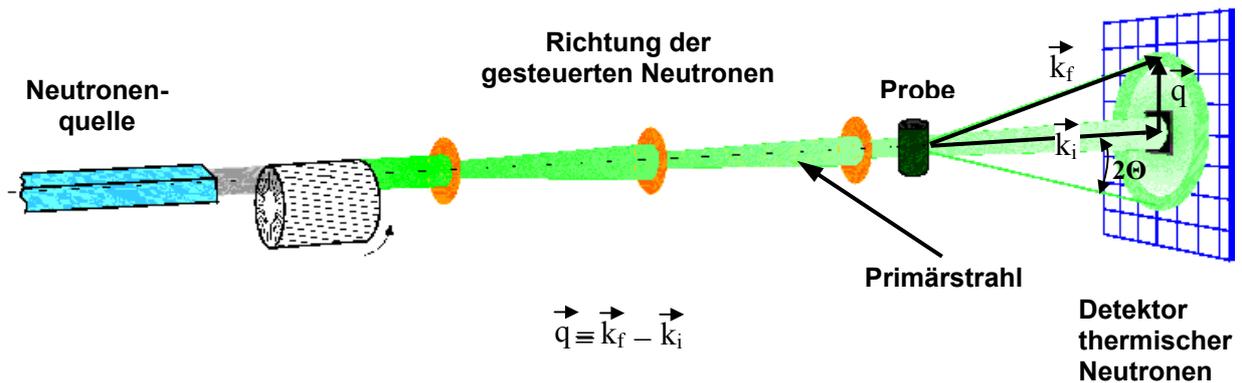


Abbildung 2.21: Beschreibung des Messprinzips von KWNS. Der Streuvektor \vec{q} ist definiert als die Differenz zwischen dem Wellenzahlvektor der gestreuten Welle \vec{k}_f (in Richtung des gestreuten Neutrons) und dem Wellenzahlvektor der einfallenden Welle \vec{k}_i (in Richtung des Primärstrahls der Neutronen) [2.6.13, 2.6.14]

Die NKWS ist eine zerstörungsfreie Methode, welche Aussagen zu Strukturen im Größenbereich von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern liefert. Diese Methode benötigt keine speziellen Probenpräparationsprozeduren, welche die zu untersuchenden Mikrostrukturbestandteile signifikant beeinflussen und ist unabhängig von der Qualität von Bruchflächen und lokalen Schwankungen [2.6.15]. Eine Wiederholung der Messung an ein und derselben Probe ist demzufolge möglich. Ein weiterer Vorteil bei der Nutzung von thermischen Neutronen ist, dass diese von den meisten Materialien im Vergleich zu elektromagnetischer Strahlung im durchstrahlten Probenvolumen gering absorbiert werden. Dieses führt dazu, dass Untersuchungen mittels thermischer Neutronen grundsätzlich über das Probenvolumen (viel größeres Volumen im Vergleich zur TEM-Folie) gemittelte Aussagen erbringen, allerdings kein Abbild der Struktur erzeugen.

Mit der NKWS wird die elastische Streuung in einem Winkelbereich um den transmittierten Strahl untersucht. Die gestreute Intensität in Abhängigkeit vom Streuvektor q wird beschrieben durch den makroskopischen Wirkungsquerschnitt.

$$I(\vec{q}) = \frac{d \sum}{d\Omega}(\vec{q}) \cdot d \cdot C \quad (2.6.1)$$

mit $\frac{d \sum}{d\Omega}$ als makroskopischen Wirkungsquerschnitt, d als Probendicke und C als Materialkonstante.

Für die einfache Auswertung der NKWS-Spektren wird von einem Modell verdünnte Teilchen ausgegangen. In diesem Modell werden kugelförmige nicht untereinander wechselwirkende Teilchen in einer homogenen Matrix angenommen. Zwischen den ausgeschiedenen Teilchen und der Matrix besteht ein Streulängenkontrast [2.6.16].

Der Formfaktor für kugelförmige Teilchen ist dann:

$$F(q) = 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \quad (2.6.2)$$

Literaturübersicht

Nach Guinier [2.6.17, 2.6.18] kann man für kleine Streuvektoren diesen Formfaktor in eine Reihe entwickeln.

$$|F(q)|^2 = \exp\left(-\frac{1}{3}q^2 R_G^2\right) \quad qR < 1,2 \quad (2.6.3)$$

Der Radius R_G ist dabei ein von der Teilchenform unabhängiger Wert. Für kugelförmige Teilchen gilt:

$$R_K = \sqrt{\frac{5}{3}} R_G \quad (2.6.4)$$

Um den Guinier-Radius zu bestimmen, trägt man $\ln(d\Sigma/d\Omega)$ über q^2 im Guinier-Plot auf. Für den Gültigkeitsbereich $qR < 1,2$ ergibt sich dann eine Gerade, die mit $-1/3R_G^2$ abfällt. Die Streuung für $q=0$ liefert direkt aus der Formel die Teilchenzahldichte $\eta_p = N_p/V$, und der Volumenanteil der ausgeschiedenen Teilchen ist dann $f = \eta_p V_p$.

Literaturübersicht

3 EXPERIMENTE

Diese Arbeit ist Teil des DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft)-Projektes DT5, das sich mit der Legierungsentwicklung von Turbinenrotoren für Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700°C beschäftigt. Das DT5-Projekt ist inzwischen abgeschlossen und bestand aus zwei Phasen. In der ersten Phase wurden drei Modellwerkstoffe (drei Ni-Basis Superlegierungen mit unterschiedlichen Härtungsmechanismen: Inconel 617, Inconel 706 und Waspaloy), auf ihre Warmfestigkeit, Langzeitgefügestabilität, Herstellbarkeit, Defekt-Toleranz und Umgebungsbeständigkeit gründlich untersucht. Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse aus der ersten Phase wurden in der zweiten Phase zwei neue Legierungen DT706 (auf Basis des Inconel 706) und DT750 (auf Basis des Waspaloy) entwickelt und systematisch untersucht.

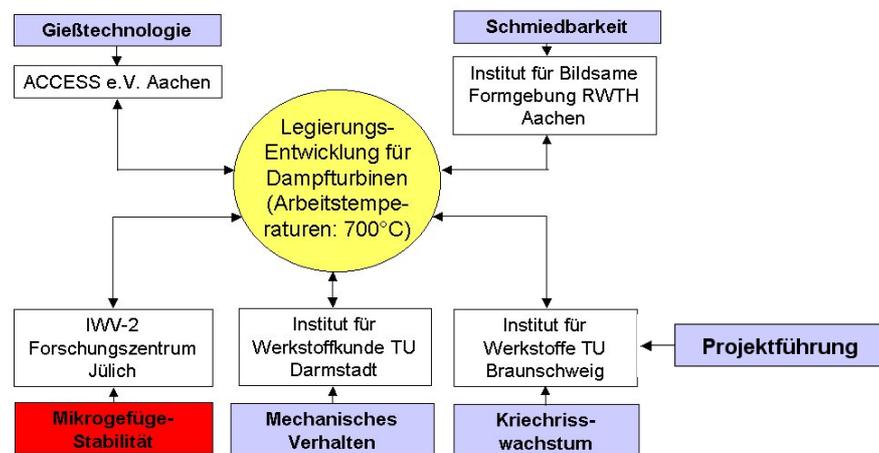


Abbildung 3.1: Partner und Aufgaben im DT-5 Projekt

In Abbildung 3.1 ist die Struktur des DT5-Projektes (Projektpartner und Aufgabenverteilung) schematisch dargestellt. Die Aufgaben des IWW-2, also auch dieser Arbeit, war die Interpretation der Gefügevorgänge unter starker Berücksichtigung der TEM-Analysen gerichtet.

3.1 Versuchswerkstoffe und Wärmebehandlungen

Gegenstand der Untersuchungen im DT5-Projekt waren die Ni-Basis-Schmiedewerkstoffe Inconel 617, Inconel 706 und Waspaloy, die als modellhafte Werkstoffe stellvertretend für jeweils ganze Werkstoffklassen mit unterschiedlichen Härtungsmechanismen ausgewählt worden waren. Tabelle 3.1 zeigt die chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen.

	Ni	Fe	Cr	Nb	Ti	Al	Co	Mo	C	B	N
Inconel 617	Bal.	0,5	22,0	-	0,55	1,11	12,9	9,05	0,06	0,001	-
Waspaloy	Bal.	0,57	19,35	0,01	3,13	1,22	14,0	4,52	0,033	0,005	0,003
DT750	Bal.	0,61	19,31	1,51	1,49	1,34	13,97	4,39	0,027	0,005	0,014
Inconel 706	Bal.	37,05	15,65	2,98	1,54	0,26	0,05	-	0,008	<0,0005	-
DT 706	Bal.	22,2	17,7	3,0	1,93	0,55	-	-	0,01	-	-

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen in Massen-%

Inconel 617 ist ein mischkristallgehärteter Werkstoff, zusätzlich durch Carbide verfestigt. Er lässt sich gut umschmelzen, und es besteht keine Gefahr einer Frecklebildung. Sein schlechtes Umformvermögen und sein schlechter Kriechriswiderstand im Langzeiteinsatz führte zur Beendigung der Arbeiten an diesem Werkstoff. Diese Arbeit ist daher auf Inconel 706 und Waspaloy und auf die im Rahmen des Projektes entwickelten Modifikationen DT 706 (Modifikation des Werkstoff Inconel 706) und DT 750 (Modifikation der Waspaloy Legierung) fokussiert.

3.1.1 Inconel 706 und Modifikation DT 706

Studien der International Nickel Company (INCO) in den fünfziger Jahren zielten darauf, den Einfluss von Cr, Mo, Nb, Al und Ti auf die Festigkeit von Nickel-Eisen-Basis-Legierung zu ermitteln. Ursprünglich sollte eine Legierung als Hochdruckrohrwerkstoff für Dampfkraftwerke entwickelt werden. Im Laufe der Untersuchungen wurden die festigkeitssteigernden Wirkungen von Molybdän und Niob im Zusammenspiel mit Nickel entdeckt, was zu den neuen Legierungen Inconel 625 und Inconel 718 führte. 1972 entstand Inconel 706 als Weiterentwicklung der Legierung Inconel 718 [3.1].

Inconel 706 ist eine Nickel-Eisen-Basis-Superlegierung, die mit kohärenter γ' und semikohärenter γ'' -Phase ausscheidungsgehärtet ist. Zudem können sich in der Legierung Carbide beziehungsweise Carbonitride und Laves Phasen befinden. Weiterer Bestandteil der Mikrostruktur (abhängig von der Wärmebehandlung) ist die η -Phase, welche einen günstigen Einfluss auf die Kriechrisseigenschaften der Legierung hat, sofern sie in zellulärer Form entlang der Korngrenze vorliegt (Abbildung 3.2) [3.2].

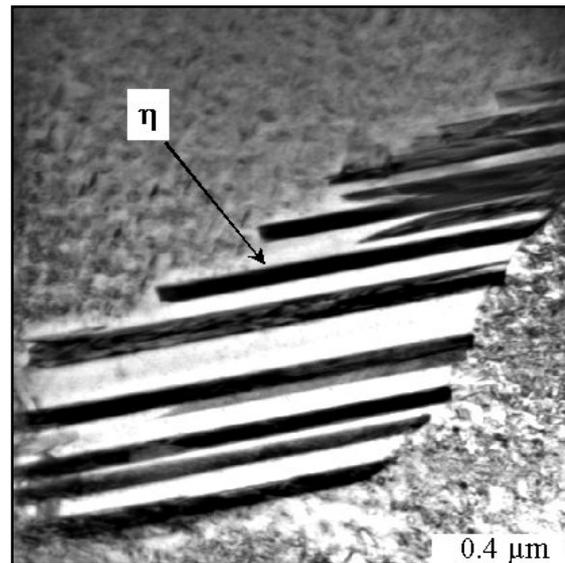


Abbildung 3.2: Zellulare Form der η -Phase an der Korngrenze [3.2]

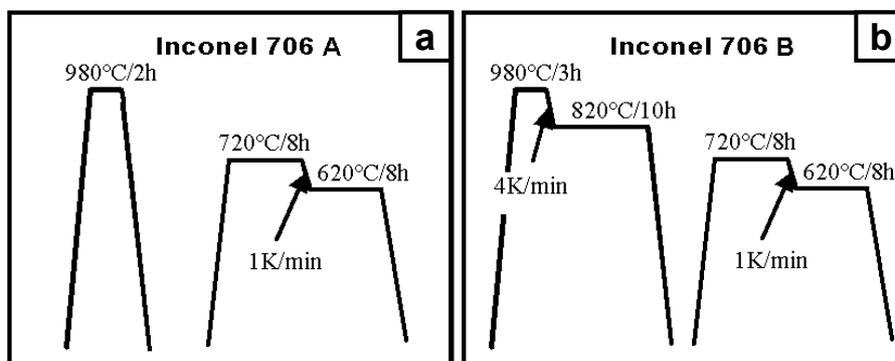


Abbildung 3.3: Wärmebehandlungen für Inconel 706. Ohne (a) und mit (b) η -Phase im Gefüge.

Experimente

Die für diesen Werkstoff übliche Wärmebehandlung ist in Abbildung 3.3a dargestellt. Diese besteht grundsätzlich aus einer Lösungs- und einer Ausscheidungsglühung. Nach dem Lösungsglühen bei 980 °C/2 h wird an Luft bis auf Raumtemperatur abgekühlt (Geschwindigkeit der Abkühlung $\sim 25\text{K/min}$). Der nächste Schritt ist eine Zweistufenausscheidungsglühung (720 °C/8 h und 620 °C/8 h). Das Mikrogefüge nach dieser Wärmebehandlung besteht nur aus einer γ -Matrix verfestigt mit γ' - und γ'' -Ausscheidungen. In dem Zustand hat der Werkstoff sehr günstige mechanische Eigenschaften und hohe Langzeitstabilität bis etwa 620 °C, jedoch ein sehr schlechtes Kriechrischverhalten bei Arbeitstemperaturen von etwa 700 °C [3.3, 3.4, 3.5].

Um die Kriechrisseigenschaften zu verbessern, wurde als zusätzliche Stufe eine Stabilisierungsglühung nach der Lösungsglühung angefügt (Abbildung 3.3b). In der Literatur wird dieser Typ von Wärmebehandlung auch als dreistufige Wärmebehandlung bezeichnet. Die Stabilisierungsglühung bewirkt vor der γ' - und γ'' -Ausscheidung die Bildung der η -Phase an den Korngrenzen. Hier bestehen zwei Abkühlungsmöglichkeiten. Die erste Möglichkeit ist nach der Lösungsglühung (980 °C/3 h) bis auf Raumtemperatur abzukühlen, was die Ausscheidung von γ' - und γ'' -Phase verursacht und danach eine Stabilisierungsglühung bei 820 °C/10 h vorzunehmen, wobei sich die η -Phase bildet. Die zweite Möglichkeit vermeidet die Ausscheidung von γ' und γ'' beim Abkühlen, deswegen bildet sich zuerst die η -Phase und danach die γ' - und γ'' -Phase beim Abkühlen nach der Stabilisierungsglühung. In diesem Zustand (Abbildung 3.4) zeigt die Legierung Inconel 706 B durch die zelluläre η -Phase an den Korngrenzen erheblich verbessertes Kriechrischwachstumsverhalten im Temperaturintervall 650-750 °C [3.6] gegenüber der Variante Inconel 706 A.

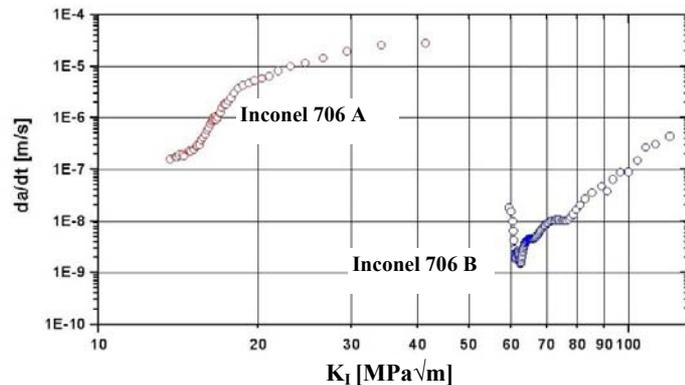


Abbildung 3.4: Kriechrischwachstum von Inconel 706 A und B bei 700 °C [3.4]

Die erste Phase des Projektes zeigte, dass das Gefüge der Legierung nur bis 620 °C stabil ist (Abbildung 3.5). Während der Auslagerungen im Temperaturbereich 650 bis 750 °C kam es nach wenigen tausend Stunden zu Änderungen im Mikrogefüge, namentlich zur Umwandlung der γ' - und γ'' -Phasen zu großen semikohärenten η -Platten [3.5]. Dieser Nachteil des Werkstoffs führte zur Entwicklung einer neuen Variante (bezeichnet DT 706). Mit Hilfe thermodynamischer Berechnungsprogramme wurde eine abweichende chemische Zusammensetzung mit dem Ziel festgelegt, die Vorzüge von Inconel 706 bezüglich Umschmelz- und Schmiedbarkeit weiterhin zu gewährleisten, eine

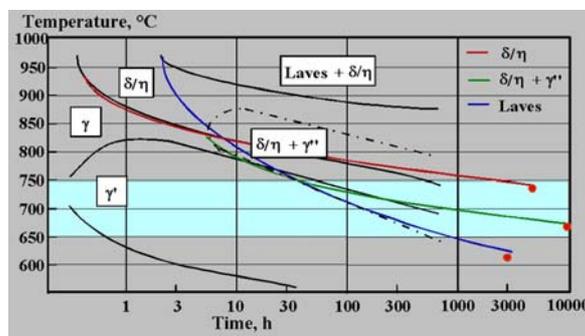


Abbildung 3.5: ZTA-Diagramm des Werkstoff Inconel 706 [3.5]

Experimente

ausreichende Stabilisierung der Korngrenzen durch η -Ausscheidungen sicherzustellen und eine Verbesserung der Strukturstabilität und der Kriechfestigkeit zu erreichen. Dabei wurden in der chemischen Zusammensetzung folgende Änderungen vorgenommen:

- leichte Erhöhung des Al-Gehalts zur Verbesserung der Stabilität der γ' -Phase.
- Erhöhung des Ti-Anteils, welcher die η -Phase an den Korngrenzen und die γ' -Phase stabilisiert.
- Reduzierung des Fe-Anteils zur Stabilisierung der η -Phase an den Korngrenzen und zur Vermeidung der η -Bildung im Korninnern und um die γ'' -Ausscheidung nach der Wärmebehandlung zu unterdrücken.
- Erhöhung des Cr-Gehalts, was die Oxidation- und Korrosionsbeständigkeit verbessert soll.

	Ni	Fe	Cr	Nb	Ti	Al	Co	Mo	C	B	N
Inconel 706	Bal.	37,05	15,65	2,98	1,54	0,26	0,05	-	0,008	<0,0005	-
DT 706	Bal.	22,2	17,7	3,0	1,93	0,55	-	-	0,01	-	-

Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung der Ausgangslegierung Inconel 706 und der Modifikation DT 706 in Massen-%

Die Erhöhung des Al-Gehalts stabilisierte die γ' -Phase und führte darüber hinaus zur Erhöhung der γ' -Solvustemperatur. Daher wurde auch die Wärmebehandlung modifiziert (Abbildung 3.6) und die η -Stabilisierung wurde zu höheren Temperaturen angehoben.

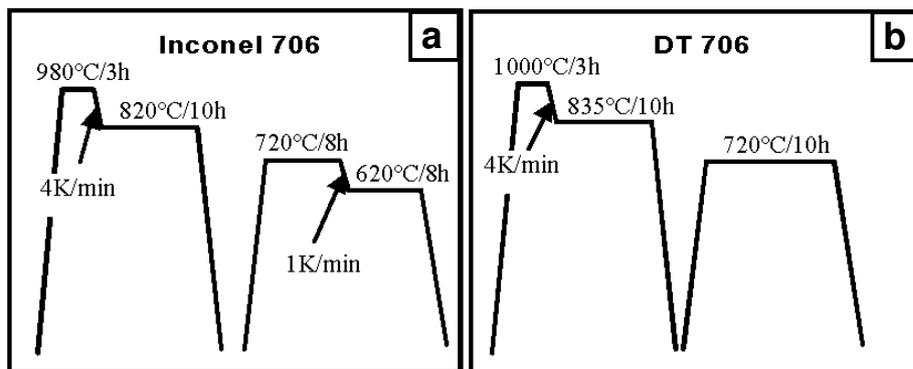


Abbildung 3.6: Wärmebehandlung mit η -Phasenausscheidung an den Korngrenzen (a) für Inconel 706 und (b) für DT706.

3.1.2 Waspaloy und Modifikation DT 750

Waspaloy ist eine γ' -gehärtete Nickelbasissuperlegierung, die in der modernen Gas- und Dampfturbinentechnik eine bedeutende Rolle erlangt hat, weil die Eigenschaften über die Art der Wärmebehandlung sehr stark beeinflusst werden können. Derzeit findet die Legierung eine breite Anwendung, sowohl in rotierenden als auch in nicht rotierenden Bauteilen von Gasturbinen [3.7].

Die Ergebnisse der Bewertung aus der ersten Projektphase sind in der Tabelle 3.3 erfasst. Sie zeigen, dass die Legierung Waspaloy sowohl sehr gute Langzeitstabilität und mechanische Eigenschaften aufweist und einen guten Kriechriswiderstand besitzt [3.8, 3.9].

Experimente

Umschmelz- verhalten	Schmied- barkeit	Kriech- festigkeit	Gefüge- stabilität	Kriechriss- widerstand
-	0	+	+	+

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der ersten Phase des DT-5 Projektes für Waspaloy („+“: gut; „0“: akzeptabel; „-“: ungenügend)

Allerdings haben Ti-reiche Legierungen eine Neigung zur Frecklebildung (Makroseigerungen) beim Umschmelzen, was zur Zeit den Durchmesser der Umschmelzblöcke limitiert. Für Superlegierungen mit hohem γ' -Volumenanteil ist das optimale Temperaturfenster zum Schmieden zwischen der γ' - Solvustemperatur und der Solidustemperatur sehr schmal und die Solidustemperatur darf beim Schmieden der Legierungen nicht überschritten werden. Deshalb werden die Legierungen im $\gamma+\gamma'$ Bereich geschmiedet, wozu hohe Verformungskräfte während des Schmiedeprozesses notwendig sind. Das Mikrogefüge von Waspaloy und die Standardwärmebehandlung sind in Abbildung 3.7 dargestellt.

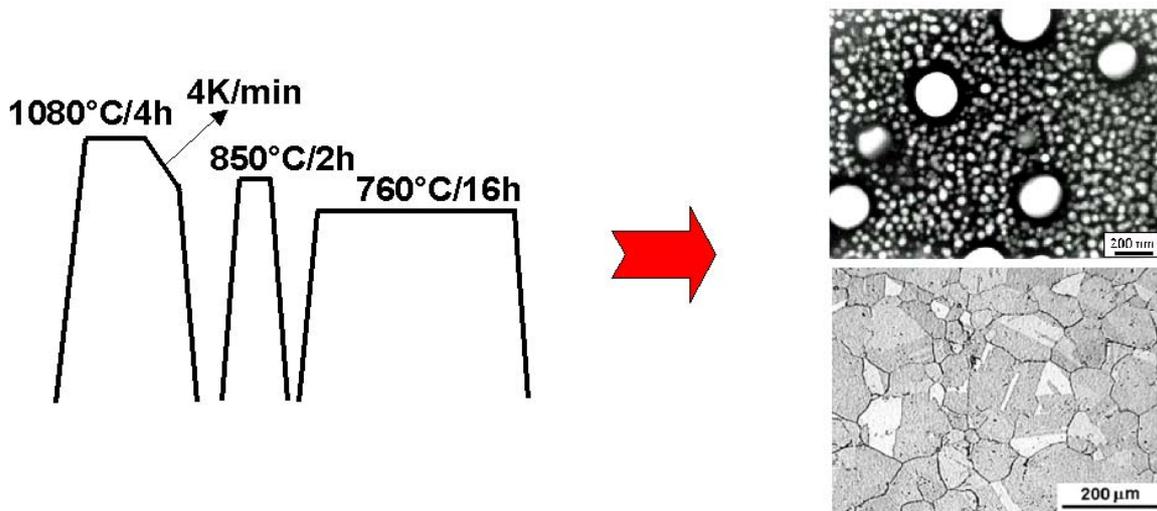


Abbildung 3.7: Standardwärmebehandlung von Waspaloy (links) und typisches Mikrogefüge nach der Wärmebehandlung (rechts)

Die Standardwärmebehandlung besteht aus Lösungsglühen bei 1080 °C über 4 h, gefolgt von einer Zweistufenausscheidungsglühung (2 h bei 850 °C und 16 h bei 760 °C). Das Ergebnis nach dieser Wärmebehandlung ist ein bimodales Mikrogefüge. Das bedeutet, dass das Mikrogefüge aus großen, primären γ'_p -Teilchen mit einem Volumenanteil von etwa 18 Vol.% und etwa 5 Vol.% kleinen, sekundären γ'_s -Teilchen besteht. Außerdem befinden sich in der Legierung globulare $M_{23}C_6$ -Carbide an den Korngrenzen, die die Kriech- und Kriechrisseigenschaften verbessern. Abhängig vom N- und C-Gehalt werden auch MC- und M(C,N)-Ausscheidungen gefunden [3.10, 3.11].

Um die Frecklebildung zu vermeiden und die Herstellbarkeit großer Blöcke zu ermöglichen, wurde mit Hilfe der genannten Berechnungsprogramme der neue Werkstoff DT750 als Modifikation von Waspaloy entwickelt. Wie aus Abbildung 3.8 deutlich wird, weist von den im Projekt untersuchten Legierungen nur Waspaloy eine positive Freckle-Zahl auf.

Experimente

Die Freckle-Zahl ist eine numerische Größe, die die Neigung zur Makroseigerung charakterisiert. Eine positive Freckle-Zahl bedeutet, dass bei der berechneten Legierung eine Gefahr von Frecklebildung in großen Umschmelzblöcken besteht. Um Freckles zu vermeiden, muss der Ti-Anteil abgesenkt werden, da Ti als leichtes Element eine stärkere Neigung zur Seigerung zeigt. Allerdings bewirkt, die Absenkung des Ti-Gehalt auch eine drastische Reduzierung des γ' -Anteils, weshalb Ti in der Legierung durch andere Substituenten für γ' ersetzt werden muss.

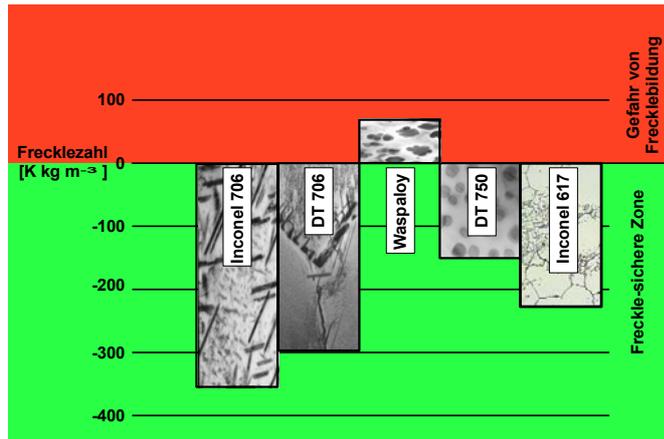


Abbildung 3.8: Freckle Zahlen aller im Projekt untersuchten Legierungen, berechnet mit dem Einheitszellenmodell [3.12]

Die erste Möglichkeit ist, Ti durch Mo zu ersetzen, was aber zu einer Erhöhung der Festigkeit bei Schmiedetemperatur führt. Andere Elemente, die in Frage kommen, sind Ta und Nb. Da Nb preislich etwa zehnmal günstiger als Ta ist, wurde es als Substituent für die Legierung DT 750 verwendet (Tabelle 3.4). Ti wurde also teilweise durch Nb und Al ersetzt. Die Rechnungen mittels Thermo-Calc haben gezeigt, dass DT 750 einen geringeren γ' -Volumenanteil im Vergleich zu Waspaloy haben wird. Bei der hohen Kriechfestigkeit spielte die Absenkung des γ' -Anteils keine große Rolle, sondern es überwog die Möglichkeit, große Umschmelzblöcke herzustellen (zur Verbesserung des Umschmelzverhaltens).

	Ni	Fe	Cr	Nb	Ti	Al	Co	Mo	C	B	N
Waspaloy	Bal.	0,57	19,35	0,01	3,13	1,22	14,0	4,52	0,033	0,005	0,003
DT750	Bal.	0,61	19,31	1,51	1,49	1,34	13,97	4,39	0,027	0,005	0,014

Tabelle 3.4: Chemische Zusammensetzung der Legierung Waspaloy und der Modifikation DT 750 in Massen-%

Für die DT 750 Legierung und für die angestrebte Anwendungstemperatur wurde die Standardwärmebehandlung mit der zweistufigen Ausscheidungsglühung nicht mehr angewendet, da nach einigen tausend Stunden die Kriecheigenschaften von Waspaloy mit bimodaler γ' -Verteilung nahezu denen mit monomodalem Ausgangsmikrogefüge entsprechen. Grund ist die Auflösung des sekundären γ'_s bei 700 °C. Die neue Wärmebehandlung ist zudem auch „ökonomisch“ günstiger (Abbildung 3.9).

Die modifizierte und vereinfachte Wärmebehandlung von DT750 besteht aus Lösungsglühen bei 1080 °C/4 h, Abkühlung im Ofen bis auf 800 °C und anschließender Ausscheidungsglühung über 16 h bei 800 °C. Die Matrix von DT 750 im wärmebehandelten Zustand ist mit γ' -Phase ausscheidungsgehärtet, die eine monomodale Größenverteilung aufweist.

Experimente

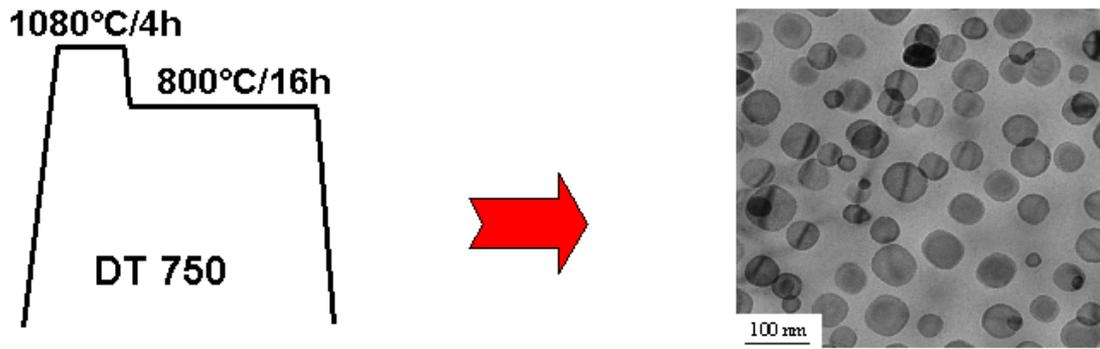


Abbildung 3.9: Wärmebehandlung von DT 750 (links) und monomodales Mikrogefüge nach der Wärmebehandlung (rechts)

3.2 Untersuchungsmethoden und Probenpräparation

3.2.1 Auslagerungsversuche

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität des Mikrogefüges wurden Auslagerungsversuche bei Temperaturen von 700 und 750 °C mit 200, 500, 1000 und 5000 h für die beiden Versuchswerkstoffe DT 706 und DT 750 (an der Charge 001-die als Vorserie zur Feststellung der chemischen Zusammensetzung und Wärmebehandlung diente und an der danach gefertigten Charge 844) durchgeführt (Tabelle 3.5). Die Auslagerung bei 750 °C über 5000 h sollte bei der Gültigkeit des Larson-Miller Parameters $P_{LM} = T (22 + \log t) \cdot 10^{-3}$ (T-Temperatur [K], t-Zeit [h]) den "middle-of-life"-Gefügestand einer zukünftigen Dampfturbine (100 000 stunden bei 700 °C Arbeitstemperatur) simuliert.

Die thermischen Auslagerungen wurden an kleinen Proben in Auslagerungsöfen an Luft durchgeführt.

DT 706:
Charge 862

700 °C	200 h	500 h	1000 h	
750 °C	200 h	500 h	1000 h	5000 h

DT 750:
Charge 001

700 °C	200 h	500 h	1000 h
750 °C	5000 h		

DT 750:
Charge 844

750 °C	200 h	500 h	1000 h
--------	-------	-------	--------

Tabelle 3.5: Auslagerungsplan der durchgeführten Alterungsexperimente bei 700 und 750°C.

3.2.2 Gefügeuntersuchungen und Probenpräparation

Die Gefügeuntersuchungen erfolgten mittels Metallographie einschließlich Lichtmikroskopie (LM), Härtemessungen, Raster- und Transmissionselektronen-Mikroskopie. Der Schwerpunkt lag bei den elektronen-optischen Untersuchungsmethoden.

Lichtmikroskopie

Proben für die LM-Untersuchungen wurden nach dem Einbetten, Schleifen und Polieren abhängig vom Werkstoff und Zustand chemisch oder elektrolytisch geätzt. Um die Carbidverteilung zu beobachten, wurden die Proben auch im ungeätzten Zustand und/oder nach "Karbidaätzung" untersucht. Die Bestimmung der Korngröße wurde nach der deutschen Norm DIN 50601 (Ermittlung der Ferrit- oder Austenitkorngröße von Stahl und Eisenwerkstoffen) und die Härtemessungen nach Vickers an den polierten Proben nach der deutschen Norm DIN EN ISO 6507-1 (Härteprüfung nach Vickers Teil1: Prüfverfahren) mit einer Prüflast von 100 N vorgenommen.

Experimente

Rasterelektronenmikroskopie

Für die Oberflächenanalysen kamen die zwei Rasterelektronenmikroskope LEO 440-"Stereoscan" und LEO1530-"Gemini" zum Einsatz. Die Untersuchungen erfolgten mittels Sekundärelektronen-Detektor (SE) bei einer Beschleunigungsspannung von 20kV. Chemisch abweichende Phasen wurden mit dem Rückstreuielektronen-Detektor (RS) abgebildet. Mit dem OXFORD EDX-System Inca Energy 3000 erfolgte die Bestimmung der Phasen und Oxidationsprodukte. Aufgrund einer Genauigkeit von einigen Prozent konnten mit EDX auch quantitative Ergebnisse erhalten werden.

Die Proben für die REM- Untersuchungen wurden wie die metallographischen Proben im ungeätzten und geätzten Zustand verwendet. Für Untersuchungen der Bruchflächenmorphologie nach Zug-, Kriech- und Kriechrisswachstumsversuchen wurden die Proben in einem Ultraschallbad gereinigt.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM- Untersuchungen wurden vorwiegend mit einem PHILIPS CM200 Mikroskop mit LaB₆-Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Dieses Gerät ist mit einem EDX- Analysesystem Oxford INCA TEM und GATAN- Energiefilter (GIF) für EELS und ESI ausgestattet. Zur Untersuchung des Gefüges wurden Einfach- und Doppelkipphalter aus Beryllium verwendet. Teilweise wurden die Untersuchungen mit dem JEM 200 CX der Fa. JEOL durchgeführt, woran ein Tracor Northern EDX-System angeschlossen war.

Für die TEM-Untersuchungen wurden „Extraction double-replicas“ und Durchstrahlungs-Folien nach konventioneller Methode wie auch Lamellen mittels „Focused Ion Beam Cutting“ (FIB) mit der Cross Beam der Firma LEO (heute Carl Zeiss NTS) 1540XB mit einer 30kV Galium-Quelle hergestellt.

Nach der konventionellen Vorbereitung der Folien wurden 1 mm dicke Platten gesägt und mechanisch Schritt für Schritt bis auf 50-70 µm vorgedünnt und Scheiben mit 3 mm Ø ausgestanzt, die anschließend im TENUROL-Jetpolischer elektrolytisch von beiden Seiten bis zur Perforation poliert wurden. Als Elektrolyt wurde eine Mischung aus 66 ml Perchlorsäure, 620 ml Ethanol und 310 ml Butylglycol verwendet. Das Polieren erfolgte bei einer Temperatur von -5 °C, bei kleinster Durchflussrate und bei einer Spannung von 23 bis 24 V für Waspaloy und DT 750 und 26 bis 27 V für Inconel 706 und DT 706.

An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass die FIB-Anlage im Prinzip wie ein Rasterelektronenmikroskop aufgebaut ist und für die Anwendung mit einem REM integriert ist. Unter 54° zur Elektronenquelle befindet sich eine Flüssigmetallionenquelle (Gallium), die den Ionenstrahl emittiert, der dann auf die zu bearbeitende Probe gerichtet fokussiert wird. Bei der FIB-Schnitt-Technik war keine mechanische Vorpräparation notwendig, jedoch wurden nach den Auslagerungsversuchen Oxidations-produkte mechanisch entfernt.

Vor dem Schneiden mit dem Ionenstrahl wurde die Stelle, an der die Lamelle entnommen werden sollte, mit einer Deckschicht aus Wolfram oder Platin beschichtet, um die Oberfläche zu schützen (Abbildung 3.10). Danach wurde von beiden Seiten der Lamelle das Material mit stufenweise verringerten Strahlströmen (20 nA oder 10 nA → 2 nA) abgetragen und danach die Lamellenwand beidseitig mit geringerem Strom (200 pA → 50 pA) poliert (Abbildung 3.6 links unten). Die fertige Lamelle mit einer von Dicke ca. 80 nm wurde schließlich an allen Seiten mit dem Ionenstrahl freigeschnitten (auf dem Bild rechts unten dargestellt), und mit Hilfe eines Manipulators, einer feinen elektrostatisch aufgeladenen Glasnadel unter einem

Experimente

optischen Mikroskop bei 1000x Vergrößerung entnommen, und auf einem TEM- Probenträger abgelegt.

Für die Phasenvolumenbestimmung wurde die TEM-Foliendicke mit der "Hütchen Methode" ermittelt. Bei dieser Methode wird der Elektronenstrahl auf einer gemessenen Stelle fokussiert und eine genügend lange Zeit gehalten. Unter der Elektroneneinwirkung entstehen an den beiden Seiten der TEM-Folie "Hütchen" aus C (der aus den in Vakuum verbliebenen "Gasverschmutzungen" herkommt). Danach wird die Probe um einen Winkel α gekippt, so dass sich die beiden "Hütchen" im Bild nicht überlappen. Der Abstand a zwischen "Hütchen"-Mitten und der Winkel α ergeben dann die Dicke t der TEM-Folie ($t=a/\sin \alpha$ für $\alpha > 0$).

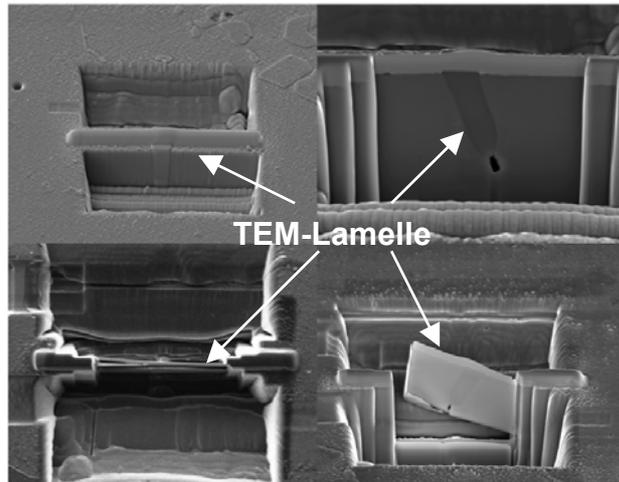


Abbildung 3.10: Beispiel der Lamellepräparation mit der FIB-Methode [3.14]

Die „Extraction double-replicas“ wurden nach [3.13] vorbereitet. Die mechanisch vorgedünnten Proben (Dicke~50 μm) wurden in VA-Beize leicht geätzt und von beiden Seiten in einer Sputteranlage mit Kohlenstoff beschichtet, die Matrix der Proben in 10 % Bromlösung in Ethanol aufgelöst und damit die in der Metallfolie enthaltenen Ausscheidungen zwischen den Kohlenstoffschichten eingeschlossen.

3.2.3 Bildanalyse- Verfahren

Mit dem interaktiven Bildanalyzesystem KS 400 der Fa. Carl Zeiss wurde das γ' -Volumen und die Größenverteilung der γ' -Phase in den Legierungen nach Wärmebehandlung und nach Auslagerungen an Hand von TEM- und REM-Aufnahmen gemessen. Ebenso wurden auch die Korngrößenverteilung und das Verformungsverhalten der Körner bei Schmiedensimulationen an Hand von Lichtmikroskopieaufnahmen ermittelt.

Alle TEM-, REM- und Lichtmikroskopiebilder mussten zunächst vergrößert, auf Transparentfolien nachgezeichnet (Bilder weisen mitunter geringe Kontraste auf) und gescannt werden, bevor die γ' -Ausscheidungen bzw. Korngrenzen vom Bildanalyseprogramm richtig unterschieden werden konnten.

Zur Quantifizierung der Teilchengrößen wurden mittlere Teilchendurchmesser aus den gemessenen Teilchenquerschnitten errechnet und zugleich bei nicht angenähert sphärischen Teilchen das Längenverhältnis aus größter zu kleinster Achse (fereratio) bestimmt um das Wachstum von Teilchen in bevorzugten Richtungen zu erfassen.

Im Fall der Bildanalyse der verformten Körner wurden mittlere Korngröße und fereratio (A_{\min}/A_{\max} , wobei A_{\min} minimaler Korndurchmesser und A_{\max} maximaler Korndurchmesser sind) bestimmt, was eine Verlängerung der verformten Körner in einer Vorzugsrichtung charakterisiert.

3.2.4 Kleinwinkelneutronenstreuung

Zur γ' -Teilchengröße in größeren Probenvolumen als solchen, die mit dem Elektronenstrahl im TEM durchstrahlbar sind, wurden SANS-Analysen am Paul Scherrer Institut (PSI) in Villingen in der Schweiz, an der SINQ (Swiss Spallation Neutron Source)-SANS2 Anlage durchgeführt. SINQ ist eine ununterbrochen kalte Neutronenquelle mit einem Fluss von ungefähr 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹. Die Daten wurden durch einen 2D positionsempfindlichen Detektor mit einem Abstand zur Probe von ungefähr 16 m und einem $\lambda = 12,0$ Å aufgenommen.

Die KWNS-Messungen wurden gleich nach Oxidentfernung an plattenförmigen Proben (1 cm x 1 cm x 1 mm) durchgeführt.

Experimente

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

An beiden untersuchten Werkstoffen DT 706 und DT 750 wurden Gefügeuntersuchungen mittels Lichtmikroskopie, REM und TEM an unter Laborbedingungen hergestellten Versuchswerkstoffen (Modellschmelzen) für einführende Versuche und an den bei der Saarschmiede gefertigten Chargen durchgeführt.

4.1 Legierung DT 706

4.1.1 Wärmebehandlung

In Vorabuntersuchungen zur endgültigen Festlegung der chemischen Zusammensetzung von DT 706 wurden zwei Varianten (Tabelle 4.1) als Laborschmelzen der TU-Braunschweig mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung (Al und Ti variiert im Vergleich mit Inconel 706) experimentell untersucht. Letztlich wurde aus beiden Varianten eine mittlere chemische Zusammensetzung ermittelt und als endgültige Version der DT 706-Legierung von der Saarschmiede hergestellt, wobei die Wärmebehandlung vor dem Herstellungsprozess bei der Saarschmiede durch Untersuchungen am IWV-2 im FZJ festgelegt wurde.

	Ni	Fe	Cr	Nb	Ti	Al	C
Variante 1	Bal.	21,9	18,0	3,01	1,91	0,4	0,01
Variante 2	Bal.	21,7	18,2	2,97	1,98	0,6	0,02
DT 706	Bal.	22,2	17,7	3,0	1,93	0,55	0,01
Inconel 706	Bal.	37,05	15,65	2,98	1,54	0,26	0,01

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Varianten der DT 706 Legierung im Vergleich mit Inconel 706 in Massen-%

Für beide Varianten erfolgte zunächst die Standardwärmebehandlung von Inconel 706 B. Nach Lösungsglühen bei 980 °C/ 3 h waren die Proben bis auf 820 °C mit einer Abkühlrate von 4 K/min abgekühlt, 10 Stunden bei dieser Temperatur geglüht und dann bis auf Raumtemperatur an Luft abgekühlt. Der nächste Schritt war eine Zweistufenausscheidungsglühung (720 °C/8 h und 620 °C/8 h).

Nach der Wärmebehandlung wurde bei beiden Varianten η -Phase in zellulärer Form an den Korngrenzen und homogen verteilt im Korninnern beobachtet (Abbildung 4.1). Der Volumenanteil der η -Phase im Korninnern, wodurch eine Minderung der Festigkeitseigenschaften (Streckgrenze, Kriechbeständigkeit) bewirkt werden kann, ist in der Variante 1 (niedriger Al-Gehalt) höher. In den beiden Varianten ist der Anteil der plattenförmigen η -Phase im Korninnern aber wesentlich niedriger als im Inconel 706, was auf die gewünschte Stabilisierung der η -Phase an den Korngrenzen im DT 706 hinweist.

Lokal war in beiden Varianten eine erhöhte Konzentration von η Phase in der Umgebung von Korngrenzen zu beobachten, die vermutlich auf Ti Seigerungen in den Laborschmelzen der Legierung zurückzuführen ist.

Ergebnisse und Diskussion

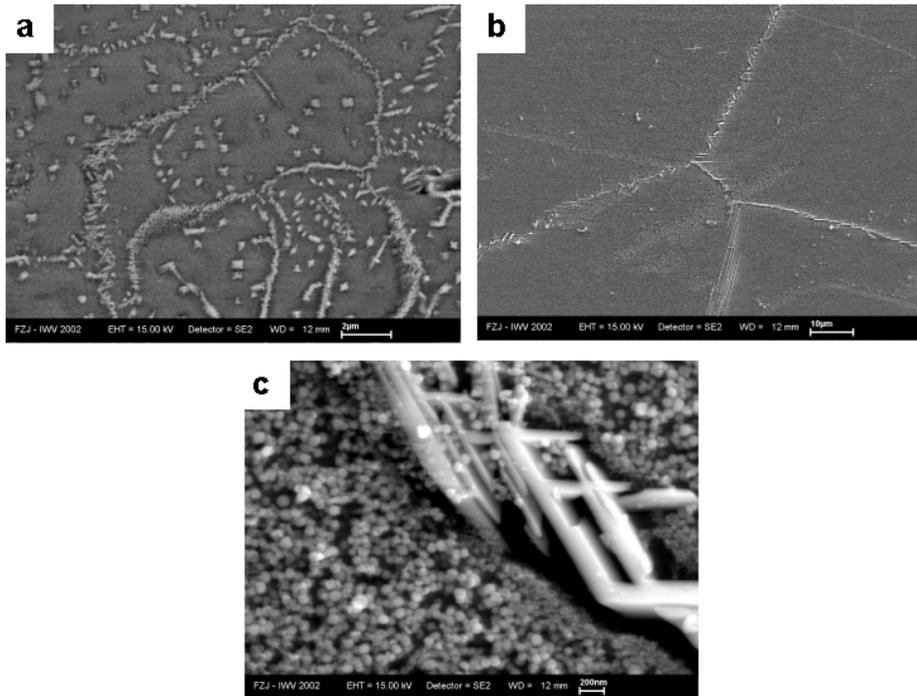


Abbildung 4.1: Gefüge nach der Wärmebehandlung von Variante 1 (a) und Variante 2 (b und c). Die REM-Aufnahme im a und b zeigen die Verteilung der η -Phase an den Korngrenzen und im Korninnern in beiden Varianten. Abbildung c zeigt die η -Phase an der Korngrenze und die feine γ' -Phase.

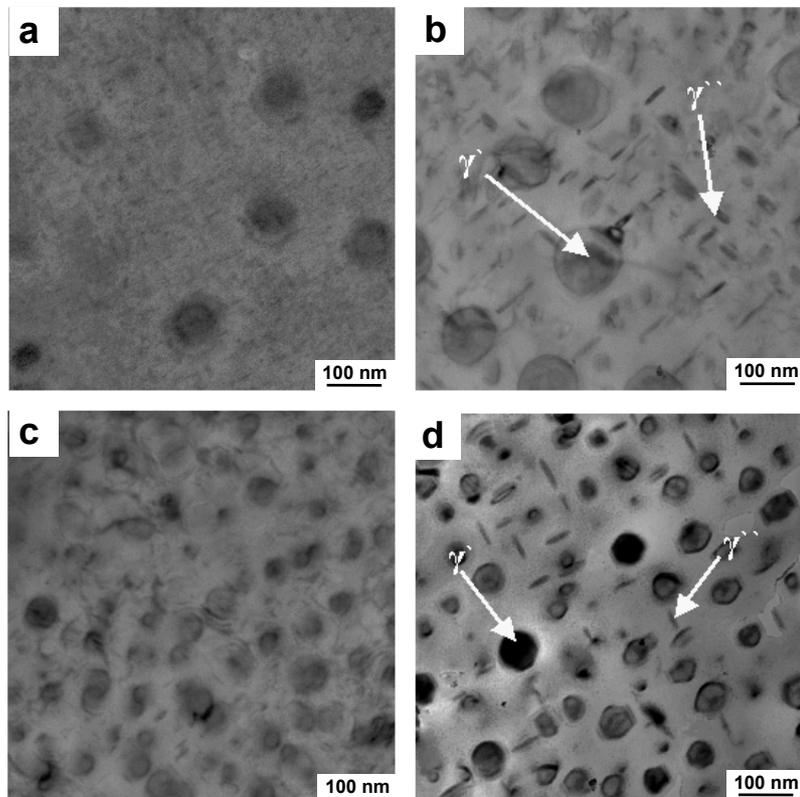


Abbildung 4.2: TEM- Bilder von DT 706 a) Variante 1 nach Wärmebehandlung b) Variante 1 nach der Auslagerung bei 700 °C/200 h c) Variante 2 nach Wärmebehandlung d) Variante 2 nach Alterung bei 700 °C/200 h

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.2 ist das Mikrogefüge nach der Wärmebehandlung dargestellt. Es besteht aus γ -Matrix, γ' - und γ'' Teilchen. In Variante 1 hat γ' eine Größe von 50-100 nm \varnothing und in Variante 2 nur 20-70 nm \varnothing . Zur Kontrolle einer möglichen Ausscheidung von γ'' wurde eine kurzzeitige Auslagerung bei 700 °C/200 h durchgeführt, wobei es zu Mikrogefügeänderungen kam. Nach der Alterung wurden im Mikrogefüge der beiden Varianten plattenförmige γ'' -Ausscheidungen gefunden, wobei in Variante 2 erkennbar weniger γ'' -Teichen vorlagen. In der handelsüblichen Legierung Inconel 706 werden schon nach der Wärmebehandlung die metastabilen γ'' -Ausscheidungen gefunden. Diese Ausscheidungen können in den beiden Modellschmelzen erst nach eine Auslagerung von 200 h bei 700 °C entdeckt werden. Diese Beobachtung weist auf eine höhere Phasenstabilität der Modellschmelzen in Vergleich zu Inconel 706 hin.

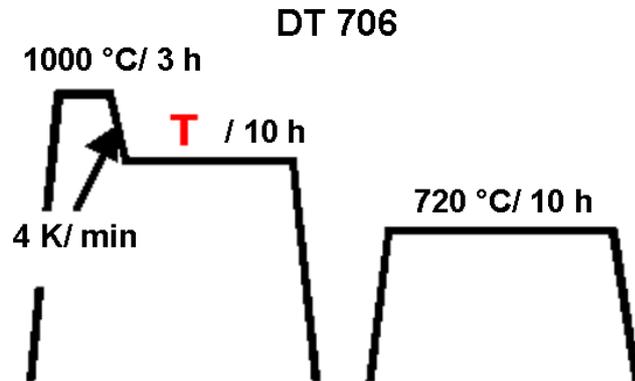


Abbildung 4.3: Schema des Wärmebehandlungsversuches von DT 706. Die Stabilisierungstemperatur variiert zwischen 805-880 °C

Aus beiden Varianten wurde eine mittlere chemische Zusammensetzung ermittelt und als endgültige chemische Zusammensetzung der DT 706 Legierung übernommen. Es wurden drei 12,5 kg Schmelzen bei der Saarschmiede hergestellt.

Um die Mikrostruktur nach der Wärmebehandlung zu optimieren, d.h. stabilisieren der γ' -Phase im Korninnern und der η -Phase an den Korngrenzen, sowie vermeiden der η -Bildung innerhalb des Kornes, wurde eine neue Wärmebehandlung für DT 706 erarbeitet. Die Erhöhung des Al-Gehalts stabilisierte die γ' -Phase und der geringfügig erhöhte Ti-Gehalt darüber hinaus bewirkt eine Erhöhung der γ' -Solvustemperatur. Um die η -Stabilisierungstemperatur für DT 706 experimentell zu bestimmen, wurden Wärmebehandlungsversuche bei verschiedenen Stabilisierungstemperaturen von 805, 835 und 880 °C durchgeführt.

Die durchgeführten lichtmikroskopischen und transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigten, dass bei der Stabilisierungstemperatur 805 °C keine ausreichende Ausscheidung der η -Phase in der zellularen Form erzielt. In Abbildung 4.4a ist eine Kolonie großer primärer γ' -Teilen dokumentiert. Die TEM-Untersuchungen zeigten bimodale γ' -Verteilung im Gefüge, was auf γ' -Ausscheidung während der Stabilisierung hinweist und darauf, dass die γ' -Solvustemperatur unterschritten wurde.

Im Gefüge nach der Stabilisierung bei der höchsten Temperatur (880 °C) wurde nicht nur die η -Phase an den Korngrenzen beobachten, sondern auch lange, durch Körner gehende η -Platten, die eine starke Absenkung der mechanischen Eigenschaften verursachen. Sie sind nach Wärmebehandlung in der Mikrostruktur unerwünscht.

Weil die Legierung bei der mittleren Stabilisierungstemperatur 835 °C eine optimale η -Verteilung an den Korngrenzen erreicht hatte (Abbildung 4.4b), wurde diese Wärmebehandlung als Standard für die Herstellung der Chargen bei der Saarschmiede übernommen.

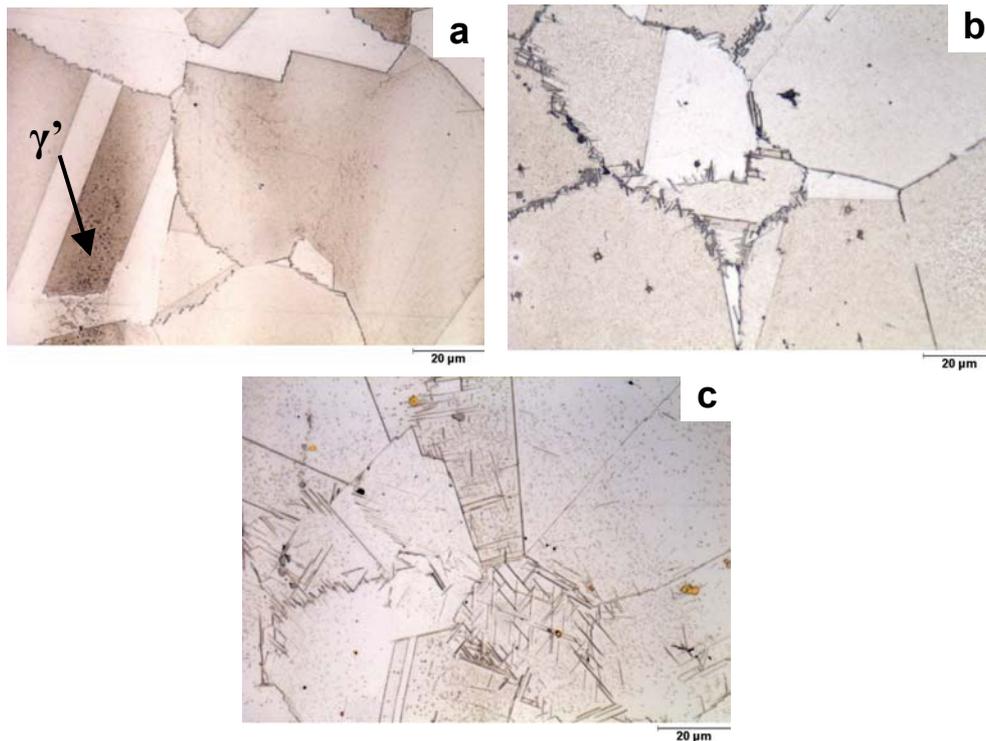


Abbildung 4.4: Gefüge von DT 706 nach Wärmebehandlung mit den Stabilisierungstemperaturen 805 °C (a), 835 °C (b) und 880 °C (c)

4.1.2 Anlieferungszustand

Im Anschluss an die mittels Berechnungen und an die an Modellwerkstoffen durchgeführten Gefügeuntersuchungen wurden 3 Chargen (bezeichnet als 861, 862, 863) mit einem Gewicht 12,5 Kg pro Charge der Legierung DT 706 der Saarschmiede bezogen. Die Herstellung umfasste das Erschmelzen im Vakuuminduktionsofen, Elektroschlackeschmelzen und Schmieden auf das gewünschte Halbzeugformat (geschmiedeter Flachstab) mit einem quadratischen Querschnitt (Abbildung 4.5).



Abbildung 4.5: Makroaufnahme vom Schmiedestück der Legierung DT 706 (Charge 861)

Zur Gefügebeobachtung nach der Wärmebehandlung über dem Querschnitt des Schmiedestückes wurden Scheiben der Chargen 861 und 862 untersucht. In Abbildung 4.6 ist der Bereich markiert (rot markiertes Rechteck), in dem die Untersuchungen an den beiden Chargen durchgeführt wurden. Das Panoramabild (Abbildung 4.7) stellt das Gefüge von DT 706 von der Außenhaut bis zum Kern des Schmiedestückes dar. Die untersuchten Chargen 861 und 862 der Legierung DT 706 haben über dem Querschnitt eine homogene

Ergebnisse und Diskussion

Carbid- bzw. Carbonitridverteilung und ein relativ gleichmäßiges Korn. Die Korngröße ist ASTM 5-6 (ca. 50-70 μm) am Rand und ASTM 6 (ca. 50 μm) im Kern des Schmiedestückes. Im Schmiedestückzentrum wurde das Gefüge mit dendritischen Seigerungen beobachtet (Abbildung 4.7 rechts unten), was auf eine nicht ausreichende Durchformung (das restliche Seigerungsgefüge wurde durch dynamische Rekristallisation nicht vollständig aufgebrochen) hinweist.

Die Modifikation DT 706 hat an den Korngrenzen deutlich mehr η -Phase in zellulärer Form (Abbildung 4.8a) mit längeren Platten als der Ausgangswerkstoff Inconel 706 B. Weiterhin befinden sich im Gefüge γ'/γ'' -Phase homogen in der γ -Matrix (Abbildung 4.8b) verteilt.



Abbildung 4.6: Querschnitt des Schmiedestückes

In der Variante DT 706 kann nicht von einer mittleren Größe der γ' -Teilchen nach der Wärmebehandlung gesprochen werden, weil im Mikrogefüge Teilchen mit verschiedener Morphologie (sphärische und kleeblattförmige Teilchen) und Größe beobachtet wurden. In der Mikrostruktur nach Wärmebehandlung lagen Bereiche mit nur sphärischen γ' -Ausscheidungen vor, deren Teilchengröße zwischen 30-70 nm war.

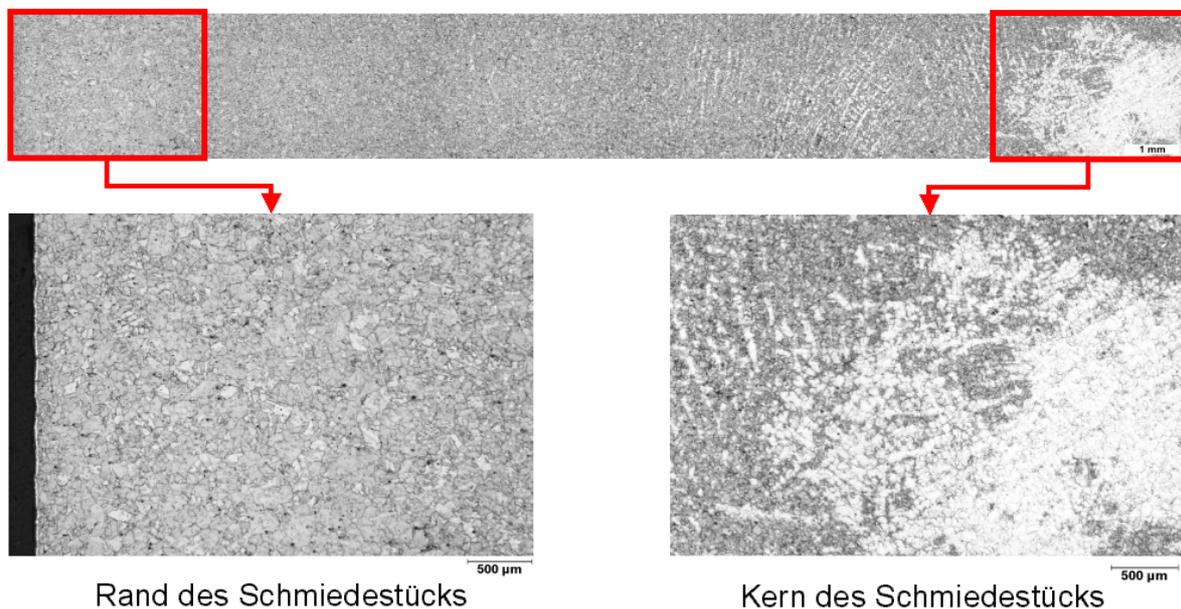


Abbildung 4.7: Panorambild eines DT 706 Schmiedestückes nach Wärmebehandlung und Detailaufnahme von Rand und Kern des Schmiedestückes.

In der Matrix sind kleine dunklere Punkte zwischen diesen γ' -Teilchen zu sehen. Es handelt sich vermutlich um feine kleine Ausscheidungen, deren Durchmesser unter 20 nm liegt. Bei dieser Erscheinung handelt es sich nicht um Redepositionen nach der Probenpräparation, da die Teilchen nach einer kurzzeitigen Ionenstrahlreinigung der Probe in einer PIPS-Maschine noch immer unvermindert anwesend waren.

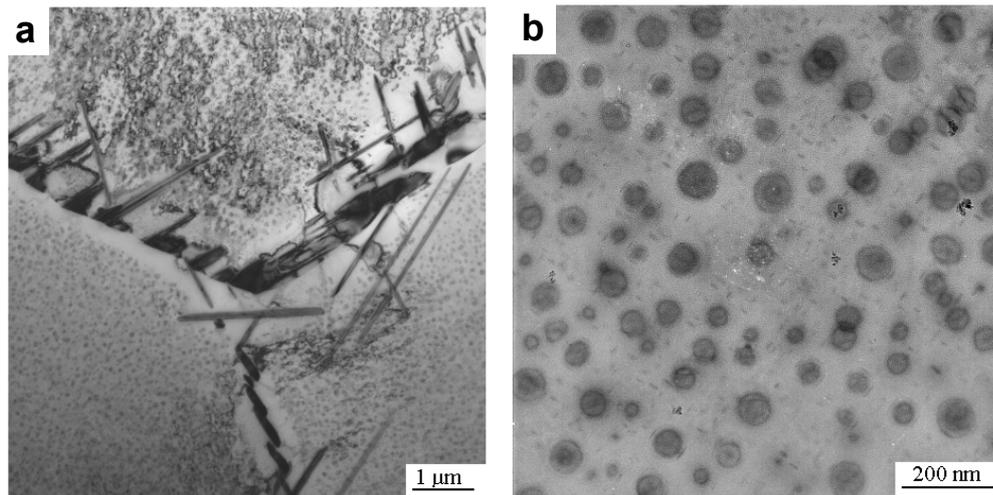


Abbildung 4.8: TEM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach der Wärmebehandlung von DT 706: (a) zelluläre η -Phase an Korngrenzen zwischen drei Körnern, (b) γ' und γ'' -Ausscheidungen homogen verteilt in der Matrix

Abbildung 4.9a zeigt einen Bereich mit kleeblattförmigen γ' -Teilchen im Anlieferungszustand, die eine γ' -Größe von 100-400 nm haben. Solche blumenförmigen γ' -Ausscheidungen treten in γ' -gehärteten Werkstoffen auf, z.B. in Waspaloy nach Wärmebehandlungen mit geringeren Abkühlraten. Im Gefüge des DT 706 wurden nach Wärmebehandlung Bereiche mit nur sphärischen oder kleeblattförmigen γ' -Ausscheidungen, aber auch Bereiche mit gleichzeitigem Auftreten von sphärischen und großen, kleeblattförmigen γ' -Teilchen beobachtet.

Eine Besonderheit des Legierungsgefüges stellen die Abbildungen 4.9b und c dar. Im Anlieferungszustand wurden im Gefüge Bereiche (Zwillingsgrenze bzw. Kleinwinkelkorngrenze) gefunden, in denen sich die γ' -Teilchen sequentiell in Linien anordnen.

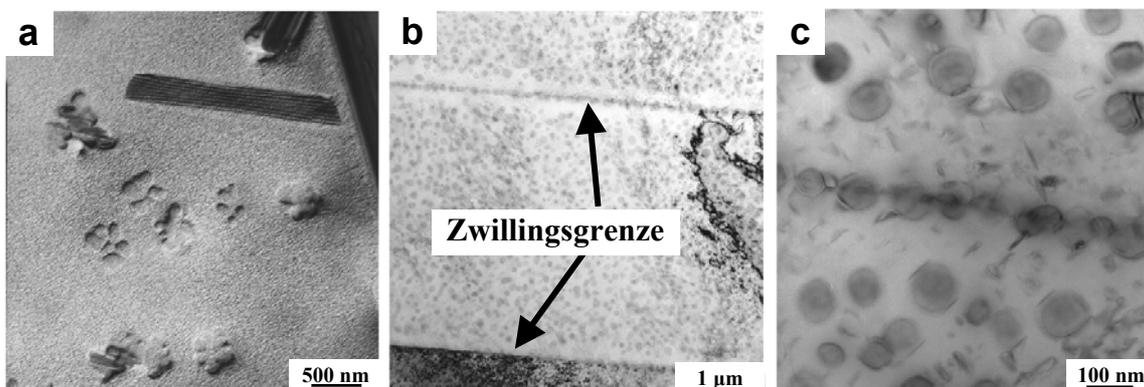


Abbildung 4.9: Mikrostruktur von DT 706 nach Wärmebehandlung (a) kleeblattförmige γ' -Teilchen, (b und c) γ' -Ausscheidungs-Anordnung entlang einer Zwillingsgrenze

4.1.3 Mikrostruktur nach Auslagerungen

Zur Bestimmung der langzeitigen Strukturstabilität und zur Prüfung des Entwicklungskonzeptes der Legierung DT 706 wurde die Mikrostruktur von Auslagerungsproben und Proben aus langzeitigen Kriechversuchen des IfW Darmstadt (Köpfe der Kriechproben) mit Versuchstemperaturen 700-750 °C und Versuchszeiten von bis zu 5000 h (simuliert "middle-of-life" Zustand) untersucht.

Die modifizierte Legierung DT 706 zeigt ein ähnliches Alterungsverhalten wie die Legierung Inconel 706. Hier lagen nach Wärmebehandlung noch keine γ'' -Phase vor, bzw. sehr wenige und sehr kleine Ausscheidungen. Während der Auslagerungen bei 700 °C und 750 °C ist es zum Wachstum diskförmiger γ'' -Phase gekommen. Nach längeren Auslagerungen kam es durch weitere Ausscheidung und durch Teilchenwachstum im Gefüge zu vermehrter γ'' -Bildung.

Der nebenstehende Graph (Abbildung 4.10) zeigt die Änderungen des mittleren Durchmessers der γ'' -Platten während der Alterungsversuche bei 700 und 750 °C und bis zu 1000 h Auslagerungszeiten.

Bei 750 °C wuchs der Durchmesser der γ'' -Platten wesentlich schneller (von 20 nm nach Wärmebehandlung bis auf ~ 200 nm nach 200 h bei 750 °C) im Vergleich zu der Probe nach 200 h bei 700 °C. Nach 200 h sank die Wachstumsrate der γ'' -Platten bei beiden Alterungstemperaturen.

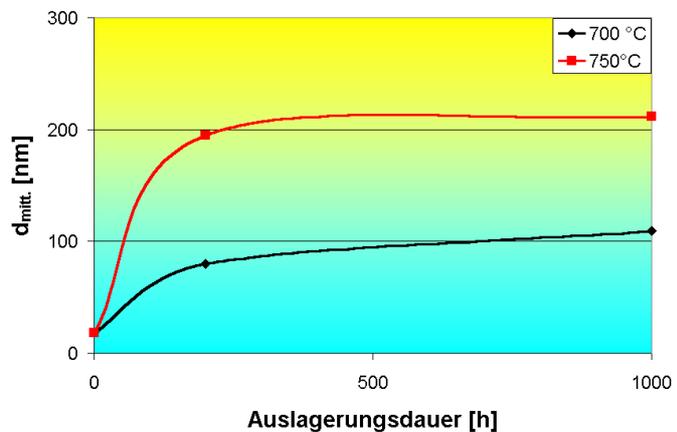


Abbildung 4.10: Abhängigkeit des mittleren γ'' -Durchmessers über Auslagerungsdauer exponentiert bei 700 und 750 °C

Das γ'' -Wachstum läuft nach der modifizierten LSW- Theorie in zwei Richtungen nach dem $t^{1/3}$ Gesetz wesentlich schneller als in der dritten Richtung, folgt das Wachstum einen $t^{1/2}$ Gesetz. Durchmesser der γ'' - Disks wächst schneller im Vergleich mit der Diskstärke der γ'' -Ausscheidungen. Nach längeren Auslagerungszeiten bei 750 °C wurde eine Abnahme von der Stärke der diskförmigen γ'' - Ausscheidungen im Gefüge von DT 706 und auch in Inconel 706 beobachtet, das bedeutet, dass die modifizierte LSW-Theorie das γ'' -Wachstum nur bis 1000 h beschreiben kann.

Der Volumenanteil der γ'' Phase in der Legierung DT 706 ist nach Wärmebehandlung und ebenfalls nach den Auslagerungen deutlich niedriger als im Gefüge von Inconel 706.

Ebenso kam es zum Wachstum und zur Erhöhung des η -Volumenanteils während der Alterungsversuche. Abbildung 4.13 vergleicht die η -Verteilung im Werkstoffgefüge im Anlieferungszustand und in den Zuständen nach Auslagerungen 1000 h bei 700 und 750 °C. Wie die Abbildung 4.13b und c zeigt, kam es zur Erhöhung des η -Anteils an den Korngrenzen, wobei deutlich ist, dass nach 1000 h bei 750 °C die η -Platten deutlich dicker sind als nach gleicher Auslagerungszeit bei 700 °C. Nach der Auslagerung bei 750 °C wurden zusätzlich η -Ausscheidungen und ein η -Wachstum in Korninnern beobachtet.

Anlieferungszustand

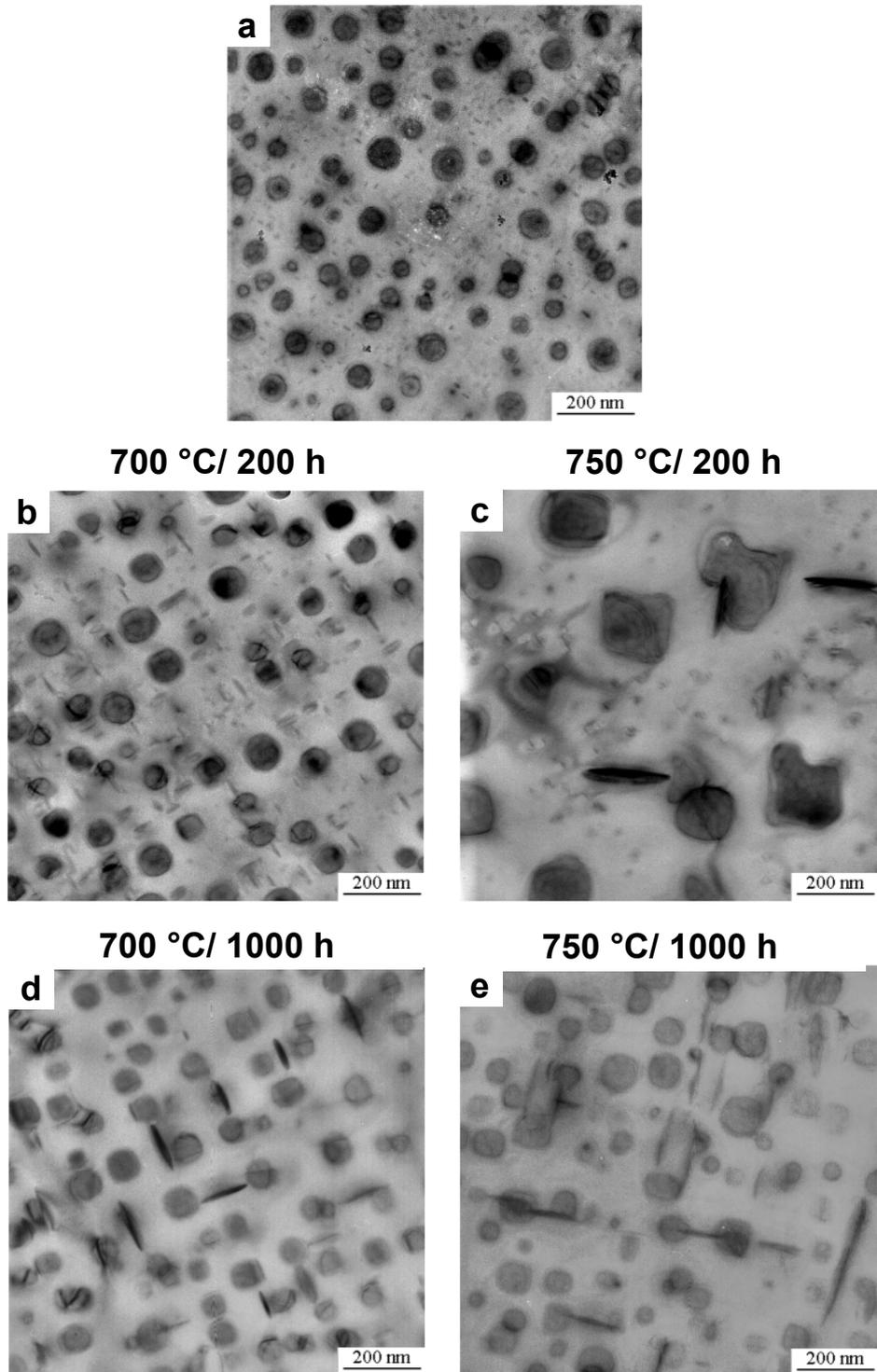


Abbildung 4.11: Gefügeentwicklung von DT 706 während der Auslagerungen bei 700 und 750 °C. TEM-Aufnahme der Mikrostruktur nach Wärmebehandlung (a), nach 200 h Auslagerung bei 700 °C (b) und 750 °C (c) und nach 1000 h Auslagerung bei 700 °C (d) und 750 °C (e).

Ergebnisse und Diskussion

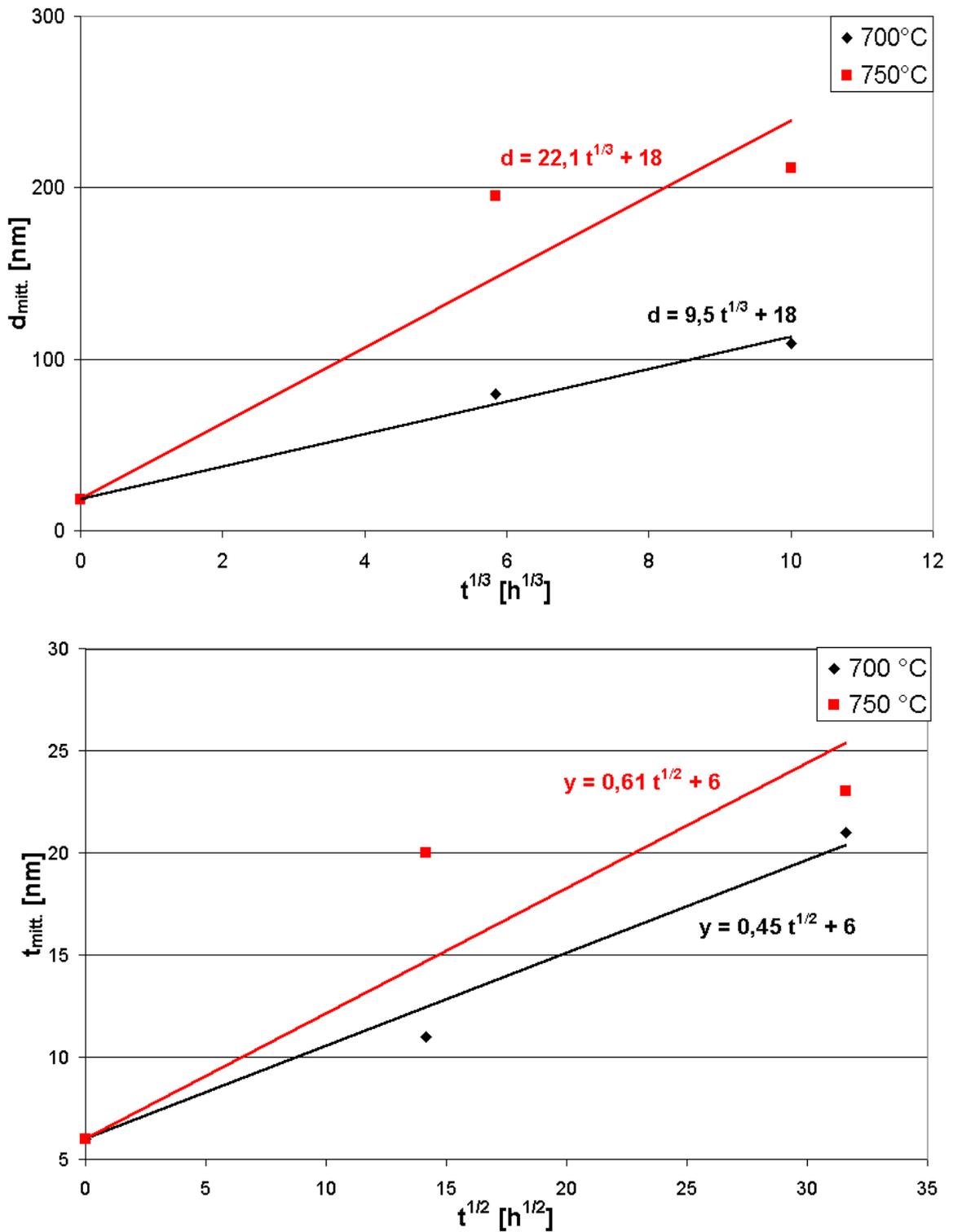


Abbildung 4.12: Arithmetisches Mittel des γ'' -Diskdurchmessers “d“ (oben) und der Diskstärke der γ'' -Ausscheidungen “t“ (unten). Die Stärke der γ'' -Teilchen folgt dem $t^{1/2}$ Gesetz und der Durchmesser dem $t^{1/3}$ Gesetz.

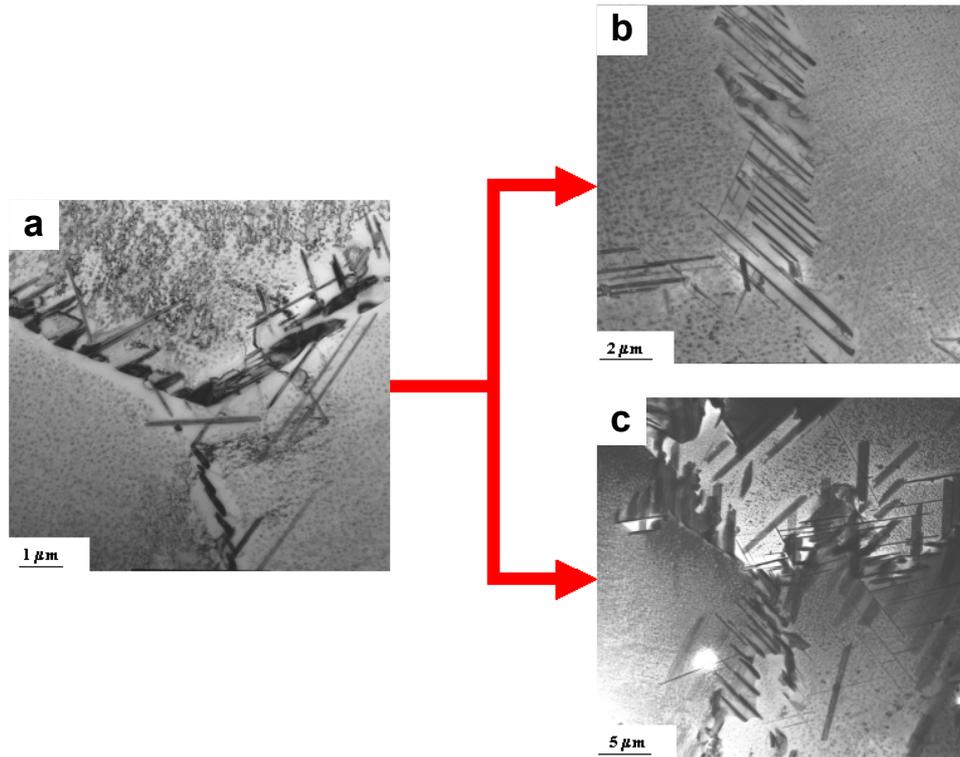


Abbildung 4.13: Verteilung der η -Phase in DT 706 an den Korngrenzen im Anlieferungszustand (a) und nach 1000 h Auslagerungen bei 700 °C (b) und 750 °C (c)

Längere Auslagerungszeiten haben gezeigt, dass γ'' -Ausscheidung und γ'' -Wachstum nicht verhindert werden konnten. Auch die Ausbreitung der η -Phase im ganzen Korn und η -Wachstum an den Korngrenzen blieb bestehen. Nach der thermischen Exposition 5000 h bei 750 °C waren im Gefüge von DT 706 zwischen den langen η -Platten immer noch γ' - und γ'' -Phasen anwesend. Diese Anwesenheit der γ' -Phase bedeutet eine Verbesserung der Mikrostrukturstabilität im Vergleich mit Inconel 706, wo sich im Gefüge nach Auslagerung unter denselben Bedingungen nur noch η -Phase befand (Abbildung 4.14).

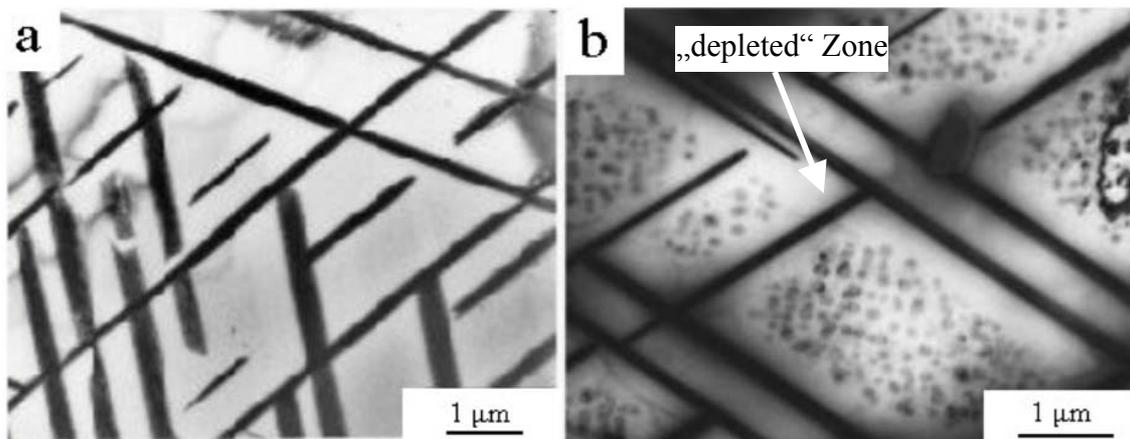


Abbildung 4.14: Mikrogefüge von Inconel 706 (a) und DT 706 (b) nach der Auslagerung 5000 h bei 750 °C

Ergebnisse und Diskussion

In der Nähe von η -Platten in der Mikrostruktur von DT 706 sind Zonen ohne γ' - und γ'' -Ausscheidungen, „denuded“ oder „depleted“ Zonen zu sehen. Diese Zonen entstehen bei der Diffusion der γ' - und γ'' -bildenden Elemente, die sich nach der Auflösung in der Matrix befinden, zur stabilen η -Phase hin, wo sie dann zur η -Bildung gebraucht werden. In der Zone befinden sich keine Ausscheidungen, die die Legierung verfestigen. Die Versetzungsbewegungen können folglich in der 111-Ebene (parallel zur η -Platten) ohne irgendeine Behinderung erfolgen und die Legierung verliert deutlich an Kriechfestigkeit. Die Größe der Zone ist stark von der Auslagerungszeit und -temperatur abhängig.

Zwar wurden auch Änderungen der γ' -Phase während der Auslagerungsexperimente beobachtet, eine Beschreibung und Validierung des γ' -Wachstums und der γ' -Ausscheidungsgröße war jedoch wegen verschiedener γ' -Teilchengrößen und -morphologien nicht möglich. In den Regionen, in denen nur kleeblattförmige γ' -Ausscheidungen nach der Wärmebehandlung vorherrschten, wurden nach kurzzeitigen Auslagerungen (Abbildung 4.15 zeigt die sekundären γ' -Teilchen nach 200 h bei 750 °C) neben den kleeblattförmigen γ' -Ausscheidungen und plattenförmigen γ'' -Teilchen auch feine sekundäre γ' -Teilchen im Gefüge gefunden, die sich aus der übersättigten Matrix ausgeschieden hatten. Eine Ausscheidung solcher sekundärer γ' -Teilchen wurde in Inconel 706 nicht beobachtet. Die Ursache dafür, dass die Matrix des DT 706 nach Wärmebehandlung übersättigt war, könnte das Fehlen einer zweiten Ausscheidungs-glühung im Wärmebehandlungszyklus sein.

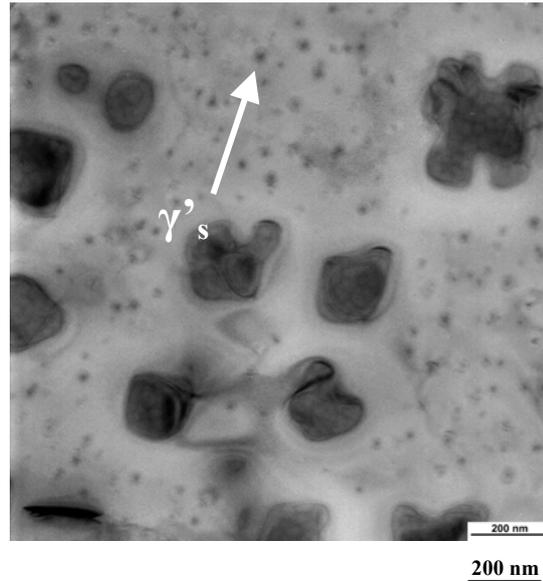


Abbildung 4.15: Sekundäre γ' -Teilchen im Gefüge von DT 706 nach 200 h bei 750 °C

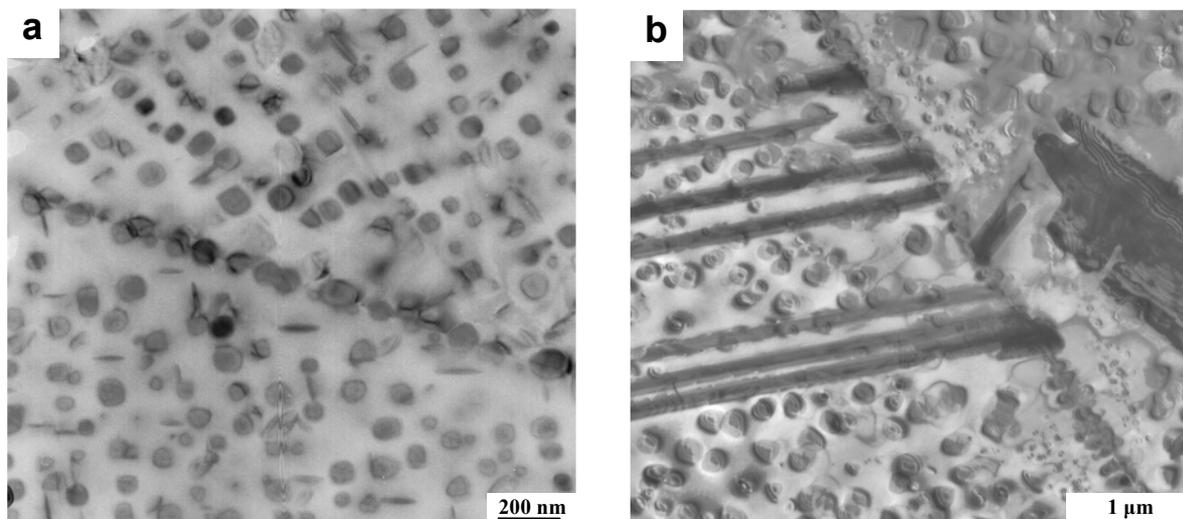


Abbildung 4.16: γ' -Anordnungen im Gefüge des DT 706 nach 1000 h bei 700 °C (a) und 750 °C (b). Das rechte Bild stellt die η -Bildung an diesen Ausscheidungen dar.

Die im Anlieferungszustand beobachteten γ' -Anordnungen an den Zwillingsgrenzen bzw. Kleinwinkelkorngrenzen, bei denen sich die γ' - Teilchen in Linien anordnen, wurden nach Auslagerungen auch im Gefüge beobachtet. Wie sich gezeigt hat, sind die Linien auch nach Auslagerung von 1000 h bei 750 °C noch stabil und bilden potentielle Stellen für die η -Bildung.

4.1.4 Härtemessungen

Die Härtemessungen nach Vickers wurden an polierten Proben nach der deutschen Norm DIN EN ISO 6507-1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.17 graphisch dargestellt.

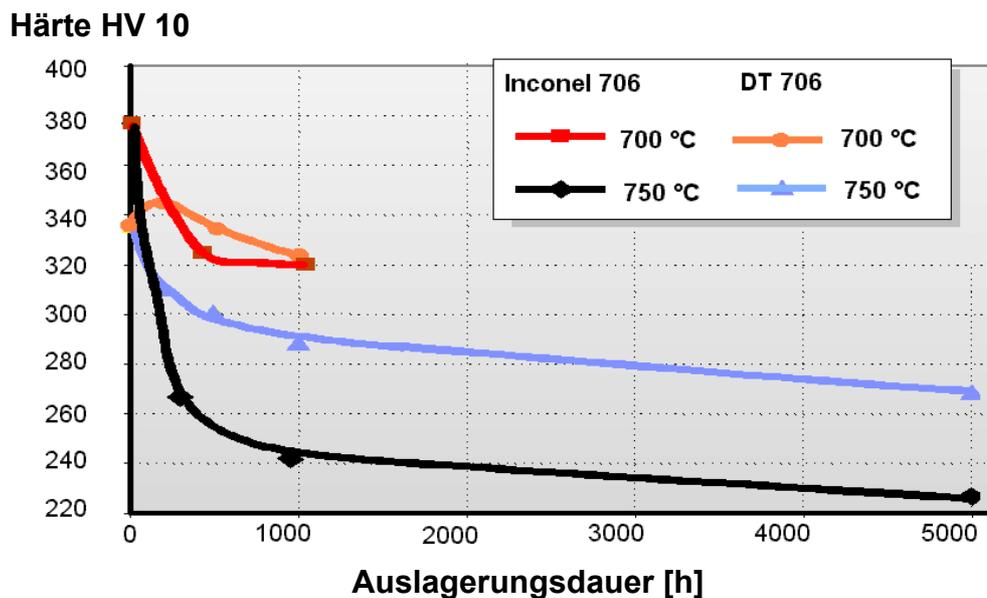


Abbildung 4.17: Abhängigkeit der Härte von der Auslagerungsdauer und -temperatur von Inconel 706 und der Modifikation DT 706

Die Legierung Inconel 706 zeigt nach der Wärmebehandlung höhere HV 10-Werte im Vergleich mit dem Ausgangszustand von DT 706. Die Ursache der niedrigeren DT 706-Härtewerte nach der Wärmebehandlung sind die Modifikationen in der Wärmebehandlung und der chemischen Zusammensetzung, da die Legierung DT 706 nach der Wärmebehandlung weniger γ' - und γ'' -Phasen im Gefüge als Inconel 706 hat. Inconel 706 verliert nach relativ kurzen Auslagerungszeiten rapide an Härte bei beiden Auslagerungstemperaturen, und DT 706 zeigt schon nach 200 h bei 750 °C und 700 °C eine höhere Härte. Der Anstieg der Härte nach 200 h bei 700 °C ist eine Folge der Ausscheidung feiner sekundärer γ' -Teilchen und kleiner plattenförmiger γ'' -Ausscheidungen.

Die Härtemessungen haben bestätigt, dass in der Legierung Inconel 706 die Transformation der γ' - und γ'' - Phase in η -Platten während einer Auslagerung bei 750 °C schneller verläuft als in DT 706, was den heftigen Abfall der Härte von Inconel 706 verursacht. Nach Auslagerung von 5000 h bei 750 °C zeigte DT 706 eine deutlich höhere Härte als Inconel 706, was auch auf eine Verbesserung der Mikrogefügestabilität hinweist. Es ist von daher zu erwarten, dass DT 706 bei langzeitigen mechanischen Versuchen ein besseres Verhalten zeigen wird.

Werkstoff	Härte HV 10	
	Ausgangszustand	nach 5000 h bei 750 °C
DT 706	335	269
Inconel 706	377	227

Tabelle 4.2: Vergleich der Härte von Inconel 706 und DT 706 nach Wärmebehandlung und Auslagerung 5000h bei 750 °C

4.1.5 Gefügeuntersuchungen an Stauchproben

Im Rahmen des DT5-Projektes wurden am Institut für Bildsame Formgebung an der RWTH Aachen Stauchversuche an Zylinderproben zur Bestimmung des Umformvermögens der neuentwickelten Legierungen durchgeführt. Der Verlauf eines Stauchversuches ist in Abbildung 4.18 schematisch dargestellt.

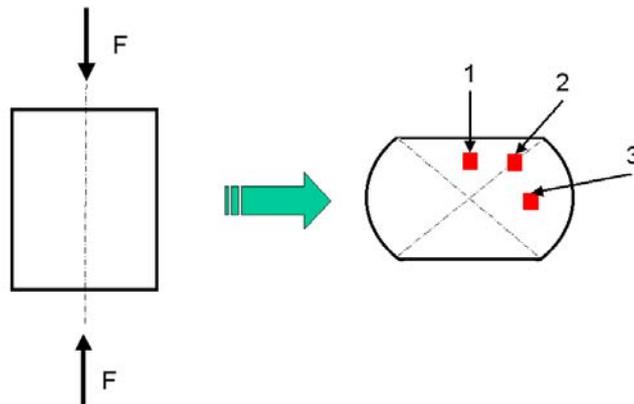


Abbildung 4.18: Schema des Stauchversuches. Die roten Markierungen bezeichnen die Bereiche, wo Gefügeuntersuchungen im IWV-2 durchgeführt wurden.

In der Regel kam es zu einer tonnenförmigen Querschnittsverbreiterung der Proben während der Stauchung, verbunden mit einer starken Verformung auf der Probendiagonalen, insbesondere bei höherer Temperatur und mit kleinerer Stauchrate.

In den Stauchversuchen wurden unterschiedliche Umformverhalten von DT 706 und dem Originalwerkstoff Inconel 706 festgestellt. Den Vergleich der Fließspannungen bei einem Umformgrad $\varphi = 0,3$ über der Testtemperatur bei Stauchversuchen mit verschiedenen Verformungsraten stellt die Abbildung 4.19 dar. Die neuentwickelte Legierung DT 706 verbraucht bei niedrigeren Temperaturen (900 – 950 °C) und höheren Verformungsgeschwindigkeiten mehr Verformungsenergie (höhere Fließspannung um denselben Umformgrad $\varphi = 0,3$ zu erreichen) als Inconel 706. Mit steigender Temperatur wird der Unterschied zwischen beiden Werkstoffen immer kleiner. Bei Temperaturen von 1050 – 1100 °C verschwindet das unterschiedliche Verformungsverhalten.

Zur Gefügeuntersuchung wurden zwei Proben je Werkstoff nach Stauchversuch, die bei 900 °C getestet waren; eine mit der höchsten Verformungsrate von 10/s und die zweite mit der

Ergebnisse und Diskussion

kleinsten Rate von 0,001/s, untersucht. Die Proben wurden unmittelbar nach dem Stauchversuch bis auf Raumtemperatur im Wasser abgeschreckt.

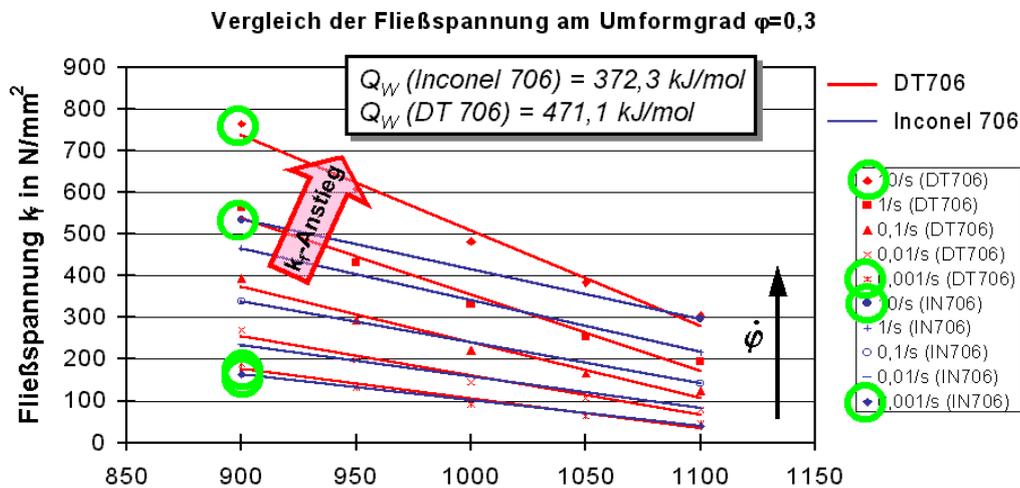


Abbildung 4.19: Vergleich der Fließspannung von Inconel 706 und DT 706 über der Temperatur mit verschiedenen Verformungsgeschwindigkeiten bei konstantem Umformgrad $\phi=0,3$.

Um diese Erhöhung der Fließspannung von DT 706 bei 900 °C zu interpretieren, wurden an den Proben Lichtmikroskopische-, REM- und TEM-Untersuchungen, Bildanalyse und Härtemessungen in drei Zonen (in Abbildung 4.18 markiert) durchgeführt. Die Zone 2, die auf der Diagonalen liegt, ist die am stärksten verformte Zone. In der Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der Untersuchungen numerisch zusammengefasst, wobei die Area-Werte die Kornfläche und die Fereratio-Werte die Kornverlängerung (in Verformungsrichtung) charakterisieren.

Werkstoff	Temperatur[°C]/ Verformungs- geschwindigkeit	HV 10			AREA [$\times 10^3 \mu\text{m}^2$]/FERERATIO		
		Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Inconel 706	900°C/0,001/s	180	187	179	3,7/0,50	2,7/0,51	3,2/0,54
Inconel 706	900°C/10/s	178	259	236	10,8/0,60	7,6/0,34	8,0/0,48
DT706	900°C/0,001/s	264	263	265	3,3/0,47	3,8/0,52	3,1/0,52
DT706	900°C/10/s	268	279	284	4,0/0,60	3,3/0,42	2,9/0,52

Tabelle 4.3: Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse aus an Stauchproben durchgeführten Untersuchungen

Nach dem Versuch mit kleinster Verformungsgeschwindigkeit (900 °C/0,001 s⁻¹) weisen die beiden Legierungen eine unterschiedliche Härte in allen drei Zonen auf. Kleine Unterschiede in der Korngröße gab es nur in der Zone 2, obwohl im Fließspannungsverhalten keine merkbaren Unterschiede festgestellt werden konnten. DT 706 zeigte erheblich höhere Härtewerte von ~260 HV 10, im Vergleich zu Inconel 706 nur einen Härtewert von ~180 HV 10. Weil die Werkstoffe im nichtwärmebehandelten Zustand waren, wurden mittels TEM in den Legierungen keine Ausscheidungen im Gefüge gefunden.

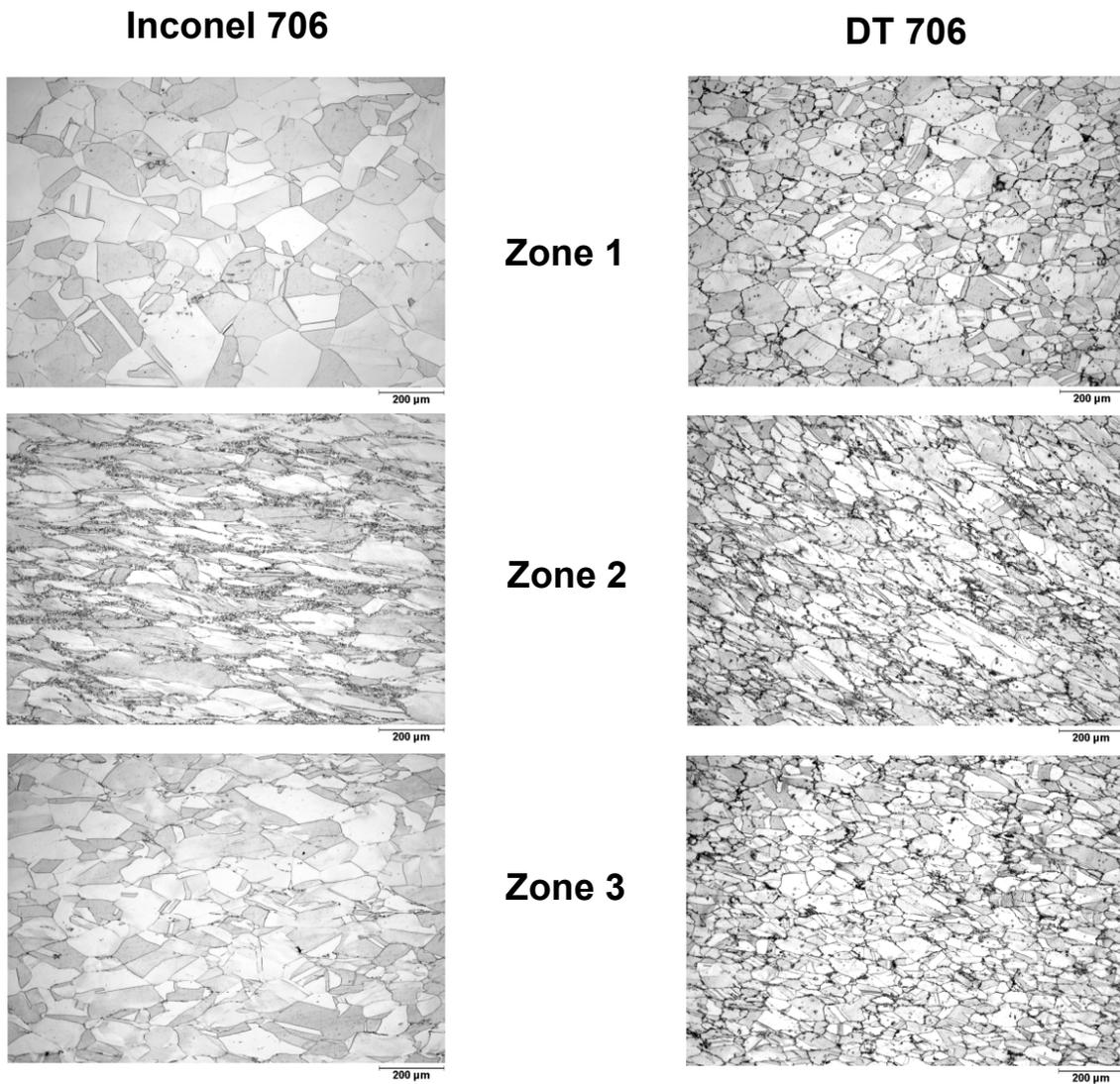


Abbildung 4.20: Mikrostruktur von Inconel 706 (linke Spalte) und DT 706 (rechte Spalte) nach Stauchversuch bei $900\text{ °C}/10\text{ s}^{-1}$ in allen Zonen.

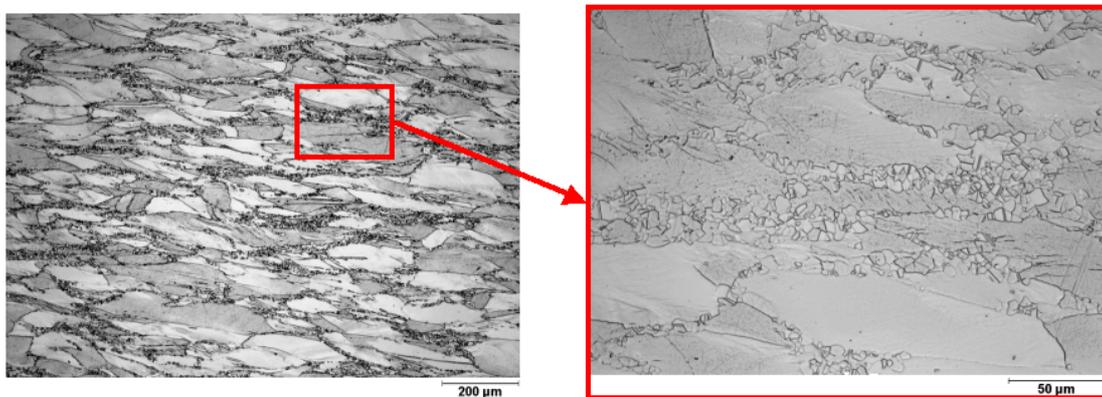


Abbildung 4.21: Die detaillierte Aufnahme der Zone 2 von Inconel 706 zeigt die rekristallisierten Körnern an den ursprünglichen Korngrenzen

Metallographische Untersuchungen an Proben, die bei 900 °C mit höchster Geschwindigkeit (10/s) verformt waren, zeigten, dass Inconel 706 in allen untersuchten Zonen 2 bis 2,5 mal größere Körner als die neu entwickelte Variante DT 706 (Abbildung 4.20 und Tabelle 4.3) hat. Außerdem hat Inconel 706 in Zone 2 (an der Diagonale des Querschnittes), die lokal stark verformt ist, eine deutlich mehrfache Verlängerung der ursprünglichen Körner in Richtung parallel zur Querschnittsdiagonale. In der Zone 2 der Proben von Inconel 706 kam es an den ursprünglichen Korngrenzen zur dynamischen Rekristallisation. Eine Mehrzahl von feinen rekristallisierten Körnern hat sich während des Versuches dort gebildet (Abbildung 4.21).

Die Modifikation in der chemischen Zusammensetzung der Legierung DT 706 hat die dynamische Rekristallisation bei 900 °C offensichtlich stark beeinflusst und sich bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten deutlich verlangsamt. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer Beschleunigung der dynamischen Rekristallisation, was die Unterschiede bei steigender Stauchtemperatur verringert. Ebenso kam es zur Verringerung des Unterschiedes in der Fließspannung mit sinkender Stauchrate, weil die daraus resultierenden höheren Verformungszeiten für eine verlangsamte Rekristallisation des DT 706 ausreichten.

4.1.6 Phasenberechnungen mittels Thermo-Calc und Phascalc

Für die Legierung Inconel 706 und ihre Modifikation DT 706 wurden Phasenmodellierungen mittels Thermo-Calc und Phascalc durchgeführt. Die Ergebnisse aus beiden Berechnungsprogrammen unterscheiden sich in Phasenanteilen (γ' -, γ'' - und η -Phase), haben aber eine gute Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung der Phasen (Tabelle 4.4). Im Vergleich zu Inconel 706 ist der Anteil der γ' -Phase in der Legierung DT 706 höher und die γ' -Phase ist bis zu höheren Temperaturen stabil (Abbildung 4.22). Weiterhin zeigen die Rechnungen, dass die Legierung DT 706 weniger γ'' - und η -Phase im Intervall deren Existenz im Vergleich zu Inconel 706 aufweisen wird.

Die Ergebnisse beider Berechnungsmethoden sind in Abbildung 4.22 zusammengestellt. Beide Methoden sagen noch Auslagerung bei 750 °C (~1020K) im Gefüge von DT 706 die Existenz von γ' - und η -Ausscheidungen voraus. Die Berechnungen mittels Phascalc lässt zusätzlich noch eine geringe Menge an γ'' -Ausscheidungen vermuten.

Diese für 750 °C berechneten Ergebnisse (in Abbildung 4.22 dargestellt als blaue Linie) aus den Phasenmodellierungen sind in guter Übereinstimmung mit den TEM-Beobachtungen. Nach Auslagerung bei 750 °C / 5000 h wurde im Gefüge von DT 706 neben η -Platten auch die γ' -Phase gefunden, was beide Methoden voraussagen. γ'' -Ausscheidungen, deren Existenz bei 750 °C von der Phascalc-Berechnung vorausgesagt wurde, konnte nach der Auslagerung 750 °C/5000 h im Gefüge von DT 706 nicht gefunden werden.

Die beiden Berechnungsmethoden sagen für Inconel 706 bei 750 °C die Existenz der η -Phase und einen kleinen Anteil der γ'' -Phase (Phascalc <1%, Thermo-Calc <2%) voraus. Für die Legierung Inconel 706 zeigen die im Phascalc durchgeführten Rechnungen einen besseren Einklang mit der Gefügebeobachtungen. Nach 5000 h bei 750 °C bestand die Mikrostruktur nur aus η -Platten verteilt in der γ -Matrix.

Ergebnisse und Diskussion

	Inconel 706 (Ni-Rest; Co-0,05%; Cr-15,65%; Ti-1,54%; Al-0,26%; Fe-37,05%; Nb-2,98%; C-0,008%; B-0,0005% in Mass%)							
	γ -Matrix		γ' -Phase		γ'' -Phase		η -Phase	
Ni	34,85	40,01	76,58	84,23	65,68	67,65	76,9	78,62
Co	$6,2 \times 10^{-2}$	0,05	1×10^{-3}	0,14	$3,9 \times 10^{-3}$	0,078	$8,8 \times 10^{-4}$	-
Fe	45,56	50,16	9,34	-	$1,5 \times 10^{-4}$	-	$1,2 \times 10^{-3}$	-
Cr	19,53	9,77	$7,79 \times 10^{-2}$	0,32	$5,3 \times 10^{-5}$	6×10^{-3}	$4,8 \times 10^{-4}$	-
Ti	$1,4 \times 10^{-12}$	$5,16 \times 10^{-5}$	1,46	4,19	0,11	3,68	18,55	21,38
Al	$1,6 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-14}$	4,22	10,13	0,1	$1,56 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$2,45 \times 10^{-8}$
Nb	$3,0 \times 10^{-11}$	$1,09 \times 10^{-8}$	8,32	0,98	34,1	28,58	4,53	$4,51 \times 10^{-3}$
C	$6,1 \times 10^{-15}$	$1,8 \times 10^{-7}$	0	-	0	-	0	-
B	$6,2 \times 10^{-4}$	$6,77 \times 10^{-4}$	0	-	0	-	0	-
Phasenanteil [Mass%]	80,9	80,9	5,99	2,57	6,05	11,08	7,79	5,45
Solvustemperatur [°C]	-	-	227	805	827	742,9	1002	965,3

	DT 706 (Ni-Rest; Cr-17,7%; Ti-1,93%; Al-0,55%; Fe-22,2%; Nb-3,0%; C-0,01%; in Mass%)							
	γ -Matrix		γ' -Phase		γ'' -Phase		η -Phase	
Ni	49,03	55,82	77,69	80,32	65,55	67,73	76,90	78,62
Fe	28,36	32,31	$1,4 \times 10^{-2}$	-	$3,8 \times 10^{-5}$	-	$3,5 \times 10^{-4}$	-
Cr	22,61	11,88	$2,3 \times 10^{-2}$	0,31	$3,4 \times 10^{-5}$	6×10^{-3}	$2,9 \times 10^{-3}$	-
Ti	$3,5 \times 10^{-11}$	7×10^{-5}	6,76	5,37	0,13	3,68	18,58	21,38
Al	$3,2 \times 10^{-6}$	$9,4 \times 10^{-14}$	5,03	7,26	$5,8 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-8}$
Nb	$3,3 \times 10^{-9}$	$8,7 \times 10^{-9}$	10,48	6,75	34,31	28,58	4,52	$2,7 \times 10^{-3}$
C	$4,3 \times 10^{-13}$	$2,2 \times 10^{-7}$	0	-	0	-	0	-
Phasenanteil [Mass%]	78,28	76,64	10,92	7,58	4,33	9,4	6,38	6,38
Solvustemperatur [°C]	-	-	867	848	667	769	1017	905

Tabelle 4.4: Phasenanteile and -zusammensetzungen von Inconel 706 und DT 706 bei Raumtemperatur berechnet, mittels Thermo-Calc und Phascal (blauer Hintergrund)

Ergebnisse und Diskussion

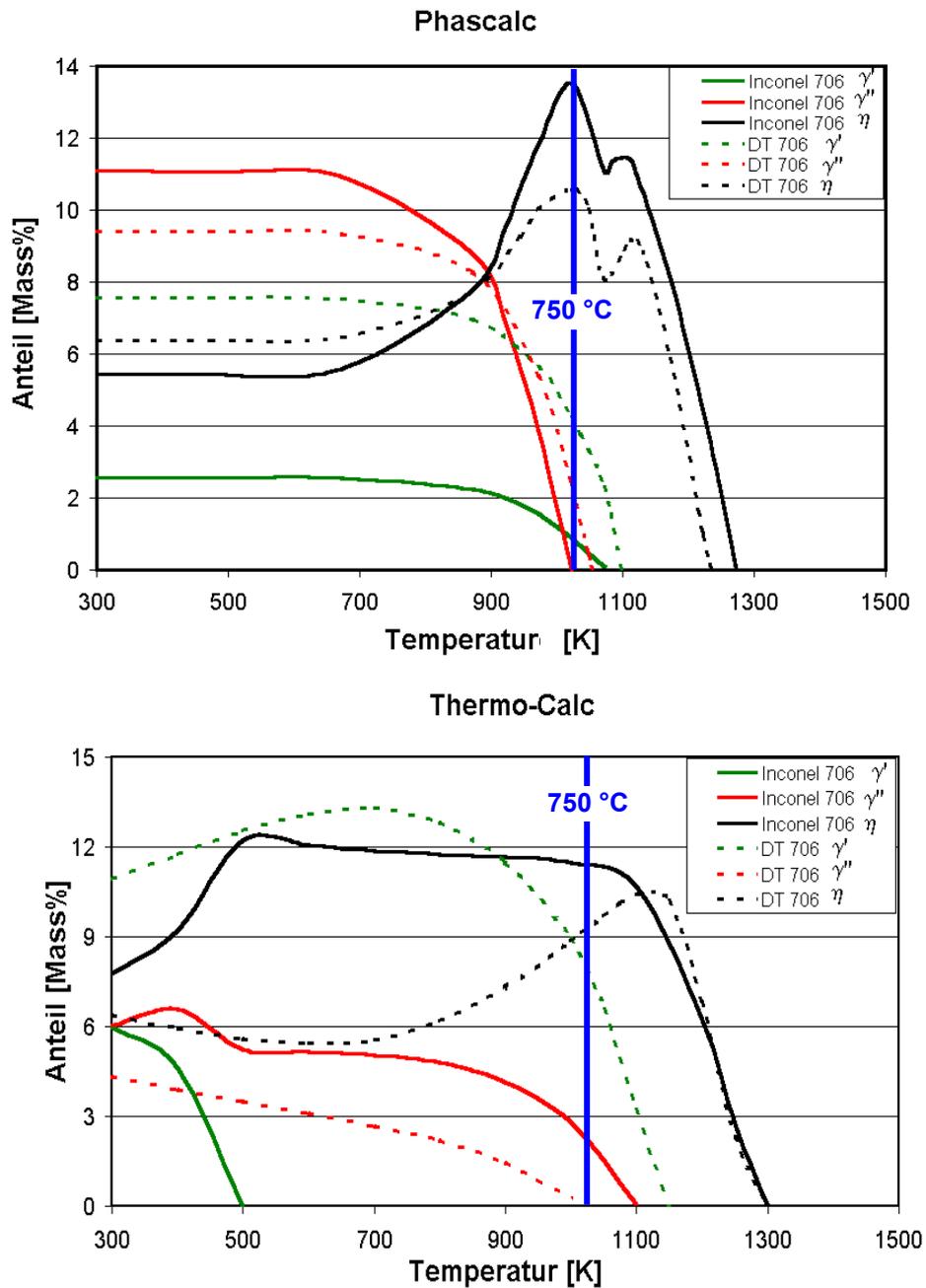


Abbildung 4.22: Phasenanteile in Inconel 706 (volle Linie) und DT 706 (Strichlinie), abhängig von Temperatur, berechnet mittels Thermo-Calc und Phascal.

4.2 Legierung DT 750

Im Rahmen des DT5-Projektes wurden vier Chargen (Charge 001, Charge 842, Charge 843 und Charge 844) bei der Saarschmiede hergestellt. Die Charge 001 war ein vorlaufendes Versuchsmaterial, das zur Festlegung der chemischen Zusammensetzung und Wärmebehandlung diente.

Untersuchungen zur Gefügestabilität des modifizierten Werkstoffes DT 750 wurden an Chargen 001 und 844 durchgeführt.

4.2.1 Wärmebehandlung

Die Langzeitfestigkeiten von Rotorwerkstoffen moderner Dampfturbinen sind stark von der Gefügestabilität beeinflusst. Für DT 750 wurde eine einstufige Wärmebehandlung vorgeschlagen, die als Resultat ein stabiles Mikrogefüge mit monomodal verteilten γ' -Ausscheidungen anstelle der bimodal verteilten γ' -Phase von Waspaloy aufweist. Für die bei der Saarschmiede hergestellte Charge 001 wurden zwei Arten von Wärmebehandlungen in einem Laborofen im IWV-2 erprobt. Beim Typ A (Abbildung 4.23 links) wurde nach dem Lösungsglühen bei 1080 °C/4 h bis auf Raumtemperatur abgekühlt und dann 16 Stunden bei 800 °C ausscheidungsgeglüht. Beim Typ B (Abbildung 4.23 rechts) war der ganze Zyklus ohne Zwischenabkühlung auf Raumtemperatur durchfahren. Die Lösungsglühung bei 1080°C/4h folgte eine Abkühlung im Ofen mit einer Abkühlgeschwindigkeit 4 K/ min bis auf 800 °C, dort 16 Stunden gehalten und dann bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Abkühlung nach dem Lösungsglühen beim Typ A erfolgte an Luft ohne vorgegebene Abkühlrate. Die Abkühlung nach dem Ausscheidungsgeglühen bei beiden Arten von Wärmebehandlungen erfolgte ebenfalls an Luft.

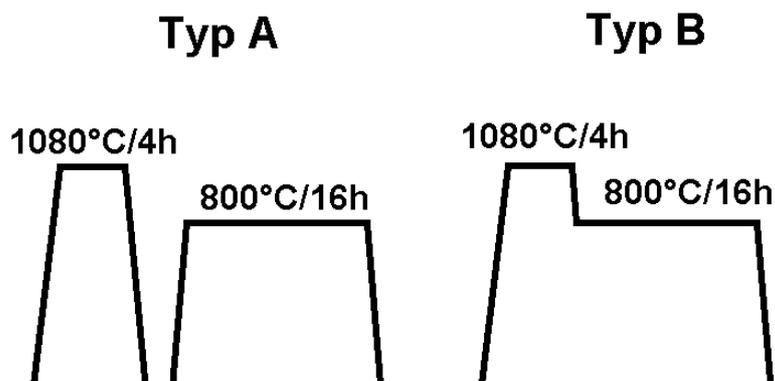


Abbildung 4.23: An der Charge 001 erprobte Wärmebehandlungen: Typ A mit Abkühlung bis auf Raumtemperatur nach dem Lösungsglühen und Typ B als endgültige Wärmebehandlung für alle üblichen Chargen von DT 750

Vor und nach beiden Typen von Wärmebehandlungen wurden MC-Carbide bzw. Carbonitride und $M_{23}C_6$ -Carbide an den Korngrenzen und in Korninnern im Gefüge der Charge 001 beobachtet (Abbildung 4.24). Die Korngröße für beide Typen der Wärmebehandlung betrug nach DIN 50601 etwa ASTM 5.

Ergebnisse und Diskussion

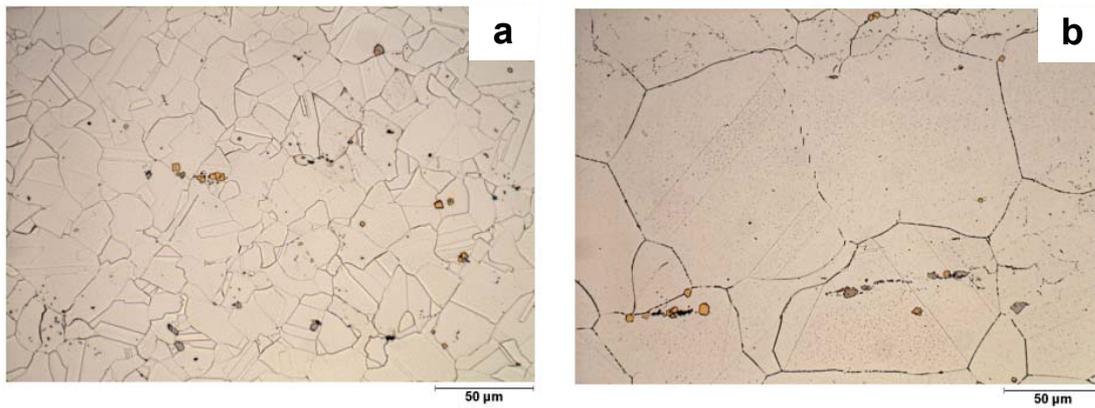


Abbildung 4.24: Mikrogefüge der Charge 001 von DT 750 a) vor und b) nach der Typ B-Wärmebehandlung

REM-Beobachtungen und EDX-Analyse der Ti- bzw. Ti, Nb-Carbonitride, die häufig im Gefüge beobachtet wurden, zeigten, dass diese Carbonitride mitunter einen Al-reichen Kern aufwiesen. Die REM-Aufnahme (Abbildung 4.25) stellt diese Besonderheit mit den Ergebnissen aus der EDX-Analyse dar.

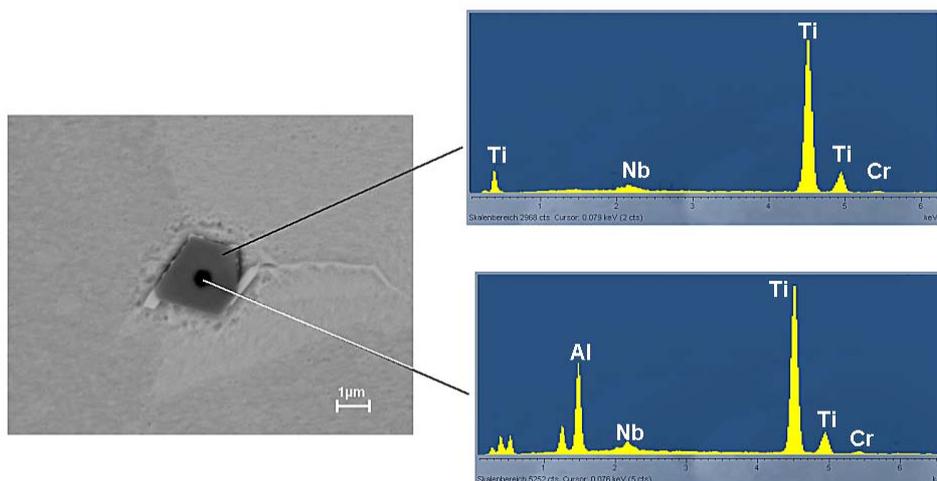


Abbildung 4.25: REM-Aufnahme eines Ti-, Nb-Carbonitrides mit EDX-Spektren des Kerns und der Randzone

Die Art der Wärmebehandlung bestimmt erheblich die Größe der γ' -Teilchen. Die Größe der γ' -Teilchen beträgt nach der Typ A-Wärmebehandlung etwa 20-50 nm und nach der Typ B-Wärmebehandlung 50-100 nm (Abbildung 4.26). Die schnellere Abkühlung nach der Lösungsglühung an Luft unterkühlte die übersättigte Matrix wesentlich schneller als beim Typ B, was zur Ausscheidung feiner γ' -Phase führte.

Kurzeitige Auslagerungsexperimente bei 700 und 750 °C nach beiden Wärmebehandlungen zeigten, dass die größeren γ' -Teilchen im Gefüge nach der Wärmebehandlung vom Typ B stabiler waren. Der Reifungsprozess der γ' -Phase verlief langsamer.

Für die danach bei der Saarschmiede gefertigten drei betrieblichen Chargen (842, 843 und 844) des DT 750 wurde folglich die Wärmebehandlung vom Typ B festgelegt.

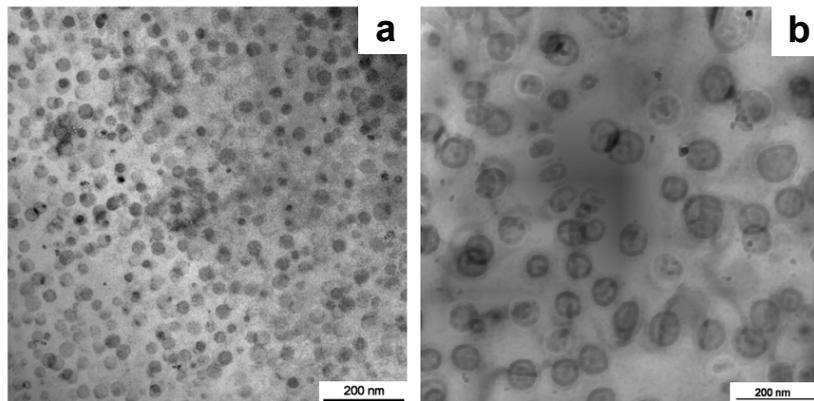


Abbildung 4.26: TEM-Bilder von der Charge 001 a) nach Wärmebehandlung Typ A und b) nach Wärmebehandlung Typ B

4.2.2 Mikrogefüge im Anlieferungszustand

Nach den Untersuchungen zur Wärmebehandlung wurden (wie im Falle von DT 706) drei Chargen (842, 843 und 844) bei der Saarschmiede mit einem Gewicht von je 12,5 kg je Charge hergestellt. Die Herstellung umfasste die Erschmelzung im Vakuuminduktionsofen, das Elektroschlackeumschmelzen und das Freiformschmieden auf gewünschtes Halbzeugformat (mit quadratischem Querschnitt wie Legierung DT 706 Abbildung 4.5). Für die unter den Projektpartnern aufgeteilten Chargen wurde der Wärmebehandlungszyklus (1080 °C/4 h, 800 °C/16 h) ohne die Zwischenabkühlung nach der Lösungsglühung (Typ B) in der Saarschmiede eingesetzt.

Im IWV-2 wurden die Gefügeuntersuchungen nach Wärmebehandlung an der Charge 844 über den gesamten Querschnitt des Schmiedestückes durchgeführt (Abbildung 4.27).

Die Charge 844 zeigte eine leichte Inhomogenität in der Korngröße, sowohl am Rand des Schmiedestückes mit ASTM 2-3 (150-200 µm), als auch im Kern mit ASTM 1 (300 µm).

Abbildung 4.28 dokumentiert beispielhaft die sehr inhomogene Verteilung der Carbide bzw. Carbonitride nach der Wärmebehandlung bei diesem untersuchten Schmiedestück. Über den Querschnitt des Schmiedestückes verteilt, fanden sich Gefügebereiche mit erhöhter Konzentration an Carbiden und Carbonitriden. Diese Beobachtung stand nicht im Einklang mit den Ergebnissen der Gefügeuntersuchungen an der Charge 001, die gleiche nominelle chemische Zusammensetzung haben sollte und dagegen eine homogene Carbidgeverteilung in der Matrix aufwies.

In der Mikrostruktur der im IWV-2 untersuchten Charge 844 wurden kaum $M_{23}C_6$ -Carbide an den Korngrenzen beobachtet. TEM-Replica und dazugehörige EDX-Mappings (Abbildung 4.29) zeigten beispielweise einen Bereich mit erhöhtem Anteil an Carbonitriden vom MC-Typ. In diesem Bereich befanden sich keine $M_{23}C_6$ -Carbide.

Ergebnisse und Diskussion

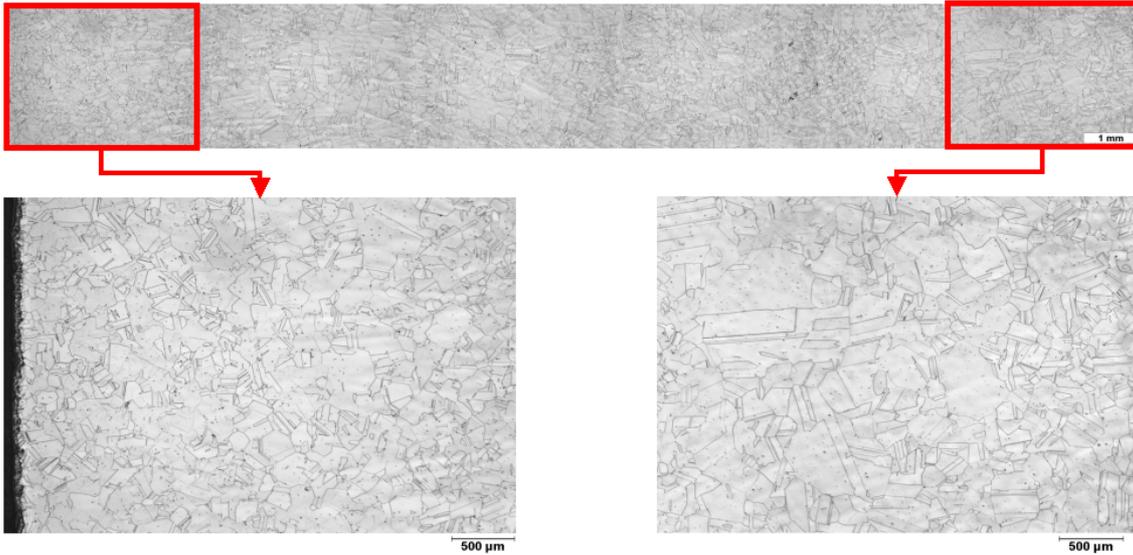


Abbildung 4.27: Panoramabild des geätzten Gefüges von DT 750, Charge 844 im Anlieferungszustand (oben) und Detailaufnahmen vom Rand und vom Kern der Charge 844

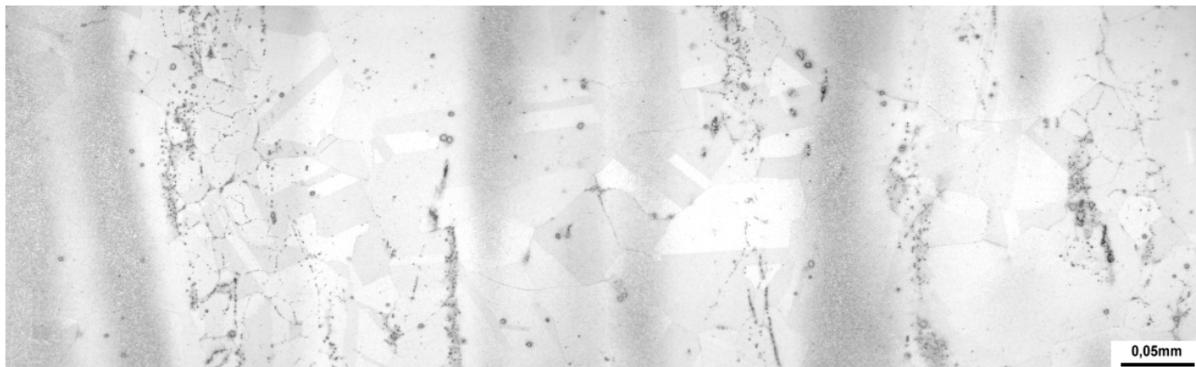


Abbildung 4.28: Verteilung der Carbide und Carbinitride im Schmiedestück (Charge 844)

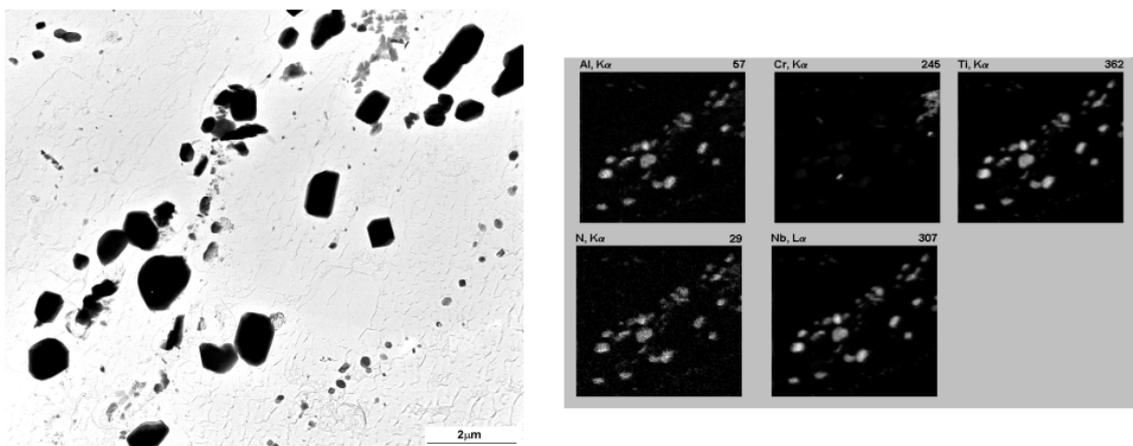


Abbildung 4.29: TEM-Replika und EDX-Mapping der Charge 844 von DT 750 nach Wärmebehandlung

Ergebnisse und Diskussion

Um das unterschiedliche Ausscheidungsverhalten der $M_{23}C_6$ -Carbide und MC-Carbonitride in den Chargen 001 und 844, (bei gleicher nomineller chemischer Zusammensetzung), zu erklären, wurde eine chemische Analyse an allen Chargen durchgeführt. Dabei wurden exakte C- und N-Gehalte bei allen drei gefertigten Chargen und bei der Charge 001 ermittelt. Für die Kohlestoffbestimmung wurde die IR- Spektroskopie nach Verbrennung im Sauerstoff-Strom (System LECO) und für die Bestimmung des N-Gehaltes Heißextraktion im Heliumgasstrom mit anschließender Wärmeleitfähigkeitsdetektion angewendet.

Chargebezeichnung	Cr	Mo	Co	Al	Ti	Nb	C	N
842 	19,6	4,4	13,9	1,5	1,4	1,4	0,024	0,0131
843 	19,1	4,5	14,0	1,4	1,4	1,5	0,007	0,0099
844 	19,3	4,3	13,9	1,4	1,4	1,5	0,003	0,0132
001	19,6	4,4	13,9	1,5	1,4	1,45	0,024	0,0111

Tabelle 4.5: Ergebnisse der chemischen Analyse in Gewicht %. Der Absolutfehler beträgt ± 3 %.

Trotz ähnlicher Herstellungsverfahren ergaben sich bei allen Chargen unterschiedliche C- und N-Gehalte (Tabelle 4.5). Der Kohlenstoffgehalt der Chargen 843 und 844 lag erheblich unterhalb der Spezifikation. Außerdem wiesen alle vier Chargen einen stark überhöhten Stickstoffgehalt auf.

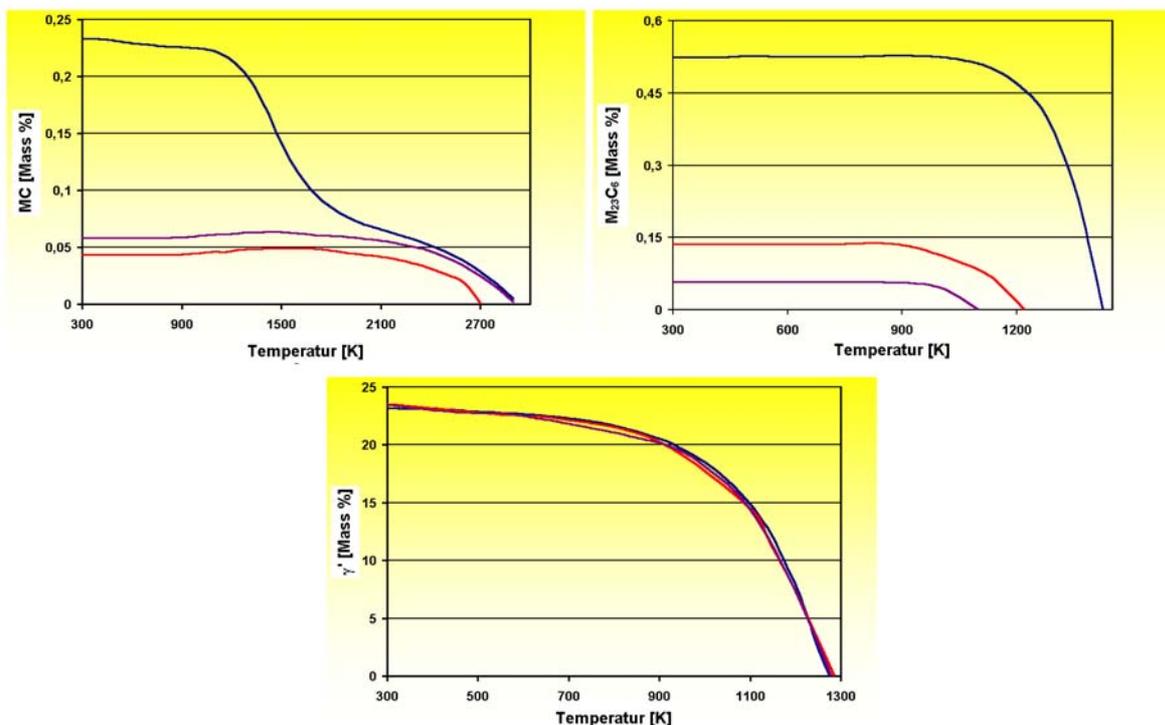


Abbildung 4.30: Thermo-Calc Simulationen an den Chargen 842, 843 und 844 von DT 750 mit der nominellen chemischen Zusammensetzung, wobei C- und N-Gehalte variiert wurden. Abhängigkeiten der MC-, $M_{23}C_6$ - und γ' -Anteile in Mass % von der Temperatur für die Charge 842 (blau), 843 (rot) und 844 (violett).

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.30 stellt die Ergebnisse der Modellierung mittels Thermo-Calc bei nomineller chemischer Zusammensetzung und für die jeweilige Charge entsprechend C- und N-Gehalt dar. Die Charge 001 kann mit der Charge 842 verglichen werden, da beide übereinstimmende chemische Zusammensetzungen aufweisen. Diese Modellierungsergebnisse zeigen, dass die C- und N-Gehalte die Menge der γ' -Phase nur wenig, die MC- und $M_{23}C_6$ -Anteile in der Legierung DT 750 sehr stark beeinflussen. Wenn die Legierung höheren Stickstoffgehalt aufweist, bilden N und C in der Schmelze sehr stabile (Nb, Ti, Al)-Carbide bzw. Carbonitride. Denn die Charge 844 den niedrigsten Kohlenstoffgehalt aufwies, blieb kein restlicher C zur $M_{23}C_6$ -Bildung übrig.

Im Gefüge der Charge 001 und der Charge 842 wurden an den Korngrenzen globulare $M_{23}C_6$ -Carbide beobachtet, da diese Chargen die höchsten C-Gehalte (die immer noch unter der Spezifikation lagen) aufwiesen.

Die Mikrostruktur nach der Wärmebehandlung (bei der Charge 001 als Typ B bezeichnet), bestand aus γ -Matrix und monomodaler γ' -Phase (Abbildung 4.31). Die Charge 844 wies im Anlieferungszustand homogen verteilte globulare γ' -Ausscheidungen in der Matrix auf, deren mittlere Größe etwa 80 nm bei einem Volumenanteil von 14 % betrug.

In Tabelle 4.6 ist ein Vergleich der γ' -Teilchengrößen in den untersuchten Chargen nach Wärmebehandlung wiedergegeben. Die Charge 844, die bei der Saarschmiede wärmebehandelt wurde, weist im Gefüge die größten γ' -Ausscheidungen im Vergleich mit der Charge 001 nach beiden Varianten der Wärmebehandlung auf.

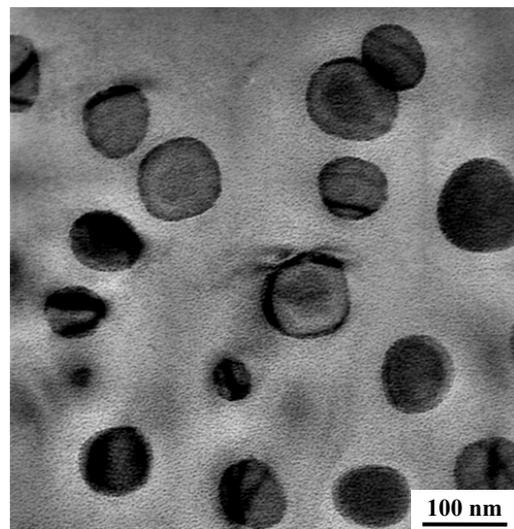


Abbildung 4. 31: TEM-Aufnahme mit γ' -Ausscheidungen in der Mikrostruktur von DT 750, Charge 844 nach Wärmebehandlung

Probenbezeichnung	Wärmebehandlung	mittlere γ' -Teilchen Größe
Charge 001	Typ A	21 nm
Charge 001	Typ B	55 nm
Charge 844	Typ B	78 nm

Tabelle 4.6: Gegenüberstellung der γ' -Teilchengrößen in Charge 844 und Charge 001 abhängig von der Wärmebehandlung

4.2.3 Homogenisierung

Eine Homogenisierungsglühung bei 1250 °C/2,5 h mit anschließender Wasserabschreckung wurde durchgeführt, um lokale Anhäufungen der Monocarbide zu reduzieren und die stark Nb-haltigen Carbide aufzulösen, um damit vielleicht eine spätere $M_{23}C_6$ -Ausscheidung zu erreichen.

Die metallographischen Untersuchungen an der geglühten Probe ergaben, dass die Homogenisierungsglühung nur zu einer Vergrößerung der Carbonitrid-Ausscheidungen und zur teilweisen Filmbildung an Korngrenzen geführt hat. Die gewünschte Homogenisierung konnte nicht erreicht werden.

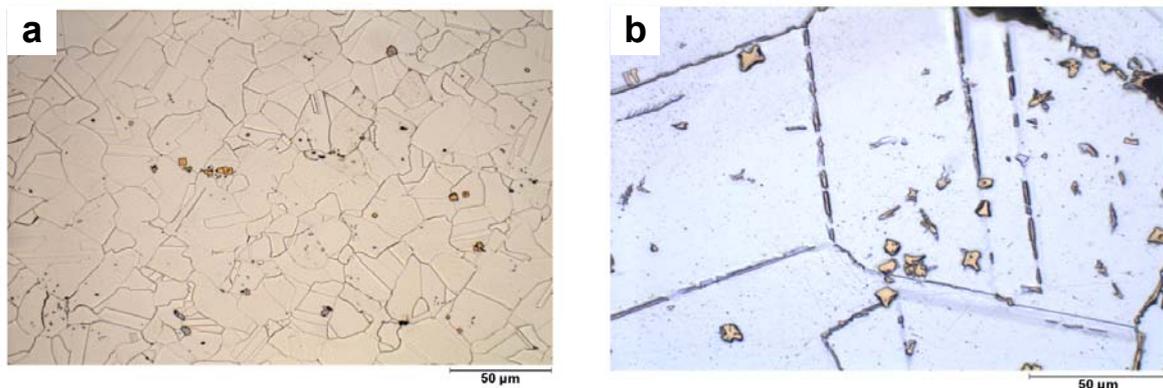


Abbildung 4.32: Carbonitride vor (a) und nach (b) Homogenisierung bei 1250 °C/ 2,5 h

Mit der durchgeführten Glühung ist es nicht gelungen, die MC-Carbide aufzulösen.

4.2.4 Mikrostruktur nach Auslagerungen

Zur Untersuchung der Mikrostrukturstabilität wurden an den Proben der Chargen 844 und 001, letztere nach Wärmebehandlung A und B, Auslagerungsexperimente bei 700 und 750 °C durchgeführt. Die thermische Alterung bewirkte die erwartete Vergrößerung der γ' -Teilchen, die jedoch stark von der Wärmebehandlung abhängig war.

Während einer ersten Auslagerung bei 700 °C/200 h ist es zu keinen erkennbaren Mikrogefügeänderungen gekommen. Nach weiterer Auslagerung von 500 und 1000 Stunden bei 700 °C und 750 °C wurden zusätzliche feine Ausscheidungen aus der noch übersättigten Matrix und γ' -Wachstum der bereits nach Wärmebehandlung vorhandenen γ' -Ausscheidungen beobachtet.

Der Graph in Abbildung 4.33 zeigt die Auswertung der Bildanalyse. Das arithmetische Mittel der Teilchengröße steigt mit wachsender Auslagerungszeit für beide Auslagerungstemperaturen. Die Ursache für die vermeintliche Abnahme des Teilchendurchmessers bei der Charge 001-Typ B ist durch die Neubildung feiner γ' -Ausscheidungen während der kurzen Alterung zu erklären. In Wirklichkeit nahm die Teilchengröße der γ' -Ausscheidungen, die bereits nach der Wärmebehandlung vorlagen, zu. Vermutlich kam es auch zur Ausscheidung dieser feinen Teilchen im Gefüge der Proben

Ergebnisse und Diskussion

nach Wärmebehandlung A, was sich aber nicht an dem mittleren Wert der Teilchengröße bemerkbar machte.

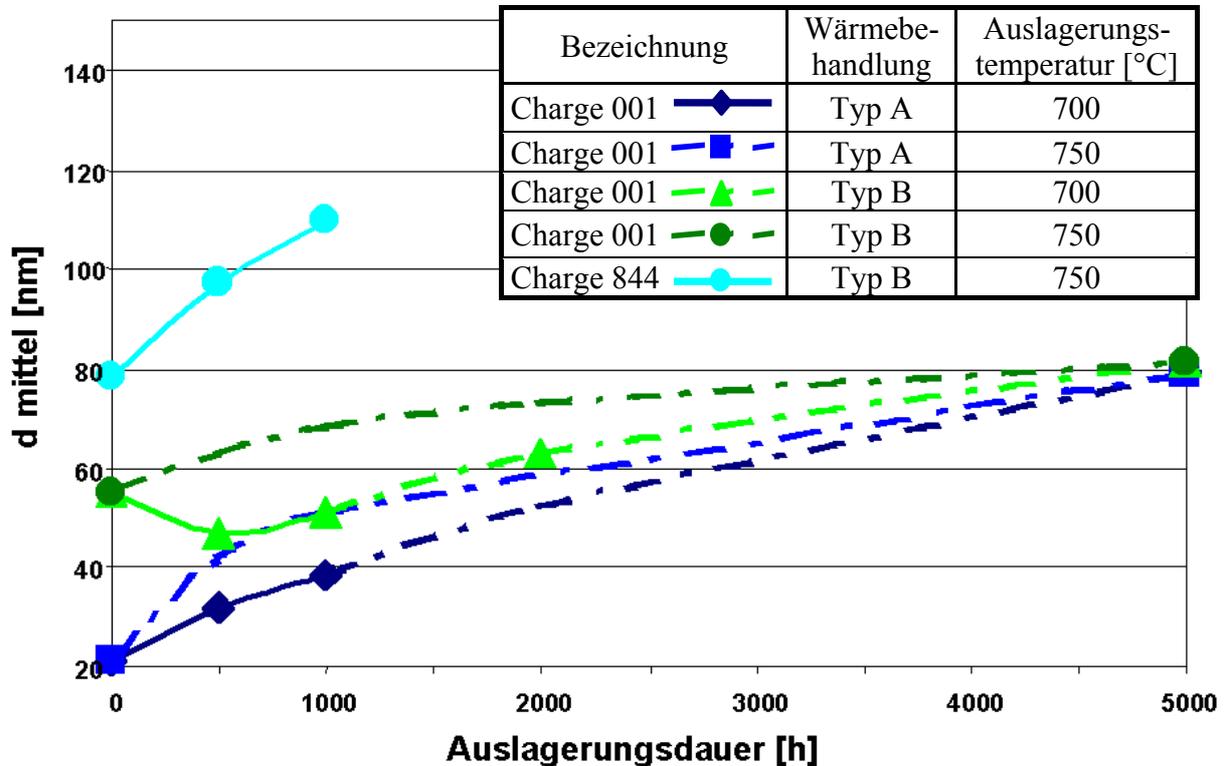


Abbildung 4.33: Abhängigkeit des mittleren γ' -Teilchendurchmessers von der Auslagerungsdauer und -temperatur beim Werkstoff DT 750

Bei 750 °C steigt der Teilchendurchmesser kontinuierlich an, auch wurden keine feinen γ' -Teilchen beobachtet. Die kleinen γ' -Ausscheidungen, die während der kurzzeitigen Alterungen bei 700 °C in der Mikrostruktur erscheinen, wurden bis zu Auslagerungszeiten von 1000 h beobachtet (Abbildung 4.34d). Die Teilchen "verschwanden" danach wieder und waren nach etwa 3000 bis 5000 h nicht mehr festzustellen.

Nach der Wärmebehandlung entsprach der γ' -Anteil des DT 750 noch nicht dem im thermodynamischen Gleichgewicht. Während der Auslagerungen bei 750 °C und 700 °C stieg der γ' -Anteil von 14 % nach der Wärmebehandlung auf ~18 %.

Es erscheint möglich, dass sich $M_{23}C_6$ -Carbide im Gefüge von DT 750 während der Auslagerung als Film auf den Korngrenzen ausbilden können. Dies zeigen die Abbildungen 4.35 und 4.36 am Beispiel einer SEM- und TEM-Aufnahme mit dazugehörigem EDX-Mapping.

Ergebnisse und Diskussion

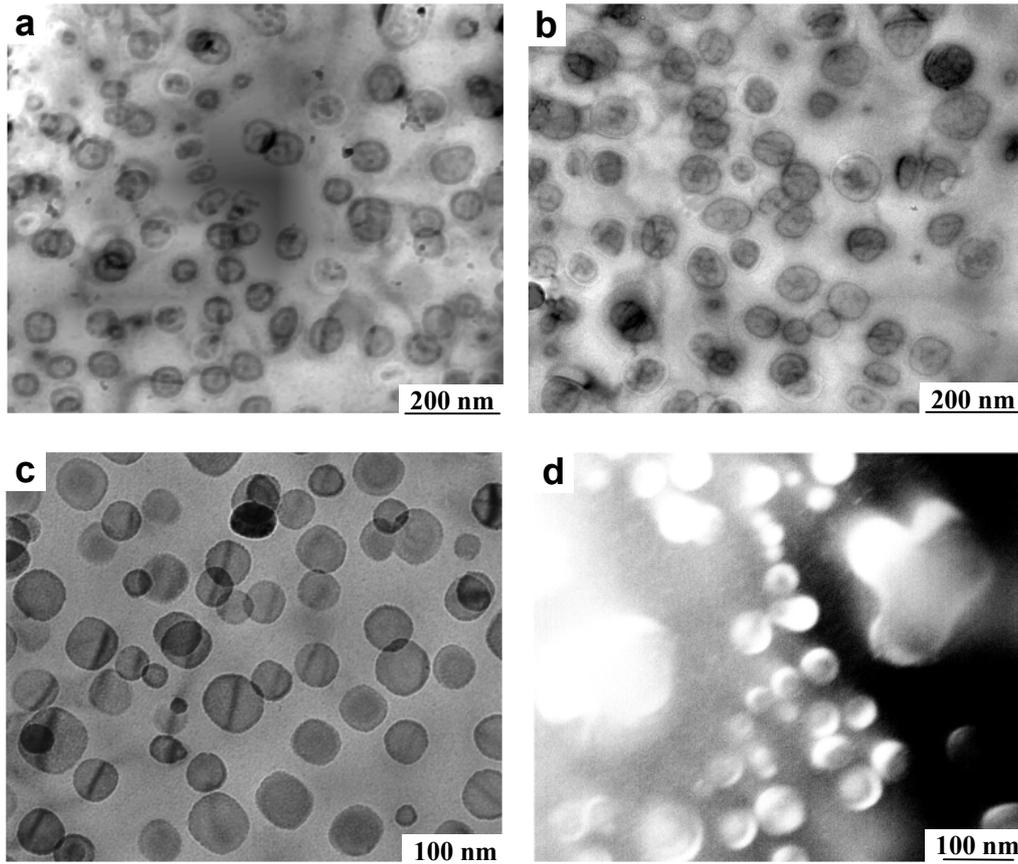


Abbildung 4.34: Auslagerungsverhalten von DT 750-Charge 001. (a) Ausscheidungen der γ' -Phase nach Wärmebehandlung B und nach Alterung bei 700 °C (b) 200 h, (c) 500 h und (d) 1000 h (Dunkelfeldaufnahme).

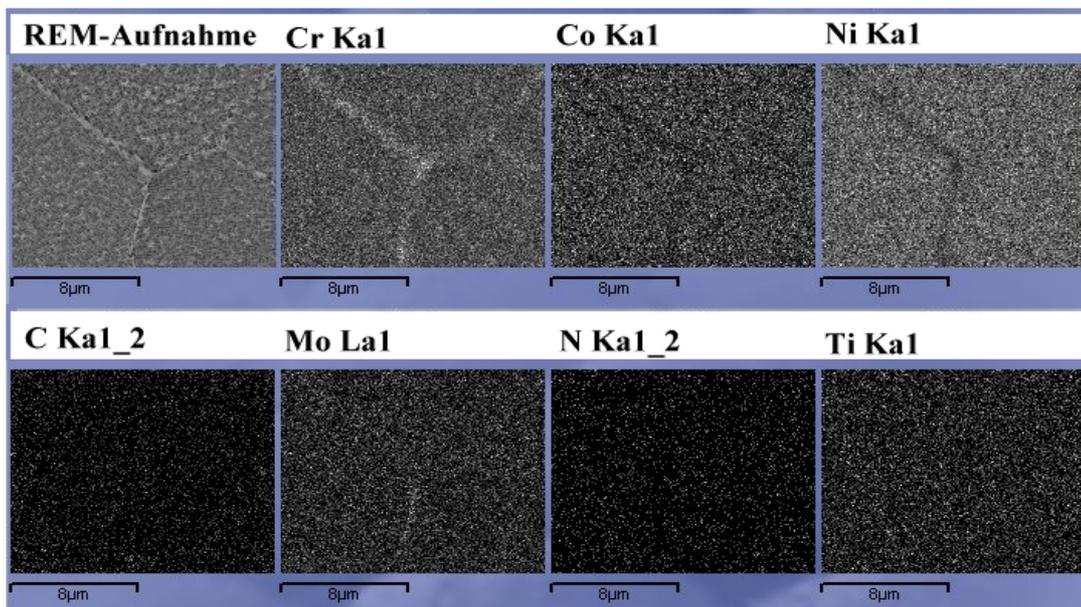


Abbildung 4.35: SEM-Aufnahme und EDX-Mapping der Charge 844 nach Auslagerung bei 700 °C/1000 h. (Hinweis auf mögliche Carbidgebilde)

Ergebnisse und Diskussion

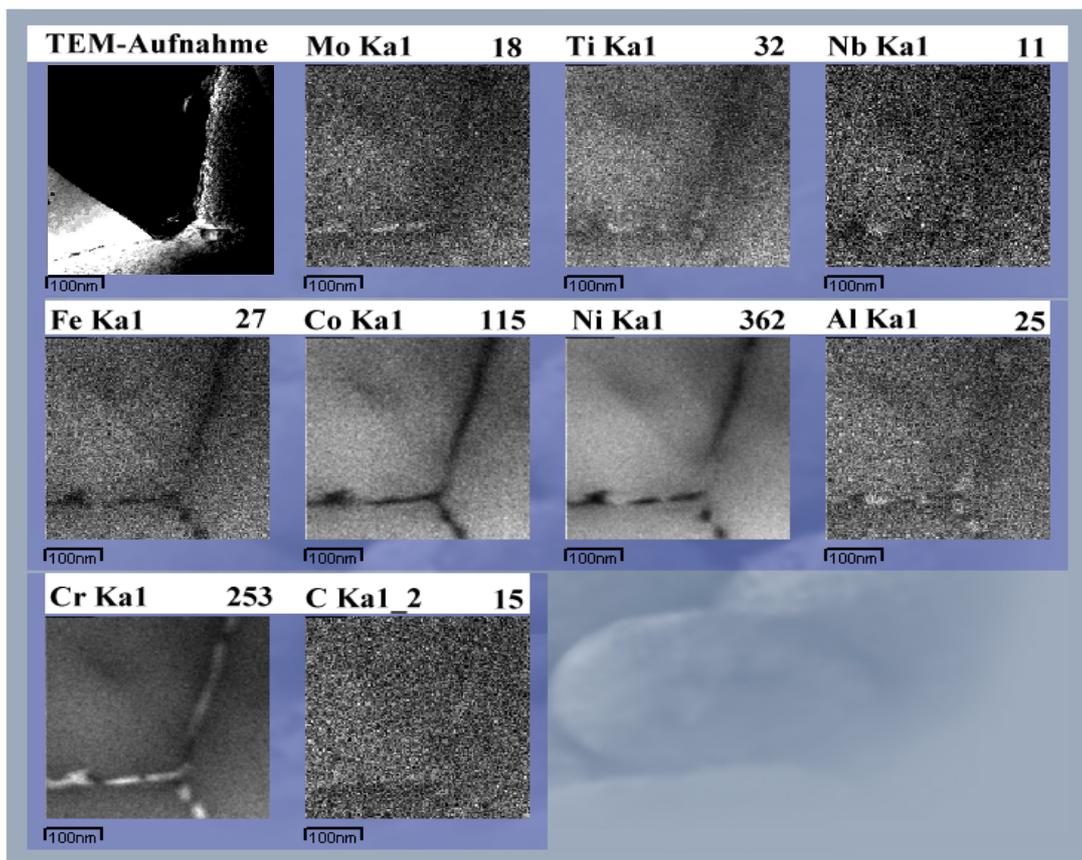


Abbildung 4.36: TEM-Aufnahme und dazugehöriges EDX-Mapping der Charge 001 nach Auslagerung bei 750 °C/5000 h. (Hinweis auf mögliche Carbidfilmbildung)

4.2.5 Härtemessungen

Die Charge 001 von DT 750 wies nach der modifizierten Wärmebehandlung eine Härte von 294 HV 10 auf, welche deutlich niedriger als die von Waspaloy mit ~330 HV 10 war. Die Ursache der niedrigeren Härte von DT 750 liegt in dem geringeren γ' -Volumenanteil und im Fehlen der feinen γ' -Ausscheidungen.

Die Härte steigt aber nach kurzzeitigen Auslagerungsversuchen und erreicht ihr Maximum nach ungefähr 1000 h. Ursache der Steigerung ist der Anstieg des γ' -Volumenanteils von 14 % im Anlieferungszustand bis auf 18 %.

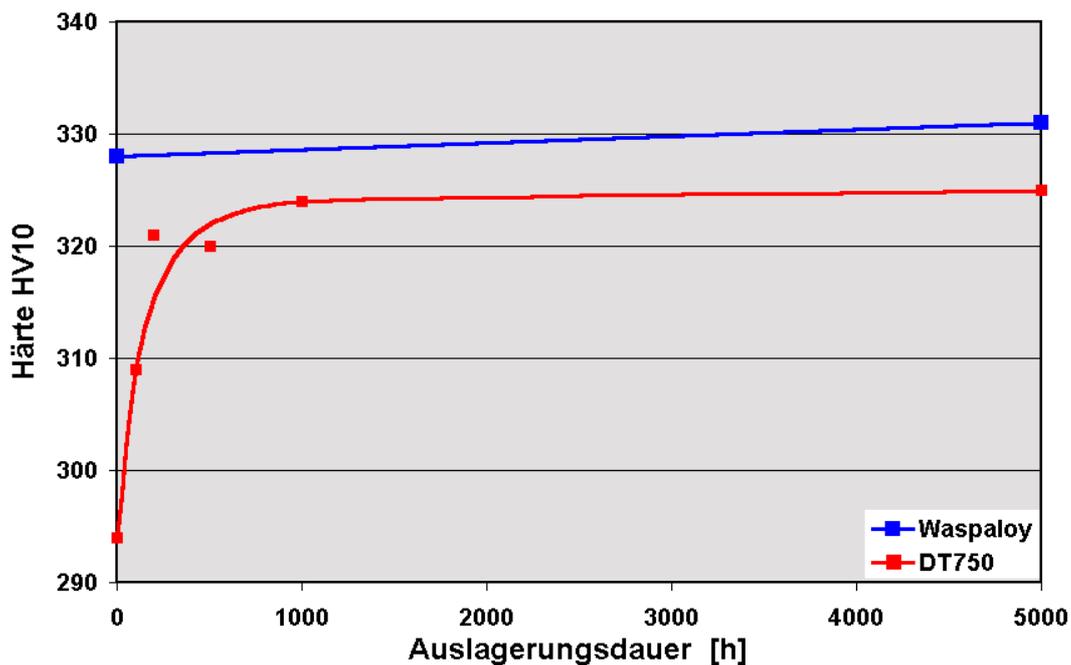


Abbildung 4.37: Gegenüberstellung der Härteverläufe des Ausgangswerkstoffes Waspaloy und der Modifizierung DT 750 (Charge 001) in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei 750 °C

Die Härte von Waspaloy bleibt während der Auslagerung bei 750 °C mehr oder weniger unverändert, obwohl es zu bedeutenden Änderungen im Gefüge kommt, und die bimodale γ' -Verteilung in eine monomodale Verteilung übergeht. Während der Anteil der feinen γ' -Teilchen stetig abnimmt, wächst der Volumenanteil der großen Teilchen geringfügig an und strebt einem konstanten Wert von etwa 23 % zu.

4.2.6 Bestimmung der γ' -Teilchengröße mittels NKWS

In Zusammenarbeit mit dem Paul Scherrer Institut in Villingen in der Schweiz und der TU (Technische Universität) -Košice wurde das γ' -Alterungsverhalten im DT 750 (Charge 001-Typ B) an Hand von Neutronenkleinwinkelstreuungs-Messungen (NKWS-Messungen) untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

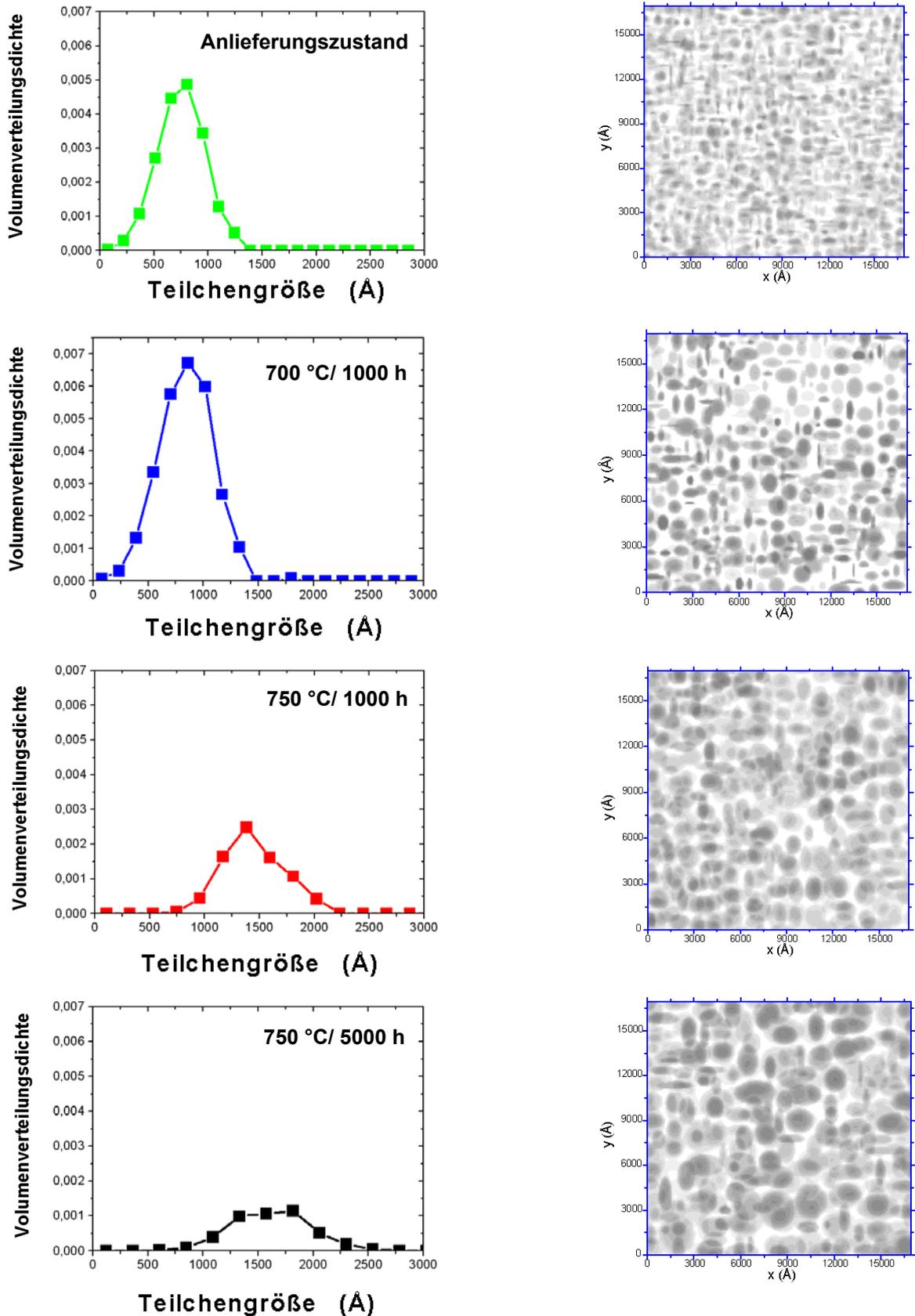


Abbildung 4.38: Darstellung der Ergebnisse der NKWS-Messungen als Volumenverteilung über der Teilchengröße (links). In der rechten Spalte sind die Ergebnisse als schematische Darstellung des Mikrogefüges in Form eines TEM-Bildes nach dem „real space“ Model wiedergegeben, wobei die Dicke der Probe einer Hälfte des mittleren Teilchenabstandes entspricht.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.38 und Tabelle 4.7 stellen die Ergebnisse der NKWS-Messungen dar. Wie deutlich aus den schematischen Darstellungen des Gefüges (rechte Spalte) hervorgeht, wurde ein γ' -Wachstum durch die Auslagerungen bei 700 und 750 °C nachgewiesen.

Zustand	mittlere γ' -Teilchengröße [nm]
Anlieferungszustand	75
700 °C / 1000 h	84
750 °C / 1000 h	145
750 °C / 5000 h	162

Tabelle 4.7: Tabellarische Darstellung der NKWS-Messungen

Die Ergebnisse aus der NKWS zeigen indes starke Abweichungen im Vergleich zu den Ergebnissen aus der Bildanalyse nach TEM- und REM-Untersuchungen (Abbildung 4.39).

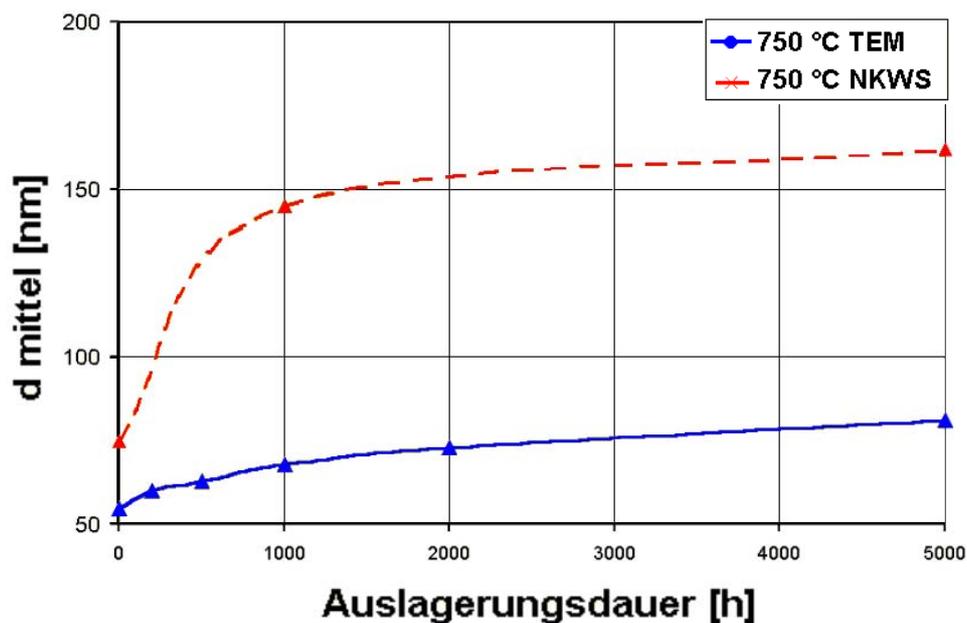


Abbildung 4.39: Gegenüberstellung der mittleren γ' -Teilchengröße aus NKWS-Messungen und TEM-Untersuchungen

Die absoluten Werte der γ' -Teilchengröße aus NKWS weichen beträchtlich von denen aus den TEM-Untersuchungen ab, jedoch zeigen sich nach 500 h sehr ähnliche Wachstumsraten. Der Ursache für diese Unterschiede kann hier nicht nachgegangen werden.

Ergebnisse und Diskussion

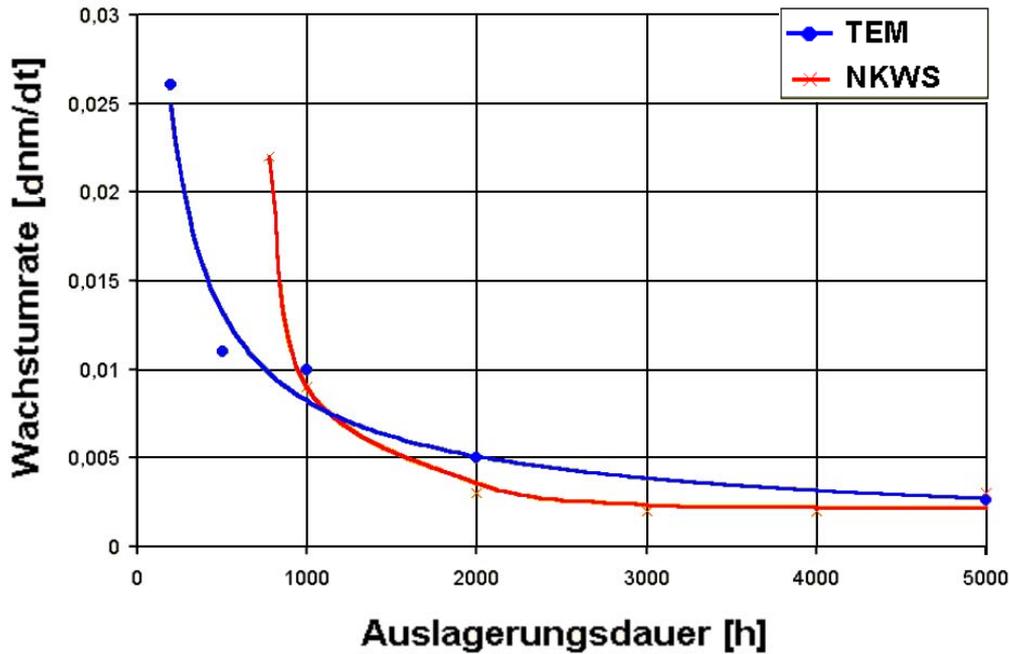


Abbildung 4.40: Gegenüberstellung der γ' -Wachstumsraten aus TEM-Bildanalyse und NKWS-Messungen in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei 750 °C

4.2.7 Gefügeuntersuchungen an Stauchproben

Die Stauchversuche an Proben aus DT 750 wurden am Institut für Bildsame Formgebung der RWTH Aachen durchgeführt nach dem in Abbildung 4.18 dargestellten Schema (siehe Kapitel 4.1.5).

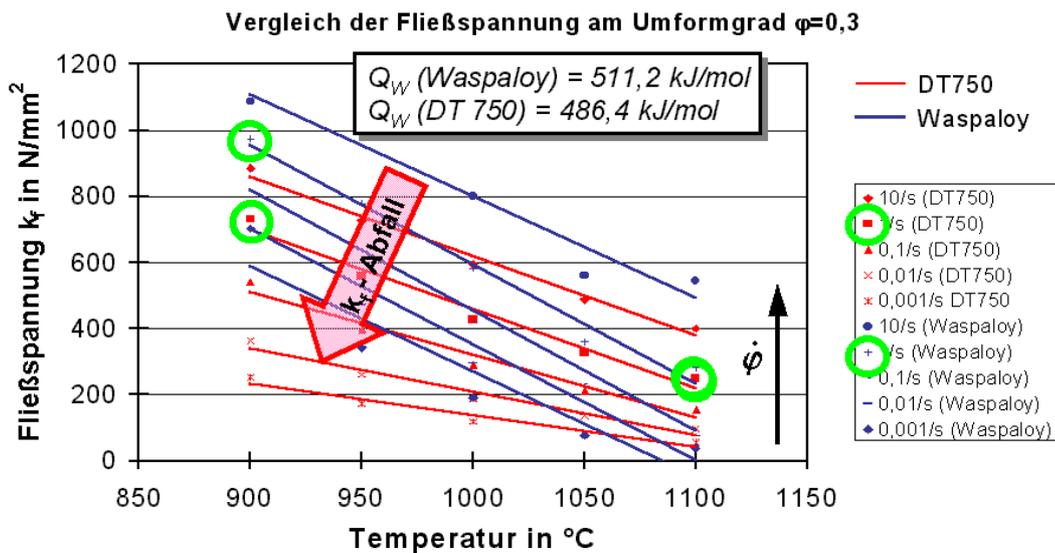


Abbildung 4.41: Vergleich der Fließspannungen von Waspaloy und DT 750, Charge 844 in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Verformungsgeschwindigkeiten und konstantem Umformgrad von $\phi=0,3$.

Ergebnisse und Diskussion

Das Umformverhalten von DT 750 (Charge 844) weicht von dem des Werkstoffs Waspaloy ab. In Abbildung 4.41 werden die Fließspannungen bei einem Umformgrad von $\phi = 0,3$ über der Testtemperatur im Stauchversuch verglichen. Anders als bei Inconel 706 und DT 706 entstehen die Unterschiede nicht mit den wechselnden Verformungsraten, sondern mit steigender Verformungstemperatur. Die modifizierte Legierung DT 750 verbraucht bei allen Stauchgeschwindigkeiten bei den niedrigeren Teststemperaturen 900-950 °C weniger Verformungsenergie als Waspaloy.

Von zwei Proben je Werkstoff, getestet bei 900 und 1100 °C wurde das Gefüge nach den Stauchversuchen mit Verformungsgeschwindigkeit 1/s untersucht (In Abbildung 4.41 grün markiert).

Die metallographischen Untersuchungen ergaben deutliche Unterschiede in der Korngröße (Tabelle 4.8) nach der Umformung bei 1100 °C. Diese Unterschiede sind an Hand der Verformungsdaten zunächst nicht zu erklären. Eine mögliche Erklärung ergibt sich aus der Absenkung der γ' -Solvustemperatur durch den verminderten Ti-Gehalt von DT 750. Damit erhöht sich die "Verweildauer" oberhalb der γ' -Solvustemperatur bei der Verformung von DT 750 gegenüber Waspaloy, was zum unterschiedlichen Kornwachstumsverhalten führen kann.

Werkstoff	Temperatur/ Verformungs- geschwindigkeit	HV 10			AREA [$\times 10^3 \mu\text{m}^2$]/FERERATIO		
		Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 1	Zone 2	Zone 3
Waspaloy	900°C/1/s	430	460	462	9,2/0,62	9,5/0,34	8,6/0,47
Waspaloy	1100°C/1/s	197	196	201	1,7/0,64	1,7/0,64	1,7/0,66
DT 750	900°C/1/s	271	311	297	9,6/0,45	10,9/0,44	7,2/0,43
DT 750	1100°C/1/s	198	197	203	26,9/0,53	7,7/0,59	16,3/0,49

Tabelle 4.8: Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse aus an Stauchproben durchgeführten Untersuchungen

Obwohl keine Unterschiede im Gefüge der Probe von Waspaloy nach dem Versuch bei 900 °C beobachtet wurden, hatte die Probe deutlich höhere Härtewerte (Faktor 2) im Vergleich mit den anderen Proben.

Die nachfolgenden REM-Untersuchungen zeigten im Gefüge des Waspaloy nach dem Versuch bei 900 °C feine M_{23}C_6 -Carbide (Abbildung 4.42), deren Ausscheidung bei 900 °C in Waspaloy nicht für den markanten Anstieg der Fließspannung verantwortlich sein können. Rechnungen mittels Thermo-Calc zeigten (Abbildung 4.43), dass im Temperaturintervall zwischen 900 und 1100 °C, in dem die Stauchversuche durchgeführt wurden, der M_{23}C_6 -Anteil bei beiden Legierungen stark abnimmt. In Waspaloy lösen sich mit steigender Versuchstemperatur die M_{23}C_6 -Ausscheidungen auf, bis sie im Gefüge bei 1100 °C nicht mehr auftreten. So nimmt die M_{23}C_6 -Verfestigung der Legierung ab, und mit steigender Temperatur verschwindet der bei niedrigeren Temperaturen vorhandene Unterschied.

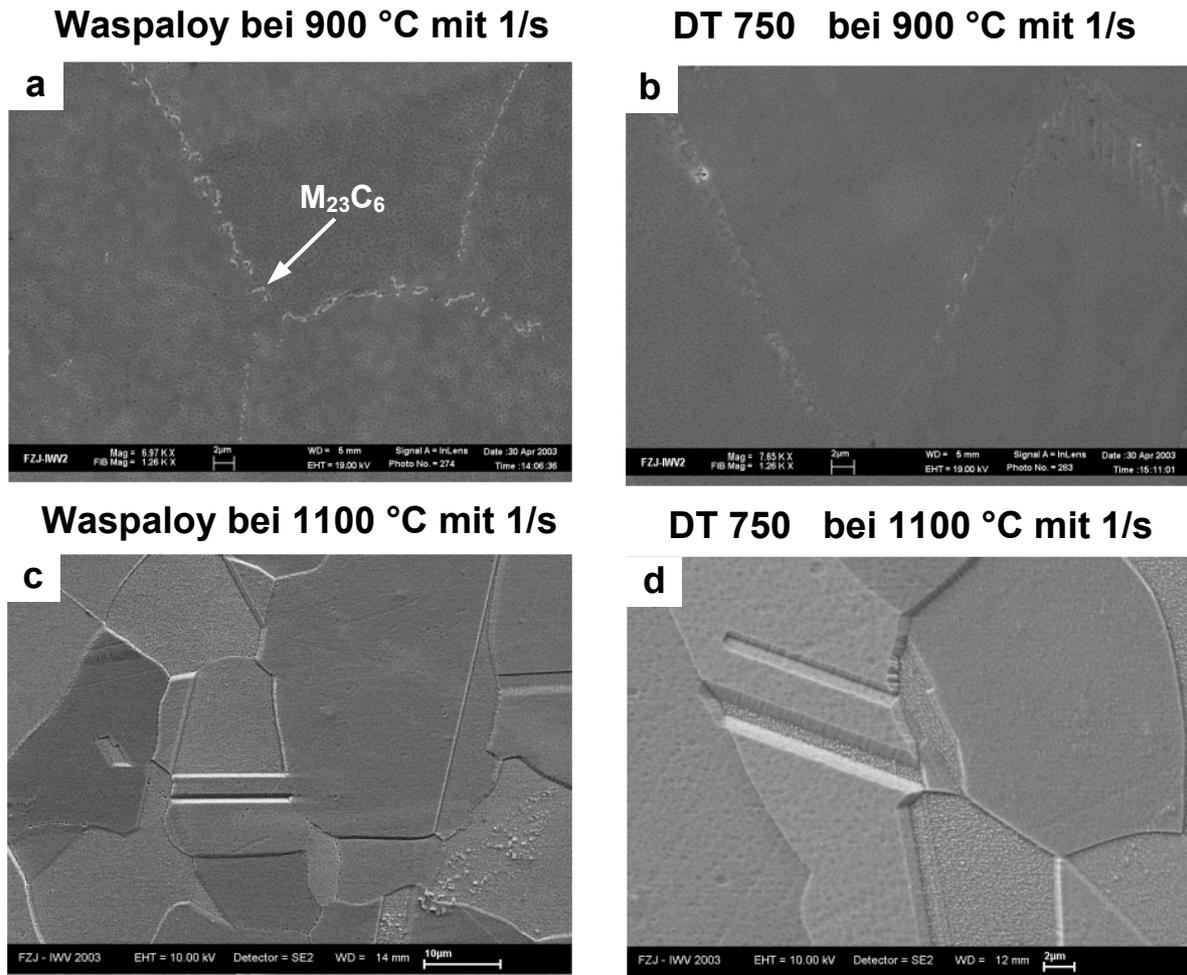


Abbildung 4.42: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur nach Stauchversuchen bei 900 °C von (a) Waspaloy (b) DT 750 und bei 1100 °C von (c) Waspaloy (d) DT 750

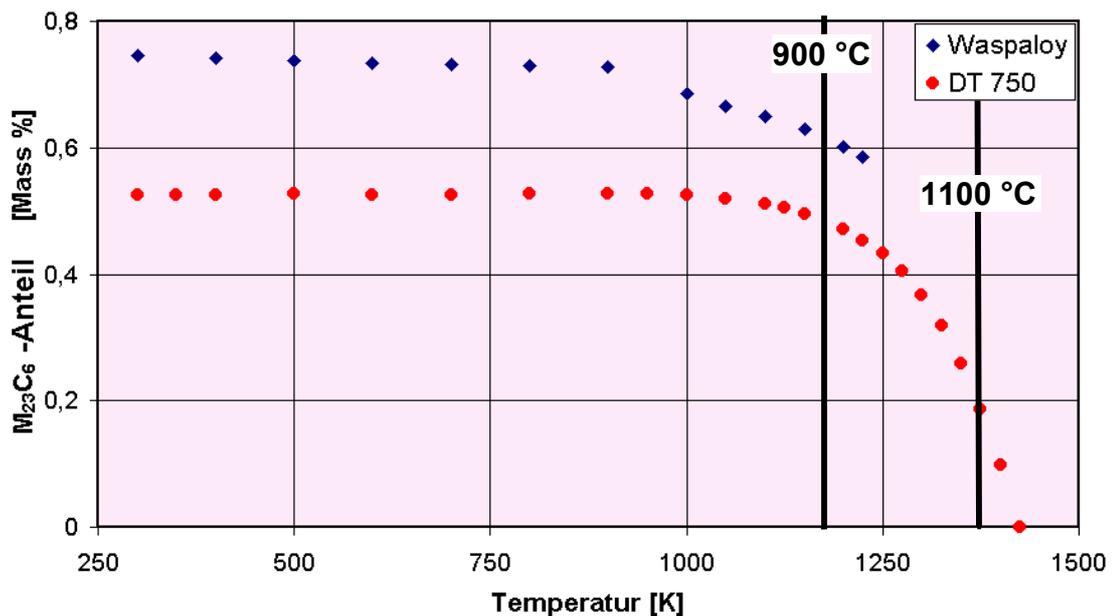


Abbildung 4.43: Anteil der M₂₃C₆-Teilchen als Funktion der Temperatur, gerechnet mit Thermo-Calc.

Nach den Rechnungen mit der nominellen chemischen Zusammensetzung der Legierung DT 750 bei 900 °C sollten im Gefüge $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen auftreten, jedoch wurden sie nicht an den Korngrenzen oder in der Matrix beobachtet. Ursache dafür sind abweichende C- und N-Gehalte in der Legierung DT 750-Charge 844 (Tabelle 4.4: niedrigerer C- und höherer N-Gehalt). Im Zusammenhang mit der hohen Nb-Affinität zum C (siehe Kapitel 4.2.9) führt der niedrige C-Gehalt zur gänzlichen Bildung von Monocarbiden bzw. Monocarbonitriden, was wohl durch den höheren N-Gehalt noch begünstigt wird. Zur $M_{23}C_6$ -Ausscheidung reicht dann wahrscheinlich der C-Gehalt nicht mehr aus.

Untersuchungen an allen Stauchproben mittels TEM zeigten keine Anwesenheit der γ' -Phase, die für den Anstieg der Fließspannung in Waspaloy (höhere γ' -Solvustemperatur und –Anteil im Vergleich mit DT 750) verantwortlich sein sollte.

4.2.8 Bruchflächenuntersuchungen

Die Proben aus Warmzug-, Kriech- und Kriechrisswachstumsversuchen des Werkstoffs DT 750 zeigten in makroskopischen Beobachtungen auffällig unterschiedliche Bruchflächenfärbungen. Die Proben wurden bei Temperaturen im Intervall von 600-800 °C mechanisch getestet und anschließend LM-, REM- Untersuchungen, EDX- und RTG-Messungen zur Oxidentifizierung unterzogen.

Eine CT-Probe hatte nach einem Kriechrisswachstumsversuch bei 700 °C an ihrer Bruchfläche mehrfache Färbung in unterschiedlichen Zonen (Abbildung 4.44). Die Bruchfläche der CT-Probe der Legierung DT 750 aus einem Kriechrisswachstumsversuch bei 700 °C unter zwei Belastungsbedingungen (Bereich 1: hoher K_I -Wert und Bereich 2: niedrigerer K_I -Wert) zeigt, dass sich die Bruchmorphologie vom transkristallinen Verlauf im angeschwungenen Bereich zum interkristallinen Verlauf (Bereich-1 und Bereich-2) ändert. Im Bereich des Restbruchs wurde eine Wabenstruktur auf der Bruchoberfläche beobachtet.

Auch REM-Beobachtungen der Querschnitte mit EDX-Messungen und die XRD-Analyse haben die Anwesenheit von unterschiedlichen Oxiden nicht nachweisen können (Abbildung 4.45). Es handelt sich demnach um sehr dünne Cr-Oxidschichten, deren Farbe über die Wellenlänge des reflektierten Lichtes der Schichtdicke zugeordnet werden kann.

Um dieses Ergebnis zu bestätigen, wurde noch zusätzlich ein Satz von Warmzugproben, die bei verschiedenen Temperaturen von 600 bis 800 °C getestet wurden, untersucht. Abhängig von der Prüftemperatur zeigten die Proben an den Bruchflächen verschiedene Färbung (Abbildung 4.46).

Die Bruchmorphologie von Proben aus Zugversuchen (Abbildung 4.47) ändert sich mit steigender Testtemperatur von transkristallinem (bei 600 °C) zu interkristallinem Bruchverlauf (bei 800 °C). Auch hier wurde keine detektierbare Oxidschicht beobachtet, und die Bruchfarbe hängt von der Wellenlänge des reflektierten Lichtes ab.

Ergebnisse und Diskussion

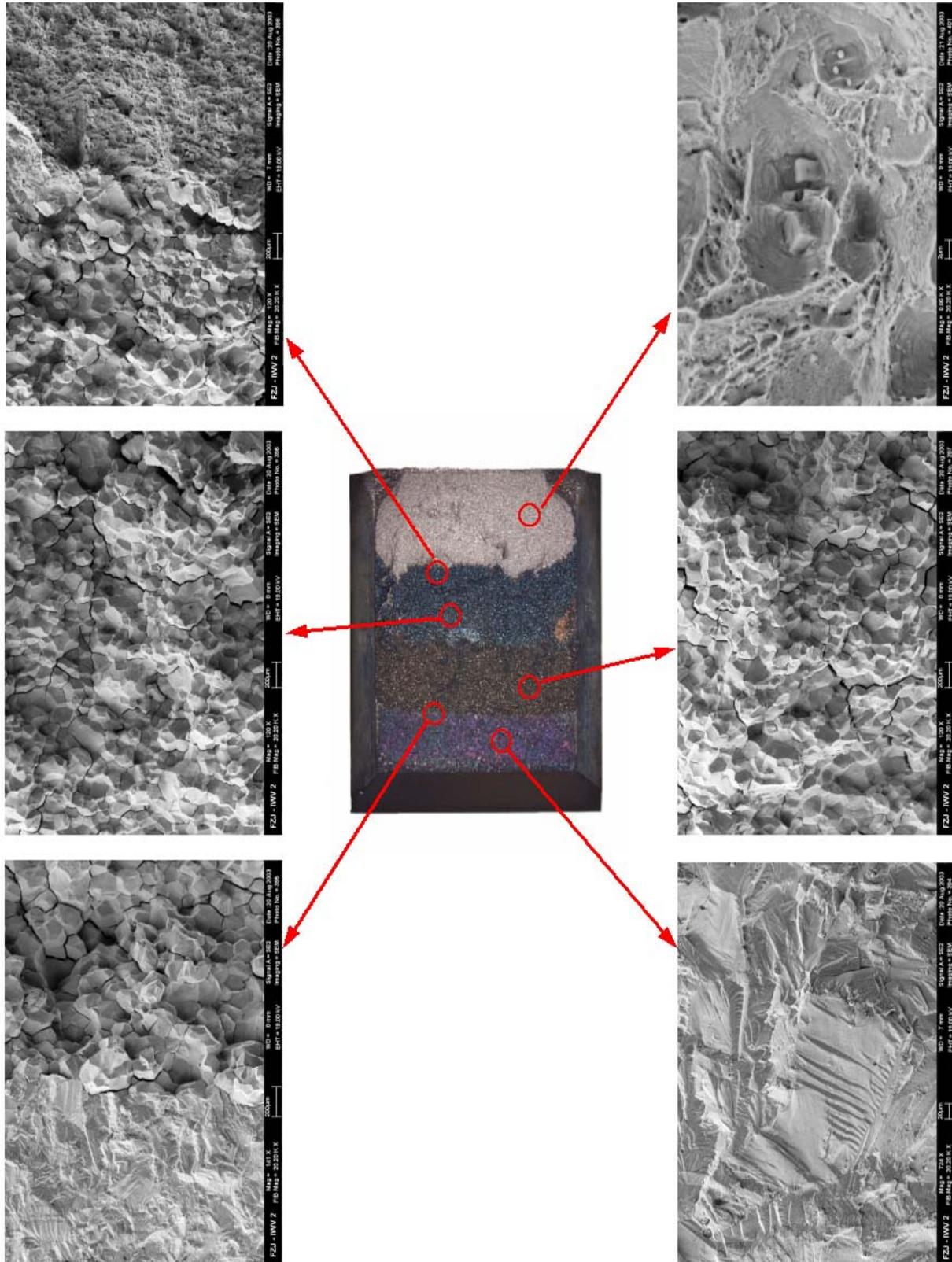


Abbildung 4.44: Makroskopie der CT-Probe und Morphologie des Risses (angeschwungener Riss- rechts unten, Übergang zwischen angeschwungenem Bereich und dem Bereich des Rissfortschrittes- links unten, Bereich des Rissfortschrittes- in der Mitte, Übergang zwischen dem Bereich des Rissfortschrittes und dem Restbruch- links oben und Restbruch- rechts oben)

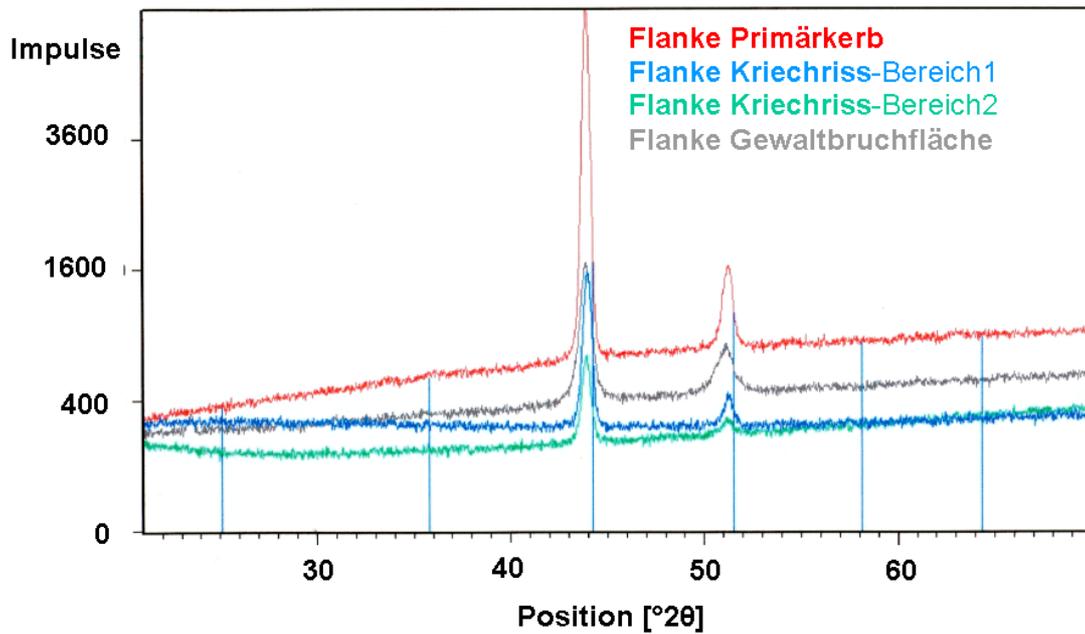


Abbildung 4.45: Ergebnis der an der CT-Probe durchgeführten XRD-Analyse im Rückstreu-Modus. Die Markierungen zeigen zu erwartende Ni_3Al Peaks. Die Matrix-Peaks überwiegen, Oxide können nicht nachgewiesen werden.

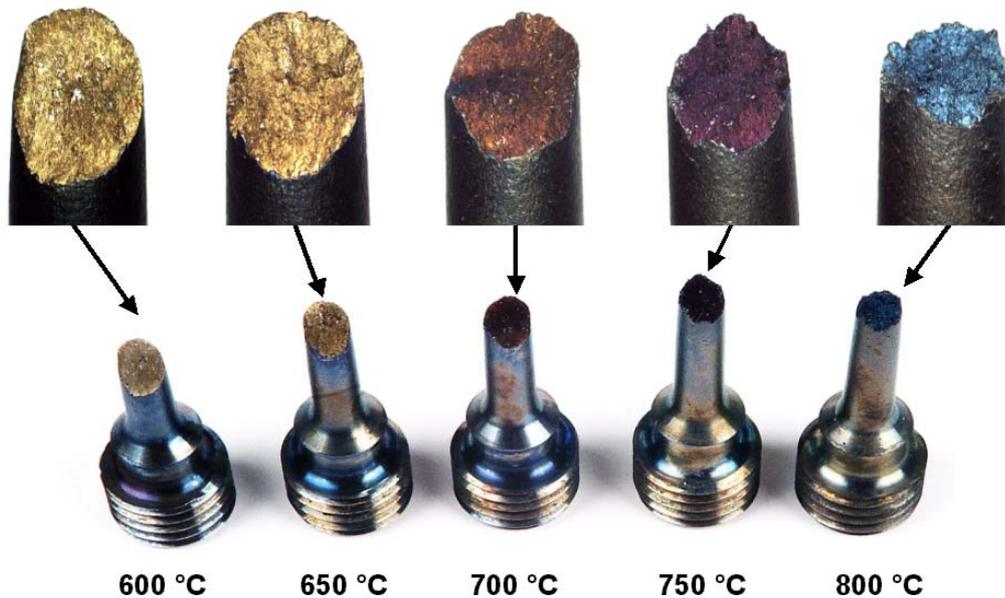
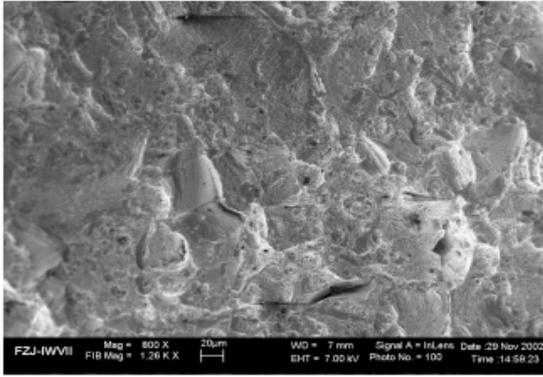
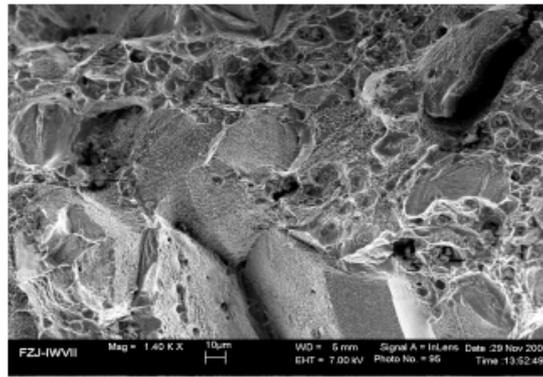


Abbildung 4.46: Bruchflächenfärbung von DT 750 nach Warmzugversuchen in Abhängigkeit von der Temperatur

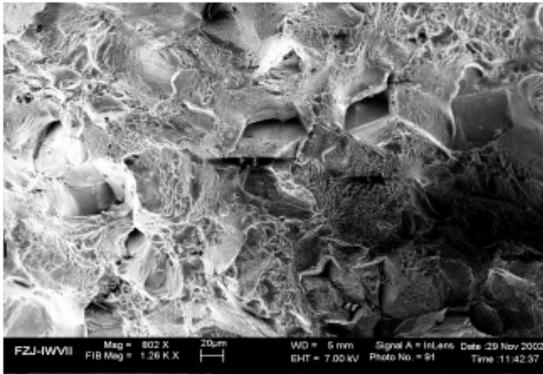
600 °C



700 °C



750 °C



800 °C

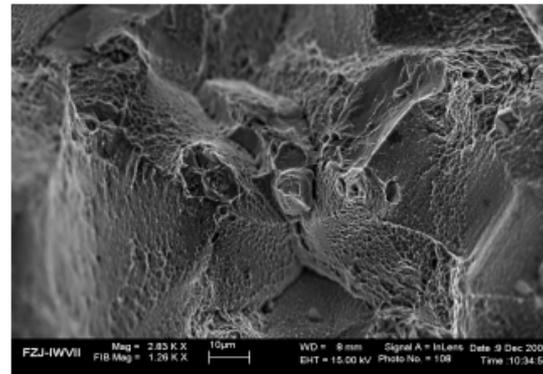


Abbildung 4.47: Bruchflächen-Morphologie der DT 750-Zugproben bei verschiedenen Temperaturen

4.2.9 Phasenberechnungen mittels Thermo-Calc und Phascalc

Eine Gegenüberstellung der mit quantitativer Bildanalyse und der rechnerisch ermittelten γ' -Anteile für die Legierung DT 750 zeigt Tabelle 4.9. Die für 750 °C erhaltenen Berechnungsergebnisse erbrachten eine gute Übereinstimmung mit den TEM-Beobachtungen an der bei 750 °C/ 5000 h ausgelagerten Probe.

	Mass-%	Mol-%	Vol-%
Thermo-Calc	17,42	17,8	-
Phascalc	16,84	17,49	21,57
Bildanalyse 750°C/5000h	-	-	~18

Tabelle 4.9: Ergebnisse aus der Bildanalyse und berechnete γ' -Anteile bei 750 °C (Auslagerungstemperatur) mittels Thermo-Calc und Phascalc

Die Berechnungsergebnisse für die Werkstoffe Waspaloy und DT 750 mit der tatsächlichen chemischen Zusammensetzung aus Thermo-Calc- und Phascalc-Rechnungen, die in Tabelle 4.10 und Abbildung 4.48 zusammengefasst und verglichen sind, zeigen gute Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung der γ' -Phase und in den Anteilen für

Ergebnisse und Diskussion

beide Werkstoffe. Die berechneten γ' -Anteile stehen bei beiden Legierungen auch im Einklang mit TEM-Beobachtungen.

Größere Unterschiede wurden in den Berechnungen der MC-Carbidanteile der Legierungen, die nach den Rechnungen mittels Thermo-Calc und Phascalc bereits in der Schmelze entstehen, festgestellt. Das Programm Phascalc berechnet wesentlich höhere MC-Anteile für die Legierung DT 750. Phascalc unterstellt eine deutlich höhere Affinität von Nb zum C als Thermo-Calc. Die mit Phascalc berechneten MC-Carbide enthalten sehr hohe Nb-Anteile von bis zu ~70 Mass% im Vergleich zu den Thermo-Calc-Ergebnissen. In Thermo-Calc wird Nb als γ' -Bildner betrachtet. Diese in Phascalc angegebene MC-Solvustemperatur ist deutlich niedriger im Vergleich mit der Modellierung in Thermo-Calc, weil das Programm Phascalc die MC-Solvustemperatur oberhalb Liquidustemperatur der Legierung annimmt und dieser vereinfachend gleichsetzt.

Phascalc berechnet nach der MC-Entstehung keine $M_{23}C_6$ -Carbide für die Legierung DT 750 was nicht den Gefügebeobachtungen entspricht. In allen untersuchten Chargen wurden nur sehr wenige $M_{23}C_6$ -Carbide an den Korngrenzen gefunden, nicht annähernd so viele, wie es nach Thermo-Calc Rechnungen zu erwarten wäre. In diesem Fall unterschätzt Phascalc die $M_{23}C_6$ -Bildung und Thermocalc überschätzt die Bildung dieser Phase.

Allein die Rechnungen mit Phascalc betrachtet, würde die Legierung DT 750 auch mit C- und N-Gehalten, die der Spezifikation entsprechen, nur MC-Carbide und keine $M_{23}C_6$ - Carbide im Gefüge enthalten, was eher im Einklang mit den Beobachtungen steht als die Ergebnisse aus den Thermo-Calc-Rechnungen.

Ergebnisse und Diskussion

	Waspaloy (Ni-Rest; Co-14%; Cr-19,35%; Ti-3,13%; Al-1,22%; Mo-4,52%; Fe-0,57%; Nb-0,01%; C-0,033%; B-0,005% in Mass%)							
	γ-Matrix		γ'-Phase		M₂₃C₆		MC	
Ni	49,54	58,96	81,08	80,16	2,44x10 ⁻³	-	-	-
Co	18,88	21,67	0,16	0,14	1,94x10 ⁻²	-	-	-
Fe	0,77	0,885	3,68x10 ⁻³	-	1,18x10 ⁻⁴	-	-	-
Cr	25,09	13,63	0,95	0,31	75,01	78,62	-	-
Mo	5,71	4,71	0,59	1,77	19,87	16,12	-	-
Ti	4,7x10 ⁻¹⁰	0,12	12,35	12,52	3,2x10 ⁻²⁰	-	-	86,38
Al	1,9x10 ⁻⁶	5,8x10 ⁻⁵	4,81	5,11	0	-	-	-
Nb	3,2x10 ⁻¹²	8,8x10 ⁻⁹	3,95x10 ⁻²	6,6x10 ⁻⁷	4,2x10 ⁻²⁹	-	-	13,62
C	1,3x10 ⁻²²	0,025	0	-	4,43	5,26	-	0
B	1,1x10 ⁻¹⁵	7,7x10 ⁻³	0	-	0,67	0	-	-
Phasenanteil [Mass%]	73,92	75,73	25,34	23,89	0,75	0,286	nicht stabil	0,091
Solvustemperatur [°C]	-	-	1027	1022	963	1085		“1327“

	DT 750 (Ni-Rest; Co-13,97%; Cr-19,31%; Ti-1,49%; Al-1,34%; Mo-4,397%; Fe-0,61%; Nb-1,51%; C-0,027%; N-0,014% in Mass%)							
	γ-Matrix		γ'-Phase		M₂₃C₆		M(C,N)	
Ni	51,24	60,62	78,33	78,70	8,11x10 ⁻⁴	-	5,29	-
Co	18,39	20,69	1,83x10 ⁻¹	0,133	5,18x10 ⁻³	-	5,11x10 ⁻¹⁷	-
Fe	7,99x10 ⁻¹	0,91	3,18x10 ⁻³	-	5,52x10 ⁻⁵	-	3,96	-
Cr	24,78	13,18	3,44x10 ⁻¹	0,31	74,28	-	71,67	-
Mo	4,79	4,49	2,80	1,74	20,56	-	2,78x10 ⁻²	-
Ti	3,8x10 ⁻¹⁰	0,051	6,28	6,73	1,0x10 ⁻¹⁹	-	4,68	15,78
Al	3,02x10 ⁻⁶	7,8x10 ⁻⁵	5,67	6,40	0	-	4,42x10 ²⁹	-
Nb	9,3x10 ⁻⁹	0,07	6,39	6,00	3,5x10 ⁻²⁷	-	5,95x10 ⁻⁷	70,50
C	1,2x10 ⁻²²	6,5x10 ⁻⁷	0	-	5,15	-	5,36x10 ⁻¹⁵	9,11
N	8,42x10 ⁻⁶	3,3x10 ⁻⁷	0	-	0	-	14,37	4,61
Phasenanteil [Mass%]	75,74	78,77	23,64	20,939	0,53	nicht stabil	9,5x10⁻²	0,296
Solvustemperatur [°C]	-	-	1002	936	1151		~2600	“1327“

Tabelle 4.10: Phasenanteile und -zusammensetzungen von Waspaloy und seiner Modifikation DT 750 bei Raumtemperatur, berechnet mittels ThermoCalc und Phascal (blauer Hintergrund).

Ergebnisse und Diskussion

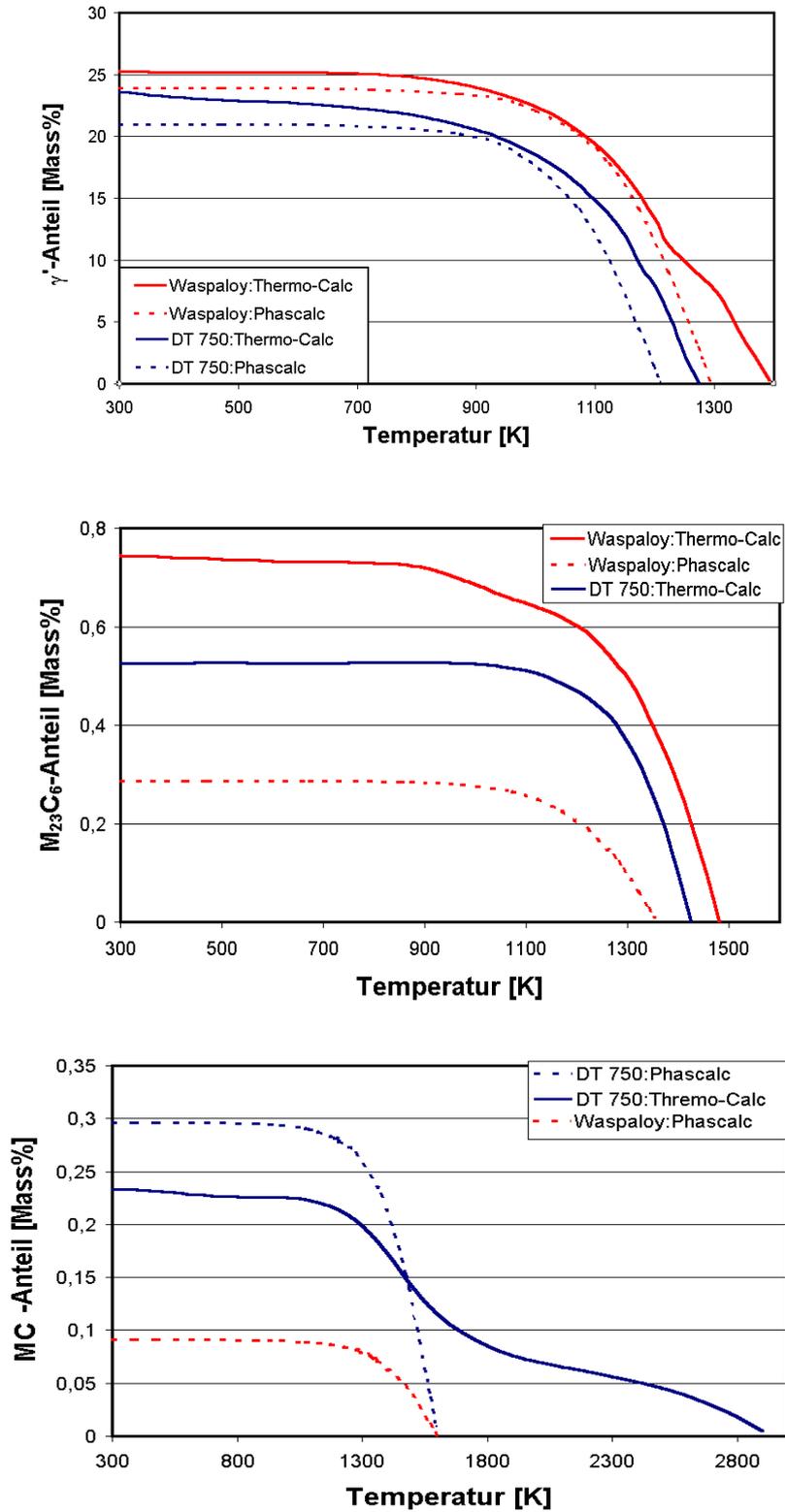


Abbildung 4.48: Temperaturabhängige Phasenanteile in Waspaloy (rot) und DT 750 (blau), berechnet mittels Thermo-Calc (volle Linie) und Phascal (Strichlinie).

Ergebnisse und Diskussion

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die Erkenntnisse über die Langzeitstabilität der im Rahmen des DT5-Projektes ausgewählten Modellwerkstoffe (Inconel 706, Waspaloy und Inconel 617), über deren Umschmelzbarkeit, Schmiedbarkeit und mechanische Eigenschaften haben zu zwei Werkstoffmodifikationen geführt, die von Waspaloy und von Inconel 706 abgeleitet wurden, und die die Bezeichnungen DT 750 und DT 706 tragen. Die Modifikation des Waspaloy zu DT 750 diente dabei mehr der besseren Umschmelzbarkeit (Vermeidung der Freckle-Bildung). Eine Verbesserung der Langzeitstabilität der Mikrostruktur war zwar nicht erforderlich, durch eine geänderte Wärmebehandlung wurde dennoch eine homogene, monomodale γ' -Teilchenverteilung erreicht, die der "End-of-Life" Mikrostruktur schon angenähert war. Die Modifikation von Inconel 706 zu DT 706 hingegen diente der Stabilisierung der γ' -Phase und Reduzierung der γ'' -Phase, ohne die zellular an den Korngrenzen ausgeschiedene η -Phase zu unterdrücken.

Im Gefüge des Schmiedestückes hatte die Legierung DT 706 eine relativ homogene Verteilung der Korngröße über den Querschnitt von ASTM 5-6 am Rand und ASTM 6 im Kern des Schmiedestückes. Allerdings fanden sich im Kern des Schmiedestückes noch teilweise Reste des primären Gussgefüges mit dendritischen Seigerungen.

Die Wärmebehandlung von DT 706 wurde geringfügig geändert, da der erhöhte Ti-Gehalt die Solvustemperatur der γ' -Phase angehoben hatte. Es fanden sich zunächst im Gefüge nur γ' -Teilchen und zellular an den Korngrenzen ausgeschiedene η -Phase, jedoch keine bzw. nur sehr kleine und sehr wenige γ'' -Ausscheidungen. Die im Gefüge nach der Wärmebehandlung anwesende γ' -Phase zeigte verschiedene Ausscheidungsgrößen und -formen (sphärische, kleeblattförmige γ' -Teilchen und γ' -Teilchen in linienförmiger Anordnungen). Nach Auslagerungen bei 700 und 750 °C traten die γ'' -Ausscheidungen jedoch wieder auf, wobei der Volumenanteil deutlich geringer war als in Inconel 706. Die nach Wärmebehandlung beobachteten γ' -Anordnungen wiesen hohe Stabilität auf. Zudem waren sie potenzielle Keime für η -Ausscheidungen, die sich während der Auslagerungsversuche an den γ' -Anordnungen gebildet hatten. Die weitere Mikrostrukturentwicklung von DT 706 bei Langzeitauslagerung verlief ähnlich der von Inconel 706, wobei allerdings die γ' -Phase stabiler und im Gegensatz zu Inconel 706 auch nach 5000 h bei 750 °C noch vorhanden war.

Durch die modifizierte LSW-Theorie konnte die Kinetik des γ'' -Wachstums bis 1000 h Auslagerungszeiten bei 700 und 750 °C beschrieben werden, wobei die γ'' -Scheibendurchmesser dem $t^{1/3}$ und die γ'' -Scheibenstärke dem $t^{1/2}$ Gesetz folgen. Nach den längeren Auslagerungszeiten wurde eine Senkung von der Diskstärke der γ'' -Phase festgestellt und die γ'' -Disk nach Auslagerungen 5000 h bei 700 und 750 °C nicht mehr im Gefüge vorgehandelt waren.

Es ist nicht gelungen, die γ' - und η -Wachstumsprozesse mit der LSW-Theorie zu quantifizieren, da die Phasen verschiedene Morphologien (γ' -Phase) und Größeverteilungen aufweisen. Auch kam es während Auslagerungen zur weiteren Ausscheidung der Phasen in der Legierung.

Die Anwesenheit der γ' -Phase nach 5000 h bei 750 °C bedeutete eine Verbesserung der Gefügestabilität gegenüber Inconel 706. Daher ist zu erwarten, dass die Legierung DT 706 bei langzeitigen mechanischen Versuchen ein besseres Verhalten zeigen wird. Darüber hinaus stimmen die TEM-Beobachtungen mit den Phasenmodellierungen mittels Thermo-Calc und Phascal überein. Beide Berechnungsmethoden sagten eine bessere Phasenstabilität der

Zusammenfassung

Legierung DT 706 im Vergleich mit Inconel 706 voraus, was die Auslagerungsversuche und Mikrogefügeuntersuchungen bestätigt hatten.

Die Härte von DT 706 war im Anlieferungszustand deutlich niedriger als die von Inconel 706, dessen Härte während der Auslagerungen wesentlich schneller als bei DT 706 abfiel. Nach 5000 h bei 750 °C zeigte DT 706 deutlich höhere Härtewerte als Inconel 706.

Die Modifikation der chemischen Zusammensetzung hat die dynamische Rekristallisation der Legierung DT 706 beeinflusst, was zu einer Erhöhung der Fließspannung in Stauchversuchen mit hohen Verformungsgeschwindigkeiten bei 900 °C führte.

Die untersuchte Legierung DT 750 wies im Anlieferungszustand eine leichte Inhomogenität in der Korngröße und einen gegenüber der erarbeiteten Spezifikation zu geringen C- bzw. zu hohen N-Gehalt auf und zeigte im metallographischen Schliff größere Cluster von (Ti,Nb)(C,N)-Ausscheidungen, jedoch keine $M_{23}C_6$ -Carbide.

Eine durchgeführte Homogenisierungsglühung bei 1250 °C/ 2,5 h, die die Nb-haltigen Carbide auflösen und damit eine spätere $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen ermöglichen sollte, hat sich als ineffektiv und erfolglos erwiesen. Die Carbide bzw. Carbonitride stabilisierten sich während der Homogenisierung, es kam zum Carbidwachstum und an den Korngrenzen zur Filmbildung.

Als Folge einer geänderten Wärmebehandlung trat bei DT 750 nur noch eine monomodale Größenverteilung der ausgeschiedenen sphärischen γ' -Teilchen mit einem Anteil von etwa 14 Vol.% auf. Die Größe der γ' -Ausscheidungen hing sehr stark von der Art der Wärmebehandlung ab.

Die thermische Alterung des Werkstoffs bewirkte eine Vergrößerung der γ' -Teilchen, die abhängig von der Wärmebehandlung war. Diese Vergrößerung der γ' -Teilchen war in Übereinstimmung mit der LSW-Theorie. In Auslagerungsexperimenten bei 750 °C traten nach der Wärmebehandlung B zwar kurzzeitig sekundäre γ' -Teilchen auf, die sich jedoch nach 500 bis 1000 h wieder auflösten. Nach 5000 h bei 750 °C ergab sich ein stabiles Gefüge mit etwa 18 Vol% monomodal verteilten γ' -Teilchen. Jedoch scheint es möglich, dass sich im Gefüge von DT 750 nach längeren Auslagerungszeiten bei 700 und 750 °C Carbidfilme ausscheiden bzw. bilden können.

Experimente mit Neutronenkleinwinkelstreuung an größeren Volumen von DT 750 ergaben deutlich unterschiedliche Teilchengrößen (Faktor 2) der γ' -Phase im Vergleich zu TEM- und REM-Beobachtungen. Die Wachstumsrate der γ' -Teilchen war in Übereinstimmung mit den Ergebnisse aus der Bildanalyse.

Die Steigerung des γ' -Volumenanteils bewirkte eine Zunahme der Härte von 290 HV 10 nach der Wärmebehandlung auf 325 HV 10 nach Auslagerung und erreichte die Härtewerte von Waspaloy.

Die Bruchflächenfärbungen der Oxidschichten des DT 750 aus den Warmzug-, Kriech- und Kriechrisswachstumsversuchen wiesen auf eine sehr geringe Schichtdicke hin, die in etwa mit der Wellenlänge des reflektierten Lichtes übereinstimmte. Der Effekt der unterschiedlichen Färbung hatte seinen Ursprung nicht in unterschiedlichen Zusammensetzung der Oxide, sondern in der von der Prüftemperatur und -dauer variierten Dicke der Oxidschicht.

Zusammenfassung

Bei der Herstellung der Schmiedestücke unter Laborbedingungen waren abweichende C- und N-Anteile (niedrigere C- und höhere N-Gehalt) in den Chargen von DT 750 festgestellt worden, die einen Abfall der mechanischen Eigenschaften verursachten. Sofern die Berechnungen mittels Thermo-Calc zutreffen, sollte die Legierung DT 750 bei der spezifizierten chemischen Zusammensetzung nicht nur MC- sondern auch $M_{23}C_6$ -Carbide bilden. Dagegen zeigte die Modellierung mittels Phascal, dass sich in der Legierung auch bei niedrigerem N- und höherem C-Gehalt nur MC-Carbide bilden werden. In diesem Fall unterschätzt Phascal die $M_{23}C_6$ -Bildung (berechnet MC-Carbide an erster Stelle), während Thermocalc die Bildung dieser Phase überschätzt.

In dieser Arbeit ist es jedoch nicht gelungen, die Kinetik der Alterungsprozesse in die Modellierungsprogramme zu integrieren, weil die in dieser Arbeit gewonnenen Informationen nicht für die Entwicklung eines Berechnungsmodells mit entsprechender Datenbasis ausreichen.

Zusammenfassung

6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1.1] http://w4.siemens.de/FuI/de/archiv/zeitschrift/heft1_00/index.html; Features, Interviews und Reportagen in der Siemens-Zeitschrift für Wissenschaft und Technik
- [1.2] www.energieinfo.de
- [1.3] **B. Becker:** Potential Benefits of Advanced Materials for Performance and Life Cycle Cost of Large Industrial Gas Turbines; Proceedings of the 5th International Charles Parsons Turbine Conference; 1997; pp. 658-670.
- [1.4] **F. Cattier:** World Energy Outlook 2002; Presentation at the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering; 2002.
- [1.5] **F. Masuyama:** Trends in Power Engineering in Japan and Requirements for Improved Materials and Components; Proceeding of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering; 2002; pp. 1767-1782.
- [1.6] **U. Brill, R. Weiß:** Einfluss des Wolframgehaltes auf die Eigenschaften der hochwarmfesten Ni-Basis-Legierung 617; 25. Vortragsveranstaltung in Düsseldorf; Langzeitverhalten warmfester Stähle und Hochtemperaturwerkstoffe; 2002; pp. 69-75.
- [1.7] <http://www.sturmlauf.de/stromerzeuger.html>
- [1.8] Kohle und Nachhaltigkeit aus „Durch Blick“; Zeitschrift der Dialog- und Service-Initiative Deutsche Steinkohle AG; nicht namentlich genannter Autor; 2003; pp. 2-4.
- [1.9] **F. Bauer:** Driving Coal-fired Power Plants to Over 50% Efficiency; VGB PowerTech vol. 12; 2003; pp. 97-100.
- [1.10] **U. Dilthey, A. Brandeburg:** Thermisch hochbelastete, offenporige und gekühlte Mehrschichtsysteme für Kombi-Kraftwerke; Sonderforschungsbereich 561 der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen; Teilprojekt D. 2. 1; 2000; pp. 495-510.
- [1.11] **O. Wachter, P. J. Ennis, A. Czyrska-Filemonowicz:** Investigation of the Properties of the 9% Chromium Steel of the Type 9Cr-0,5Mo-1,8W-V-Nb with Respect to its Application as a Pipework and Boiler Steel Operating at Elevated Temperatures; Doktor Arbeit; Report of the Research Centre Jülich; Jül 3074; ISSN 0944-2952.
- [1.12] **L. A. Ruth:** Materials Development for Advanced Vision 21 Power Plants; Proceeding of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering; 2002; pp. 1745-1766.
- [1.13] **J. Rösler, B. Böttger, M. Wolske, H. J. Penkalla, C. Berger:** Wrought Ni-base Alloys for Advanced Gas Turbine Disc and USC Steam Turbine Rotor Applications; Proceeding of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering; 2002; pp. 89-106.
- [2.1.1] www.burde-mettal.at/FeNi.htm
- [2.1.2] **W. Boesch:** Superalloys; in Superalloys, Supercomposites and Superceramics; Edited by J. K. Tien, T. Caulfield; 1989; pp. 1-6.
- [2.1.3] **Y. Koizumi, T. Kobayashi, T. Yokokawa, T. Kimura, M. Osawa, H. Harada:** Third Generation Single Crystal Superalloys with Excellent Processability and Phase Stability; Proceeding of the 6th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering; 1998, pp. 1089-1098.

Literaturverzeichnis

- [2.1.4] **J. J. Klabbers-Heimann:** Anwendungsgrenzen von modernen Nickelbasis-Superlegierungen in effusionsgekühlten Bauteilen zukünftiger Gasturbinen; Dissertation an der RWTH Aachen; Fakultät für Maschinenbau; 2002.
- [2.1.5] **T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada, T. Yamagata, A. Tamura, S. Nitta:** Design of a Third Generation DS Superalloy TMD-103; Proceeding of the 6th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering; 1998, pp. 1079-1088.
- [2.1.6] **J. R. Stephens:** Resources-Supply and Availability; in Superalloys, Supercomposites and Superceramics; Edited by J. K. Tien, T. Caulfield; 1989; pp. 9-48.
- [2.1.7] **F. Schubert:** Werkstoffe, Korrosion und Festigkeitsnachweise für hochbelastete Komponenten in Energieanlagen; Vorlesungen RWTH- Aachen; 2003.
- [2.1.8] **C. H. White:** Nickel Base Alloys; in The Development of Gas Turbine Materials; Edited by G. W. Meetham; 1981; pp. 89-119.
- [2.1.9] **R. Yamamoto, Y. Kadoya, H. Kawai, R. Magoshi, T. Noda, S. Hamano, S. Ueta, S. Isobe:** New Wrought Ni-based Superalloys with Low Thermal Expansion for 700°C Steam Turbines; Proceeding of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering; 2002; pp. 1351-1360.
- [2.1.10] **J. Rösler, M. Götting, D. Del Genovese, B. Böttger, R. Kopp, M. Wolske, F. Schubert, H. J. Penkalla, T. Seliga, A. Thoma, A. Scholz, C. Berger:** Wrought Ni-Base Superalloys for Steam Turbine Applications beyond 700°C; Advanced engineering materials vol. 7; 2003, pp. 469-483.
- [2.1.11] **H. Fecht, D. Furrer:** Processing of Nickel-Base Superalloys for Turbine Engine Disc Applications; Advanced engineering materials vol. 12; 2000, pp. 777-787.
- [2.1.12] **T. P. Gabb, D. G. Backman, D. Y. Wei, D. P. Mourer, D. Furrer, A. Garg, D. L. Ellis:** γ' Formation in a Nickel-Base Disk Superalloy; in Superalloys 2000, Edited by T. M. Pollock, R. D. Kissinger, R. R. Browman; 2000; pp. 405-414.
- [2.1.13] **E. Nembach, J. Pesicka, E. Langmaack:** The High-Temperature Degrease of the Yield Strength of the γ' -Strengthened Superalloys NIMONIC PE16 and NIMONIC 105; Materials science & engineering; 2003; pp. 264-273.
- [2.1.14] **H. J. Penkalla, J. Wosik, A. Czyska-Filemonovicz:** Quantitative Microstructural Characterization of Ni-Base Superalloys; Materials chemistry and physics; 2003; pp. 417-423.
- [2.1.15] **J. Zrnik, J. Semanak, P. Wangyao, V. Vrchovinsky, P. Hornak:** Effect of Tensile Holds on the Deformation Behaviour of a Nickel Base Superalloys Subjektet to Low Cycle Fatigue; Proceeding of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering; 2002; pp. 375-384.
- [2.1.16] **P. Auburtin, S. L. Cockcroft, A. Mitchell, T. Wang:** Freckle Formation in Superalloys; in Superalloys 2000, Edited by T. M. Pollock, R. D. Kissinger, R. R. Browman; 2000; pp. 255-261.
- [2.1.17] **P. D. Genereux, C. A. Borg:** Characterization of Freckles in High Strength Wrought Nickel Superalloy; in Superalloys 2000, Edited by T. M. Pollock, R. D. Kissinger, R. R. Browman; 2000; pp. 19-27.
- [2.1.18] **P. Auburtin, S. L. Cockcroft, A. Mitchell:** Liquid Density Investigations During the Solidification of Superalloys and Their Relationship to Freckle Formation in Castings; in Superalloys 1996, Edited by R. D. Kissinger; 1996; pp. 443-450.
- [2.1.19] **F. Tancret; H. K. D. H. Bhadeshia:** Design of a Creep Resistant Nickel Base Superalloy for Power Plant Applications: Part 2-Phase Diagram and Segregation Simulation, Material Science and Technology vol.19; 2003; 291-295.

- [2.1.20] **T. Shibata, T. Takahashi, Y. Shudo, M. Kusuhashi:** Effect of Cooling Rate from Solution Treatment on Precipitation Behavior and Mechanical Properties of Alloy 706; in Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives; Edited by E. A. Loria; The Minerals, Metals & Materials Society; 1997; pp. 379-389.
- [2.1.21] **R. B. Li, M. Yao, W. C. Liu, X. C. He:** Isolation and Determination for δ , γ' and γ'' Phases in Inconel 718 Alloy; Scripta Materialia vol. 46; 2002; pp. 635-638.
- [2.1.22] **T. Shibata, Y. Sudoh, T. Takahashi, Y. Yoshino, T. Ishiguro:** Effect of Stabilizing Treatment on Precipitation Behaviour of Alloy 706; in Superalloys 1996; Edited by R.D. Kissinger; 1996; pp. 153-162.
- [2.1.23] **Z. Long, D. Fu, P. Ma, Z. Zhong:** Hot-Workability of IN706 Alloy; in Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives; Edited by E. A. Loria; The Minerals, Metals & Materials Society; 1997; pp. 205-210.
- [2.1.24] **C. P. Sullivan, M. J. Donachie:** Iron-Base and Iron-Containing Superalloys; Source Book on Materials for Elevated-Temperature Application; American society of metals- Engineering bookshelf; 1979; pp. 239-250.
- [2.1.25] **www.saar-hartmetal.de;** die Internetseite von Saar-Hartmetall und Werkzeuge GmbH.
- [2.1.26] **G. A. Rao, M. Kumar, M. Srinivas, D. S. Sarma:** Effect of Standard Heat treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Hot Isostatically Pressed Superalloy Inconel 718; Materials science & engineering; 2003; pp. 114-125.
- [2.1.27] **C. Capdevila, U. Miller, H. Jelenak, H. K. D. H. Bhadeshia:** Strain Heterogeneity and the Production of Coarse Grains in Mechanically Alloyed Iron-Based PM2000 alloy; Materials science & engineering; 2001; pp. 161-165.
- [2.1.28] **J. R. Davis:** Metallurgy, Processing and Properties of Superalloys; Heat-Resistant Materials, ASM Speciality Handbook; 1997; pp. 221-254.
- [2.1.29] **G. Fleury, F. Schubert:** Anisotrope Stoffgesetze für das viskoplastische Verformungsverhalten der einkristallinen Superlegierung CMSX-4; Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik; Forschungszentrum Jülich GmbH; 1997.
- [2.1.30] **T. Rieck:** Wachstum kleiner Risse bei hohen Temperaturen und Zug-Schwellbeanspruchung in den einkristallinen Superlegierungen CMSX-4 und SC16; Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik; Forschungszentrum Jülich GmbH; 1997.
- [2.1.31] **J. J. Klabbers-Heimann:** Anwendungsgrenzen von modernen Nickelbasis-Superlegierungen in effusionsgekühlten Bauteilen zukünftiger Gasturbinen; Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik; Forschungszentrum Jülich GmbH; 2002.
- [2.1.32] **J. R. Davis:** Directionally Solidified and Single-Crystal Superalloys; Heat-Resistant Materials; ASM Speciality Handbook, 1997, pp. 255-271.
- [2.1.33] **T. S. Piwonka:** Casting; Metals Handbook, Edited by J. R. Davis; ASM International; 1998; pp. 727-782.
- [2.1.34] **H. Mughrabi, U. Tetzlaff:** Microstructure and High-Temperature Strength of Monocrystalline Nickel-Base Superalloys; Advanced engineering materials vol. 6; 2000; pp. 319-326.
- [2.1.35] **E. W. Ross, K. S. O'Hara:** René N4: A First Generation Single Crystal Turbine Airfoil Alloy with Improved Oxidation Resistance, Low Angle Boundary Strength and Superior Long Time Rupture Strength; in Superalloys 1996, Edited by R. D. Kissinger; The Minerals, Metals & Materials Society; 1996; pp.19-26.

- [2.1.36] **W. S. Walston, K. S. O'Hara, E. W. Ross, T. M. Pollock, W. H. Murphy:** Reré N6: Third Generation Single Crystal Superalloy; in *Superalloys 1996*; Edited by R. D. Kissinger; The Minerals, Metals & Materials Society; 1996; pp. 27-34.
- [2.1.37] **T. Hino, T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada, T. Yamagata:** Development of a New Single Crystal Superalloy for Industrial Gas Turbines; in *Superalloys 2000*; Edited by T. M. Pollock, R. D. Kissinger; The Minerals, Metals & Materials Society; 2000; pp. 726-736.
- [2.1.38] **D. Argence, C. Vernault, Y. Dasvallées, D. Fournier:** MC-NG : A 4th Generation Single-Crystal Superalloy for Future Aeronautical Turbine Blades and Vanes; ; in *Superalloys 2000*; Edited by T. M. Pollock, R. D. Kissinger; The Minerals, Metals & Materials Society; 2000; pp. 829-837.
- [2.2.1] **B. von Großmann:** Mikrostrukturelle Bestimmung der lokalen Belastung in einkristallinen Turbinenschaufeln aus Nickelbasis-Superlegierungen; Dissertation an der Universität Erlangen-Nürnberg; Technische Fakultät; 1998.
- [2.2.2] **C. P. Sullivan, M. J. Donachie:** Iron-Base and Iron-Containing Superalloys; Source Book on Materials for Elevated-Temperature Application; American society of metals- Engineering bookshelf; 1979; pp. 239-250.
- [2.2.3] **P. Majerus:** Korrelation von Wärmetönungsmessungen mittels DTA und Gefügeuntersuchungen an Ni-Basislegierungen; Diplomarbeit an der RWTH Aachen; Fakultät für Maschinenbau; 1999.
- [2.2.4] **T. Yokokawa, M. Osawa, K. Nishida, T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada:** Partitioning Behavior of Platinum Group Metals on the γ and γ' Phases of Ni-Base Superalloys at High Temperatures; *Scripta materialia*; 2003; pp. 1041-1046.
- [2.2.5] **S. Ochiai, Y. Oya, T. Suzuki:** Alloying Behaviour of Ni₃Al, Ni₃Ga, Ni₃Si and Ni₃Ge; *Acta metall.* vol.32; 1984; pp. 289-297.
- [2.2.6] **F. J. Bremer:** Intermetallische Phasen als Strukturwerkstoffe für hohe Temperaturen; Beiträge zu einem Seminar der Projektträgerschaft Material- und Rohstofforschung (PLR) am 30. und 31. Oktober 1990 in Hagen; Konferenzen des Forschungszentrum Jülich Band 6; 1991.
- [2.2.7] **T. Shibata, Y. Sudoh, T. Takahashi, Y. Yoshino, T. Ishiguro:** Effect of Stabilizing Treatment on Precipitation Behaviour of Alloy 706; in *Superalloys 1996*; Edited by R.D. Kissinger; 1996; pp. 153-162.
- [2.2.8] **D. Mukherji, R. Gilles, B. Barbier, D. Del Genovese, B. Hasse, P. Strunz, T. Wroblewski, H. Fuess, J. Rösler:** Lattice Misfit Measurement in Inconel 706 containing coherent γ' und γ'' Precipitates; *Scripta Materialia*; 2003; pp. 333-339.
- [2.2.9] **Y. Han, P. Deb M. C. Chaturvedi:** Coarsening Behaviour of γ'' - and γ' -Particles in Inconel Alloy 718; *Metal Science* vol. 16; 1982; pp. 555-561.
- [2.2.10] **D. Srinivasan:** Effect of Long-Time Exposure on the Evolution of Minor Phases in Alloy 718; *Materials science & engineering*; 2003; pp. 27-34.
- [2.2.11] **C. P. Sullivan, M. J. Donachie:** Iron-Base and Iron-Containing Superalloys; Source Book on Materials for Elevated-Temperature Application; American society of metals- Engineering bookshelf; 1979; pp. 239-250.
- [2.2.12] **C. P. Sullivan, M. J. Donachie:** Nickel-Base Superalloys; Source Book on Materials for Elevated-Temperature Application; American society of metals- Engineering bookshelf; 1979; pp. 239-250.
- [2.2.13] **G. K. Bouse:** Eta (η) and Platelet Phases in Investment Cast Superalloys; in *Superalloys 1996*, Edited by R. D. Kissinger; The Minerals, Metals & Materials Society; 1996; pp. 163-172.

- [2.2.14] **N. Saunders, M. Fahrman, J. Small:** The Application of Calphad Calculations to Ni-Based Superalloys; in Superalloys 2000; Edited by T. M. Pollock, R. D. Kissinger; The Minerals, Metals & Materials Society; 2000; pp. 803-813.
- [2.2.15] **C. M. F. Rae, M. S. A. Karunaratne, C. J. Small, R. W. Broomfield, J. N. Jones:** Topologically Close Packed Phases in an Experimental Rhenium-Containing Single Crystal Superalloys; in Superalloys 2000; Edited by T. M. Pollock, R. D. Kissinger; The Minerals, Metals & Materials Society; 2000; pp. 767-776.
- [2.2.16] **Y. H. Kong, Q. Z. Chen:** Effect of minor Additions on the Formation of TCP Phases in Modified RR2086 SX superalloys; Materials science & engineering; 2003; pp. 135-143.
- [2.2.17] **M. P. Jackson, R. C. Reed, Y. S. Na:** Characterization and Modelling of the Precipitation of the Sigma Phase in UDIMET 720 AND UDUMET 720Li; Metallurgical and Materials Transactions A; 1999; pp. 521-533.
- [2.2.18] **F. S. Yin, X. F. Sun, J. G. Li, H. R. Guan, Z. Q. Hu:** Preparation of a (Ti,Nb,W)C Particulate Reinforced Nickel-Base Superalloy via Super-High Temperature Treatment of Melt; Materials letters; 2003; pp. 3377-3380.
- [2.2.19] **L. R. Liu, T. Jin, N. R. Zhao, X. F. Sun, H. R. Guan, Z. Q. Hu:** Formation of Carbides and Their Effects on Stress Rupture of a Ni-Base Single Crystal Superalloy; Materials science & engineering; 2003; pp. 191-197.
- [2.2.20] **D. Blavette, P. Duval, L. Letellier, M. Guttmann:** Atomic-Scale APFIM and TEM Investigation of Grain Boundary Microchemistry in Astroloy Nickel Base Superalloys; Acta mater. vol. 44; 1996; pp. 4995-5005.
- [2.2.21] **J. R. Davis:** Metallurgy, Processing, and Properties of Superalloys ; Heat-Resistant Materials; ASM Speciality Handbook, 1997, pp. 219-221.
- [2.2.22] **Y. L. Chiu, A. H. W. Ngan:** Effects of Boron on the Toughness of γ - γ' Nickel Aluminium Superalloys; Scripta materialia vol. 40; 1998; pp. 27-32.
- [2.3.1] **F. Schubert:** Werkstoffe, Korrosion und Festigkeitsnachweise für hochbelastete Komponenten in Energieanlagen Teil II; Vorlesungen RWTH- Aachen; 2003.
- [2.3.2] **G. L. Erickson:** The Development of the CMSX 11B and CMSX 11C Alloys for Industrial Gas Turbine Application; in Superalloys 1996; Edited by R. D. Kissinger; The Minerals, Metals & Materials Society; 1996; pp. 45-60.
- [2.3.3] **X. Xie, X. Liu, Y. Hu, B. Tiang, Z. Xu, J. Dong, K. Ni:** The Role of Phosphorus and Sulfur in Inconel 718; in Superalloys 1996; Edited by R. D. Kissinger; The Minerals, Metals & Materials Society; 1996; pp. 599-607.
- [2.3.4] **G. A. Rao, M. Kumar, M. Srinivas, D. S. Sarma:** Effect of Standard Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Hot Isostatically Pressed Superalloy Inconel 718; Material science & engineering A; 2003; pp. 114-125.
- [2.3.5] **F. Schubert:** Temperature and Time Dependent Transformation: Application to Heat Treatment of High Temperature Alloys; Phase Stability in High Temperature Alloys; 1980; pp. 119-149.
- [2.3.6] **D. N. Duhl:** Single Crystal Superalloys; in Superalloys, Supercomposites and Superceramics; Edited by J. K. Tien, T. Caulfield; 1989; pp. 149-181.
- [2.3.7] **T. Shibata, Y. Sudoh, T. Takahashi, Y. Yoshino, T. Ishiguro:** Effect of Stabilizing Treatment on Precipitation Behaviour of Alloy 706; in Superalloys 1996; Edited by R.D. Kissinger; 1996; pp. 153-162.
- [2.3.8] **D. U. Furrer, R. Shankar, C. White:** Optimising the Heat Treatment of the Ni-Based Superalloy Turbine Discs; Applied Technology-High-Temperature Alloys; 2003; pp. 32-46.

- [2.3.9] **W. Hermann, J. Lacaze, D. Oquab:** Effect of the Different Heat Treatment on Microstructure and Segregation of a Nickel Based Alloy; Advanced engineering materials; 2003; pp. 32-37.
- [2.3.10] **J. Rösler, M. Götting, D. Del Genovese, B. Böttger, R. Kopp, M. Wolske, F. Schubert, H. J. Penkalla, T. Seliga, A. Thoma, A. Scholz, C. Berger:** Wrought Ni-Base Superalloys for Steam Turbine Applications beyond 700°C; Advanced engineering materials vol. 7; 2003, pp. 469-483.
- [2.3.11] **J. Wosik, H. J. Penkalla, K. Szot, B. Duebiel, F. Schubert, A. Czyska-Filemonowicz:** The Influence of Various Microscopic Techniques on the Quantification of Stereological Structure Parameters in Waspaloy Alloy; Prakt. Metallogr. vol. 39; 2002; pp. 140-154.
- [2.4.1] **S. Zhao, X. Xie, G. D. Smith, S. J. Patel:** Microstructural stability and mechanical properties of a new nickel-based superalloy; Materials Science and Engineering A, Vol. 355; 2003; pp. 96-105.
- [2.4.2] **N. N. Stepanova, V. A. Sazonova, D. P. Rodionov:** Influence of solidification conditions on γ' -phase thermal stability in $\langle 001 \rangle$ single crystals of Ni-based superalloys; Scripta Materialia Vol. 40; 1999; pp. 581-585.
- [2.4.3] **Y. F. Han, S. H. Li, M. C. Chaturvedi:** Microstructural stability of the directionally solidified γ' -base Superalloy IC6; Materials Science and Engineering A Vol. 160; 1993; pp. 271-279.
- [2.4.4] **O. Matsumoto, T. Honjo, Y. Yasumoto, T. Morijama, T. Tsuchiyama:** Grain Boundary Precipitates and Mechanical Properties of Alloy 706; Superalloys 718, 625, 706 and various Derivatives, Edited by E. A. Loria; 1994; pp. 389-399.
- [2.4.5] **F. Schubert:** Möglichkeiten zur Vorhersage unerwünschter Phasen in Technischen hochwarmfesten Nickellegierungen durch die Mittlere Elektronenleerstellenzahl; Archiv für Eisenhüttenwesen 42; 1971; pp. 501-507.
- [2.4.6] **L. R. Liu, T. Jin, N. R. Zhao, Z. H. Wang, X. F. Sun, H. R. Guan, Z. Q. Hu:** Microstructural Evolution of a Single Crystal Nickel-Base-Superalloys During Thermal Exposure; Materials letters vol. 53; 2003; pp. 4540-4546.
- [2.4.7] **J. Z. Zhu, T. Wang, A. J. Ardell S. H. Zhou, Z. K. Liu, L. Q. Chen:** Three-dimensional phase-field simulation of coarsening kinetics of γ' particles in binary Ni-Al alloys; Acta materialia vol. 52; 2004; pp. 2837-2845.
- [2.4.8] **I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov:** The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions; J. Phys. Chem. Solids vol. 19; 1961; pp. 35-50.
- [2.4.9] **C. Wagner:** Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen, Z. Elektrochemie 65; 1961; pp. 581-591.
- [2.4.10] **R. D. Vergrenovich, Y. V. Gudyma, S. V. Yarema:** Ostwald Ripening under Dislocation Diffusion; Scripta materialia vol. 46; 2002; pp. 363-367.
- [2.4.11] **<http://www.physik.uni-augsburg.de/>** (Ostwaldreifung, Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)-Theorie).
- [2.4.12] **T. Michaelis, T. Link:** Quantitative Analyse zur Vergrößerungskinetik der Nickellegierung IN 939; 23. Vortragsveranstaltung in Düsseldorf; Langzeitverhalten warmfester Stähle und Hochtemperaturwerkstoffe; 2000; pp. 69-75.
- [2.4.13] **Y. H. Han, P. Deb, M. C. Chaturvedi:** Coarsening behaviour of γ'' and γ' particles in Inconel alloy 718; Metal Science vol. 16; 1982; pp. 555-561.
- [2.4.14] **C. P. Sullivan, M. J. Donachie:** Iron-Base and Iron-Containing Superalloys; Source Book on Materials for Elevated-Temperature Application; American society of metals- Engineering bookshelf; 1979; pp. 239-250.

- [2.4.15] **B. R. Clark, F. B. Pickering:** Precipitation Effects in Austenitic Stainless Steels Containing Titanium and Aluminium Additions; JISI; 1967; pp. 70-84.
- [2.4.16] **K. A. Heck:** The Time-Temperature-Transformation Behaviour of Alloy 706; in Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives; Edited by E. A. Loria; The Minerals, Metals & Materials Society; 1994; pp. 393-404.
- [2.4.17] **T. Shibata, Y. Sudoh, T. Takahashi, Y. Yoshino, T. Ishiguro:** Effect of the Cooling Rate From Solution Treatment on Precipitation Behaviour and Mechanical Properties of Alloy 706; in Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives; Edited by E. A. Loria; The Minerals, Metals & Materials Society; 1997; pp. 379-388.
- [2.4.18] **C. Zener:** Kinetics of the Decomposition of Austenite; Trans.AIME;1946; pp. 550-562.
- [2.4.19] **D. Turnbull:** Theory of Cellular Precipitation; Acta Met.; 1967; pp. 55-63.
- [2.4.20] **W. Gruhl, D. Ammann:** Über die Abhängigkeit der Korngrenzenausscheidung von der Orientierung der benachbarten Kristalle; Acta Met.; 1955; pp. 347-353.
- [2.4.21] **W. C. Liu, Z. L. Chen, M. Yao:** Effect of Cold Rolling on the Precipitation Behaviour of δ Phase in INCONEL 718; Met. Trans. A; 1999; pp. 31-40.
- [2.4.22] **R. A. Fournelle, J. B. Clark:** The Genesis of the Cellular Precipitation Reaction; Met. Trans. A; 1972; pp. 2757-2767.
- [2.4.23] **S. C. Smith:** Microstructure; Trans.A.S.M; 1953; pp. 556-575.
- [2.5.1] **www.pro-physik.de**
- [2.5.2] **D. G. Pettifor:** Electron Theory in Materials Modeling; Acta Materialia vol. 51-The Golden Jubilee Issue; Selected topics in Materials Science and Engineering: Past, Present and Future ; 2003; pp. 5649-5673.
- [2.5.3] **J. C. Zhao, M. Henry:** CALPHAD-Is it Ready for Superalloy Design?; Advanced engineering materials vol.7; 2002; pp. 501-508.
- [2.5.4] **R. G. Barrows, J. B. Newkirk:** A Modified System for Predicting σ Formation; Metallurgical Transaction vol. 3; 1972; pp. 2889-2893.
- [2.5.5] **J. Z. Zhu, T. Wang, S. H. Zhou, Z. K. Liu, L. Q. Chen:** Quantitative interface models for simulating microstructure evolution; Acta Materialia vol. 52; pp. 833-840.
- [2.5.6] **J. O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman:** Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science; Calphad vol. 26; 2002; pp. 273-312.
- [2.5.7] **L. Kaufman, H. Berstein:** Computer Calculation of Phase Diagrams; Refractory Materials vol. 4; Academic Press; London 1970.
- [2.5.8] **N. Saunders:** Phase Diagram Calculations for Ni-Based Superalloys; in Superalloys 1996, Edited by R. D. Kissinger et al; 1996; pp.101-110.
- [2.5.9] **A. Prikhodovsky:** Modellierung von Reifungsprozessen und Anwendung auf das Thixoforming; Dissertation an der RWTH Aachen; Fakultät für Bergbau; Hüttenwesen und Geowissenschaften des RWTH; 2002.
- [2.5.10] **B. Sundman:** SGTE (Scientific Group Thermodynamic Europe) solution database of Jap.; Division of Computational Thermodynamics; Royal Institute of Technology; S-10044 Stockholm E-mail:bosso@met.kth.se; 1994.
- [2.5.11] **<http://www.thermocalc.com/>**
- [2.5.12] **B. Sundman:** Thermo-calc Users' Guide; Stockholm Sweden;1999.
- [2.5.13] **G. E. Fuchs, B. A. Boutwell:** Modeling of the Partitioning and Phase Transformation of an As-cast Third Generation Single Crystal Ni-base Superalloy; Materials Science and Engineering; 2002; pp. 72-79.
- [2.5.14] **H. J. Penkalla:** Phascal- Bedienungshandbuch; Jülich Deutschland.

Literaturverzeichnis

- [2.5.15] **H. J. Penkalla:** Herstellungs- und Lebensdauermodelle für den Einsatz von Ni-Basis-Werkstoffen in Dampfturbinen oberhalb von 700°C; Teilprojekt 4: Thermodynamische Modellierung der Langzeitstabilität; Präsentation auf Arbeitskreis der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e. V. "Werkstoffverhalten bei hoher Temperatur"; Braunschweig; 2003.
- [2.5.16] **A. Weisbrodt:** Beitrag zur Phasenkinetik in neuen Superlegierungen; Dissertation an der RWTH Aachen; Fakultät für Maschinenbau; 1990.
- [2.5.17] **M. Morinaga, Y. Murata, H. Yukawa:** Recent Progress in Molecular Orbital Approach to Alloy Design; Material science forum vols. 449-452; 2004; pp. 37-42.
- [2.5.18] **F. Schubert, H. J. Penkalla, A. Weisbrodt:** PHASCALC: An Improved Computer for the Calculation of Phase Kinetics, Microstructural Parameters and Microstructural Instabilities in Nickel-Base Superalloys; Eur. Conf. on Advanced Materials and Processes; Aachen; 1989.
- [2.5.19] **I. Steller:** Mikrostruktur und Verformungsmechanismen in einkristallinen Nickelbasis-Superlegierungen nach Zug- und Torsionsbelastung bei 1000°C; Dissertation an der RWTH Aachen; Fakultät für Maschinenbau; 1995.
- [2.6.1] **I. M. Watt:** The Principles and practice of Electron Microscopy-second edition; Printed in Great Britain at the University Press; Cambridge; 1997.
- [2.6.2] **B. Fultz, J. M. Howe:** Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials; Berlin: Springer; 2001.
- [2.6.3] **K. Engl, M. Beer, . Zweck, S. Miller, S. Bader, H. J. Lugauer, G. Brüderl, A. Lell, V. Härle:** TEM Investigation on Dislocation Density Reduction by In Situ Deposited SiN Intermediate Layers in MOVPE Grow AlGaIn/GaN Heterostructures on SiC and Al₂O₃ Substrates; Proceedings Microscopy Conference 2003; Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie 31st Conference; Edited by T. Gemming; Dresden; Germany; 2003; pp. 70-72.
- [2.6.4] **S. L. Flegler, J. W. Hackmann, K. L. Klomparens:** Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen = Scanning and transmission electron microscopy: an introduction; Heidelberg: Spektrum Akademischer Verl.; 1995.
- [2.6.5] **H. J. Penkalla:** TEM for Materials Analyses; Konferenzbeitrag: Materials Challenges of High efficient power generator; Serpong-Indonesien;2002.
- [2.6.6] **R. F. Egerton:** Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope-second edition; Plenum Press; New York-USA; 1996.
- [2.6.7] **A. K. Rokahr, H. Kohl:** Investigations of Precipitates using an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope (EFTEM); Proceedings Microscopy Conference 2003; Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie 31st Conference; Edited by T. Gemming; Dresden; Germany; 2003; pp. 92-93.
- [2.6.8] **www.gatan.com**
- [2.6.9] **C. E. Lyman, D. E. Newbury, J. I. Goldstein, D. B. Williams, A. D. Romig, J. T. Armstrong, P. Echlin, C. E. Fiori, D. C. Joy, E. Lifshin, K. R. Peters:** Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy; A Laboratory Workbook; Plenum Press; New York-USA; 1990.
- [2.6.10] **www.mikroanalytik.de**
- [2.6.11] **W. Zajac, B. J. Gabrys:** An Introduction to Neutron Scattering; in Applications of Neutron Scattering; Edited by B. J. Gabrys; 2000; pp. 1-27.
- [2.6.12] **P. J. Withers, A. P. Clarke:** A Neutron Diffraction Study of Load Partitioning in Continuous Ti/SiC Composites; Acta mater. vol. 46; 1998; pp. 6585-6598.
- [2.6.13] **P. Mikula:** Neutronová difrakce v ÚJF AV ČR v Řeži, Historie a součastnost; Material Structure vol. 9; 2001; pp. 52-64.
- [2.6.14] **www.psi.ch**

Literaturverzeichnis

- [2.6.15] **Y. A. Izyumov, N. A. Chernoplekov:** Neutron Spectroscopy; Translated from Russian by J. Büchner; 1992.
- [2.6.16] **A. Höfer:** Entwicklung eines Vielfach-Doppelkristalldiffraktometers für Neutronenkleinwinkelstreuung und Untersuchungen der Domänenstruktur verschieden orientierter Nickeleinkristalle; Physikalisch Technische Bundesanstalt PTB-Beticht; Braunschweig; 1997.
- [2.6.17] **J. Klenke:** Dreidimensionale Neutronendepolarisationsmessungen und Neutronenkleinwinkelstreuung zur Bestimmung der Korrelationslängen und Irreversibilitäten in der ferromagnetischen und Re-entrant Spinglas Phase von FeNiMn Legierungen; Physikalisch Technische Bundesanstalt PTB-Beticht; Braunschweig; 1999.
- [2.6.18] **A. Furrer:** Neutron Scattering in Novel Materials; Proceeding of the Eighth Summer School on Neutron Scattering; Edited by A. Furrer; 2000.
- [3.1] **P. W. Schilke, J. J. Pepe, R. C. Schwant:** Alloy 706 Metallurgy and Turbine Wheel Application; in Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives; Edited by E. A. Loria; The Minerals, Metals & Materials Society; 1994; pp. 1-12.
- [3.2] **H. J. Penkalla, J. Wosik, F. Schubert:** Microstructure and Structural Stability of Candidate Materials for Turbine Applications beyond 700°C; Proceeding of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering; 2002; pp. 335-344.
- [3.3] **S. Mannan, S. Patel, J. deBarbadillo:** Long Term Stability of Inconel Alloys 718, 706, 909 and Waspaloy at 593°C and 704°C; in Superalloys 2000; Edited by Pollock, Kissinger, Bowman, The Minerals, Metals & Materials Society; 2000; pp. 449-458.
- [3.4] **A. Thoma, A. Scholz, C. Berger:** Alloy Design for Ultra High Temperature Steam Turbine Applications: Creep Behaviour and Modelling of Creep; Proceeding of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering; 2002; pp. 1551-1560.
- [3.5] **J. Wosik:** Evaluation of the Long-Term Microstructural stability of selected Ni-base superalloys; Dissertation an Akademia Górniczo Hutnicza im Stanisława w Krakowie; Wydział Metalurgii i Inżynierii Materiałowej; Kraków; 2002.
- [3.6] **S. Müller, J. Rösler:** On the Creep Crack Growth Behavior of INCONEL 706; Steels and Materials for Power Plants Euromat vol.7; Edited by P. Neumann, D. Allen and E. Tenckhoff; Wiley-VCH-Verlag; 2000; pp. 352-358.
- [3.7] **G. Shen, J. Rollins, D. Furrer:** Microstructure Modelling of Forged WASPALOY Discs; Superalloys 1996; Edited by R. D. Kissinger; The Minerals, Metals & Materials Society; 1996; pp. 613-620.
- [3.8] **J. T. Yeom, S. J. Williams, N. K. Park:** Low-cycle Fatigue Life Prediction for Waspaloy; Materials at High Temperatures vol. 19; Science Reviews; 2002; pp. 153-161.
- [3.9] **X. Liu, B. Kang, K. M. Chang:** The Effect of Hold-Time on Fatigue Crack Growth Behaviors of WASPALOY Alloy at Elevated Temperature; Materials Science & Engineering A; 2002; pp. 8-14.
- [3.10] **J. Wosik, H. J. Penkalla, K. Szot, B. Dubiel, F. Schubert, A. Czyska-Filemonowicz:** Der Einfluss verschiedener mikroskopischer Techniken auf die Quantifizierung von stereologischen Strukturparametern der Waspaloy-Legierung; Practical Metallography; 2002;
- [3.11] **www.specialmetals.com**

Literaturverzeichnis

- [3.12] **J. Rösler, B. Böttger, M. Wolske, H. J. Penkalla, C. Berger:** Wrought Ni-base Alloys for Advanced Gas Turbine Disc and USC Steam Turbine Rotor Applications; Proceeding of the 7th Liège Conference; Materials for Advanced Power Engineering; 2002; pp. 89-106.
- [3.13] **A. Czyrska-Filemonowic, K. Spiradek:** Double Sides Extraction Replication; European Microscopy and Analysis; 1995.
- [3.14] **H. J. Penkalla:** Modern Methods of Specimen Preparation for TEM including Focus Ion Beam (FIB); Proceeding of 1st Stanisław Gorczyca Summer School of Advanced Transmission Electron Microscopy; Kraków Poland; 2003.

7 FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN

- γ - Gamma Phase
- γ' -Gamma-Strich Phase
- γ'' -Gamma-Zwei-Strich Phase
- γ^p - Grenzflächenenergie zwischen Ausscheidung und Matrix
- γ'_p - primäre Gamma-Strich Teilchen
- γ'_s - sekundäre Gamma-Strich Teilchen
- δ - Delta Phase
- η - Eta Phase
- η_p - Teilchenzahldichte
- λ - Lamellenabstand
- λ - Wellenlänge
- μ - Mu Phase
- ν - Frequenz
- ρ - normierter Teilchenradius
- σ - Sigma Phase
- ϕ - Mischphase
- ΔE - Energiedifferenz zwischen zwei Elektronenschalen (E_2-E_1)
- Ω - Molvolumen der Ausscheidung
- a_γ - Gitterparameter der γ -Matrix
- $a_{\gamma'}$ - Gitterparameter der γ' -Phase
- A_{\min}/A_{\max} - fereratio
- c_0 - Konzentration phasenbildender Elemente in der Matrix
- C - normierte Zeitkonstante
- C - Materialkonstante (Kapitel 2.6)
- C_i - Regressionskoeffizienten
- CALPHAD**® – Method of the Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry
- CC**- konventionell vergossen (Conventionally Cast)
- CIP** - cold isostatic pressing
- C_e - Konzentration phasenbildender Elemente in der Matrix
- CVD**- Chemical vapour deposition
- d - Teilchendurchmesser
- d - Probendicke (Kapitel 2.6)
- $\frac{d\sum}{d\Omega}$ - makroskopische Wirkungsquerschnitt
- \bar{d} - Mittelwert des Teilchendurchmessers
- \bar{d}_0 - Mittlerer Teilchendurchmesser zu Beginn der Ostwaldreifung
- D** - Diffusionskoeffizient
- DF** - Dunkelfeldabbildung
- DFG** - Deutsche Forschungsgemeinschaft
- DS** - stengelkristallin oder auch gerichtet erstarrt (Directionally Solidified)
- EDX** - Energiedispersive Röntgenanalytik (Energy Dispersive X-Ray)
- EELS** - Elektronenenergieverlustspektroskopie (English: Electron Energy Loss Spectroscopy)
- f** - Volumenanteil der ausgeschiedenen Teilchen
- F(q)** - Formfaktor für kugelförmige Teilchen
- FIB** - fokussierte Ionenstrahl (Focused Ion Beam)
- FZJ** - Forschungszentrum Jülich
- G** - Enthalpie

Formelzeichen und Abkürzungen

G_m - molare freie Enthalpie

$^{ex}G_m^\varphi$ - Exzessanteil der molare freie Enthalpie

$^{id}G_m^\varphi$ - Idealanteil der molare freie Enthalpie

$^{ref}G_m^\varphi$ - Anteil der molare freie Enthalpie im Referenzzustand

$^0G_i^\varphi$ - freie Enthalpie der Komponente i

x_i^φ - Molenbruch der Komponente i

GCP - Geometrisch Dichtgepackt (Geometrisch Close Packed)

GIF - Gatan image filter

GuD-Turbine - Gas und Dampfturbine

h - Plancksches Wirkungsquantum

HF - Hellfeldabbildungstechnik (English: BF Bright Field)

HIP - Hot isostatic pressing

HRTEM - Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (High Resolution
Transmission Electron Microscopy)

INKO® - International Nickel Company

$I(\vec{q})$ - Intensität in Abhängigkeit vom Streuvektor q

IWV - Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

k, K'' - Geschwindigkeitskonstanten

\vec{k}_r - Wellenzahlvektor der gestreuten Welle (in Richtung des gestreuten Neutrons)

\vec{k}_i - Wellenzahlvektor der einfallenden Welle (in Richtung des Primärstrahls der Neutronen)

K_1, K_2, K_1^* - Körner

ln l_{mAi} - die Löslichkeitsgrenze für das Ai-Element

LM - Lichtmikroskopie

LSW-Theorie - Lifshitz, Slyozow, Wagner-Theorie

Md-Wert - mit dem Elektronegativität korreliert, Kriterium für TCP-Bildung

NKWS - Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS - Small Angle Neutron Scattering)

Nv-Wert - mittlere Elektronenleerstellenzahl, Kriterium für TCP-Bildung

q - Verhältnis d/t , t -Dicke

\vec{q} - Streuvektor

ODS - Oxide dispersion strengthened

PHASCALC® - Phase Calculation Programm entwickelt bei H.J. Penkalla,
Forschungszentrum Jülich, Germany

PIPS - Precision Ion-Polishing SystemTH

P_{LM} - Larson-Miller Parameter

PM - Pulvermetallurgie

$r_m(t)$ - Mittelwert der Teilchenradius

$r_m(0)$ - der Mittlere Teilchenradius zu Beginn der Oswaldreifung

R - Allgemeine Gaskonstante

R - Teilchenradius (Kapitel 2.6)

R_A - Atomradius

R_B - Atomradius

R_K - Radius der kugelförmige Teilchen

R_G - Guinier-Radius

REM - Rasterelektronenmikroskope im Englischen: Scanning Electron Microscope; SEM

Formelzeichen und Abkürzungen

RS - Rückstreuielektronen-Modus

SC- einkristallin (single crystal)

SINQ - Swiss Spallation Neutron Source

t – Zeit

T - Temperatur

TBC - Thermal barrier coating

TCP - Topologisch Dichtgepackt (Topologically Closed Packed)

TEM – Transmissionselektronenmikroskopie

Thermo-Calc® - Thermo-Calc Programm entwickelt bei Department of Material Science and Engineering KTH, Stockholm, Sweden

Ni-DATA® - Database entwickelt bei N. Saunders, Thermotech LTD UK

UCS-Dampfturbine - Ultra Super Critical-Dampfturbine

VIM- Induktionsschmelzen im Vakuum (Vacuum Induction Melting)

Z - Ordnungszahl

ZTA - (Zeit-Temperatur- Ausscheidung)-Diagramm, English TTP-time temperature precipitation

Formelzeichen und Abkürzungen

1. **Fusion Theory**
Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages
ISBN: 3-89336-219-3

2. **Radioactive Waste Products 1997**
Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages
ISBN: 3-89336-225-8

3. **Energieforschung 1998**
Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 20. bis 26. September 1998 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),
500 Seiten
ISBN: 3-89336-226-6

4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Abstracts of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages
ISBN: 3-89336-227-4

5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**
Proceedings of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X
pages
ISBN: 3-89336-228-2

6. **Schule und Energie**
1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und
04.06.1998
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten
ISBN: 3-89336-231-2

7. **Energieforschung**
Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),
505 Seiten
ISBN: 3-89336-211-8

8. **Liberalisierung des Energiemarktes**
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten
ISBN: 3-89336-248-7

9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages
ISBN: 3-89336-258-4

10. **High Temperature Materials Chemistry**
Abstracts of the 10th International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages
ISBN: 3-89336-259-2

11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages
ISBN: 3-89336-263-0

12. **Zukunft unserer Energieversorgung**
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),
IV, 298 Seiten
ISBN: 3-89336-268-1

13. **Implementing Agreement 026**
For a programme of research, development and demonstration on advances fuel cells
Fuel Cell Systems for Transportation
Annex X. Final Report 1997 - 1999
edited by B. Höhle; compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages
ISBN: 3-89336-275-4

14. **Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berstsichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik**
Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for Innovative Nuclear Applications
von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten
ISBN: 3-89336-276-2

15. **High Temperature Materials Chemistry**
Proceedings of the 10th International IUPAC Conference
held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany
Part I and II
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages
ISBN: 3-89336-259-2

16. **Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten**
von S. König (2001), XII, 194 Seiten
ISBN: 3-89336-284-3

17. **Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten
ISBN: 3-89336-285-1

18. **Energie und Mobilität**
Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 24. September bis 28. September 2001 im Congressentrum Rolduc und im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001),
205 Seiten
ISBN: 3-89336-291-6

19. **Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)
PDF-Datei auf CD
ISBN: 3-89336-310-6

20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Abstracts of the 7th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
c. 200 pages
ISBN: 3-89336-311-4

21. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Proceedings of the 7th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
XXIV, 1814, XII pages
ISBN: 3-89336-312-2

22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),
IV, 230 Seiten
ISBN: 3-89336-313-0

23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch
Informationstechnologien**
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten
ISBN: 3-89336-315-7

24. **Energieforschung in Deutschland**
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer
Energietechniken
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,
zahlreiche farb. Abb.
ISBN: 3-89336-317-3

25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitäts-
wirtschaft**
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten
ISBN: 3-89336-322-X

26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy
Congress VII**
Proceedings
edited by D. Stolten and B. Emonts (2003), VI, 248 pages
ISBN: 3-89336-332-7

27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**
Proceedings
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages
ISBN: 3-89336-335-1

28. **Methanol als Energieträger**
von B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten
ISBN: 3-89336-338-6

29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren:
Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-
Abtrennung**
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten
ISBN: 389336-351-3

30. **Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brenn-
stoffzellen**
von Matthias Gebert (2004), 194 Seiten
ISBN: 3-89336-355-6

31. **Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalt-
haltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle
(SOFC)**
von Andreas Mai (2004), 100 Seiten
ISBN: 3-89336-356-4

32. **Energy Systems Analysis for Political Decision-Making**
edited by J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, R. Eich (2004), 180 pages
ISBN: 3-89336-365-3

33. **Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in
stationären und Flug-Gasturbinen**
von R. Vaßen (2004), 141 Seiten
ISBN: 3-89336-367-X

34. **Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens
von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem**
von P. Majerus (2004), 157 Seiten
ISBN: 3-89336-372-6

35. **Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf die optischen Eigenschaften der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von a-Si:H und μ c-Si:H**
von N. Senoussaoui (2004), 120 Seiten
ISBN: 3-89336-378-5

36. **Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorelementen für innovative Wasserstoff-Rekombinatoren**
von I.M. Tragsdorf (2005), 119 Seiten
ISBN: 3-89336-384-X

37. **Bruchmechanische Untersuchungen an Werkstoffen für Dampfkraftwerke mit Frischdampftemperaturen von 500 bis 650°C**
von L. Mikulová (2005), 149 Seiten
ISBN: 3-89336-391-2

38. **Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700 °C**
von T. Seliga (2005), 106 Seiten
ISBN: 3-89336-392-0

Eine Steigerung des Wirkungsgrades konventioneller Dampfturbinen ist durch Erhöhung der Arbeitstemperatur auf 700 bis 720 °C zu erreichen. Dazu müssen für die hochbelasteten Komponenten die bisher angewendeten ferritischen Stähle durch Ni-(Fe)-Basis-Schmiedewerkstoffe ersetzt werden, deren Anwendungseigenschaften angepasst werden müssen. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Gefügestabilität wichtiger Nickelbasislegierungen für die genannten Anwendungen.

Autor:

Tomáš Seliga studierte an der Hüttentechnischen Fakultät der TU-Košice, Slowakei. Der Autor begann am Forschungszentrum Jülich im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik im Jahr 2001 mit den Untersuchungen des Gefüges (inklusive Transmission Elektron Mikroskopie) und der Gefügestabilität an neu-entwickelten Legierungen für zukünftige Dampfturbinen. Der Inhalt dieses Buches wurde von der RWTH-Aachen als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigt.

Institut:

Das IWV-2 führt Forschung auf dem Gebiet der Werkstoffentwicklung und Werkstoffcharakterisierung für effiziente Gas- und Dampfkraftwerke, Hochtemperaturbrennstoffzellen sowie thermisch hochbelastete Komponenten für zukünftige Fusionsanlagen durch. Die wissenschaftlichen Kompetenzfelder des IWV-2 sind die physikalisch-mechanischen Eigenschaften metallischer Hochtemperaturwerkstoffe sowie von keramischen Werkstoffen, die als Strukturwerkstoffe oder als Beschichtungssysteme eingesetzt werden. Weitere Forschungsschwerpunkte sind die Untersuchung des Hochtemperaturkorrosionsverhaltens metallischer und keramischer Werkstoffe und Beschichtungssysteme sowie die Bestimmung ihrer thermochemischen Eigenschaften.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band/Volume 38
ISBN 3-89336-392-0

Energietechnik
Energy Technology