

**Universität Erlangen-Nürnberg**  
**Institut für Werkstoffwissenschaften**  
Lehrstuhl WW I – Allgemeine Werkstoffeigenschaften

Prof. Dr. M. Göken



## **Abschlussbericht**

zum 1. Teilvorhaben (Lehrstuhl WW I) des Instituts für  
Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen-Nürnberg im BMBF-  
Projekt "Entwicklung einer neuen Legierung für die gerichtete Erstarrung  
großer Schaufeln für stationäre Gasturbinen"

Thema:	Gitterfehlpassung und Gefügevergrößerung
Projektlaufzeit:	01.07.1997-30.06.2002 (zusammen mit Projektpartner WTM)
Projektleiter:	Prof. Dr. H. Mughrabi
Projektbearbeiter:	Dr.-Ing. F. Pyczak

# 1 Arbeiten während des Projektes

Die Arbeiten am Lehrstuhl WW I konzentrierten sich in ihrem Projektbeitrag primär auf die Mikrostruktur, die Gitterfehlpassung und das  $\gamma/\gamma'$ -Gefüge der zu entwickelnden Legierungen. In diesem Zusammenhang wurden folgende Legierungseigenschaften untersucht:

- Die  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur der Ausgangszustände
- Die Verteilung der Legierungselemente zwischen  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase
- Die Anwendbarkeit der sogenannten  $M_D$ - oder *New Phacomp*-Methode auf die Legierungen.
- Der Volumenanteil und die Form und Größe der  $\gamma'$ -Ausscheidungsphase im Ausgangszustand nach Hochtemperaturauslagerung und nach Hochtemperaturverformung
- Die Gitterkonstanten beider Phasen ( $\gamma$  und  $\gamma'$ ) im Ausgangszustand, nach Hochtemperaturauslagerung mit der Methode der Röntgenbeugung und mit hoher lateraler Auflösung an verschiedenen Positionen der dendritischen Struktur am Elletra Synchrotron in Triest.
- Die Eigenschaften der TCP-Phasen (TCP: Topologically closed packed) und ihre Auswirkungen auf das umgebende  $\gamma/\gamma'$ -Gefüge

Die Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt 2 einzeln dargestellt, und in Abschnitt 3 zusammengefaßt.

## 2 Ergebnisse

### 2.1 $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur der Ausgangszustände

Die Mikrostruktur der Ausgangszustände, wie sie vom Projektpartner DPC-Bochum GmbH nach Guß und Aushärtungswärmebehandlung geliefert wurden, wurden qualitativ im REM (Rasterelektronenmikroskop) und TEM (Transmissionselektronenmikroskop) charakterisiert. Bei den in diesem Abschnitt gezeigten Ausgangszuständen können anhand der Mikrostruktur zwei Gruppen unterschieden werden. Die Legierungen 1 und 14 ohne Rhenium besitzen würfelförmige  $\gamma'$ -Partikel mit einer mittleren Kantenlänge von etwa 300 nm (Abbildungen 1 a und 5 a). Im Gegensatz dazu besitzen alle Legierungsvarianten, die Rhenium enthalten, also die Legierungen 7, 8 und 10, würfelförmige oder leicht rundliche  $\gamma'$ -Partikel von etwa 200 nm Kantenlänge im Kernbereich der Dendriten, während die  $\gamma'$ -Ausscheidungen im interdendritischen Bereich eine Größe von bis zu 1  $\mu\text{m}$  erreichen (Abbildungen 2 a, 3 a und 4 a). Diese Variationen in der Teilchengröße

scheinen ein Effekt des Rheniums zu sein, da unabhängig, ob Ruthenium oder Iridium zulegiert ist, wie im Fall von Legierung 8 und 10, oder ob nur Rhenium als zusätzliches Element vorliegt, wie bei Legierung 7, die Größenunterschiede zwischen  $\gamma'$ -Teilchen im Dendritenkern und interdendritischen Bereich zu beobachten sind. Da Rhenium die Diffusion in der Legierung behindert und außerdem stark zwischen Dendritenkern und interdendritischem Bereich segregiert [1, 2], führt die hohe Konzentration von Rhenium im Dendritenkern offensichtlich dazu, daß die  $\gamma'$ -Teilchen dort langsamer vergrößern als in den weniger Rhenium enthaltenden interdendritischen Bereichen oder in den rheniumfreien Legierungsvarianten.

Sekundäres  $\gamma'$  tritt in in großer Menge nur in der Legierungsvariante Legierung 8 auf (Abbildung 3 b) und wird in sehr geringem Anteil noch in den TEM-Dunkelfeldaufnahmen von Legierung 7 und 14 gefunden (Abbildungen 2 b und 5 b). Ob die Ausscheidung von sekundären  $\gamma'$ -Partikeln in Legierung 8 im Zusammenhang mit der Anwesenheit des Elements Ruthenium in dieser Legierungsvariante steht, kann aufgrund der wenigen experimentellen Befunde zu Ruthenium nur vermutet werden.

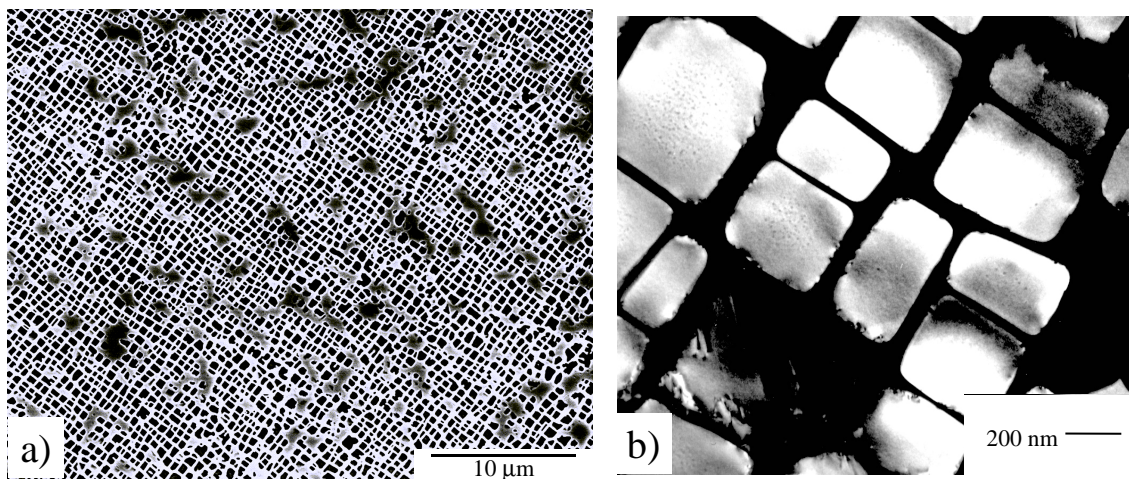


Abbildung 1: a) Die REM-Aufnahme zeigt die Mikrostruktur der Legierung 1 im vollständig wärmebehandelten und ausgehärteten Zustand. b) TEM-Dunkelfeldaufnahme der Legierung 1 unter Verwendung des (003)-Überstruktur-Reflexes. Die schon in der REM-Aufnahme sichtbaren  $\gamma'$ -Teilchen sind bei höherer Vergrößerung gut zu erkennen.

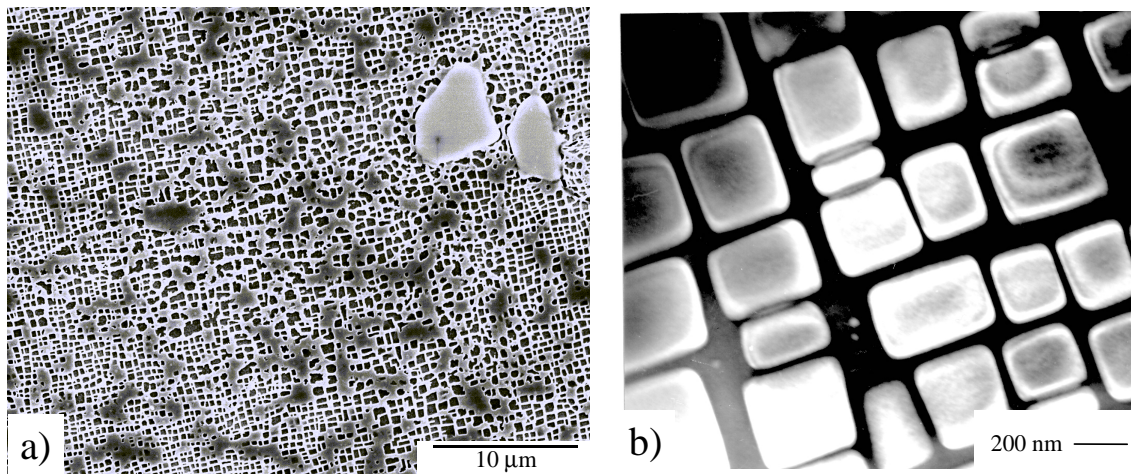


Abbildung 2: a) Die REM-Aufnahme zeigt die Mikrostruktur der Legierung 7. Neben zwei Bereichen mit fein ausgeschiedenen kubischen  $\gamma'$ -Partikeln ist diagonal (von links oben nach rechts unten) ein Band erheblich größerer unregelmäßig geformter  $\gamma'$ -Partikel zu erkennen. b) In dieser Dunkelfeldaufnahme ((003)-Überstruktur-Reflex), die im TEM in einem Dendritenkern von Legierung 7 aufgenommen wurde, sieht man die würfelförmigen ca. 200 nm großen  $\gamma'$ -Teilchen, die auch in der REM-Aufnahme in diesen Bereichen vorliegen. Zusätzlich sind in einem breiten  $\gamma$ -Matrixkanal noch globulitische sekundäre  $\gamma'$ -Partikel zu erkennen.

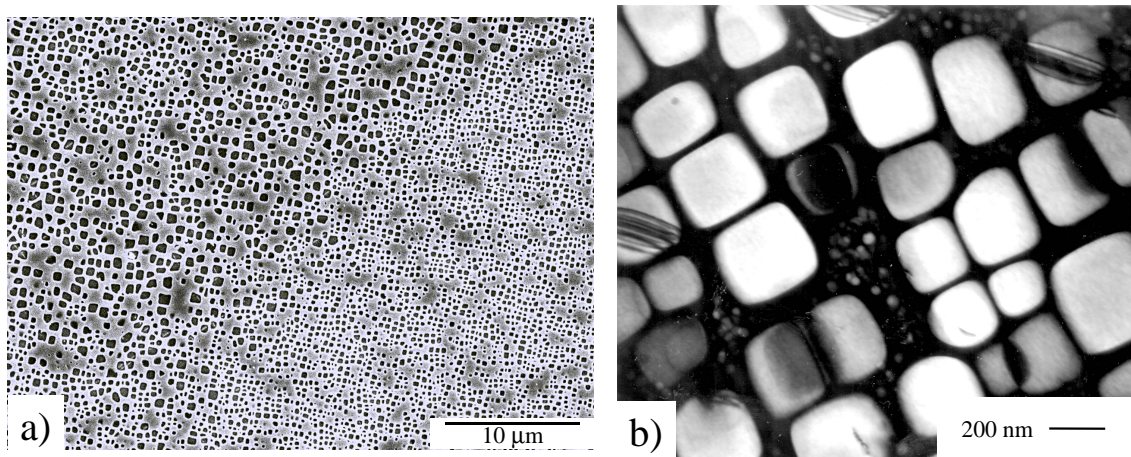


Abbildung 3: a) Die REM-Aufnahme der Legierung 8 zeigt zwei deutlich getrennte Bereiche mit unterschiedlichen  $\gamma'$ -Teilchengrößen. Im Dendritenkern befinden sich feinere Ausscheidungsteilchen, im interdendritischen Bereich können größere  $\gamma'$ -Partikel festgestellt werden. b) Dunkelfeldaufnahme der  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur von Legierung 8 (unter Verwendung des (003)-Überstruktur-Reflexes). In den breiteren Matrixkanälen von Legierung 8 treten im verstärkten Maß sekundäre  $\gamma'$ -Ausscheidungen auf, die als Kugeln von unter 10 nm Größe ausgeschieden werden.



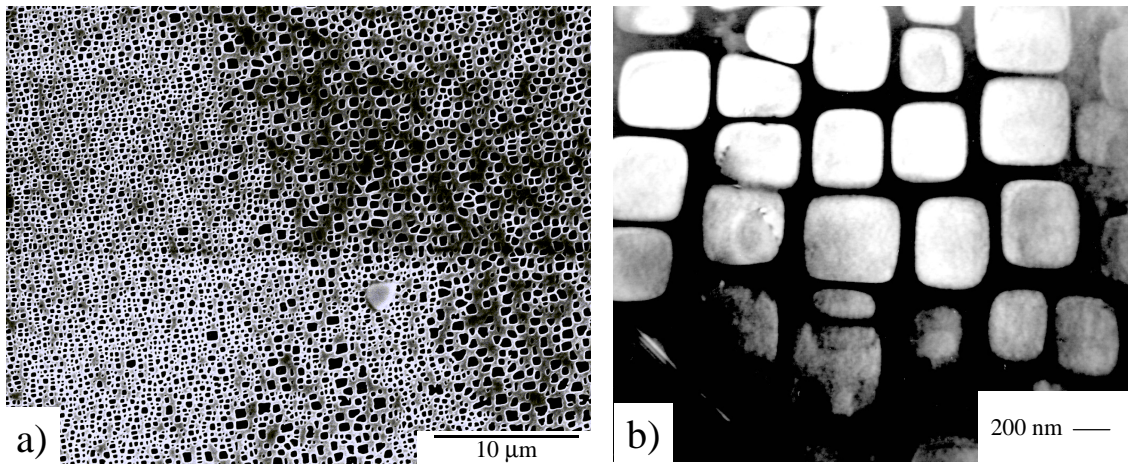


Abbildung 4: a) Die REM-Aufnahme der  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur von Legierung 10 zeigt die feinen leicht abgerundeten  $\gamma'$ -Würfel in den Dendritenkernen und Dendritenarmen deutlich abgegrenzt von interdendritischen Bereichen mit den erheblich größeren  $\gamma'$ -Partikeln. b) Die TEM-Dunkelfeldaufnahme zeigt die Mikrostruktur der Legierung 10 im Dendritenkernbereich, wobei der (003)-Überstruktur-Reflex zur Abbildung verwendet wurde.

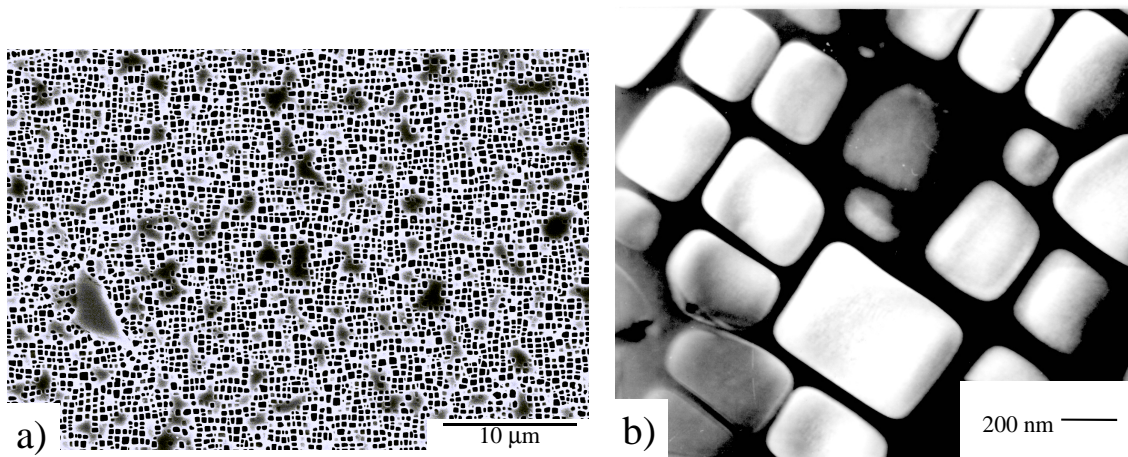


Abbildung 5: a) REM-Aufnahme einer Probe des Ausgangszustandes der Legierung 14. Die  $\gamma'$ -Teilchen besitzen kubische Form und zeigen keine auffälligen Größenunterschiede. b) Die TEM-Dunkelfeldaufnahme (Überstruktur-Reflex (003)) der Legierung 14 zeigt die  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur. Die Teilchen sind würfelförmig mit leicht abgerundeten Ecken und einer Kantenlänge von etwa 300 nm.

## 2.2 Elementverteilung zwischen $\gamma$ - und $\gamma'$ -Phase

In einem zweiphasigen Material wie einer Nickelbasis-Superlegierung wird die Wirkungsweise eines bestimmten Legierungselements stark davon bestimmt, ob sich dieses Element in der  $\gamma$ -Matrix, der  $\gamma'$ -Phase oder zwischen beiden gleichverteilt ausscheidet. Um chemische Zusammensetzungen mit der notwendigen lokalen Auflösung zu messen, wird die Methode der energiedispersiven Spektroskopie (EDS) im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) verwendet. Die Ergebnisse wurden in der Form von sogenannten  $k$ -Faktoren ausgewertet. Der  $k$ -Faktor ist als Konzentration des Legierungselements in der  $\gamma'$ -Phase dividiert durch den Gehalt des Legierungselements in der  $\gamma$ -Matrix, jeweils in Atomprozent, definiert. In den untersuchten Legierungen ergaben sich für die meisten Legierungselemente keine überraschenden Abweichungen von dem aus der Literatur [3, 4] bekannten Verteilungsverhalten (siehe Tabellen 1 - 5). Aluminium, Tantal und Titan reichern sich bevorzugt in der  $\gamma'$ -Phase an. Die Elemente Molybdän, Chrom und besonders Rhenium sind stark in der  $\gamma$ -Phase konzentriert. In der Reihe der untersuchten Legierungen war das Verteilungsverhalten von Wolfram nicht eindeutig. In zwei Fällen (Legierung 8 und 14) reichert sich Wolfram in der  $\gamma$ -Matrix an, so wie aus der Literatur bekannt [3]. In den restlichen Legierungen teilte sich der Gehalt an Wolfram gleichmäßig zwischen  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase auf.

Tabelle 1:  $k$ -Faktoren der Legierungselemente in Legierung 1. In der Legierung 1 wurde nur eine Messung vorgenommen.

Element	k	Fehler
Al	7.077	—
Ti	8.333	—
Cr	0.086	—
Co	0.345	—
Ni	1.547	—
Ta	12.500	—
W	0.852	—
Mo	0.083	—

Tabelle 2: k-Faktoren der verschiedenen Legierungselemente in Legierung 7—die Ergebnisse wurden aus drei Messungen gemittelt; infin. steht für unendlich; d.h. der Tantalgehalt in der  $\gamma$ -Matrix war nicht meßbar

Element	k	Fehler
Al	3.745	0.178
Ti	9.293	2.347
Cr	0.100	0.009
Co	0.339	0.011
Ni	1.466	0.013
Ta	infin.	—
W	1.214	0.368
Re	0.092	0.001
Mo	0.289	0.057

Tabelle 4: k-Faktoren der Legierungselemente in Legierung 10, gemittelt aus drei Messungen

Element	k	Fehler
Al	3.214	0.306
Ti	4.547	0.643
Cr	0.136	0.007
Co	0.360	0.002
Ni	1.324	0.032
Ta	7.107	2.382
W	0.983	0.105
Re	0.072	0.009
Ir	1.100	0.547
Mo	0.353	0.036

Tabelle 3: k-Faktoren der Legierungselemente in der Legierung 8. In Legierung 8 wurde nur eine Messung vorgenommen.

Element	k	Fehler
Al	2.703	—
Ti	5.000	—
Cr	0.169	—
Co	0.427	—
Ni	1.351	—
Ta	3.846	—
W	0.676	—
Re	0.103	—
Ru	0.221	—
Mo	0.301	—

Tabelle 5: k-Faktoren der Legierungselemente in Legierung 14, gemittelt aus zwei Messungen

Element	k	Fehler
Al	2.811	0.441
Ti	6.423	0.027
Cr	0.123	0.007
Co	0.365	0.004
Ni	1.446	0.029
Ta	4.033	0.259
W	0.598	0.082
Mo	0.269	0.062

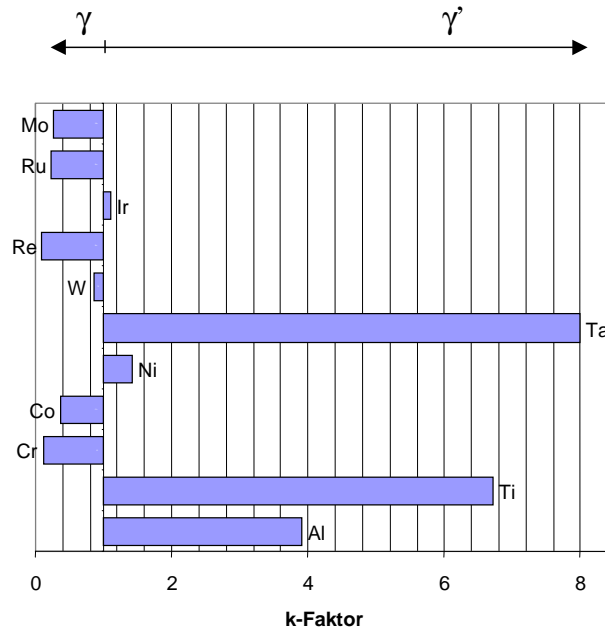


Abbildung 6: Mittlere  $k$ -Faktoren der verschiedenen Legierungselemente in den Legierungen 1, 7, 8, 10 und 14

Die Elemente Ruthenium und Iridium, die bisher nicht standardmäßig in Nickelbasis-Superlegierungen zulegiert werden, zeigten teilweise in den untersuchten Legierungen ein Verteilungsverhalten, das nicht dem aus der Literatur [4, 5] bekannten entsprach. Besonders Vermutungen [6], daß durch die Zugabe von Ruthenium andere Refraktärelemente wie

Wolfram und Rhenium aus der  $\gamma$ - in die  $\gamma'$ -Phase verdrängt würden (sog. Reverse Partitioning), lassen sich in den untersuchten Legierungen nicht bestätigen. Wolfram und Rhenium ändern ihr Verteilungsverhalten zwischen  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase auch in rutheniumhaltigen Legierungen nicht, während das Ruthenium selber stark in der  $\gamma$ -Matrix angereichert ist. Iridium hingegen teilt sich etwa gleichmäßig zwischen  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase auf. Zur besseren Übersicht wurden die aus allen untersuchten Legierungen gemittelten  $k$ -Faktoren in Abbildung 6 aufgetragen.

### 2.3 Modellierung verschiedener Legierungseigenschaften

Es existieren zum jetzigen Zeitpunkt verschiedene Modellierungsverfahren, die den Anspruch erheben, neben einigen anderen Legierungseigenschaften die Stabilität einer bestimmten Legierungszusammensetzung gegen die Ausscheidung sogenannter Spröd- oder TCP-Phasen (Topologically closed packed) vorherzusagen.

Im Rahmen dieses Projekts wurde die sogenannte  $M_D$ -Methode genauer untersucht, da sie den Anspruch erhebt, auf exakten physikalischen Modellen für die

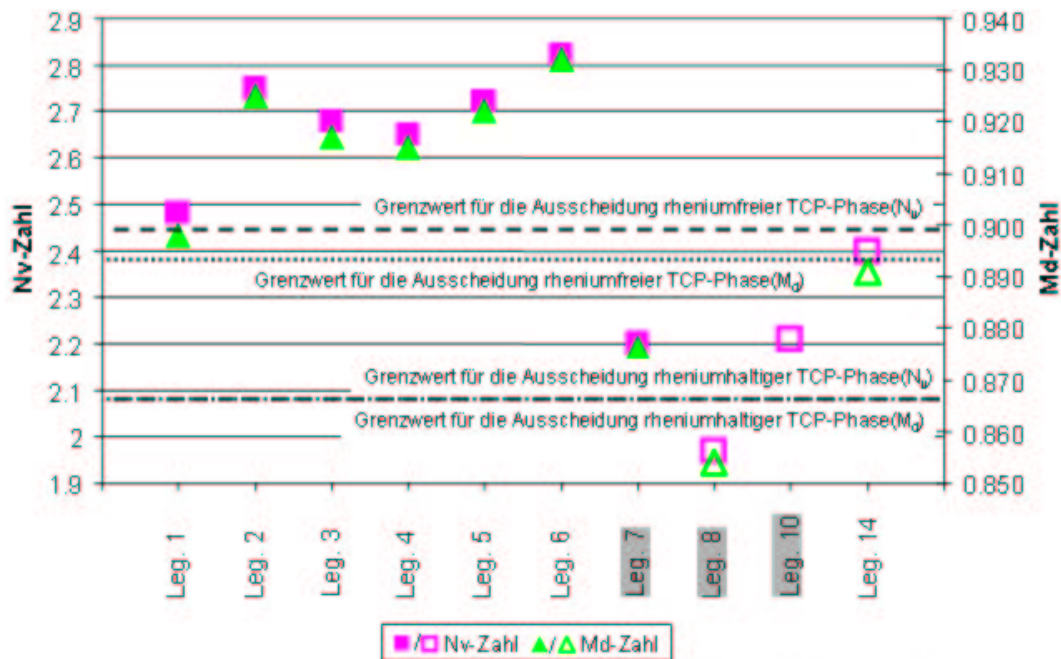


Abbildung 7: In der Grafik sind die  $N_v$ - und  $M_D$ -Zahlen (Quadrate und Dreiecke) einer Reihe von untersuchten Legierungen aufgetragen. Sowohl für die  $N_v$ - als auch für die  $M_D$ -Methode wurde eine Grenzlinie eingetragen, die die phasenstabilen Legierungszusammensetzungen in rheniumfreien bzw. rheniumhaltigen (grau unterlegt) Legierungen von den phaseninstabilen trennt. Die phasenstabilen Legierungen sind durch offene, die phaseninstabilen durch geschlossene Symbole dargestellt.

Wechselwirkung der Legierungselemente untereinander zu beruhen, und trotzdem der

Aufwand für die Phasenstabilitätsanalyse für eine bestimmte Legierungszusammensetzung sehr gering ist. In der  $M_D$ -Methode werden die Energien der äußeren Atomorbitale eines Legierungselementes als Maß für das Bindungsverhalten herangezogen [7]. Im folgenden werden an einigen ausgewählten Beispielen die  $M_D$ -Methode und ihre Abwandlungen zur Vorhersage verschiedener Legierungseigenschaften der untersuchten Legierungen verwendet und

die Ergebnisse mit dem tatsächlich gemessenen Legierungsverhalten verglichen. Im wichtigsten Einsatzgebiet von Modellierungsmethoden, der Vorhersage der Phasenstabilität von Legierungen, können weder die  $M_D$ - noch die mit ihr verglichene  $N_V$ -Methode das Auftreten von TCP-Phasen in rheniumhaltigen Legierungen eindeutig vorhersagen. Wie in Abbildung 7 zu sehen, ist der in rheniumfreien Legierungen ermittelte Grenzwert für die TCP-Phasenausscheidung nicht in rheniumhaltigen Legierungen anwendbar. Insofern bietet die  $M_D$ -Methode gegenüber der traditionellen  $N_V$ -Methode keine nachweisbaren Vorteile.

Vorhersagen über den  $\gamma'$ -Volumenanteil einer Reihe der untersuchten Legierun-



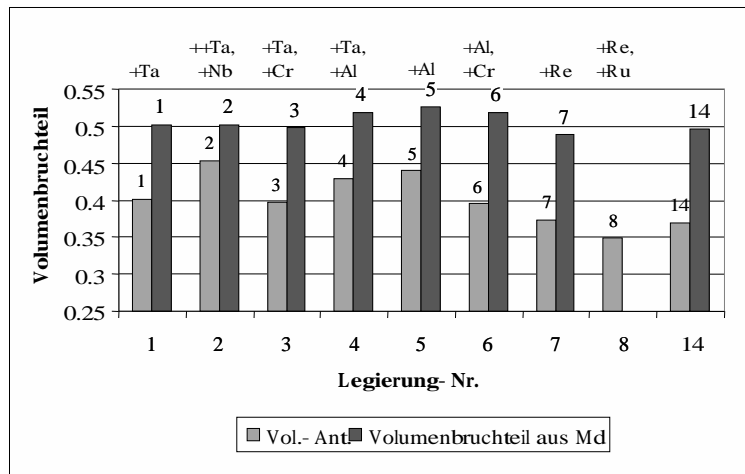


Abbildung 8: Die  $\gamma'$ -Volumenbruchteile der Legierungen 1 bis 8, sowie von Legierung 14, die unter Verwendung einer modifizierten  $M_D$ -Formel aus der nominellen chemischen Zusammensetzung der einzelnen Legierungen ermittelt wurden, werden mit den durch Auswertung von REM-Bildern bestimmten experimentellen  $\gamma'$ -Volumenanteilen verglichen.

gen, die mit einer modifizierten  $M_D$ -Methode berechnet wurden, stimmen nicht mit den gemessenen Werten überein. Allerdings liegen die vorhergesagten Werte durchweg um etwa 10 % zu hoch. Die relativen Änderungen des  $\gamma'$ -Volumenanteils aufgrund einer veränderten Legierungszusammensetzung wurden von dem Modellierungsverfahren hingegen gut wiedergegeben. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 8 im Vergleich zu Volumenbruchteilen, die mit der Methode der quantitativen Gefügeanalyse im REM bestimmt wurden, aufgetragen. Die hier dargestellten Ergebnisse sind natürlich nicht nur von Interesse, um die Qualität der Modellierung abzuschätzen, sondern die experimentellen Ergebnisse geben auch wertvolle Hinweise auf die Beeinflussung des  $\gamma'$ -Volumenanteils durch die einzelnen Legierungselemente. Der  $\gamma'$ -Volumenanteil einer Nickelbasis-Superlegierung wird stark vom Gehalt an bestimmten Legierungselementen beeinflusst, die entweder die Ausscheidung von  $\gamma'$ -Phase fördern oder unterdrücken. Von den Elementen, die den Anteil an  $\gamma'$ -Phase erhöhen, sind Aluminium und Titan die wichtigsten. Im Gegensatz dazu erniedrigen Zugaben von Molybdän, Wolfram, Chrom oder Rhenium den Anteil an  $\gamma'$ -Phase. Besonders effizient zur Steigerung des  $\gamma'$ -Volumenanteils scheint ein erhöhter Aluminiumgehalt beizutragen. In den gemessenen  $\gamma'$ -Volumenanteilen macht sich die Zugabe von 2 Gew.% Aluminium in den Legierungen 4 und 5 in einer Erhöhung des  $\gamma'$ -Volumenanteils zwischen 3 % und 4 % bemerkbar. Auch daß Chrom den  $\gamma'$ -Volumenanteil einer Legierung erniedrigt, ließ sich durch einen Vergleich zwischen den Legierungen 5 und 6 belegen, denn der  $\gamma'$ -Volumenanteil in Legierung 6 verringert sich um etwa 5 % aufgrund eines um 2 Gew.% erhöhten Chromgehalts. Tantal reichert sich zwar als Legierungselement stark in der  $\gamma'$ -

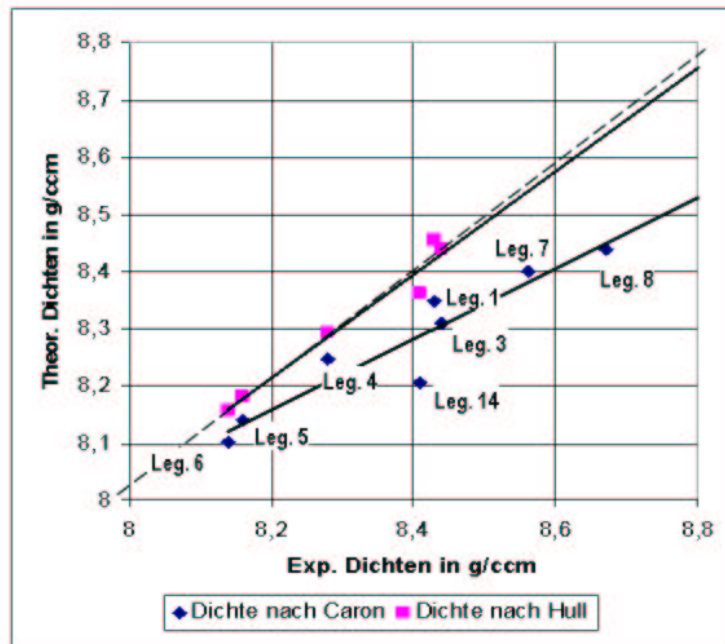


Abbildung 9: In der Grafik sind die Dichtewerte verschiedener untersuchter Legierungen, die mit der Formel von Hull (Quadrate) und mit der Formel von Caron (Rauten) bestimmt wurden, über den durch Auftriebswägung ermittelten Dichten der jeweiligen Legierung aufgetragen.

Phase an, aber die Auswirkungen auf den Volumenanteil der  $\gamma'$ -Phase sind nicht besonders stark, wie durch den Vergleich der Legierungen 1 und 3 mit erhöhtem Tantalgehalt gegenüber Legierung 14 zu sehen ist.

Natürlich ist die Datenbasis für eine Simulation desto unsicherer, je neuer und unbekannter ein Legierungselement ist. Als Beispiel sind hier die Abweichungen in einer von Caron vorgeschlagenen Formel zur Berechnung der Dichte von Nickelbasis-Superlegierungen gezeigt, falls sie auf die untersuchten Legierungen angewendet wird, die Rhenium und/oder Ruthenium enthalten (Abbildung 9). Diese Formel, die auf einem rein empirischen Ansatz beruht, um die Auswirkung einzelner Legierungselemente auf die Dichte zu quantifizieren, wird mit der bekannten Formel von Hull für die Berechnung der Dichten verglichen. Man erkennt, daß sich im Falle der untersuchten Legierungen besonders bei den rhenium-, ruthenium- und iridiumhaltigen Varianten, starke Abweichungen vom tatsächlichen Wert ergeben. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die  $M_D$ -Methode Vorhersageergebnisse mit vergleichbarer Präzision wie die  $N_V$ -Methode liefert. Unabhängig von der Methode treten bei manchen Legierungselementen mit beiden Modellierungsverfahren Probleme auf, verlässliche Vorhersagen über das Verhalten von Legierungszusammensetzungen zu machen, in denen sie zulegiert sind. Besonders Rhenium verursacht bei der Modellierung von Legierungseigenschaften Probleme, wie an den Vorhersagen bezüglich der Phasenstabilität

(Abbildung 7) und der Dichte (Abbildung 9) zu sehen ist. Da das Element Rhenium sich stark in den Dendritenkernen anreichert, ist es nicht möglich, verlässliche Voraussagen über Legierungseigenschaften zu treffen, wenn man ein Modell mit einer konstanten Rheniumkonzentration für die gesamte Legierung ansetzt. Zusätzlich scheiden sich in rheniumhaltigen Legierungen TCP-Phasen bei Legierungszusammensetzungen aus, deren  $N_V$ - bzw.  $M_D$ -Zahlen erheblich niedriger sind als die kritischen  $N_V/M_D$ -Zahlen für die Ausscheidung von TCP-Phasen in rheniumfreien Legierungszusammensetzungen. Für die Phasenstabilitätsanalysen in rheniumhaltigen Nickelbasis-Superlegierungen muß also ein neuer Grenzwert für die Ausscheidung von TCP-Phasen ermittelt werden.

## 2.4 Gitterkonstanten und Gitterfehlpassung

Die Mikrostruktur, die eine Nickelbasis-Superlegierung im Ausgangszustand besitzt, bestimmt einerseits das Verhalten der Legierung zu Beginn einer mechanischen Belastung, andererseits entwickelt sich, je nachdem wie geordnet die Mikrostruktur des Ausgangszustandes ist, auch nach längerer mechanischer Belastung eine mehr oder weniger geordnete  $\gamma/\gamma'$ -Floßstruktur.

Die Einstellung der  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur wird von der  $\gamma/\gamma'$ -Gitterfehlpassung und der Diffusionsgeschwindigkeit in der Legierung bestimmt. Die Definition der Gitterfehlpassung  $\delta$  ist in der folgenden Formel gegeben:

$$\delta = \frac{2(a_{\gamma'} - a_{\gamma})}{(a_{\gamma'} + a_{\gamma})} \quad (1)$$

Dabei ist  $a_{\gamma}$  die Gitterkonstante der  $\gamma$ - und  $a_{\gamma'}$  die Gitterkonstante der  $\gamma'$ -Phase. Aus diesem Grund wurden die Gitterfehlpassungen einiger untersuchter Legierungen in einem hochauflösenden Röntgendiffraktometer vermessen. Es wurden einerseits Legierungen für diese Untersuchung ausgewählt, die potentielle Kandidaten für die Entwicklung einer kommerziellen Legierung waren und/oder Legierungselemente enthielten, deren Untersuchung von besonderem Interesse war wie Ruthenium oder Iridium. Die zugehörigen Röntgenprofile sind in den Abbildungen 10 bis 15 gezeigt. Die Gitterfehlpassung wird besonders stark von Legierungselementen beeinflusst, die in einer der beiden Phasen,  $\gamma$  oder  $\gamma'$ , die Gitterkonstante verändern. Von den Elementen, die bevorzugt in der  $\gamma$ -Phase angereichert sind, hebt vor allem Rhenium die Gitterkonstante der  $\gamma$ -Matrix deutlich an, wie aus dem Vergleich der Röntgenprofile von Legierung 7 (+ 3 Gew.% Rhenium, Abbildung 13) und Legierung 14 (Abbildung 10) zu erkennen ist. Auch Ruthenium und Chrom erhöhen die Gitterkonstante der  $\gamma$ -Phase, da die Legierungen 8 und 10, mit ihrem niedrigeren Chromgehalt im Vergleich zu 7 auch eine niedrigere  $\gamma$ -Gitterkonstante besitzen (Abbildungen 13, 14 und 15). Betrachtet man die Legierung 3 (Abbildung 12) erkennt man, daß auch hier die Gitterkonstante der  $\gamma$ -Matrix erhöht ist.

Dieser Effekt beruht in der rheniumfreien Legierung 3 sicherlich auf dem erhöhten Gehalt an Wolfram und besonders an Molybdän. Tantal, das sich in der  $\gamma'$ -Phase anreichert, erhöht hingegen die Gitterkonstante dieser Phase, was sich aus der größeren  $\gamma'$ -Gitterkonstante von Legierung 1 (Abbildung 11) im Vergleich zu Legierung 14 (Abbildung 10) folgern läßt. Als neue Erkenntnis ergab sich, daß Ruthenium, da es in der  $\gamma$ -Matrix angereichert ist, die Gitterkonstante der  $\gamma$ -Phase erhöht. Aus diesem Grund senkt der reduzierte Chromgehalt in Legierung 8 die Gitterkonstante der  $\gamma$ -Matrix nicht so deutlich ab, wie in Legierung 10, da die Ruthenium-Zugabe in Legierung 8 diesen Effekt teilweise kompensiert, was für die Iridium-Zugabe in Legierung 10 nicht der Fall ist (Abbildungen 14 und 15). Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen konnte kein Effekt von Iridium, das sowohl in der  $\gamma$ - als auch in der  $\gamma'$ -Phase in etwa gleicher Konzentration ausgeschieden ist, auf die Gitterfehlpassung festgestellt werden. Alle anderen festgestellten Auswirkungen von Legierungselementen auf die Gitterkonstanten sind aus der Literatur bekannt [8, 9].

Die Gitterfehlpassungen der Ausgangszustände sind nochmals als Übersicht in Abbildung 16 aufgetragen. Zu jedem Meßwert ist zusätzlich die Variation der Legierungszusammensetzung angegeben, die für die Verschiebung der Gitterfehlpassung gegenüber Legierung 14 verantwortlich ist.

Mit Ausnahme der Messungen an der Legierung 1, deren Röntgenprofile sowohl im Ausgangszustand als auch nach Hochtemperaturlagerung nicht mit der Legierungszusammensetzung erklärbar sind, bestätigen alle an den untersuchten Legierungen durchgeführten Röntgenmessungen die eben aufgezählten Auswirkungen der einzelnen Legierungselemente auf die Gitterkonstanten und die Gitterfehlpassung.

Alle Legierungseigenschaften, die von der chemischen Zusammensetzung der Legierung abhängen, werden von lokalen Variationen der chemischen Zusammensetzung beeinflusst. Im Gußgefüge einer Nickelbasis-Superlegierung treten lokal unterschiedliche Konzentrationen einzelner Legierungselemente zwischen Dendritenkernen und interdendritischen Bereichen auf. Typischerweise zeigen Elemente wie Nickel, Aluminium oder Chrom im Ausgangszustand einer Nickelbasis-Superlegierung keinerlei Segregationen entlang der Dendritenarme, während bei Elementen wie Rhenium die Zeiten während der Lösungsglühung und anschließenden Aushärtungswärmebehandlung nicht ausreichen, um die Rheniumkonzentration zwischen Dendritenkern und interdendritischem Bereich zu homogenisieren. In den untersuchten Legierungen waren in standardwärmebehandelten Ausgangszuständen nur noch Segregationen von Rhenium entlang der Dendritenarme feststellbar [10]. Die Auswirkungen dieser Segregationen wurden in hochaufgelösten Röntgenmessungen der Gitterfehlpassung mit Synchrotronstrahlung nachgewiesen. In Abbildung 17 ist die Meßsituation in der Legierung 7 dargestellt. Die Röntgenprofile wurden an einer Reihe von Meßpunkten, die senkrecht zu einem Dendritenkern verlaufen, aufgenommen. In Abbildung 18 sind die verschiedenen Röntgenprofile gezeigt. Man erkennt deutlich, daß sich die Form der Profile in

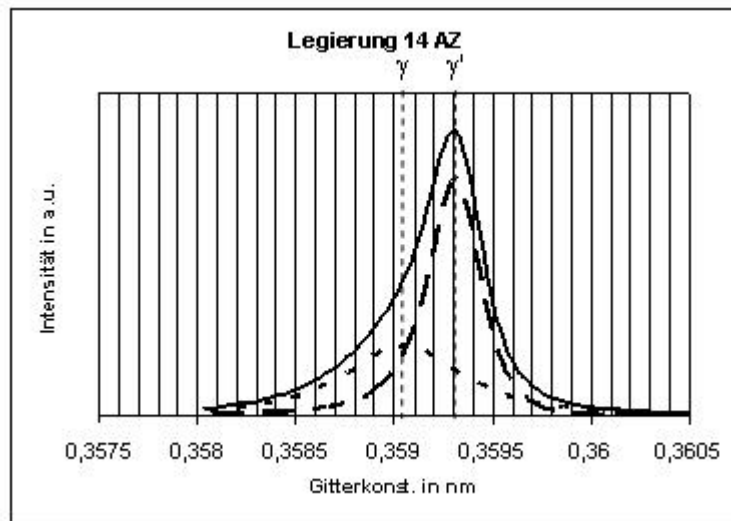


Abbildung 10: {002}-Röntgenprofil des Ausgangszustandes der Legierung 14, bei Raumtemperatur gemessen. Das Profil wurde in zwei Teilprofile für  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase getrennt. Es ergibt sich eine Gitterfehlpassung von  $\delta = +0.7 \cdot 10^{-3}$ .

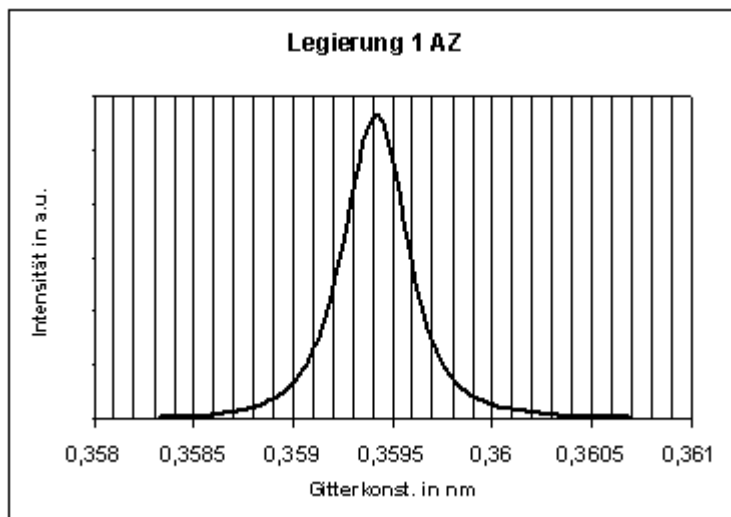


Abbildung 11: {002}-Röntgenprofil des Ausgangszustandes der Legierung 1, bei Raumtemperatur gemessen. Da das Profil fast völlig symmetrisch ist, war eine Trennung in Teilprofile der  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase nicht möglich.



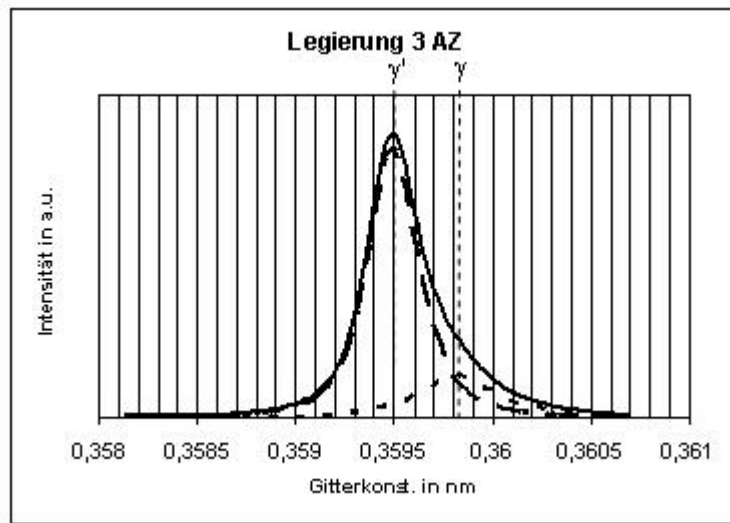


Abbildung 12: {002}-Röntgenprofil des Ausgangszustandes der Legierung 3, bei Raumtemperatur gemessen. Das Profil wurde in zwei Teilprofile für  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase getrennt. Es ergibt sich eine Gitterfehlpassung von  $\delta = -0,9 \cdot 10^{-3}$ .

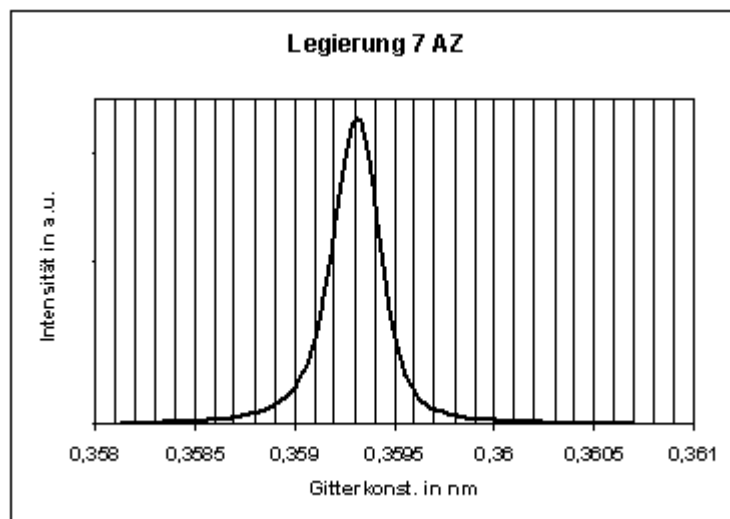


Abbildung 13: {002}-Röntgenprofil des Ausgangszustandes der Legierung 7, bei Raumtemperatur gemessen. Da das Profil fast völlig symmetrisch ist, war eine Trennung in Teilprofile der  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase nicht möglich.

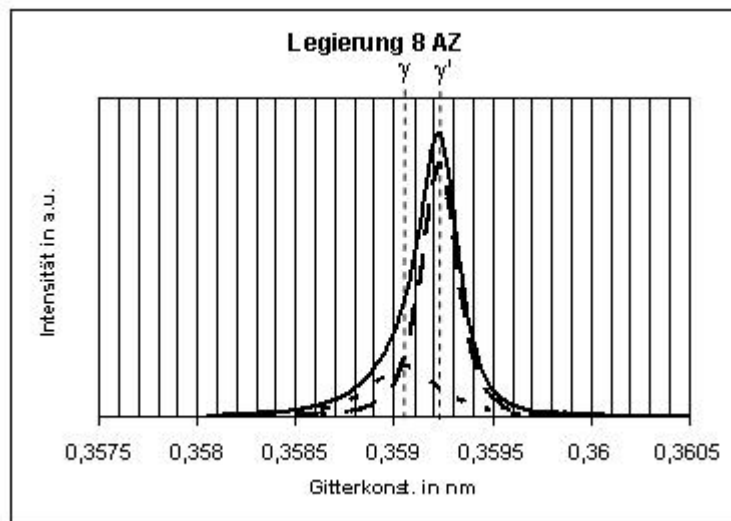


Abbildung 14: {002}-Röntgenprofil des Ausgangszustandes der Legierung 8, bei Raumtemperatur gemessen. Das Profil wurde in zwei Teilprofile für  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase getrennt. Es ergibt sich eine Gitterfehlpassung von  $\delta = +0.5 \cdot 10^{-3}$ .

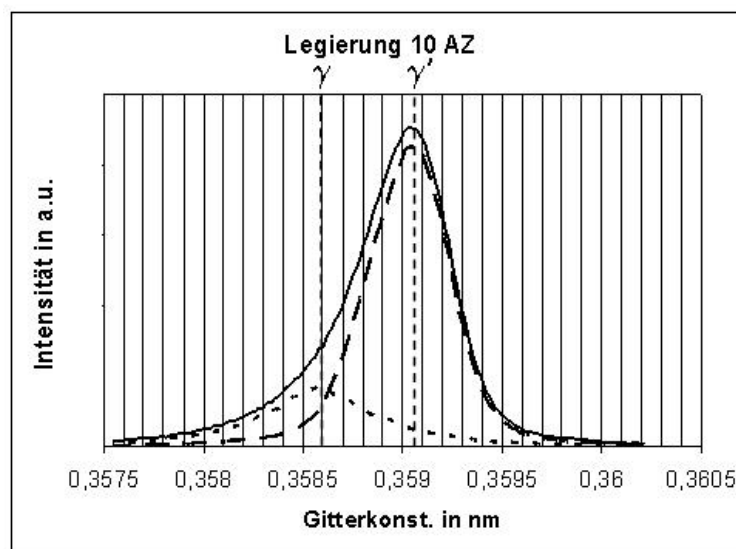


Abbildung 15: {002}-Röntgenprofil des Ausgangszustandes der Legierung 10, bei Raumtemperatur gemessen. Das Profil wurde in zwei Teilprofile für  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase getrennt. Es ergibt sich eine Gitterfehlpassung von  $\delta = +1.4 \cdot 10^{-3}$ .

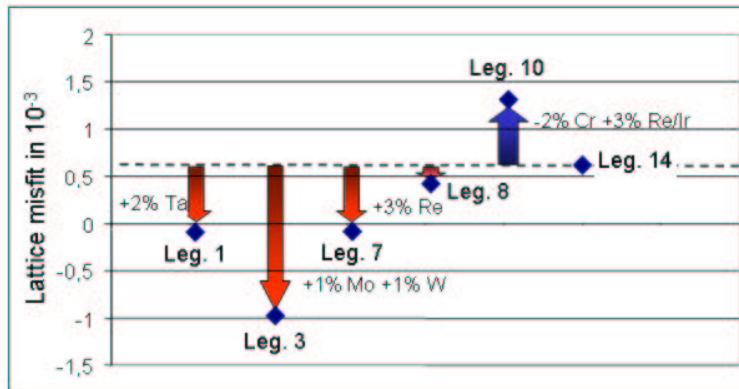


Abbildung 16: Gitterfehlpassungen der verschiedenen Ausgangszustände der untersuchten Legierungen — die Unterschiede in der Legierungszusammensetzung sind angegeben, die für die Veränderung der Gitterfehlpassung im Vergleich zu Legierung 14 verantwortlich sind.

Abhängigkeit von der Meßposition ändert. Bei  $-100 \mu m$ , also in direkter Nähe des Dendritenkerns, ist das Profil stark asymmetrisch und die Legierung besitzt

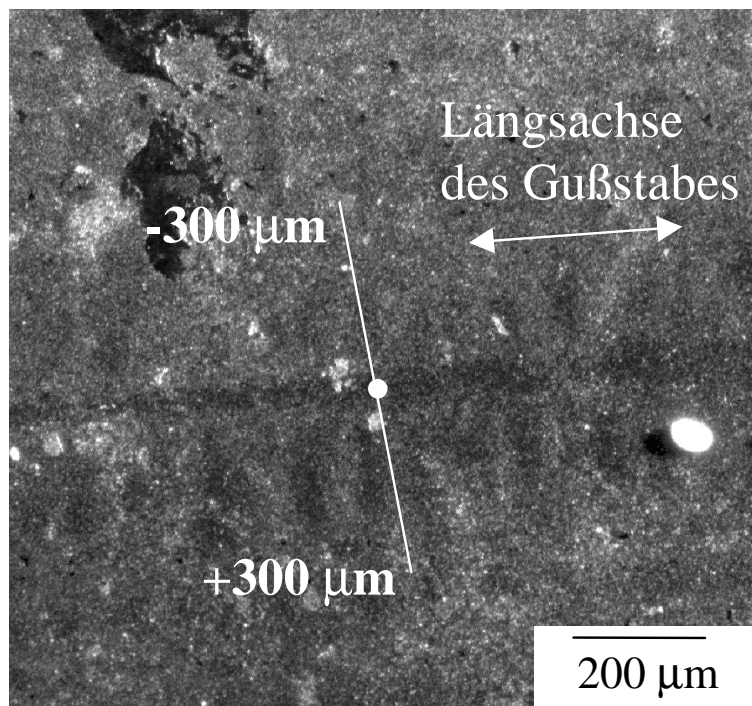


Abbildung 17: Die Meßsituation in der Legierung 7 — entlang der Linie wurden an verschiedenen Punkten Röntgenprofile aufgezeichnet, um die Auswirkungen der Rheniumsegregation quer zum Dendriten auf die Gitterfehlpassung zu ermitteln.

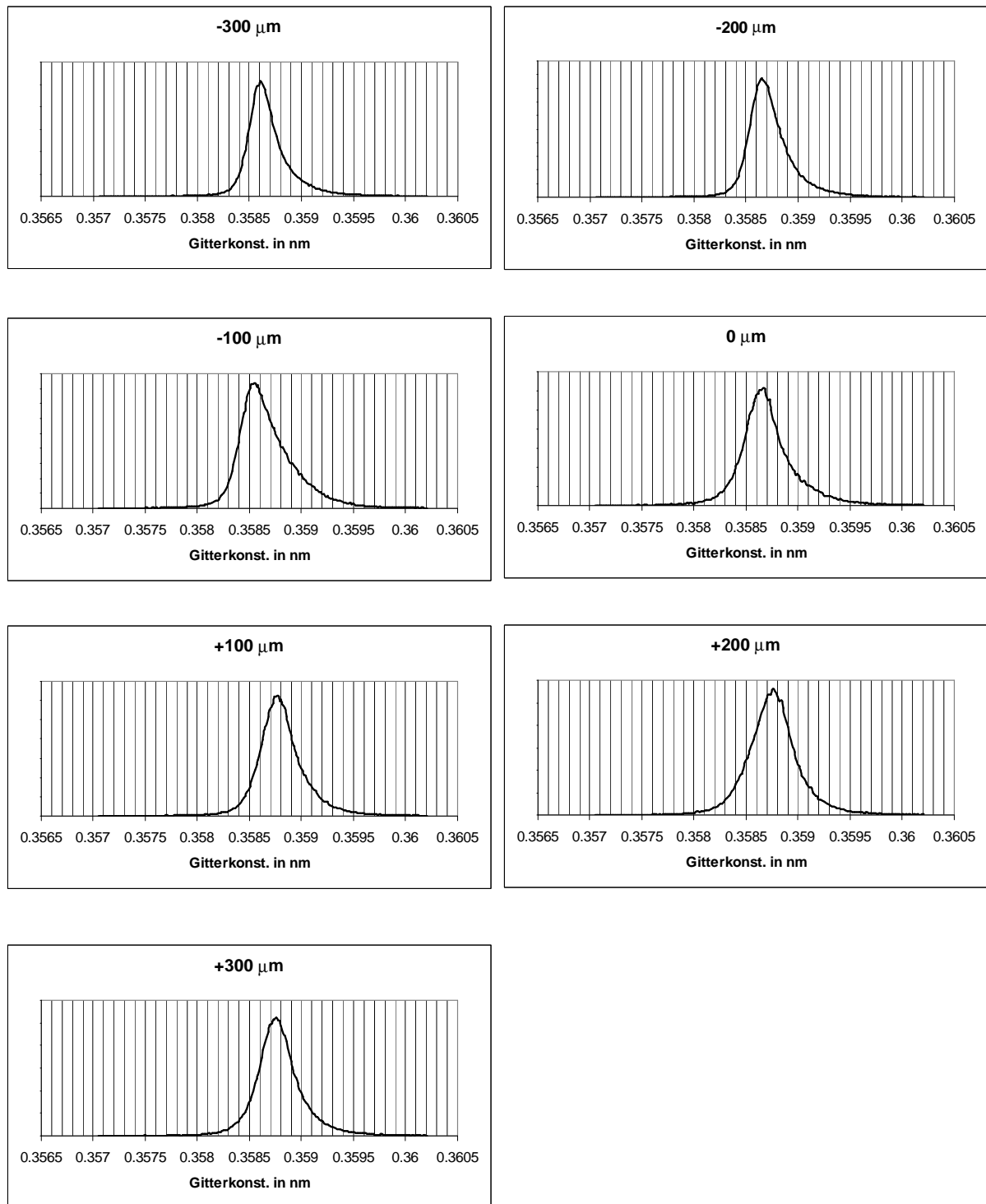


Abbildung 18: In der Abbildung sind (020)/(200)-Röntgenprofile der Legierung 7 aus der Meßreihe senkrecht zur Dendritenachse dargestellt. Das Profil bei  $-100 \mu\text{m}$ , also in der Nähe des Dendritenkerns, zeigt die ausgeprägteste Asymmetrie.

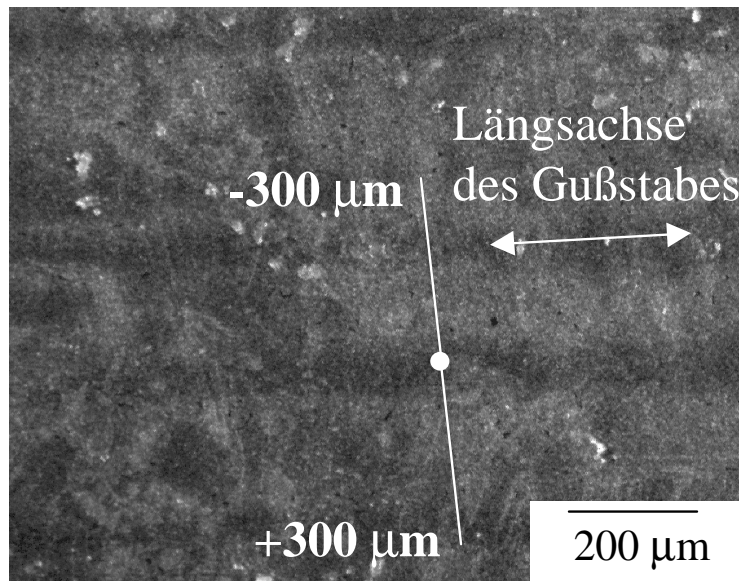


Abbildung 19: Die Meßsituation in der Legierung 10 — entlang der Linie wurden an verschiedenen Punkten Röntgenprofile aufgezeichnet, um die Auswirkungen der Rheniumsegregation quer zum Dendriten auf die Gitterfehlpassung zu ermitteln.

eine negative Gitterfehlpassung, während davon entfernt symmetrische Profile mit einer Gitterfehlpassung von nahe null aufgezeichnet wurden. Zusätzlich wurde die Legierung 10 vermessen, die gegenüber Legierung 7 einen verminderten Chromgehalt und zusätzlich 3 Gew.% Iridium enthält. In Abbildung 19 ist in einer lichtmikroskopischen Aufnahme die Meßsituation in Legierung 10 gezeigt. In Legierung 10 schwankt die Gitterfehlpassung zwischen positiven Werten und Werten nahe null, wenn die Meßposition senkrecht zum Dendriten verschoben wird, wie aus den in Abbildung 20 gezeigten Röntgenprofilen zu erkennen ist. Ein fast symmetrisches Profil, also eine Gitterfehlpassung nahe null wird dabei an der Meßposition bei  $-100 \mu\text{m}$  in der Nähe des Dendritenkerns registriert, während die Röntgenprofile in größerer Entfernung vom Dendritenkern positive Gitterfehlpassung zeigen. In den beiden untersuchten rheniumhaltigen Legierungen variierte die Gitterfehlpassung abhängig von der Meßposition relativ zur Dendritenstruktur deutlich. Dieser Effekt kann mit der Segregation von Rhenium im Dendritenkern erklärt werden. Rhenium erhöht die Gitterkonstante der  $\gamma$ -Phase, so daß der höhere Rheniumgehalt im Dendritenkern die Gitterfehlpassung in Legierung 7 von Werten nahe null zu negativen und im Dendritenkern von Legierung 10 von positiven zu Werten nahe null verschiebt. Andere Legierungselemente in den untersuchten Legierungen scheinen keine so starke Segregationstendenz zwischen Dendritenkern und interdendritischem Bereich zu haben, denn die Variationen der Gitterfehlpassung unterschieden sich zwischen den Legierungen 7 und 10 kaum, obwohl Legierung 10 zusätzlich Iridium und einen unterschiedlichen



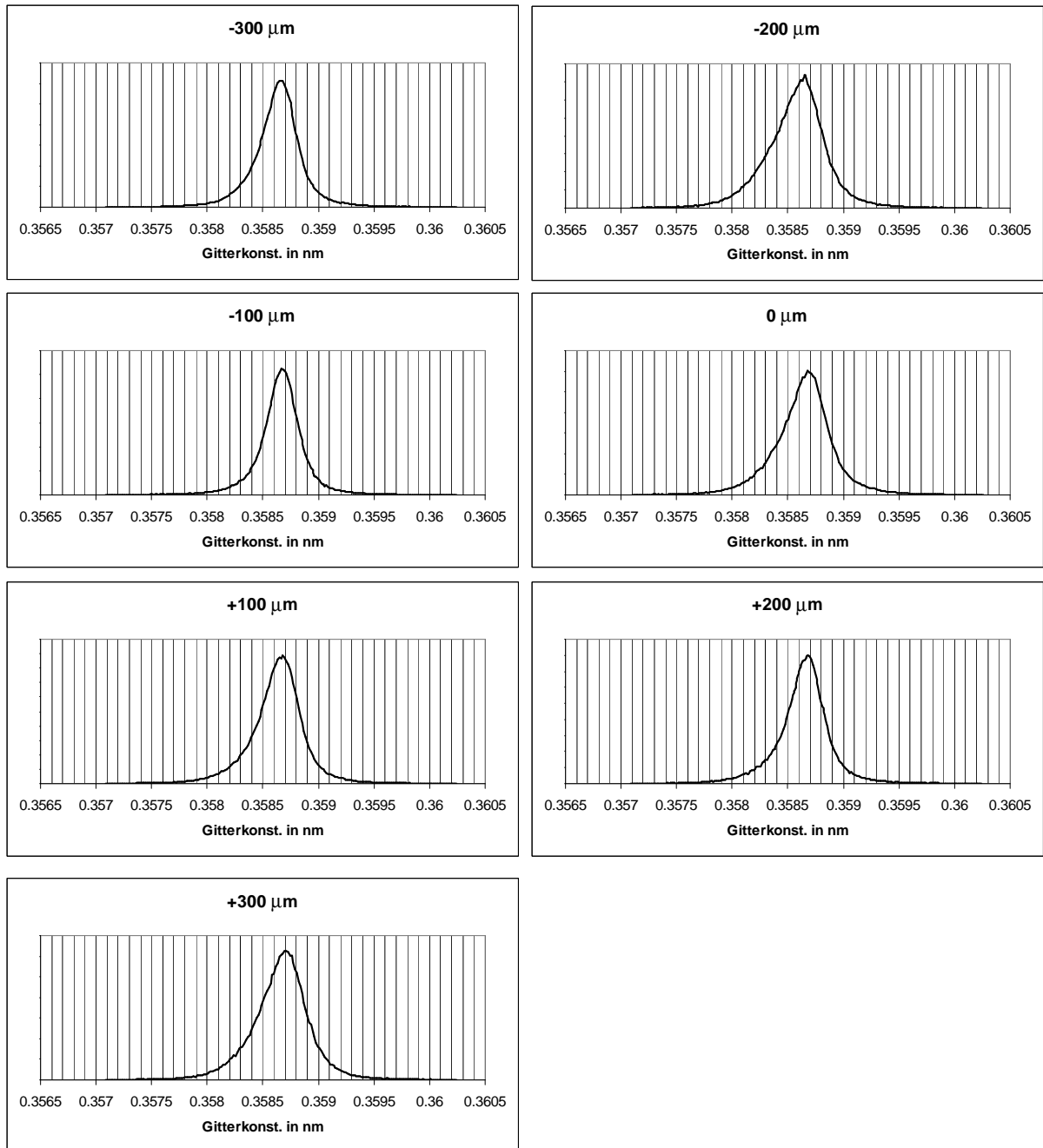


Abbildung 20: Die Abbildung zeigt eine Auswahl der (020)/(200)-Röntgenprofile von Legierung 10, die in einer Meßreihe quer zum Dendriten aufgenommen wurden.

Chromgehalt besitzt. In den Röntgenprofilen einiger untersuchter Legierungen ließen sich die Auswirkungen von Versetzungen, die sich bei hoher Temperatur an den  $\gamma/\gamma'$ -Grenzflächen bilden, nachweisen, nachdem das Material für 500 h bei 1000 °C ausgelagert wurde. In den Abbildungen 21 bis 25 sind die entsprechenden {002}-Röntgenprofile der Legierungen 1, 7, 8, 10 und 14 gezeigt. Abgesehen von Legierung 1 (Abbildung 21) zeigen alle Profile nun eine deutlich negative Gitterfehlpassung. Dies trifft auch für die Legierungen 8, 10 und 14 zu, die im Ausgangszustand eine positive Gitterfehlpassung besitzen.

In Abbildung 26 sind die Gitterfehlpassungen der ausgelagerten Proben im Vergleich zu den Ausgangszuständen aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich abgesehen von Legierung 1 die Gitterfehlpassung von positiven Werten oder Werten nahe null zu negativen Werten verschiebt. Diese Veränderung der Röntgenprofile nach einer Hochtemperaturlagerung kann mit einer komplexen Überlagerung von Kohärenzspannungen aufgrund der Gitterfehlpassung an den  $\gamma/\gamma'$ -Grenzflächen mit den Spannungsfeldern, die von Grenzflächenversetzungen erzeugt werden, die sich bei hoher Temperatur bilden. Zusätzlich muß noch berücksichtigt werden, daß während der Abkühlung von der Auslagerungs- auf Raumtemperatur zusätzliche thermische Spannungen in der Probe induziert werden. Zur Erläuterung sind in Abbildung 27 vereinfacht die Auswirkungen der Aufheizung, Auslagerung und Wiederabkühlung der Probe auf die Röntgenprofile und Kohärenzspannungen skizziert. Bei Raumtemperatur vor der Auslagerung besitzt die Legierung eine negative Gitterfehlpassung, wie in Abbildung 27 a dargestellt. Die Gitterkonstante der  $\gamma$ -Phase ist größer als die der  $\gamma'$ -Phase, und das Gesamtprofil zeigt eine Asymmetrie hin zu größeren Gitterkonstanten. Durch diese

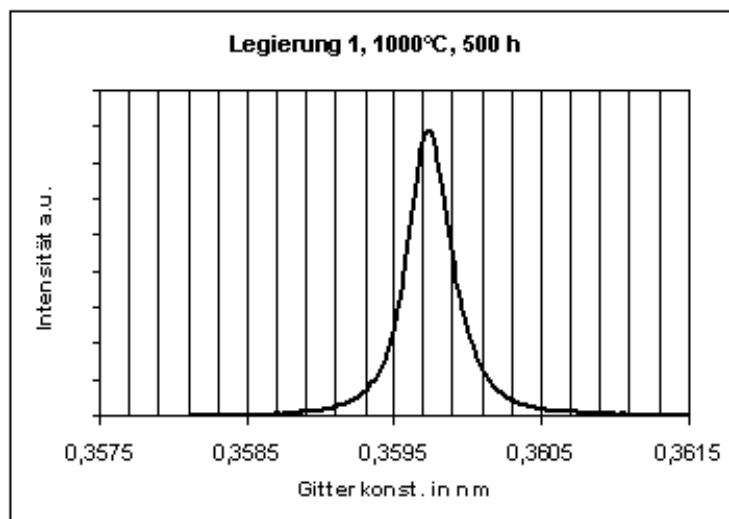


Abbildung 21: {002}-Röntgenprofil der Legierung 1 nach 500 h Auslagerung bei 1000 °C. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur.

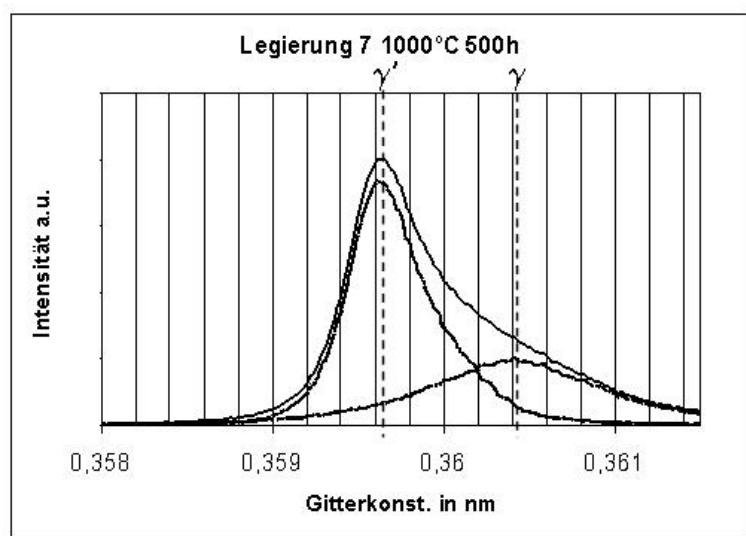


Abbildung 22: {002}-Röntgenprofil der Legierung 7 nach 500 h Auslagerung bei 1000 °C. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Die Gitterfehlpassung beträgt:  $\delta = -2.2 \cdot 10^{-3}$ .

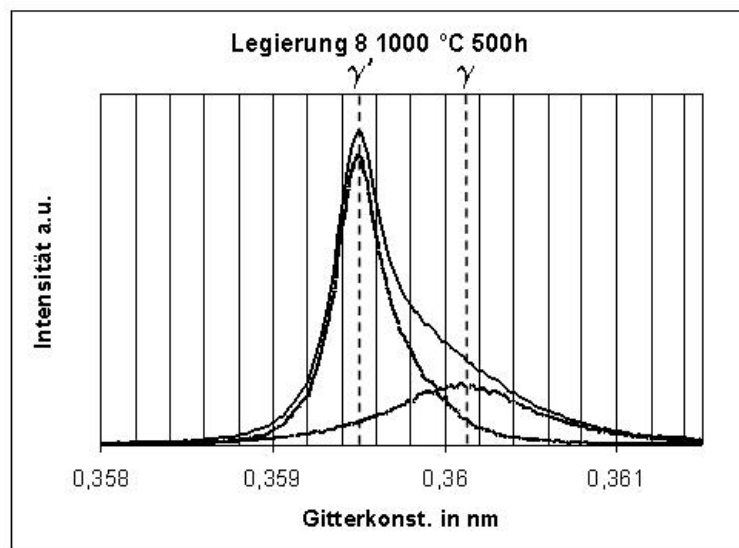


Abbildung 23: {002}-Röntgenprofil der Legierung 8 nach 500 h Auslagerung bei 1000 °C. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Es wurde eine Gitterfehlpassung von  $\delta = -1.6 \cdot 10^{-3}$  ermittelt.

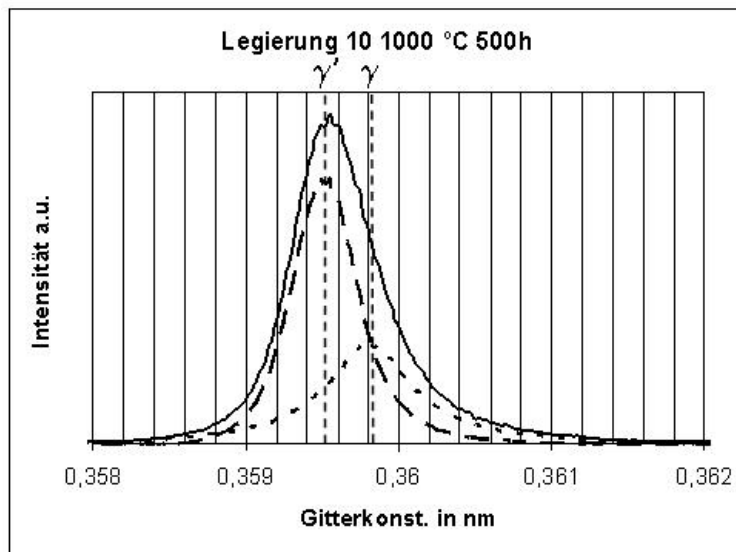


Abbildung 24: {002}-Röntgenprofil der Legierung 10 nach 500 h Auslagerung bei 1000 °C. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Die Gitterfehlpassung beträgt:  $\delta = -0.7 \cdot 10^{-3}$ .

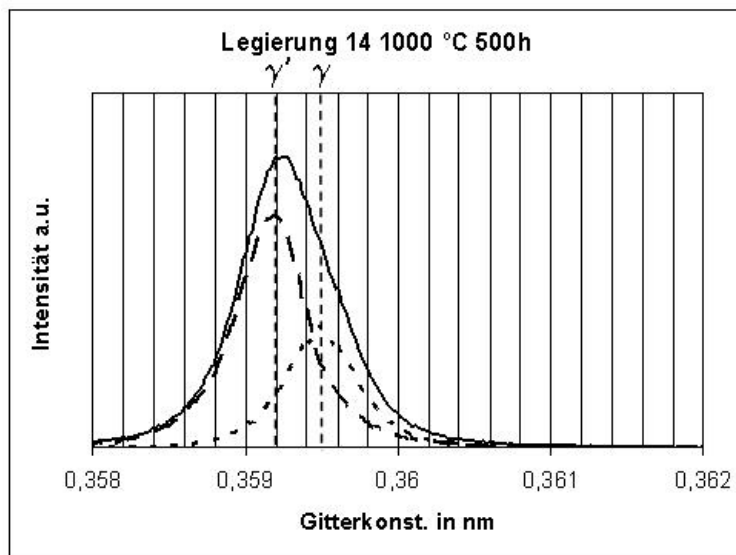


Abbildung 25: {002}-Röntgenprofil der Legierung 14 nach 500 h Auslagerung bei 1000 °C. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Es wurde eine Gitterfehlpassung von  $\delta = -0.8 \cdot 10^{-3}$  ermittelt.

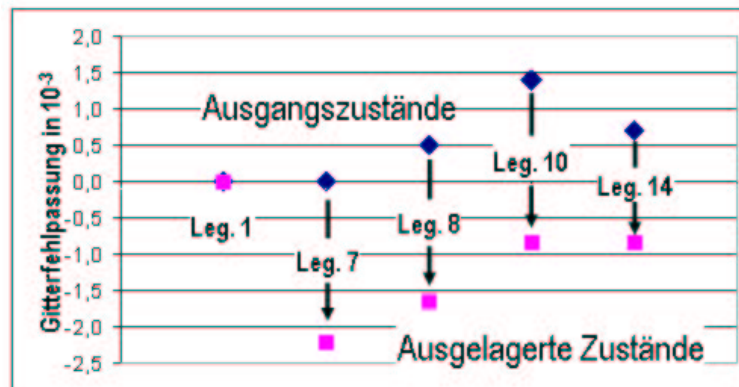


Abbildung 26: Veränderungen der Gitterfehlpassung zwischen Ausgangszuständen (Rauten) und ausgelagerten Zuständen (Quadrate)

negative Gitterfehlpassung zwischen der  $\gamma$ -Phase und der kohärent eingebetteten  $\gamma'$ -Phase werden Kohärenzspannungen induziert. In der  $\gamma$ -Matrix liegen Druck- und in der  $\gamma'$ -Phase Zugspannungen vor. Bringt man die Probe auf hohe Temperatur, nehmen die Gitterkonstanten beider Phasen zu. Allerdings erhöht sich die Gitterkonstante der  $\gamma$ -Matrix stärker als die der  $\gamma'$ -Phase, wodurch sich die negative Gitterfehlpassung bei hoher Temperatur noch verstärkt (Abbildung 27 b). Da zu Beginn der Auslagerung bei hoher Temperatur noch keine Grenzflächenversetzungen vorhanden sind, sind die Kohärenzspannungen zwischen  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase vom selben Vorzeichen wie bei Raumtemperatur, aber vom Betrag her größer. Lagert man die Probe bei der hohen Temperatur für längere Zeit aus, bilden sich Grenzflächenversetzungen, und die Kohärenzspannungen werden abgebaut (Abbildung 27 c). Dadurch spalten sich die beiden Teilprofile noch weiter auf, da die Verzerrungen nun nicht mehr von den Druckspannungen in der  $\gamma$ -Phase bzw. Zugspannungen in der  $\gamma'$ -Phase aufrechterhalten werden. Bei einer Abkühlung nach der Auslagerung sollten zwar die Gitterkonstanten beider Phasen wieder ihre Raumtemperaturwerte erreichen, aber da die Grenzflächenversetzungen weiter vorhanden sind, sind die Spannungs- und Dehnungszustände gegenüber dem nicht ausgelagerten Ausgangszustand modifiziert. Die Grenzflächenversetzungen induzieren in der  $\gamma$ -Phase Zugspannungen und in der  $\gamma'$ -Phase Druckspannungen, so daß die Profile sich stärker aufspalten als im Ausgangszustand vor der Auslagerung, so wie in Abbildung 27 d dargestellt. Man spricht von sogenannten eingefrorenen thermischen Spannungen. Dieses Verhalten wird auch beobachtet, wenn die Gitterfehlpassung vor der Auslagerung positiv ist, solange bei der Temperatur der Hochtemperaturlagerung eine negative Gitterfehlpassung vorliegt.

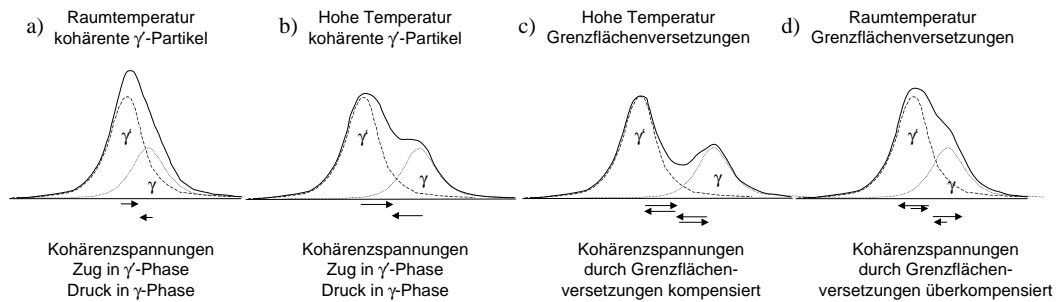


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Veränderung der  $\{002\}$ -Röntgenreflexe in Abhängigkeit von der Temperatur und einer Auslagerungswärmebehandlung bei hoher Temperatur. a) Bei Raumtemperatur sind die  $\gamma/\gamma'$ -Grenzflächen kohärent, und die Gitterfehlpassung induziert Druckspannungen in der  $\gamma$ - und Zugspannungen in der  $\gamma'$ -Phase. b) Bei hoher Temperatur nimmt der Gitterkonstantenunterschied zwischen  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase zu, und die Kohärenzspannungen sind bei gleichem Vorzeichen wie bei Raumtemperatur vom Betrag her noch größer. c) Während der Hochtemperaturauslagerung werden die  $\gamma/\gamma'$ -Grenzflächen inkohärent, und die sich bildenden Grenzflächenversetzungen kompensieren die Kohärenzspannungen. d) Wird die Legierung auf Raumtemperatur abgekühlt, induzieren die Grenzflächenversetzungen thermische Spannungen, deren Vorzeichen den ursprünglich bei Raumtemperatur vorliegenden Kohärenzspannungen genau entgegengesetzt sind.

## 2.5 Die $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur und ihre Entwicklung

### 2.5.1 Ausgangszustände

Indem die Entwicklung der  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur nach einer Hochtemperaturauslagerung untersucht wurde, konnte für einige Legierungselemente festgestellt werden, wie sich ihre Anwesenheit auf die Diffusionsgeschwindigkeit im Material auswirkt. Da sowohl aus der Untersuchung der Mikrostruktur im Rasterelektronenmikroskop, als auch mit der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie am Synchrotron, starke Auswirkungen der Rheniumsegregation im Dendritenkern festgestellt wurden, wurde die quantitative Analyse der  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur getrennt nach Dendritenkern und interdendritischem Bereich vorgenommen. In Abbildung 28 ist die Fläche der  $\gamma'$ -Teilchen in den Legierungen 7, 8 und 10 (Legierung 7 mit Rhenium, Legierung 8 mit Rhenium und Ruthenium und Legierung 10 mit Rhenium und Iridium) im Ausgangszustand und nach einer Hochtemperaturauslagerung gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Teilchenfläche im interdendritischen Bereich deutlich größer als im Dendritenkern ist. Diese Feststellung bestätigt den qualitativen Eindruck, den man von der Mikrostruktur in

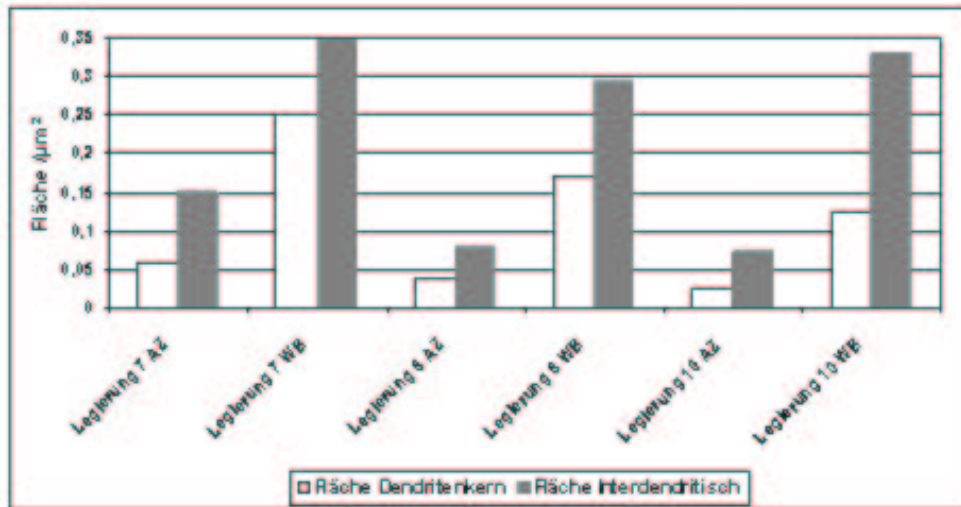


Abbildung 28: Teilchenflächen der Ausgangszustände (AZ) und wärmebehandelten Zustände (WB) von Legierung 7, 8 und 10, jeweils im Dendritenkern und interdendritischen Bereich ermittelt. Nach [11]

rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen hat. Allerdings besitzt Legierung 7 im Ausgangszustand sowohl im Dendritenkern als auch im interdendritischen Bereich bereits erheblich größere  $\gamma'$ -Ausscheidungen als die Legierungen 8 und 10. Nach der Auslagerung der Proben sind zwar die  $\gamma'$ -Ausscheidungen in Legierung 7 immer noch größer als in den entsprechenden Zuständen von Legierung 8 und Legierung 10, aber im Vergleich zum Ausgangszustand ist die Größenzunahme während der Auslagerung in Legierung 8 und Legierung 10 erheblich stärker. Diese Unterschiede in der Größe der Ausscheidungsteilchen und im Größenwachstum in den drei untersuchten Legierungen lassen sich gut erklären, wenn man annimmt, daß die zusätzliche Zugabe von Ruthenium in Legierung 8 bzw. Iridium in Legierung 10 zu einer verminderten Diffusionsrate in diesen beiden Legierungen im Vergleich zu Legierung 7 führt. Deswegen vergrößert das  $\gamma'$ -Gefüge in Legierung 7 schon während der üblichen Aushärtungswärmebehandlung, der alle untersuchten Ausgangszustände unterzogen wurden, merklich, was zu größeren  $\gamma'$ -Ausscheidungen im Ausgangszustand von Legierung 7 verglichen mit den entsprechenden Zuständen von Legierung 8 und Legierung 10 führt. Auch im interdendritischen Bereich treten diese Unterschiede in der  $\gamma'$ -Teilchengröße und Wachstumsgeschwindigkeit auf. Anscheinend ist die Ruthenium- und Iridium-Konzentration im interdendritischen Bereich der Proben gegenüber dem Dendritenkern nicht deutlich vermindert, so daß diese beiden Elemente auch dort die Diffusion merklich verzögern.

### 2.5.2 $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur nach Hochtemperaturkriechverformung

Es wurden auch Druckkriechexperimente an diesen Legierungen durchgeführt, um die gerichtete Vergrößerung der  $\gamma'$ -Mikrostruktur zu beobachten. Die  $\dot{\epsilon}_{pl}/\epsilon_{pl}$ -Kurven, also die Verformungsgeschwindigkeit über der wahren plastischen Dehnung, sind in Abbildung 30 aufgetragen. Alle Legierungen wurde für dieselbe Zeit der Kriechverformung unterzogen, so daß sich unterschiedliche maximale Dehnraten ergaben. Dieses Verfahren wurde gewählt, nachdem in Vorversuchen festgestellt wurde, daß die Entwicklung der Floßstruktur in den untersuchten Legierungen bei den Druckkriechparametern von  $\sigma = 270$  MPa und  $T = 950$  °C, in erheblich stärkeren Maße von der Verformungsdauer, als von der maximal erreichten plastischen Dehnung abhängig ist. Druckkriechversuche wurden durchgeführt, da aufgrund der kleineren Proben im Vergleich zu Zugkriechproben hier weniger Material verbraucht wird. Falls nur bis zu plastischen Dehnungen von  $\epsilon_{pl} < 5\%$  verformt wird stimmen Druck- und Zugkriechkurven in guter Näherung überein. Um die Entwicklung der Floßstruktur in den drei untersuchten Legierungen zu charakterisieren, werden die Feretschen Durchmesser in Schlifflen parallel zur Spannungsachse betrachtet (Abbildung 32). Die Definition der verschiedenen Feretschen Durchmesser ist in Abbildung 31 erläutert. Alle drei Legierungsvarianten entwickeln eine Floßstruktur mit Flößen parallel zur Spannungsachse (siehe Abbildung 29), wie sie für Nickelbasis-Superlegierungen mit negativer Gitterfehlpassung in Druckkriechversuchen typisch ist [12]. In allen drei Legierungen ist die  $\gamma/\gamma'$ -Floßstruktur im Dendritenkern deutlicher ausgeprägt als im interdendritischen Bereich. Legierung 7 zeigt im Dendritenkern die am deutlichsten ausgeprägte Floßbildung, was zu einem Verhältnis von 2.2 für den maximalen Feret relativ zum minimalen Feret und 1.8 für das Verhältnis des 90°-Feret zum 0°-Feret führt (Der 90°-Feret liegt hierbei parallel und der 0°-Feret senkrecht zur Druckspannungsachse). Legierung 8 besitzt ein Verhältnis von 2.05, wenn man den maximalen Feretschen Durchmesser mit dem minimalen Feretschen Durchmesser vergleicht und von 1.7 beim Vergleich des 90°-Feret mit dem 0°-Feret. In Legierung 10 ist die  $\gamma/\gamma'$ -Floßstruktur im Dendritenkern nach der Kriech-

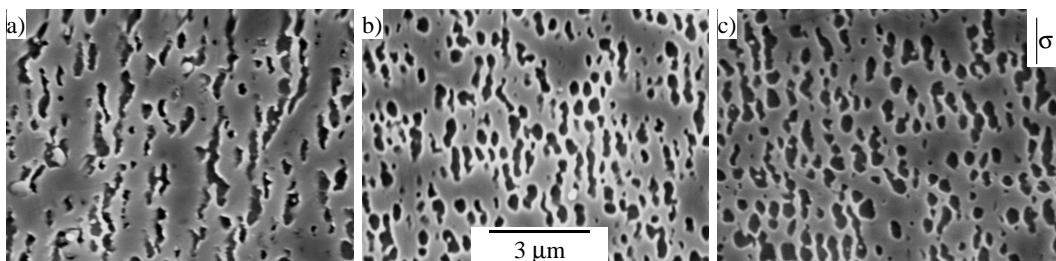


Abbildung 29:  $\gamma/\gamma'$ -Floßstruktur in den drei untersuchten Legierungen: a) Legierung 7 b) Legierung 8 und c) Legierung 10



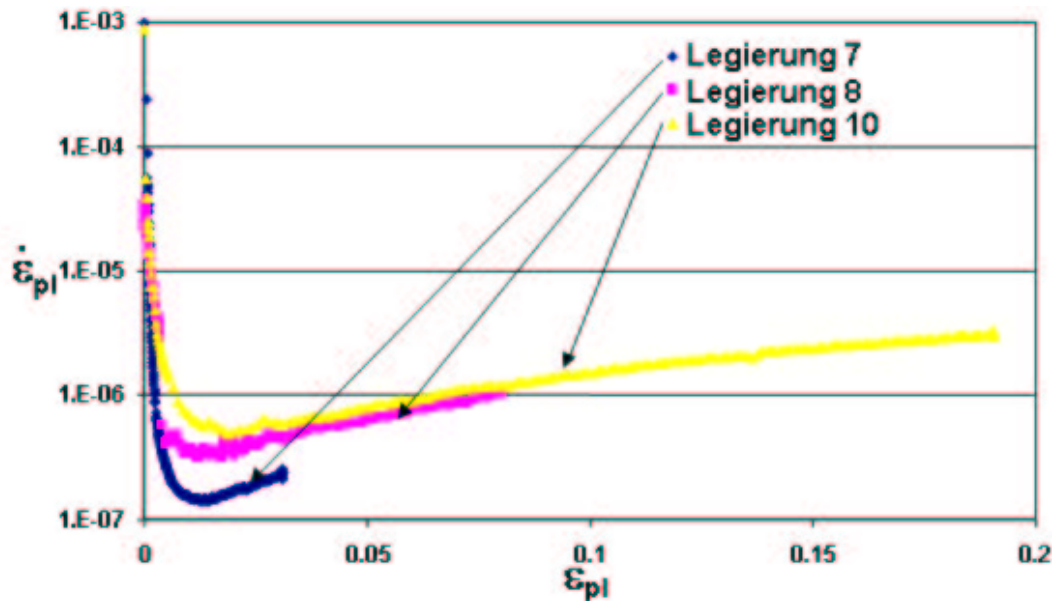


Abbildung 30: Kriechkurven der Legierungen 7, 8 und 10 von drei Proben, die mit 270 MPa bei 950 °C verformt wurden. Alle Versuche wurden nach einer Verformungszeit von 44 h abgebrochen. Nach [11]

verformung weniger stark ausgeprägt als in Legierung 7 und Legierung 8. Das Verhältnis des maximalen Ferets zum minimalen Feret beträgt in Legierung 10 im Dendritenkern 1.9 und das Verhältnis des 90°-Ferets zum 0°-Feret 1.6. Im interdendritischen Bereich kehren sich diese Ergebnisse teilweise um. Hier zeigt Legierung 8 die am deutlichsten ausgeprägte Floßbildung, gefolgt von Legierung 10. In Legierung 7 ist die Floßstruktur im interdendritischen Bereich hingegen schwächer ausgeprägt. Vergleicht man das Verhältnis des maximalen Feretschen Durchmessers zum minimalen Feretschen Durchmesser im interdendritischen Bereich der jeweiligen Legierung, ergibt sich für Legierung 8 und Legierung 10 ein Wert von 1.7 und für Legierung 7 einen Wert von 1.6. Deutlicher sind die Unterschiede beim Vergleich der Verhältnisse des 90°-Ferets mit dem 0°-Feret. Hier besitzt Legierung 8 einen Wert von 1.45, Legierung 10 einen Wert von 1.4 und Legierung 7 einen Wert von 1.25. Durch die höhere Rheniumkonzentration im Dendritenkern, die zu einer negativeren Gitterfehlpassung und damit vergrößerten Kohärenzspannungen an den  $\gamma/\gamma'$ -Grenzflächen führt, scheint in allen drei Legierungen die Triebkraft für die Floßbildung dort erhöht zu sein. Da bei einer erhöhten Rheniumkonzentration zusätzlich die Diffusionsgeschwindigkeit gesenkt wird, was die Einstellung einer  $\gamma/\gamma'$ -Floßstruktur verlangsamen sollte, muß man davon ausgehen, daß die Erhöhung der Triebkraft für die Floßbildung die Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit überwiegt, so daß zumindest unter den gewählten Versuchsbedingungen Rhenium die Floßbildung in den untersuchten

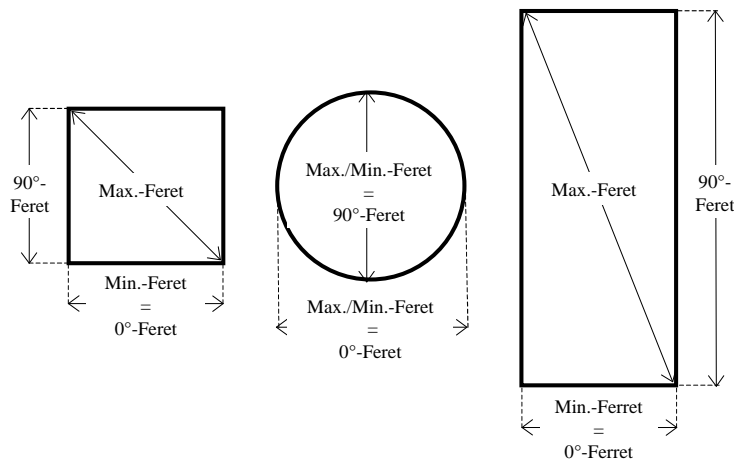


Abbildung 31: In der Abbildung werden schematisch die Feretschen Durchmesser eines Kubus, einer Kugel und eines Quaders dargestellt. Für die Kugel gilt  $Max.-Feret = Min.-Feret = 90^\circ-Feret = 0^\circ-Feret$ . Im Falle des Kubus ist  $Max.-Feret = \sqrt{2} \cdot 90^\circ-Feret$ ,  $Min.-Feret$ . Beim Quader ist  $Max.-Feret/Min.-Feret > 90^\circ-Feret/0^\circ-Feret > 1$ .

Legierungen fördert. Ob die Anwesenheit von Ruthenium oder Iridium in einer Nickelbasis-Superlegierung die Floßbildung eher fördert oder behindert, ist schwer abzuschätzen, da Legierung 8 und Legierung 10 zusätzlich zur Zugabe von Ruthenium bzw. Iridium einen niedrigeren Chrom- und im Fall von Legierung 10

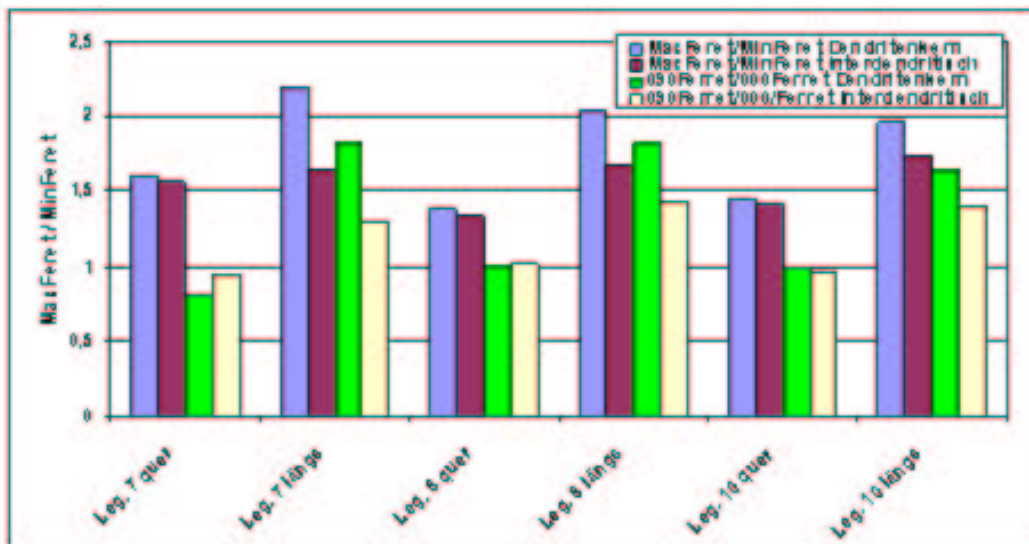


Abbildung 32: Verhältnis der Feretschen Durchmesser der  $\gamma'$ -Partikel in den kriechverformten Zuständen von Legierung 7, 8 und 10 in Schnitten quer und längs zur Spannungsachse. Nach [11]

zusätzlich einen niedrigeren Titangehalt als Legierung 7 aufweisen. Deswegen ist es schwierig, die Effekte des Rutheniums und Iridiums auf die Floßbildung im Vergleich zu Legierung 7 zu bestimmen.

Insgesamt kann man feststellen, daß eine Erhöhung des Rheniumgehalts die Entwicklung einer  $\gamma/\gamma'$ -Floßstruktur bei den untersuchten Legierungen unterstützt. Die Effekte von Ruthenium und Iridium auf die Floßbildung sind nicht eindeutig zu charakterisieren. Ruthenium und Iridium scheinen nicht entlang der Dendritenarme zu seigern, so daß sich die Auswirkungen dieser beiden Elemente auf die  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur sowohl im Dendritenkern als auch im interdendritischen Bereich bemerkbar machen. Rhenium hingegen ist im Dendritenkern stark angereichert und beschleunigt dort die Ausbildung einer  $\gamma/\gamma'$ -Floßstruktur erheblich stärker als im interdendritischen Bereich, wo es in erheblich geringerer Konzentration vorliegt. Allerdings muß festgestellt werden, daß bei Kriechversuchen, mit anderen Verformungsparametern als den hier verwendeten oder in Legierungen mit deutlich unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung im Vergleich zur Serie der untersuchten Legierungen, die Effekte einer Rheniumzugabe auf die Floßbildung anders ausfallen können.

## 2.6 TCP-Phasen und die von ihnen induzierten Dehnungsfelder

TCP-Phasen treten in modernen Nickelbasis-Superlegierungen, deren chemische Zusammensetzungen sich an der Grenze zur Phaseninstabilität bewegen, um optimale Legierungseigenschaften zu erreichen, immer wieder auf. In den phaseninstabilen Varianten der untersuchten Legierungen zeigten sich zwei verschiedene Arten von TCP-Sprödphasen. Während in den rheniumfreien Varianten TCP-Phasen des  $\sigma$ -Typs auftreten, sobald eine kritische Konzentration bestimmter Legierungselemente überschritten ist, bildet sich in den rheniumhaltigen Varianten ein TCP-Phasentyp, dessen Ausscheidung hauptsächlich an die Anwesenheit von Rhenium gebunden ist. Die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der beiden TCP-Phasentypen wurde mit der Methode der Energie-Dispersiven Spektroskopie (EDS) im Transmissionselektronenmikroskop ermittelt und ist in Tabelle 6 angegeben. Der rheniumhaltige TCP-Phasentyp ist typischerweise kleiner als die  $\sigma$ -Phasen in rheniumfreien Legierungen und induziert geringere innere

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der TCP-Phasen in der rheniumfreien Legierung 3 und der rheniumhaltigen Legierung 7 in *Atom.%*.

	Cr	Co	Ni	W	Mo	Re
Legierung 3	32.4	11.8	23.0	20.3	12.6	—
Legierung 7	18.8	5.0	10.0	29.1	8.4	26.6

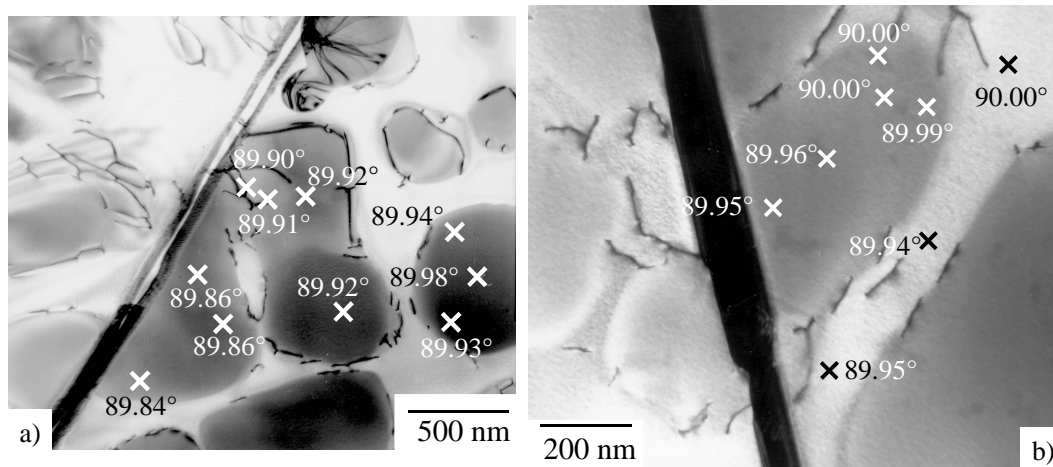


Abbildung 33: Messungen der Eckwinkel  $\gamma$  der Elementarzellen in a) der Legierung 3 und b) der Legierung 7.

Spannungen in das umgebende  $\gamma/\gamma'$ -Gefüge bei Raumtemperatur. Es gibt in der Literatur einige Hinweise, daß Ruthenium und Iridium die Ausscheidung zumindest von rheniumhaltigen TCP-Phasen ganz oder teilweise unterdrücken können. Solche Effekte konnten in den in dieser Arbeit untersuchten Legierungen nicht beobachtet werden. Insbesondere trat das sogenannte Reverse Partitioning, also eine Anreicherung von Ruthenium in der  $\gamma$ -Matrix, wodurch Legierungselemente, die die Ausscheidung von TCP-Phasen fördern, aus der  $\gamma$ -Matrix in die  $\gamma'$ -Phase verdrängt werden, nicht auf (siehe auch Abschnitt 2.2). Die Verzerrungsfelder in der Nähe der beiden TCP-Phasentypen wurden eingehend mit konvergenter Elektronenbeugung im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Dabei wurden in unterschiedlichen Abständen von den TCP-Phasen die Scherverzerrungen des Kristallgitters gemessen. In Abbildung 33 sind zwei Beispiele für solche Messungen gezeigt, wobei an jeder Meßposition der Eckwinkel der Elementarzelle angegeben ist. In der Legierung 3 in der Nähe einer rheniumfreien  $\sigma$ -Phase werden erheblich deutlichere Scherverzerrungen nachgewiesen, als in vergleichbaren Abständen von einer rheniumhaltigen TCP-Phase in der Legierung 7. In Abbildung 34 sind sämtliche Meßergebnisse in der Umgebung beider TCP-Phasentypen zusammengefaßt. Die Winkel  $\gamma$  sowohl bei Meßpunkten in der  $\gamma$ -Matrix als auch bei Meßpunkten in den  $\gamma'$ -Partikeln sind in Legierung 7 (offene Symbole) bei gleichem Abstand zur TCP-Phase deutlich größer als in Legierung 3 (geschlossene Symbole). Das bedeutet, daß die Intensität der Scherverzerrungen, die die TCP-Phasen in Legierung 7 in das umgebende  $\gamma/\gamma'$ -Gefüge induzieren, geringer ist als bei den TCP-Phasen in Legierung 3. Die gemessenen Winkel in beiden Legierungen streuen stark. Dennoch wird deutlich, daß die in der  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase in Legierung 7 gemessenen Scherverzerrungen deutlich kleiner sind als in der  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase in Legierung 3.

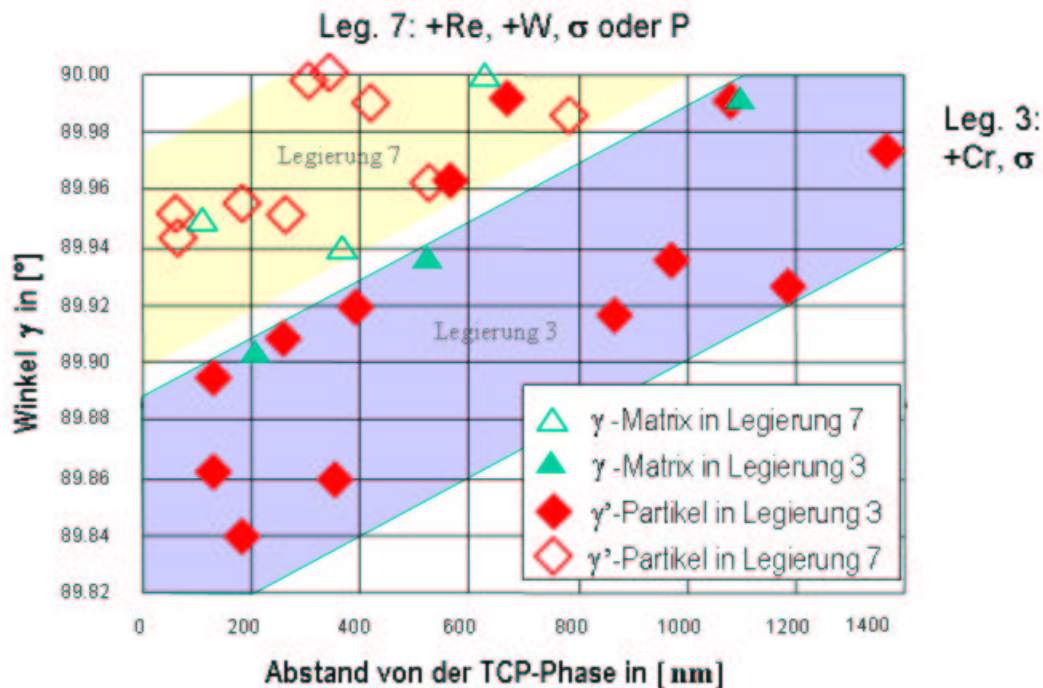


Abbildung 34: Zusammenfassende Darstellung der in Legierung 3 und Legierung 7 gemessenen Winkel  $\gamma$  über der Distanz von der jeweiligen TCP-Phase; oberhalb und neben dem Diagramm sind noch einmal die wichtigsten Ergebnisse, die die beiden TCP-Phasen in Legierung 3 und Legierung 7 charakterisieren, zusammengestellt.

Im Rahmen der Streuung der Meßwerte ist nicht zu erkennen, daß oder ob die induzierten Scherverzerrungen in der  $\gamma$ - oder  $\gamma'$ -Phase größer sind. Im gleichen Abstand von der TCP-Phase wurden sowohl in der  $\gamma$ -Matrix als auch in den  $\gamma'$ -Partikeln fast gleiche Winkel  $\gamma$  gemessen. Die relativ große Streuung der gemessenen Winkel  $\gamma$  in beiden Legierungen spiegelt wider, daß die Meßergebnisse nicht nur von der Entfernung des einzelnen Meßpunktes zur TCP-Phase, sondern auch von der Mikrostruktur in der Nähe des Meßpunktes abhängen. Sowohl Versetzungen in der Nähe des Meßpunktes als auch die Form und Lage der  $\gamma'$ -Teilchen und Matrixkanäle relativ zum Meßpunkt und der TCP-Phase können den Dehnungszustand am Meßpunkt deutlich beeinflussen. Eine Einschränkung der CBED-Messungen ist, daß sie nicht bei Temperaturen von 700 °C bis 1100 °C durchgeführt werden können, bei denen Nickelbasis-Superlegierungen normalerweise eingesetzt werden. Deswegen lassen die Dehnungsfelder, die mit CBED in der Umgebung der TCP-Phasen gemessen wurden, keine direkten Rückschlüsse darüber zu, welche Dehnungsfelder die TCP-Phasen bei typischen Einsatztemperaturen in ihrer Umgebung induzieren. Abhängig von den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der  $\gamma$ -,  $\gamma'$ - und TCP-Phase, können die Dehnungsfelder um den rheniumhaltigen TCP-Phasentyp bei hoher Temperatur durchaus genauso inten-

siv oder sogar intensiver sein als in der Umgebung des rheniumfreien Sprödphasentyps bei hoher Temperatur. Aus den CBED-Ergebnissen kann nur geschlossen werden, daß bei den meisten Temperaturen von den beiden verschiedenen TCP-Phasentypen Dehnungsfelder verschiedener Intensität in der  $\gamma/\gamma'$ -Struktur, in die die jeweilige TCP-Phase eingebettet ist, induziert werden. Da diese Dehnungsfelder natürlich zu inneren Spannungen in der  $\gamma$ -Matrix und  $\gamma'$ -Phase führen, ist zu vermuten, daß sie die mechanische Festigkeit im allgemeinen und damit auch die Kriechfestigkeit der Legierung beeinflussen.

### 3 Zusammenfassung der entscheidenden Ergebnisse und Vergleich mit dem Projektantrag

An den verschiedenen untersuchten Legierungen wurden die Auswirkungen der verschiedenen Legierungselemente auf die Entwicklung der  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur und die Gitterfehlpassung zwischen  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase eingehend untersucht. In diesem Zusammenhang wurden insbesondere bezüglich der Auswirkungen der Elemente Rhenium, Ruthenium und Iridium neue Erkenntnisse gewonnen. Obwohl es wenige andere Arbeiten gab [1, 13, 14], die die Auswirkungen von Rhenium auf die Gitterfehlpassung und Gefügeentwicklung in verschiedenen kommerziellen Legierungen in den letzten Jahren untersucht haben, wurden im Rahmen dieses Projekts erstmals die Auswirkungen von Rhenium auf diese Legierungseigenschaften in Legierungen mit einem Chromgehalt von 12 Gew.% untersucht. Bezüglich des Verhaltens der Elemente Ruthenium und Iridium lagen zu Beginn des Projekts noch keinerlei gesicherte Erkenntnisse vor, und die in diesem Projekt durchgeführten Messungen stellen, neben den inzwischen veröffentlichten Arbeiten von Caron [15] und Murakami [5], die umfassendsten Untersuchungen zu diesen Legierungselementen zum jetzigen Zeitpunkt dar. Einige der Ergebnisse des Projekts sind bereits im Rahmen internationaler Tagungen veröffentlicht worden. Ein Teil der Untersuchungen zur  $M_D$ - oder *New Phacom*p-Methode wurde im Rahmen der EUROMAT 99 in Form eines Posterbeitrags und eines Proceedingsartikels [16] publiziert. Die Untersuchungen der durch TCP-Phasen induzierten Verzerrungen in der umgebenden  $\gamma/\gamma'$ -Mikrostruktur wurden in Form eines Vortrages und eines Proceedingsartikels [17] auf der EUROMAT 99 sowie in ausführlicher Form auf der internationalen Tagung SUPERALLOYS 2000 als Posterbeitrag und Proceedingsartikel [18] veröffentlicht.

Im Rahmen des Projektbeitrages wurden sämtliche im Antrag geplanten Untersuchungen durchgeführt und umfangreiche z. T. vollständig neue Erkenntnisse, über den Zusammenhang zwischen Legierungselementen, Mikrostruktur und Gitterfehlpassung gewonnen. Aufgrund von Erfordernissen im Projekt gingen die durchgeführten Untersuchungen teilweise deutlich über den im Antrag geplanten Rahmen hinaus. Beispielsweise wurden zusätzlich das Potential der  $M_D$ -Methode

als Werkzeug der Legierungsentwicklung bewertet und die mikrostrukturellen Eigenschaften und Auswirkungen verschiedener Typen von Sprödphasen untersucht. Im Rahmen des Projektes wurde mit den hier vorgestellten Ergebnissen eine Doktorarbeit erstellt, in der alle hier gezeigten Ergebnisse in detaillierterer Form beschrieben und diskutiert sind [19].

## Literatur

- [1] Brückner, U., Epishin, A., Link, T. und Dressel, K.: The Influence of the Dendritic Structure on the  $\gamma/\gamma'$ -Lattice Misfit in the Single Crystal Nickel-Base Superalloy CMSX-4, *Mater. Sci. Engg. A* **247** (1998) 23-31.
- [2] Völkl, R., Glatzel, U. und Feller-Kniepmeier, M.: Measurement of the Lattice Misfit in the Single Crystal Nickel Based Superalloys CMSX-4, SRR99 and SC16 by Convergent Beam Electron Diffraction, *Acta Mater.* **46** 4395-4404.
- [3] Murakami, H., Warren, P.J. und Harada H.: Atom-Probe Microanalyses of some Ni-Base Single Crystal Superalloys. In *Proceedings of the 3rd International Turbine Conference, New Castle U.K.*, 1995, S. 343-350.
- [4] Murakami, H., Koizumi, Y. Yokokawa, T., Yamabe-Mitarai, Y., Yamagata, T. und Harada, H.: Atom Probe Microanalysis of Ir-Bearing Ni-based superalloys, *Mater. Sci Engg. A* **250** (1998) 109-114.
- [5] Murakami, H., Honma, T., Koizumi, Y. und Harada, H.: Distribution of Platinum Group Metals in Ni-Base Single-Crystal Superalloys. In *Proc. 9th Int. Symp. on Superalloys, „Superalloys 2000“*, Hrsg.: Pollock, T.M., Kissinger, R.D., Bowman, R.R., Green, K.A., McLean, M., Olson, S.L. und Schirra, J.J., *The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA*, 2000, S. 747-756.
- [6] O Hara, K.S., Walston, W.S., Ross, E.W. und Darolia, R.: US Patent No. 5,482,789, 1996.
- [7] Murata, Y., Miyazaki, S., Morinaga, M. und Hashizume, R.: Hot Corrosion Resistant and High Strength Nickel-Based Single Crystal and Directionally-Solidified Superalloys Developed by the d-Electrons Concept. In *Proc. 8th Int. Symp. on Superalloys, „Superalloys 1996“*, Hrsg.: Kissinger, R.D., Deye, D.J., Anton, D.L., Cetel, A.D., Nathal, M.V., Pollock, T.M. und Woodford, D.A., *The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA*, 1996, S. 61-70.
- [8] Yoshitake, V., Narayan, H., Harada, H., Bhadeshia, H.K.GD.H. und MacKay, D.J.C.: Estimation of the  $\gamma$  and  $\gamma'$  Lattice Parameters in Nickel-base Superalloys Using Neural Network Analysis, *ISIJ International* **38** (1989), S. 495-502.
- [9] Pope, D.P. und Ezz, S.S.: Mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al and Nickel-Base alloys with High Volume Fraction of  $\gamma'$ , *Int. Metall. Rev.* **29** (1984) 136-167.
- [10] Volek, A.: 5. Zwischenbericht des Projektpartners WTM im BMBF Projekt „Neue DS-Legierung“, 1999.



- 
- [11] Devrient, B.: Einfluß der Legierungselemente Rhenium, Ruthenium und Iridium auf die Vergrößerung und gerichtete Vergrößerung („Floßbildung“) von stengelkristallinen Nickelbasis-Superlegierungen, *Studienarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg*, 2000.
- [12] Tien, J. K. und Copley, S. M.: The Effect of Orientation and Sense of Applied Uniaxial Stress on the Morphology of Coherent Gamma Prime Precipitates in Stress Annealed Nickel-Base Superalloy Crystals, *Metall. Trans.* **2** (1971) 543-553.
- [13] Schneider, W.: Hochtemperaturkriechverhalten und Mikrostruktur der Einkristallinen Nickelbasis-Superlegierung CMSX-4 bei Temperaturen von 800 °C bis 1100 °C, *Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1993, Eigenverlag, Erlangen*, 1993.
- [14] Völkl, R.: Bestimmung der Gitterfehlpassung und der Kohärenzspannungen in einkristallinen Nickelbasissuperlegierungen mit Hilfe der konvergenten Elektronenbeugung und Finite-Elemente-Rechnungen, *Dissertation, Technische Universität Berlin, 1997, Verlag Dr. Köster, Berlin*, 1997.
- [15] Caron, P.: High  $\gamma'$  Solvus New Generation Nickel-Based Superalloys for Single Crystal Turbine Blade Application. In *Proc. 9th Int. Symp. on Superalloys*, „Superalloys 2000“, Hrsg.: Pollock, T.M., Kissinger, R.D., Bowman, R.R., Green, K.A., McLean, M., Olson, S.L. und Schirra, J.J., *The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA*, 2000, S. 737-745.
- [16] Pyczak, F. und Mughrabi, H.: Overview of  $M_D$ -Number Calculations as a Tool for Phase Stability Prediction in Ni-Base Superalloys. In *Intermetallics and Superalloys, Proceedings of EUROMAT 99 — Volume 10*, Hrsg.: Morris, D.G., Naka, S. und Caron, P., *Wiley-VCH, Weinheim*, 2000, S. 46-51.
- [17] Pyczak, F. und Mughrabi, H.: CBED-Measurement of Residual Internal Strains in the Neighbourhood of TCP-Phases in Ni-Base Superalloys. In *Intermetallics and Superalloys, Proceedings of EUROMAT 99 — Volume 10*, Hrsg.: Morris, D.G., Naka, S. und Caron, P., *Wiley-VCH, Weinheim*, 2000, S. 91-95.
- [18] Pyczak, F., Biermann, H., Mughrabi, H., Volek, A. und Singer, R. F.: CBED-Measurement of Residual Internal Strains in the Neighbourhood of TCP-Phases in Ni-Base Superalloys. In *Proc. 9th Int. Symp. on Superalloys*, „Superalloys 2000“, Hrsg.: Pollock, T.M., Kissinger, R.D., Bowman, R.R., Green, K.A., McLean, M., Olson, S.L. und Schirra, J.J., *The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA*, 2000, S. 367-376.

- [19] Pyczak, F.: Einfluß der Legierungselemente auf die Mikrostruktur und Hochtemperaturfestigkeit einiger neuer gerichtet erstarrter Nickelbasis-Superlegierungen, *Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg*, 2002.



## **Abschlussbericht**

**BMBF-Förderkennzeichen: 03N2011C**

**"Entwicklung einer neuen Legierung für die gerichtete Erstarrung großer  
Schaufeln für stationäre Gasturbinen"**

**ÖFFENTLICHE BERICHTSFASSUNG**

**Universität Erlangen-Nürnberg**  
**Institut für Werkstoffwissenschaften**  
Lehrstuhl WTM - Werkstoffkunde und Technologie  
der Metalle  
Prof. Dr.-Ing. R. F. Singer



Tel.: 09131/85-27512  
Fax: 09131/85-27515

## **Abschlussbericht**

zum 1. Teilvorhaben (Lehrstuhl WTM) des Instituts für Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen-Nürnberg im BMBF-Projekt "Entwicklung einer neuen Legierung für die gerichtete Erstarrung großer Schaufeln für stationäre Gasturbinen"

Thema:	Legierungsoptimierung und LMC Gießtechnik
Projektlaufzeit:	01.07.1997-30.06.2002
Projektleiter:	Prof. Dr.-Ing. R. F. Singer
Projektbearbeiter:	Dr.-Ing. A. Volek

## 1 Durchgeführte Arbeiten

- Legierungsdefinition
- Entwicklung eines Rechenverfahrens zur Bestimmung der mittleren Elektronenleerstellenzahl
- Mikrostrukturelle Untersuchungen (Wärmebehandlung, Segregationsverhalten,  $\gamma/\gamma'$ -Verteilungsverhalten, TCP-Phasenbildung, Nachuntersuchung von Zeitstandproben)
- Projektbegleitende Untersuchungen an Legierung 7 (Probenherstellung, Kurzzeitstandversuche, Pulserversuche, Re-Diffusion)
- Gießbarkeitsuntersuchungen (Entwicklung des Gießbarkeitstest, Untersuchung von Schaufelabgüssen)

## 2 Ergebnisse und Auswertung

### 2.1 Legierungsdefinition

Der Projektverlauf war in drei Phasen gegliedert. Insgesamt wurden 29 verschiedene Legierungszusammensetzungen definiert und vom Projektpartner DPC zu gerichtet erstarrten Probestäben bzw. -platten vergossen.

Die Legierungsdefinition der ersten Projektphase (Legierung 1 – 14) erfolgte zusammen mit dem Projektpartner FHO. Auf den gewonnenen Erkenntnissen aufbauend wurden anschließend die Zusammensetzungen für die zweite und dritte Projektphase definiert. Die Zusammensetzung der Minorelemente C, B und Zr war immer gleich.

### 2.2 Entwicklung eines Rechenverfahrens zur Bestimmung der mittleren Elektronenleerstellenzahl

Im ursprünglichen Projektplan war die Anschaffung eines Softwarepakets zur Phasenstabilitätsberechnung vorgesehen. Nach Prüfung mehrerer kommerziell erhältlicher Softwarepakete (ChemApp, ChemSage, Equi-Therm, ThermoCalc / DICTRA) zu Projektbeginn stellte sich die Unbrauchbarkeit dieser Programme für die benötigten Zwecke heraus, weshalb auf die Anschaffung verzichtet wurde. Im einzelnen führten folgende Punkte zu dieser Entscheidung:

- Für eine sinnvolle Anwendung der Software ist eine Einarbeitungszeit von rund zwei Jahren zu veranschlagen.
- Die Funktionalität der Software ist nur unter Verwendung einer umfassenden Datenbasis gewährleistet.
- Sofern überhaupt Daten für die im Projekt relevanten neuen Legierungselemente (Re, Ru, Ir, Pt, Pd) in der Außenwelt vorhanden sind, würde die Beschaffung der Datenbanken die veranschlagten Investitionskosten bei weitem übersteigen.
- Die eigenständige Erarbeitung einer Datenbasis ist mit einem erheblichen experimentellen Aufwand verbunden und würde den zeitlichen Rahmen des Projekts sprengen.

- Für eine grobe Einordnung verschiedener Legierungen hinsichtlich ihrer Phasenstabilität ist die Anwendung von einfachen Rechenverfahren ( $N_V$ -Berechnung) ausreichend.

Die bewilligten Mittel von 100.000,00 DM (51.129,19 €) wurden deshalb unter Zustimmung aller Projektpartner und des Projektträgers kostenneutral zur Beschaffung von Zeitstandanlagen umgewidmet.

## 2.3 Mikrostrukturelle Untersuchungen

### 2.3.1 Festlegung der Wärmebehandlung (Lösungsglühung)

Die Temperaturführung bei der Lösungsglühung wurde durch Glühversuche (DPC) und anschließende Gefügebetrachtung (WTM + FHO) festgelegt. Kriterien waren hierbei die vollständige Auflösung des Resteutektikums und das Ausbleiben von Anschmelzungen. Die Legierungen 1 – 14 zeigten ein unkompliziertes Lösungsglühverhalten und konnten einstufig bei 1220 °C, 1240 °C bzw. 1260 °C wärmebehandelt werden. Bei den Rehaltigen Legierungen waren jedoch noch deutliche Restseigerungen nach der Lösungsglühung feststellbar (vgl. Kap 2.3.2 und 2.3.6).

### 2.3.2 Segrationsverhalten der Legierungselemente

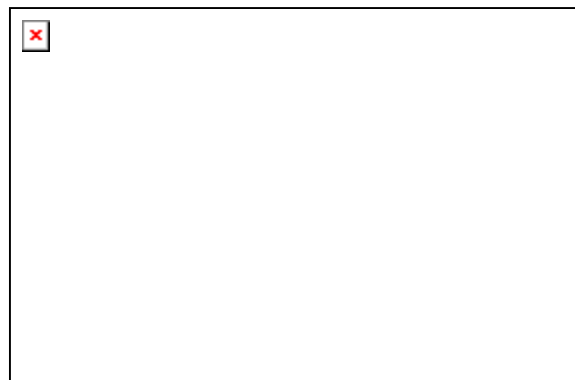


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Messvorgangs zur Bestimmung des effektiven Verteilungskoeffizienten  $k'$  (siehe Text).

Nach der einstufigen Lösungsglühung der Legierungen 1 – 14 wurden mit der Mikrosonde die Konzentrationen der Legierungselemente  $i$  im Dendritenkern ( $c_i^{DK}$ ) und im inter-dendritischen Bereich ( $c_i^{ID}$ ), wie in Abbildung 1 gezeigt, bestimmt. Aus den Messwerten wurde ein effektiver Verteilungskoeffizient  $k'_i$  nach folgender Formel bestimmt:

$$k'_i = \frac{c_i^{DK}}{c_i^{ID}}$$

mit  $c_i^{DK}$ : Konzentration des Elements  $i$  im Dendritenkern  
 $c_i^{ID}$ : Konzentration des Elements  $i$  im interdendritischen Bereich

Die Ergebnisse nach vierstündiger Lösungsglühung zeigt Abbildung 2.

- Ru, Mo, Co und Cr sind nach der einstufigen Lösungsglühung weitgehend homogen im Gefüge verteilt.
- Pt, Pd, Ti, Ta und Al sind im interdendritischen Bereich angereichert ( $k'_i < 1$ ).
- Ir, W und besonders Re sind im Dendritenkern angereichert ( $k'_i > 1$ ).

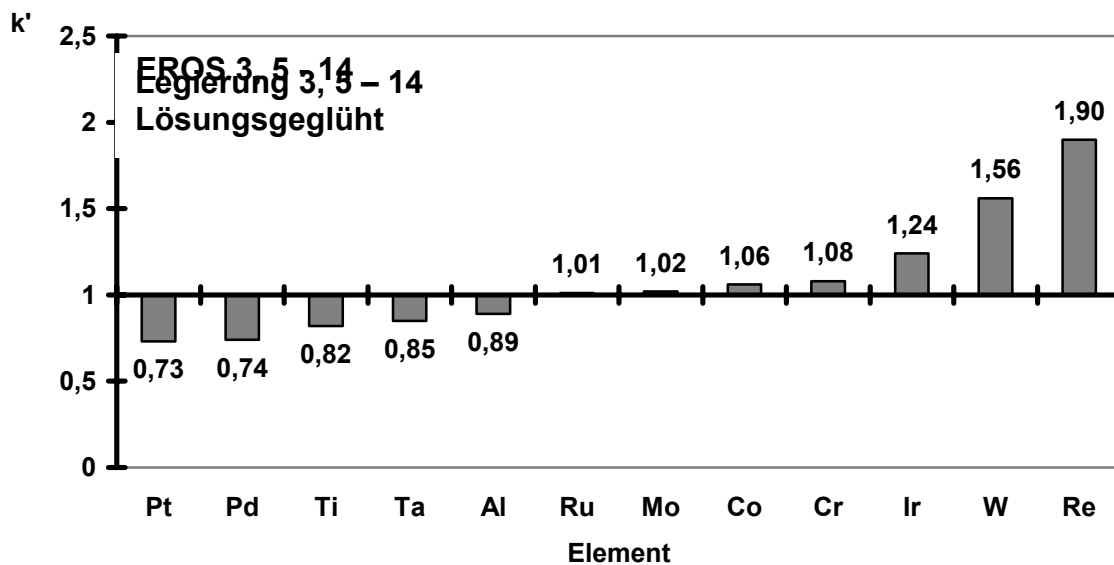


Abbildung 2: Effektiver Verteilungskoeffizient  $k'$  aller beteiligten Legierungselemente nach vierstündiger Lösungsglühung.

Re Restseigerungen nach der Lösungs- bzw. Homogenisierungsglühung sind bei thermischer Langzeitbelastung die Ursache für die Bildung von TCP-Phasen in den Dendritenkernen und -armen (vgl. Kap. 2.3.6). Der Abbau dieser Restseigerungen verläuft aufgrund des niedrigen Diffusionskoeffizienten von Re sehr träge. Dies führte im weiteren Projektverlauf zur Entwicklung von mehrstufigen, langdauernden Lösungsglühverfahren bei Re-haltigen Legierungen (vgl. Abschlussbericht FHO).

### 2.3.3 Gefüge im standardwärmebehandelten Zustand

Der Lösungsglühung folgte eine zweistufige Aushärtungswärmebehandlung von 1080 °C / 4 h und 845 °C / 24 h zur Einstellung einer optimalen  $\gamma'$ -Größenverteilung. Die  $\gamma'$ -Struktur wurde am Rasterelektronenmikroskop begutachtet. Lediglich die Co-freien Legierungen aus Projektphase II zeigten Abweichungen von der gewünschten würflichen  $\gamma'$ -Form (Abbildung 3). Wie Abbildung 4 zeigt, ist die  $\gamma'$ -Phase schmetterlingsförmig entartet. Dies ist auf eine ungünstige Vergrößerung während der Abkühlung von der Lösungsglühtemperatur infolge erhöhter  $\gamma'$ -Solvus Temperatur zurückzuführen.

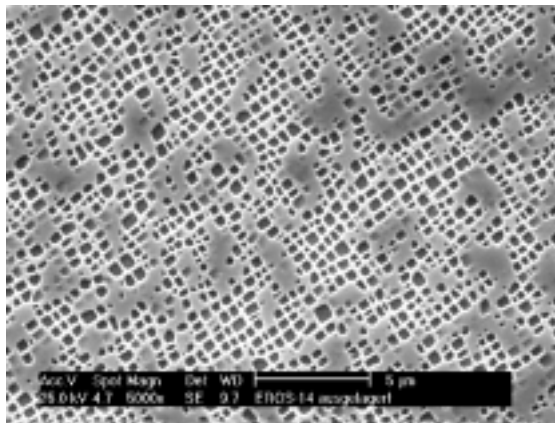


Abbildung 3:  $\gamma/\gamma'$ -Gefüge der Legierung 14 nach Standardwärmebehandlung.

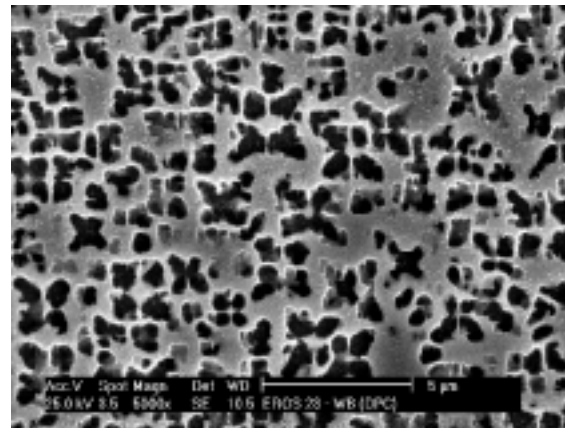


Abbildung 4:  $\gamma/\gamma'$ -Gefüge der Co-freien Legierung 23 nach Standardwärmebehandlung.

### 2.3.4 $\gamma/\gamma'$ -Verteilungsverhalten

Für die Verteilung der Legierung zwischen  $\gamma'$ -Phase und  $\gamma$ -Matrix kann, ähnlich wie der effektive Verteilungskoeffizient  $k'_i$  im dendritischen Gefüge, ein  $\gamma/\gamma'$ -Verteilungskoeffizient  $k_i^{\gamma'/\gamma}$  gemäß folgender Gleichung angegeben werden:

$$k_i^{\gamma'/\gamma} = \frac{c_i^{\gamma'}}{c_i^{\gamma}}$$

- mit  $k_i^{\gamma'/\gamma}$ :  $\gamma/\gamma'$ -Verteilungskoeffizient des Elements  $i$   
 $c_i^{\gamma'}$ : Konzentration des Elements  $i$  in der  $\gamma'$ -Phase  
 $c_i^{\gamma}$ : Konzentration des Elements  $i$  in der  $\gamma$ -Phase

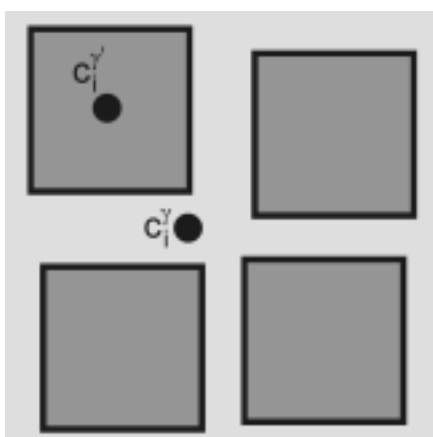


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Messvorgangs zur Bestimmung von  $k_i^{\gamma'/\gamma}$ .

Für die  $\gamma'$ -bildenden Legierungselemente (z. B. Al, Ti, Ta) ist  $k_i^{\gamma'/\gamma} > 1$ , für die in der Matrix angereicherten Elemente (z. B. Cr, Mo, W, Re) ist  $k_i^{\gamma'/\gamma} < 1$ . Zur Bestimmung von  $k_i^{\gamma'/\gamma}$  werden EDX-Punktanalysen in der  $\gamma'$ -Phase sowie im  $\gamma$ -Kanal am TEM durchgeführt, wie in Abbildung 5 dargestellt.

Zusammen mit dem Projektpartner WWI wurden für die Legierungen 3, 5 – 14 die  $k_i^{\gamma'/\gamma}$ -Werte aller beteiligten Legierungselemente bestimmt. Eine Darstellung sämtlicher Ergebnisse findet sich am Ende dieses Abschlussberichts. Die Legierungselemente Cr, Co, W, Mo, Re und Ru sind in der  $\gamma'$ -Phase angereichert, Al, Ti, Ta, Pt und Pd in der  $\gamma$ -Phase. Ir liegt weitgehend gleich verteilt vor.



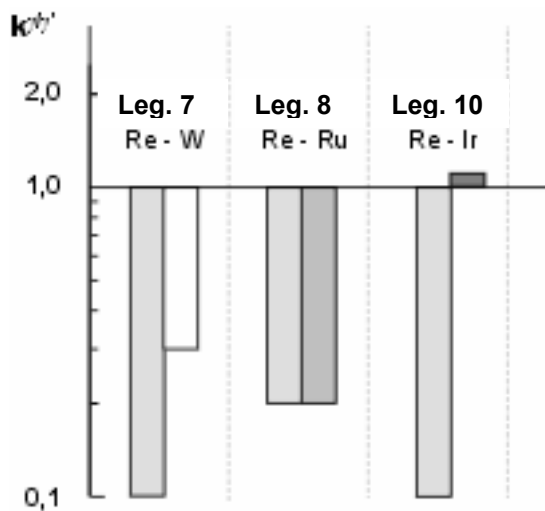


Abbildung 6:  $k_i^{\gamma/\gamma'}$ -Werte der Elemente W, Re, Ru und Ir in den Legierungen 7, 8 und 10.

Im Zusammenhang mit der Legierungsentwicklung von Einkristallegierungen der 3. Generation wird von verschiedenen Autoren über ein sog. „reverse partitioning“ von Re bei Anwesenheit von Ru oder Ir berichtet. D. h. Re scheidet sich nicht in der Matrix aus, sondern wird in der  $\gamma'$ -Phase abgebunden und die Gefahr der TCP-Phasenbildung somit gemindert. Dieser Effekt kann allerdings in Superlegierungen nicht festgestellt werden (Abbildung 6).

Zum besseren Verständnis wurden Vergleichsmessungen an ternären und quartären, im Lichtbogenofen hergestellten Legierungen vorgenommen. Diese Ergebnisse sind in den Abbildungen 7 und 8 dargestellt. Als Basis wurde die Zusammensetzung NiAl8 gewählt, wodurch sichergestellt war, dass sich ein zweiphasiges  $\gamma/\gamma'$ -Gefüge einstellt. Die Elemente W, Re, Ru und Ir wurden zu jeweils 3 Gew.-% zulegiert, Re zusätzlich noch zu 6 Gew.-%. Interessanterweise scheiden sich bei solchen Legierungszusammensetzungen die Elemente W und Re in der  $\gamma'$ -Phase ab. Ru ist vermehrt in der  $\gamma$ -Phase zu finden. Ir liegt, wie auch bei Legierung 10, annähernd gleichverteilt vor. Die Untersuchung der Legierungen NiAl8Re3Ru3 und NiAl8Re3Ir3 zeigt, dass diese Verteilungsverhältnisse nicht beeinflusst werden.

Obwohl W und Re keine  $\gamma'$ -Bildner sind, werden offensichtlich zuerst alle freien Gitterplätze in der  $\gamma'$ -Phase von W und Re besetzt, erst danach die der  $\gamma$ -Matrix. Dies zeigt die Betrachtung der Ergebnisse der Legierungen NiAl8Re6 und NiAl8Re3W3. Hier liegen die  $k_i^{\gamma/\gamma'}$ -Werte von W und Re näher bei 1. Bei Superlegierungen mit noch mehr

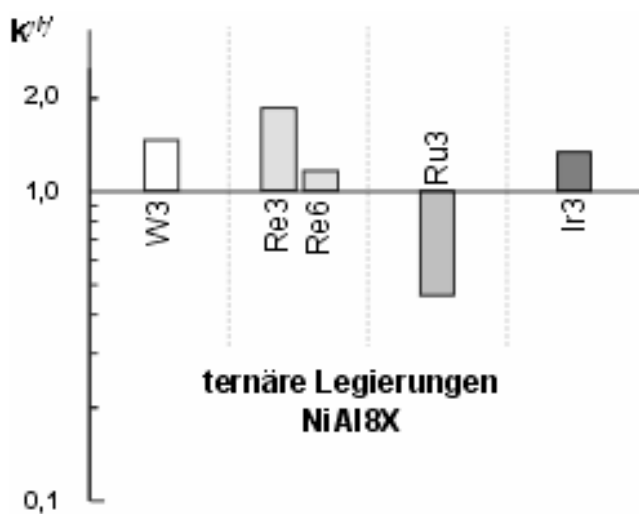


Abbildung 7:  $k_i^{\gamma/\gamma'}$ -Werte der Elemente W, Re, Ru und Ir in der ternären Legierungen NiAl8X3.

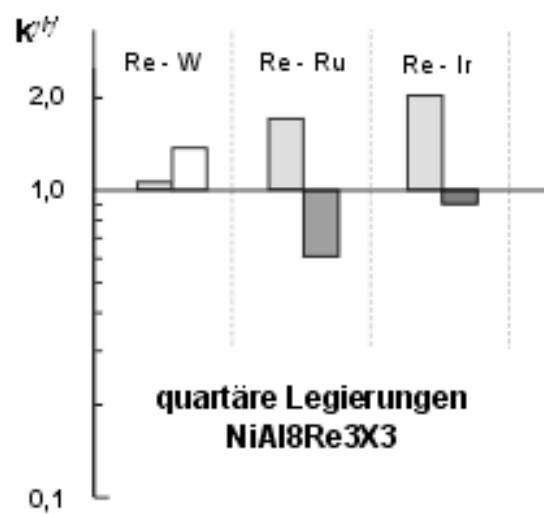


Abbildung 8:  $k_i^{\gamma/\gamma'}$ -Werte der Elemente W, Re, Ru und Ir in den quartären Legierungen NiAl8Re3X3.

Legierungselementen, ist die  $\gamma'$ -Phase noch dichter besetzt und man misst einen  $k_i^{\gamma'/\gamma}$ -Wert  $> 1$ .

Das „reverse partitioning“ ist also nicht auf die bloße Anwesenheit der Legierungselemente Ru und Ir zurückzuführen, sondern hängt vielmehr mit der Gesamtzusammensetzung der Legierung zusammen. Die mehrfach beschriebene Beobachtung [1-3], dass Ru und Ir zu einer besseren Phasenstabilität beitragen, ist mit diesen Erkenntnissen eher damit zu erklären, dass durch die kfz-Elementarzelle dieser Elemente und ihrer hohen Konzentration in der  $\gamma'$ -Phase die Löslichkeit der Matrixphase erhöht wird.

### 2.3.5 TCP-Phasenbildung

Um einen ersten Eindruck von der Phasenstabilität der Legierungen zu bekommen, wurden kleine Proben nach der vollständigen Standardwärmebehandlung in Glühöfen an Luftatmosphäre isotherm gealtert. Die Temperaturwahl fiel auf 800 °C und 950 °C. Nach 200 h bzw. 500 h Glühdauer wurden die Proben entnommen und rasterelektronenmikroskopisch auf TCP-Phasenbildung untersucht. Zusammen mit Befunden aus Heißgaskorrosions- und Oxidationsversuchen (SPG) sowie Kriechversuchen (IfW) konnte eine umfangreiche Datenbasis zur TCP-Phasenbildung ermittelt werden (Tabelle 1).

Die Re-haltigen und Re-freien Legierungen werden getrennt betrachtet. Bildet eine Legierung bei einem bestimmten Alterungszustand (definiert durch Zeit und Temperatur) TCP-Phasen, wird der Wert 1, anderenfalls der Wert 0 vergeben. Sobald bei einem Parametersatz der Wert 1 auftaucht wird die Legierung insgesamt als TCP-anfällig eingestuft.

Basierend auf den von DPC analysierten Ist-Zusammensetzungen wurde für jede Legierung eine mittlere Elektronenleerstellenzahl ( $\overline{N}_v$ ) berechnet. Das zugrunde liegende Rechenverfahren ist einer Veröffentlichung von Schubert [4] entnommen. Grundsätzlich gilt: Je höher der  $\overline{N}_v$ -Wert einer Legierung, desto größer ist die Gefahr der TCP-Phasenbildung. Geordnet nach aufsteigenden  $\overline{N}_v$ -Werten ergibt sich das in Tabelle 2 dargestellte Bild. Werte in Klammern bedeuten, dass hier keine vollständige Ist-Analyse vorlag und die  $\overline{N}_v$ -Wert Berechnung unter Verwendung der Soll-Zusammensetzung erfolgte.

Bei den Re-freien Legierungen zeichnet sich eine gute Übereinstimmung mit der zugrunde liegenden Theorie ab. Bis zu einem  $\overline{N}_v$ -Wert von 2,49 (Legierung 14) sind die Legierungen phasenstabil. Die Legierung 29B mit einem  $\overline{N}_v$ -Wert von 2,56 dagegen ist phaseninstabil. Der kritische  $\overline{N}_v$ -Wert ( $\overline{N}_{v,krit.}$ ) liegt also zwischen 2,49 und 2,56.

Bei den Re-haltigen Legierungen zeigt sich ein recht uneinheitliches Bild. Dies mag zum einen daran liegen, dass die Anwendbarkeit des  $N_v$ -Konzepts für Re-haltige Legierungen noch nicht nachhaltig gesichert ist. Zum anderen liegen teilweise nur kurzzeitige Alterungszustände (bis 500 h) vor. Außerdem kommen mit Ru und Ir Legierungsele-

mente zum Einsatz, von denen berichtet wird, dass sie zur Stabilisierung der Gefügestruktur beitragen (vgl. Kap. 2.3.4).

Folgende Ergebnisse sind also festzuhalten:

- Re-haltige Legierungen:  $2,49 < \overline{N_{v,krit.}} < 2,56$
- Re-freie Legierungen:  $\overline{N_{v,krit.}}$  nicht eindeutig definierbar

### 2.3.6 Struktur der TCP-Phasen

Die genauere Untersuchung der Mikrostruktur von gealterten, TCP-Phasen bildenden Legierungen am REM förderte eine unterschiedliche Morphologie der TCP-Phasen zu Tage (Abbildung 9).

Re-freie Legierungen bilden sehr lange (bis 200  $\mu\text{m}$ ) nadelige Phasen, die teilweise quer durch ganze Körner verlaufen. Sie enthalten hohe Anteile von Cr, Mo und W. Zur besseren Unterscheidung wird diese Phase im folgenden mit Typ 1 bezeichnet (Abbildung 9 links).

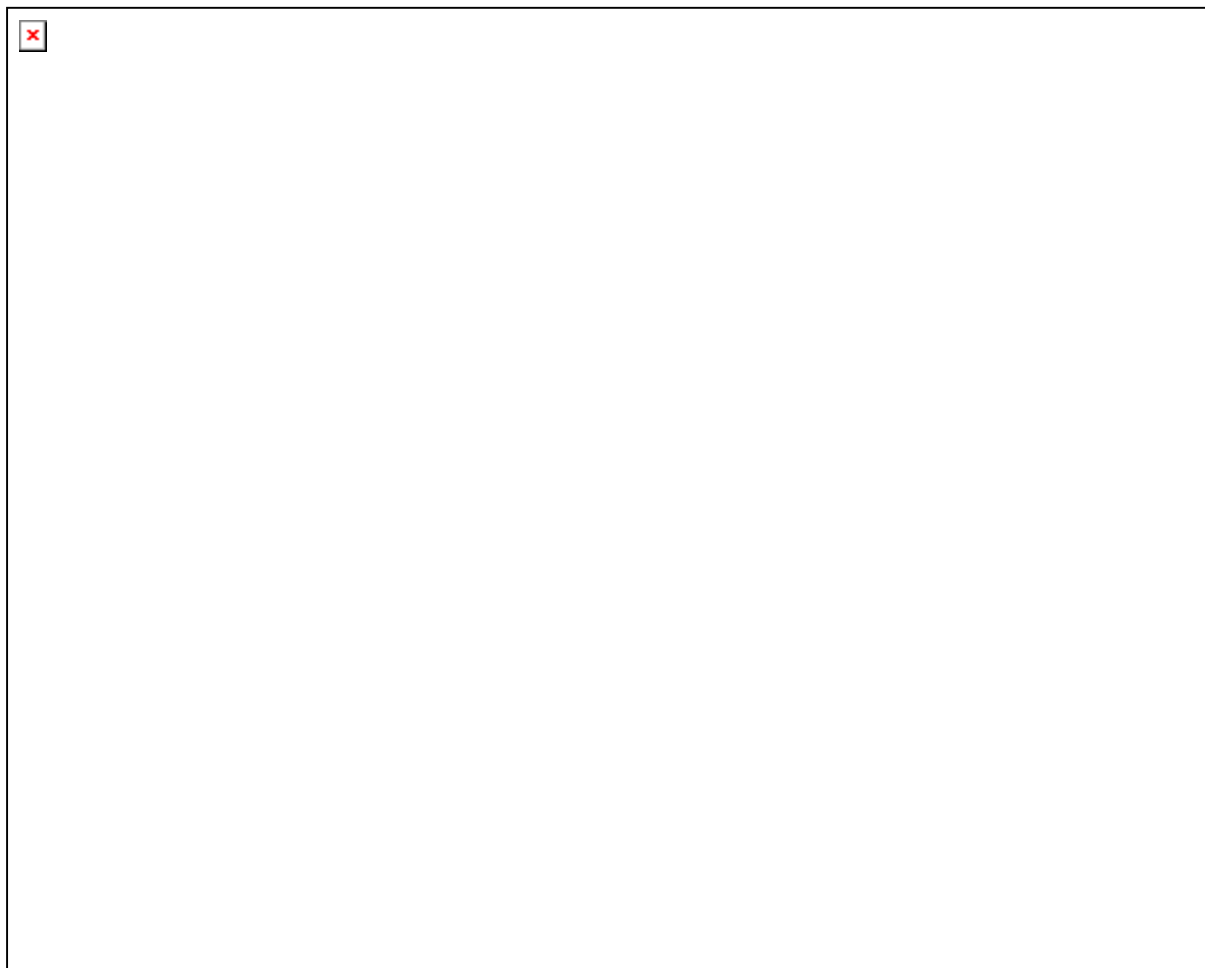


Abbildung 9: Unterschiedlichen Morphologien der TCP-Phasen von Re-freien Legierungen (Typ 1, links) und Re-haltigen Legierungen (Typ 2, rechts).



Abbildung 10: TCP-Phasen vom Typ 2 bilden sich im Dendritenkern und in den Dendritenarmen.

Die TCP-Phasen der Re-haltigen Legierungen haben ebenfalls ein nadelartiges Erscheinungsbild, jedoch sind sie mit einer maximalen Länge von ca. 20  $\mu\text{m}$  deutlich kürzer. Neben Cr, Mo und W sind auch hohe Re-Anteile in dieser Phase nachweisbar. Diese Phase wird im folgenden mit Typ 2 bezeichnet (Abbildung 9 rechts). In genaueren TEM-Untersuchungen mit dem Projektpartner WWI konnten die TCP-Phasen Typ 1 als  $\sigma$ -Phase, die TCP-Phasen Typ 2 als P-Phase identifiziert werden [5].

Während TCP-Phasen vom Typ 1 homogen über das ganze Volumen verteilt sind, ist das Auftreten der TCP-Phasen vom Typ 2 auf die Dendritkerne und –arme beschränkt (Abbildung 10). Dies legt einen Zusammenhang mit Re-Restseigerungen nahe. Tatsächlich ergibt eine Messung der Legierungszusammensetzung entlang eines

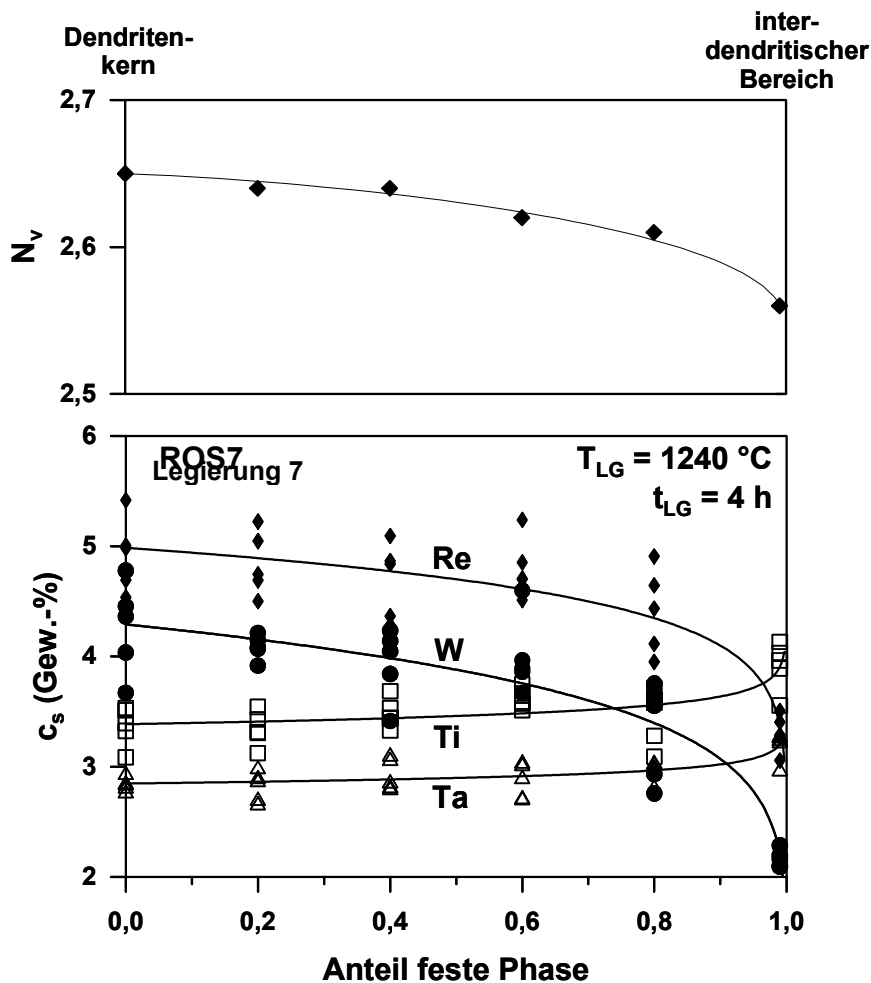


Abbildung 11: Restseigerungen der Legierungselemente W, Re, Ti und Ta nach vierstündiger Lösungsglühung (unten). Hieraus ergibt sich entlang eines Dendritenarmes ein abfallender Verlauf der  $N_v$ -Zahl (oben).

Dendritenarmes (Abbildung 11 unten) einen Verlauf der  $N_V$ -Zahl wie in Abbildung 11 oben dargestellt. Die lokal im Dendritenkern vorliegende Legierungszusammensetzung ist also hinsichtlich TCP-Phasenbildung kritischer als die Zusammensetzung des interdendritischen Bereichs. Ein flacher Verlauf der  $\bar{N}_V$ -Werte ist folglich an eine homogene Elementverteilung gebunden, die durch eine Optimierung der Wärmebehandlung realisierbar ist.

### 2.3.7 Nachuntersuchung gebrochener IfW-Zeitstandproben

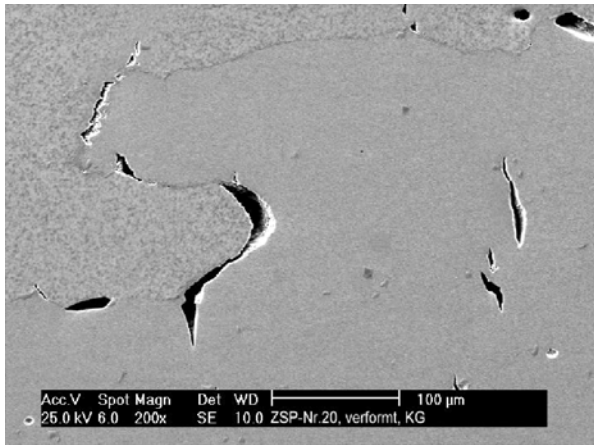


Abbildung 12: Entstehung von Kriechporen an Korngrenzen quer zur Belastungsrichtung.

Die metallographische Nachuntersuchung der bei IfW gelaufenen Zeitstandproben zeigt für alle Legierungen die für DS-Legierungen typischen Schädigungsercheinungen. Kriechporen entstehen zunächst überwiegend interkristallin an Korngrenzen senkrecht zur Belastungsrichtung (Abbildung 12). Sie wachsen zu Rissen an, die sich schließlich transkristallin ausbreiten und den Hauptgrund des Bruchversagens darstellen

Raftingstruktur kann innerhalb einer Probe unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Ursache hierfür sind Schwankungen des Misfits infolge Restseigerungen (vgl. Abschlussbericht von WWI).

Die  $\gamma'$ -Struktur zeigt Floßbildung (Rafting) senkrecht zur Belastungsrichtung (Abbildung 13). Dies ist für Superlegierungen mit negativer Gitterfehlpassung (Misfit) zwischen  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase immer der Fall. Die

Die Legierungen mit der entarteten schmetterlingsförmigen  $\gamma'$ -Struktur zeigen einen Verlust der Zeitstandfestigkeit. Dies ist auf einen geringeren Anteil von kohärenten Grenzflächen in Belastungsrichtung zurückzuführen.

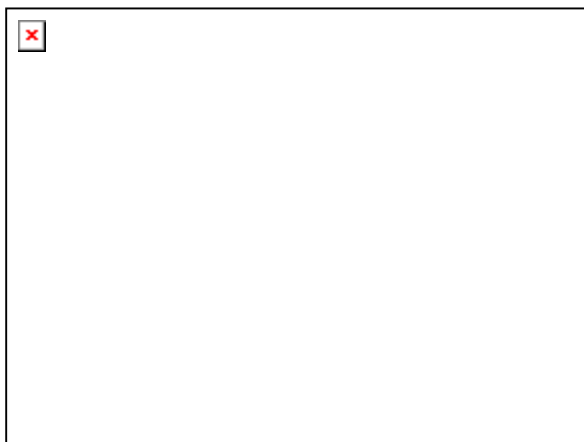


Abbildung 13: Floßbildung bei Legierung 14 nach einer Bruchlaufzeit von 3.180 h bei einer Prüftemperatur von 850 °C und einer Ausgangslast von 290 MPa.

In Abbildung 14 sind einige ausgewählte IfW-Ergebnisse in einer Larson-Miller Darstellung aufgetragen und Literaturwerten [6] von IN792DS und CM247LC gegenübergestellt. Hieraus wird deutlich, dass die TCP Phasen vom Typ 1 einen stark schädigenden Einfluss haben. Offensichtlich wirken diese Phasen aufgrund ihrer Größe als innere Riskeime und beschleunigen die Kriechrissbildung. Auch die Rissausbreitung entlang der TCP-Phasen ist vermehrt zu beobachten (Abbildung 15). Deutlich wird dieser Sachverhalt anhand von Ergebnissen der Legierung 1. Diese Legierung bildet TCP-Phasen nur bei der Prüftemperatur

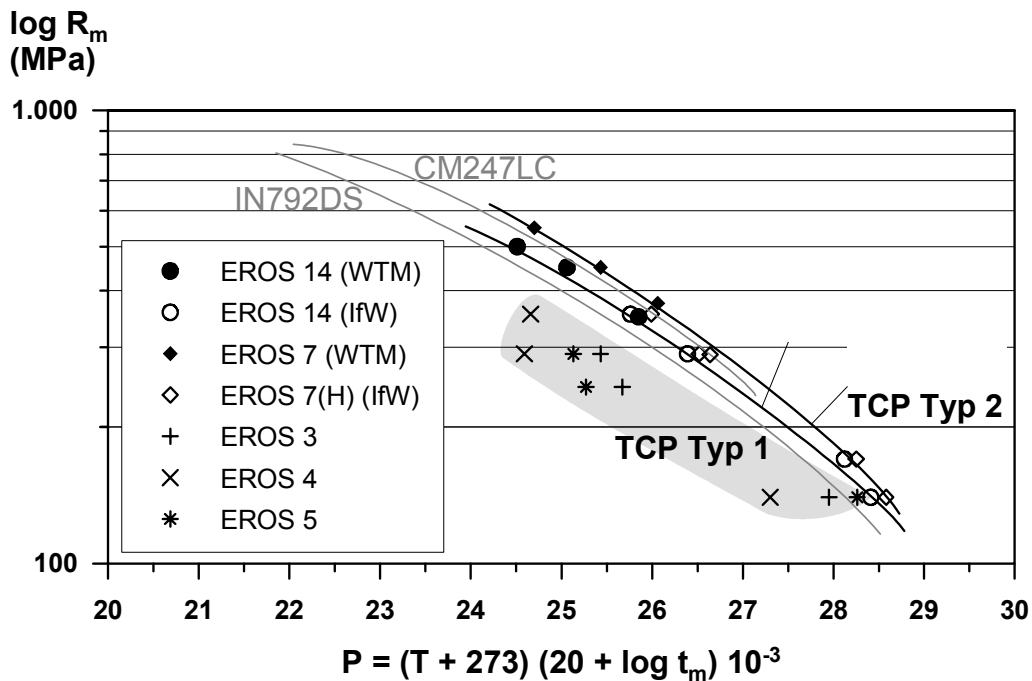


Abbildung 14: Larson-Miller-Auftragung der Bruchzeiten aus den IfW-Zeitstandversuchen verglichen mit Werten aus [6]. Die TCP-Phasen Typ 1 bildenden Legierungen 3 – 5 fallen in ihren Kriecheneigenschaften deutlich ab. Die TCP-Phasen Typ 2 der Legierung 7 beeinträchtigen die Zeitstandeigenschaften nicht.

850 °C nicht bei 950 °C. Während die 950 °C – Ergebnisse sämtlichen anderen Legierungen überlegen sind, ist bei 850 °C ein deutlicher Verlust der Zeitstandfestigkeit zu verzeichnen.

Eine leichte Verbesserung gegenüber IN792DS zeigt die Legierung 14, die eine Hf-freie Variante von IN792DS darstellt. Durch das Weglassen von Hf liegt ein geringer Resteutektikumsanteil vor, was die Zeitstandeigenschaften positiv beeinflusst.

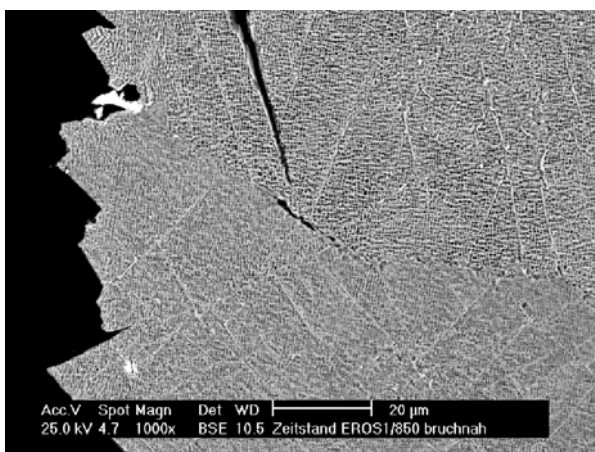


Abbildung 15: Kriechrissausbreitung entlang von TCP-Phasen Typ1 in der Legierung 1.

Legierung 7 zeigt trotz Bildung von TCP Phasen Typ 2 die besten Zeitstandeigenschaften. Die Umrechnung dieser Überlegenheit in eine mögliche Temperaturerhöhung der Gasturbine ergibt 25 K. Weil, wie in Kap. 2.3.6 berichtet, die TCP-Phasenbildung nur in den Dendritenkernen einsetzt, wurde mit Restmaterial dieser Legierung ein Versuch unternommen, um durch eine längere, mehrstufige Lösungsglühung die TCP-Phasenbildung zu unterdrücken (Legierung 7H). Eine Kriechprobe mit optimierter Wärmebehandlung wurde im Zeitstand getestet und zeigt tatsächlich geringfügig bessere Werte. Dies liegt aber noch im Rahmen der Versuchstreuung. Jedoch zeigt die Nachuntersuchung, dass der gewünschte Effekt

eingetreten war. TCP-Phasenbildung war nur Ansatzweise homogen verteilt nachweisbar.

Eine starke Verminderung der Bruchdehnung durch TCP-Phasenbildung ist nicht zu beobachten. Der für TCP-Phasen häufig verwendete Begriff Sprödphasen ist deshalb irreführend. Die Phasen selbst haben aufgrund ihrer komplexen Elementarzelle einen spröden Charakter. Sie wirken aber nicht versprödend auf den Werkstoff, solange sie eine kritische Größe nicht überschreiten.

Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften stellt die Legierung 7 die optimale Lösung zur Verwirklichung der Projektziele dar. Aus diesem Grund war Legierung 7 die Ausgangsbasis für weitere tiefergehende Untersuchungen bei WTM. Unter Verwendung der Ist-Analyse der Legierung 7 wurde die Legierung 7.0 von den Verbundpartnern spezifiziert und zum Patent angemeldet.

## 2.4 WTM-Untersuchungen an Legierung 7

In einem separaten Arbeitspaket bei WTM wurde die Legierung 7 detaillierter untersucht. Es sollte der Einfluss der TCP-Phasenbildung Typ 2 isoliert werden, um festzustellen, ob das Potenzial dieser Legierung durch eine Unterdrückung der Phasenbildung verbessert werden kann. Dies ist, wie bei Legierung 7H gesehen, durch eine verbesserte Re-Homogenisierung möglich. Aber auch die Anwendung der LMC-Gießtechnik erscheint unter diesem Gesichtspunkt vielversprechend. Durch den geringeren Dendritenstamabstand ( $\lambda_1$ ) können Seigerungsprofile bei der Lösungsglühung leichter abgebaut werden.

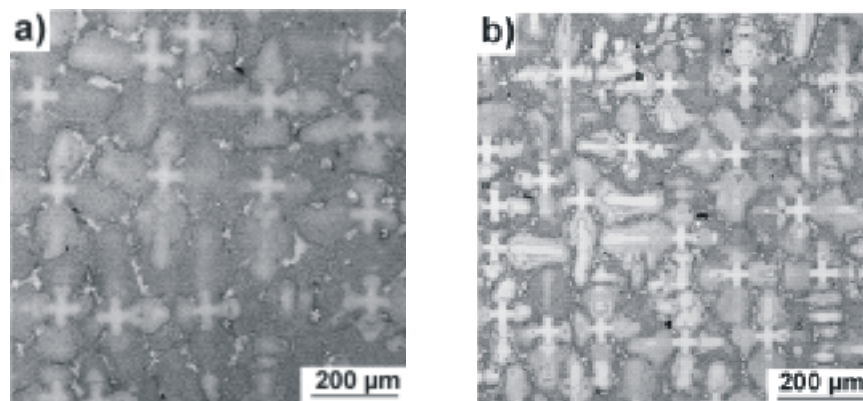


Abbildung 16: a) grobe Dendritenstruktur (DS1); b) feine Dendritenstruktur (DS2).

### 2.4.1 Herstellung von DS-Probenmaterial

Unter Verwendung von DPC-Vormaterial wurden bei WTM kleine Legierungschargen mit der Zusammensetzung von Legierung 7 und 14 im Lichtbogenofen hergestellt. Dieses Material wurde in der DS-Unit 4 zu gerichtet erstarrten Probestäben umgearbeitet. Dabei wurde durch Variation der Gießparameter (Formenheizertemperatur und Absenkgeschwindigkeit) ein Probensatz mit feiner (DS1) und mit grober (DS2) Dendritenstruktur hergestellt (Abbildung 16). Nach einer Standardwärmebehandlung (Lö-

sungsglühung: 1220 °C / 4 h; Aushärtung: 1080 °C / 4 h, 845 °C / 24 h) wurden aus den Kriech- und Pulserproben gefertigt und in Kurzzeitstandversuchen und spannungskontrollierten HCF-Pulserverversuchen getestet.

### 2.4.2 Kurzzeitstandversuche

Um den Einfluss der TCP-Phasenbildung Typ 2 zu isolieren, wurden die Kriechproben vor dem Einbau in die Zeitstandanlage einer isothermen Voralterungswärmebehandlung bei 850 °C zwischen 100 h und 700 h unterzogen. So stellten sich verschieden große TCP-Phasenanteile ein. Die anschließenden Kriechversuche liefern das in Abbildung 17 gezeigte Ergebnis. Durch den Re-Zusatz konnte bei einer Ausgangslast von 500 MPa die Kriechfestigkeit von Legierung 14 im ungealterten Zustand von  $t_M = 86$  h auf  $t_M = 290$  h Bruchzeit um mehr als den Faktor 3 erhöht werden. Die Alterung der Proben ruft nach 500 h bei Legierung 14 einen Kriechfestigkeitsverlust von 47 % hervor, bei Legierung 7 23 %. TCP-Phasen vom Typ 2 haben offensichtlich keine, bzw. nicht nachweisbare Auswirkungen auf die Kriecheigenschaften einer Legierung. Die abfallenden Kriechfestigkeitswerte mit zunehmender Voralterungsdauer müssen mit anderen Alterungserscheinungen (z. B. Einbau von Fehlpassungsversetzungen) zusammenhängen. Die unterschiedliche Dendritenmorphologie hat ebenso keinen signifikanten Einfluss auf die Kriechfestigkeit einer Probe.

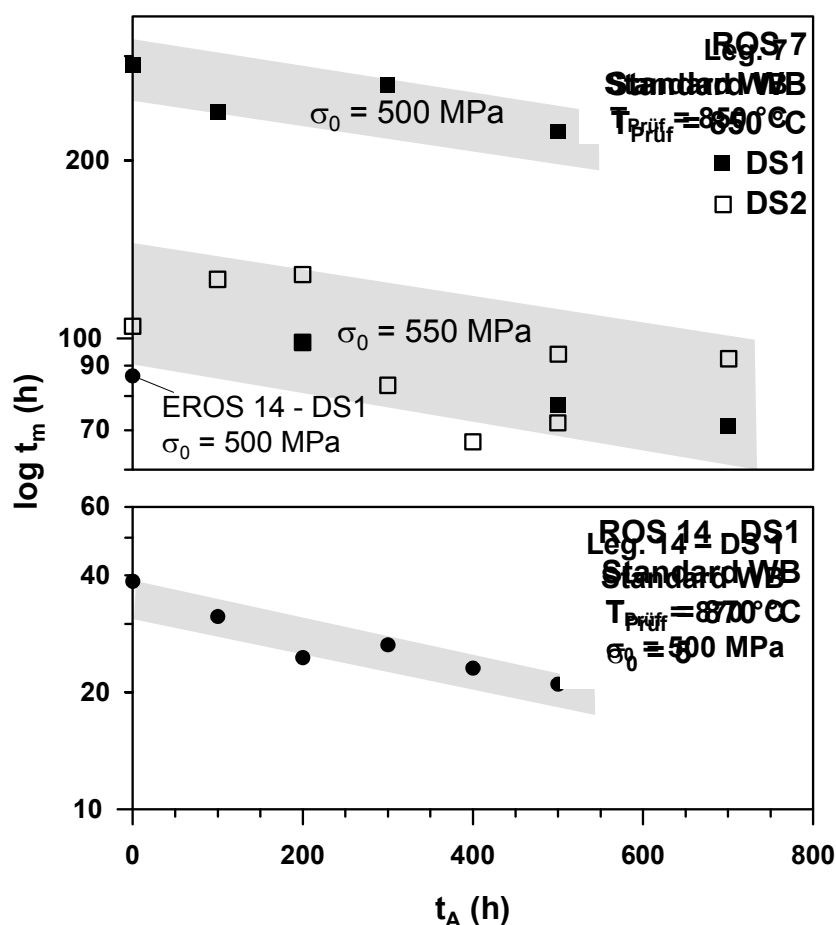


Abbildung 17: Ergebnisse der WTM-Kurzzeitstandversuche. Durch Voralterung fallen sowohl die Zeitstandeigenschaften der TCP bildenden (Legierung 7) als auch der TCP freien Legierung (Legierung 14) ab. Ein Einfluss der Dendritenstruktur ist nicht festzustellen.



### 2.4.3 Pulserversuche

Der Vergleich zwischen Proben aus Legierung 14 und Legierung 7 mit jeweils gleichem Dendritenstammabstand (DS2) zeigt, dass die bis zum Bruch ertragene Schwingenspielzahl bei einer Spannungsamplitude von 400 MPa und einer Prüftemperatur von 800 °C bei der Legierung 7 mehr als dreimal so groß ist als bei Legierung 14 (Abbildung 18). Offenbar führt der Rheniumzusatz zu einer Verlängerung der HT-HCF-Lebensdauer. Bezüglich der Rissausbreitung sind keine Unterschiede zwischen Legierung 7 und 14 festzustellen.

Einen deutlichen Einfluss auf die HCF-Eigenschaften einer Legierung hat der Dendritenstammabstand  $\lambda_1$ . Die Verringerung von  $\lambda_1$  von 280  $\mu\text{m}$  auf 190  $\mu\text{m}$  führt zu einer Verlängerung der HT-HCF-Lebensdauer um mehr als das Dreifache. Die HT-HCF-Lebensdauer von Legierung 7 mit einem Dendritenstammabstand von 280  $\mu\text{m}$  liegt dagegen im gleichen Bereich wie die von Legierung 14 mit einem Dendritenstammabstand von 190  $\mu\text{m}$  (Abbildung 18).

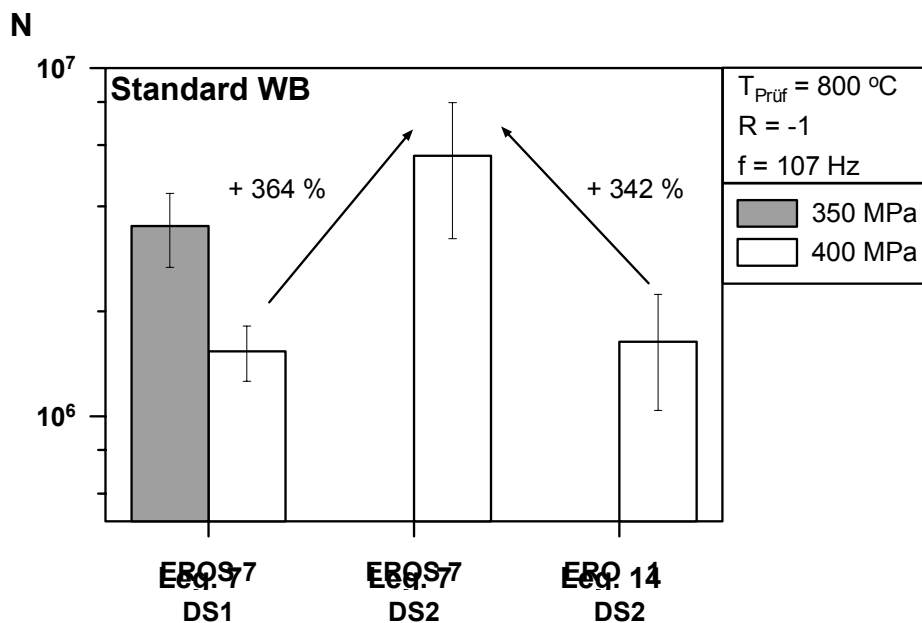


Abbildung 18: Bruchlastspielzahl  $N$  von Legierung 7 und 14 für verschiedene Dendritenmorphologien.

In fraktographischen Untersuchungen gebrochener HCF-Proben konnten die in einem Gussgefüge stets vorhandenen Erstarrungsporen immer wieder als Rissausgangspunkte identifiziert werden. Offensichtlich führt das Vorhandensein von mehreren größeren Poren bei der groben Dendritenstruktur DS2 (Abbildung 19) zu einer schnelleren Risseinleitung.

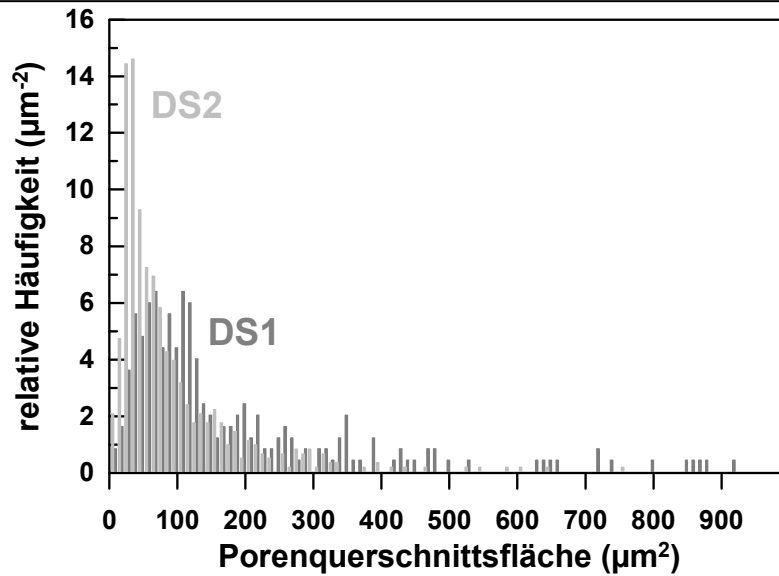


Abbildung 19: Porengrößenverteilung bei DS1 und DS2.

#### 2.4.4 Re-Diffusion

Im Verlauf der Untersuchungen konnte der Einfluss von Re-Restseigerungen auf die TCP-Phasenbildung Typ 2 nachhaltig gesichert werden. Kenntnisse zur Re-Diffusion sind in diesem Zusammenhang sinnvoll. Analog zu den Mikrosondenmessungen aus Kap. 2.3.2 wurden punktuelle EDX-Analysen am REM durchgeführt. Der Messaufwand konnte so erheblich reduziert werden. Vermessen wurden Proben beider Dendritenstrukturen DS1 und DS2 im Gusszustand und nach unterschiedlichen Lösungsglühstufen (max. 32 h) bei 1220 °C. Trägt man die Ergebnisse über einer Zeitachse auf, ergibt sich der in Abbildung 20 gezeigte Verlauf.

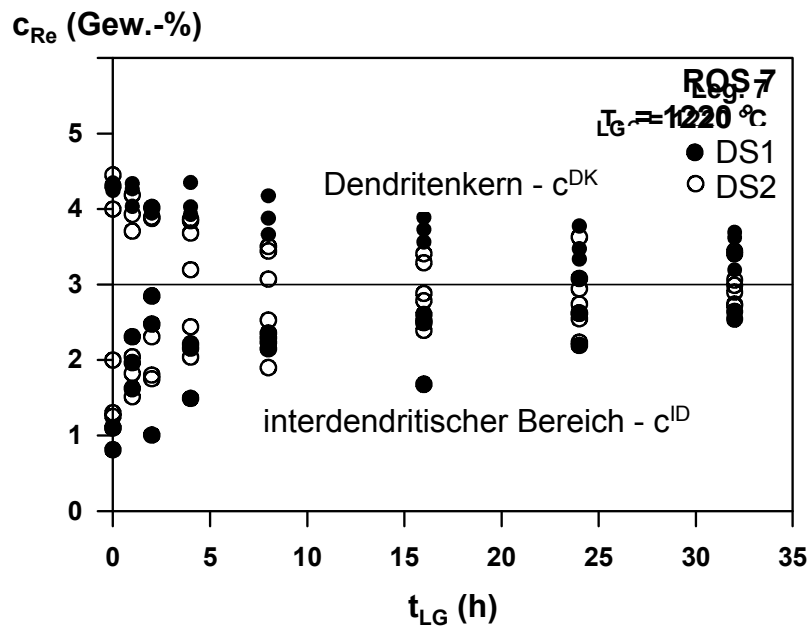


Abbildung 20: Homogenisierungsverhalten von Re bei unterschiedlichen Lösungsglühstufen.

Der Konzentrationsunterschied zwischen Dendritenkern und interdendritischen Bereich ist im Gusszustand für DS1 und DS2 gleich. Trotzdem erfolgt bei einer feineren Dendritenstruktur die Re-Homogenisierung schneller. Dies lässt sich mit dem 1. Fick'schen Gesetz erklären.

$$j = -D \cdot \frac{dc}{dx}$$

mit  $j$ : Teilchenstrom  
 $D$ : Diffusionskoeffizient  
 $\frac{dc}{dx}$ : Konzentrationsgradient in  $x$ -Richtung

Durch den geringeren Diffusionsweg  $dx$  bei DS2 wird der Konzentrationsgradient  $dc/dx$  größer. So stellt sich ein erhöhter Diffusionsstrom ein.

Durch geeignete Anwendung des 2. Fick'schen Gesetzes ist aus den Messwerten die Berechnung eines Re-Diffusionskoeffizienten möglich. Er ergibt sich bei 1220 °C zu  $D_{Re} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

## 2.5 Gießbarkeit

### 2.5.1 Entwicklung des Gießbarkeitstests

In der ursprünglichen Projektplanung waren Gießversuche zur Wrinkle-Bildung vorgesehen. In einer ersten Versuchsphase konnte jedoch im, zusammen mit DPC entwickelten Modellkörper keine Wrinkle-Bildung hervorgerufen werden. Statt dessen war die Gießbarkeit einer Legierung ein Thema von großem Interesse. Es wurde deshalb von allen Projektpartnern beschlossen, anstelle der Wrinkle-Tests projektbegleitend Gießbarkeitstests durchzuführen.

Durch gießen von rohrförmigen Probekörpern wird die Herstellung eines Bauteils mit Kern simuliert. Mit diesem Versuchsaufbau wurden bereits umfangreiche Vorarbeiten bei WTM durchgeführt. Die Anwendbarkeit dieses Tests zur Unterscheidung von gut (z. B. CM247) und schlecht gießbaren Legierungen (z. B. IN792) konnte nachgewiesen werden [7].

In Projektphase II wurde eine Meisterschmelzenzusammensetzung Legierung M definiert. Es handelt sich dabei um die Legierung 22 ohne Zusatz der Minorelemente Zr und B. Durch gezieltes Zulegieren dieser Elemente im Bereich von 0 bis 200 ppm sollte deren Einfluss auf die Gießeigenschaften der Legierung ermittelt werden. In einer ersten Versuchsreihe von 0 bis 125 ppm B konnte jedoch kein Einfluss auf die Heißrissbildung festgestellt werden. Die Auflösung des verwendeten Versuchsaufbaus (Abbildung 21) war zu grob. Dies ist im Wesentlichen auf folgende Gründe zurückzuführen:

- Unzulängliche Fixierung des keramischen Kerns und dadurch keine konstante Wandstärke des Probekörpers.

- Blasenbildung durch Ausgasen des beim Formenbau verwendeten keramischen Klebers. Die Blasen wirken im erstarrenden Gussteil als Risseinleitungspunkte und „verschleiern“ so das Versuchsergebnis.
- Die Gussteilgeometrie bietet keine Möglichkeit zur Kontrolle der Zusammensetzung mittels RFA.



Abbildung 1: Formenaufbau des Gießbarkeitstest bei WTM (alt).

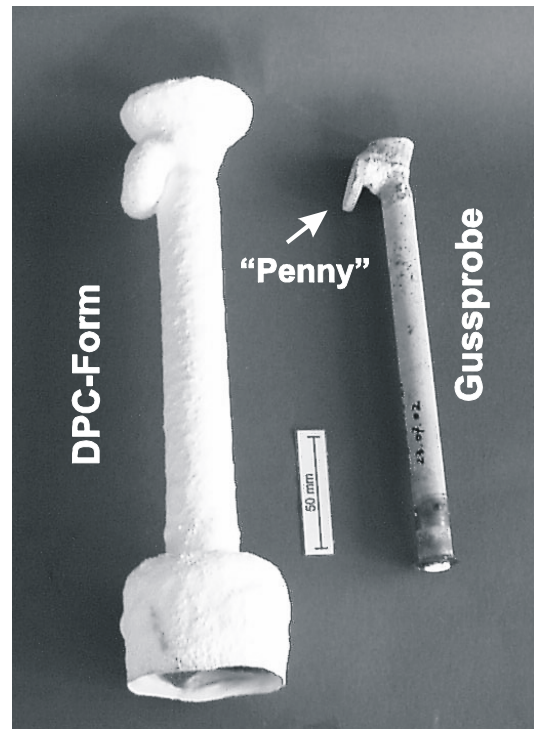


Abbildung 22: Formenaufbau des Gießbarkeitstest bei DPC (neu mit Gussprobe).

Zur Eliminierung dieser Probleme wurde zusammen mit DPC ein neuer Formenaufbau entwickelt (vgl. Abschlussbericht DPC). Diese Form wird in einem Traubenaufbau im konventionellen Produktionsprozess bei DPC hergestellt. Zum Einsatz kommt Form-

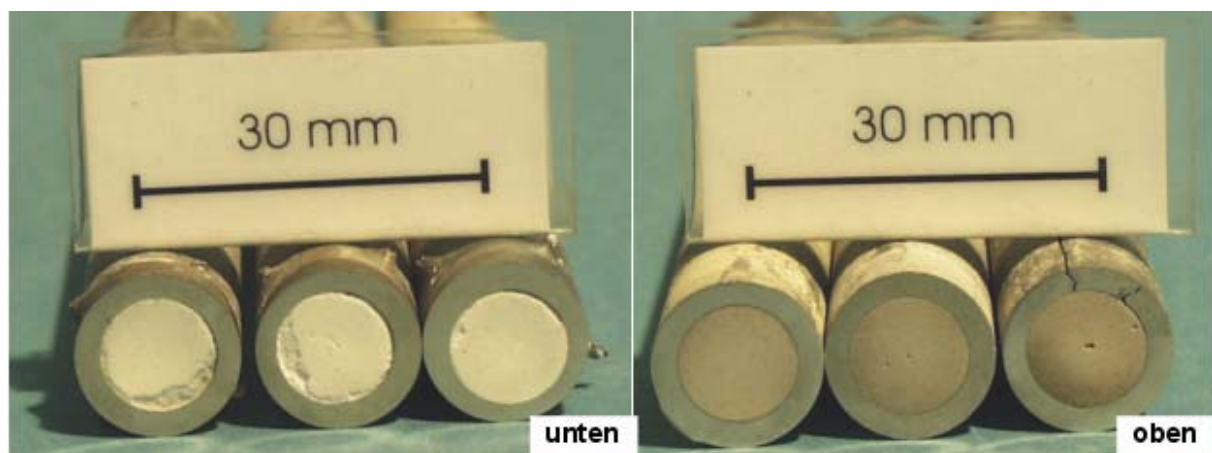


Abbildung 23: Ansicht der röhrenförmigen Probekörper des Gießbarkeitstests von oben und von unten. Die Wandstärke ist über die gesamte Gussteillänge konstant.



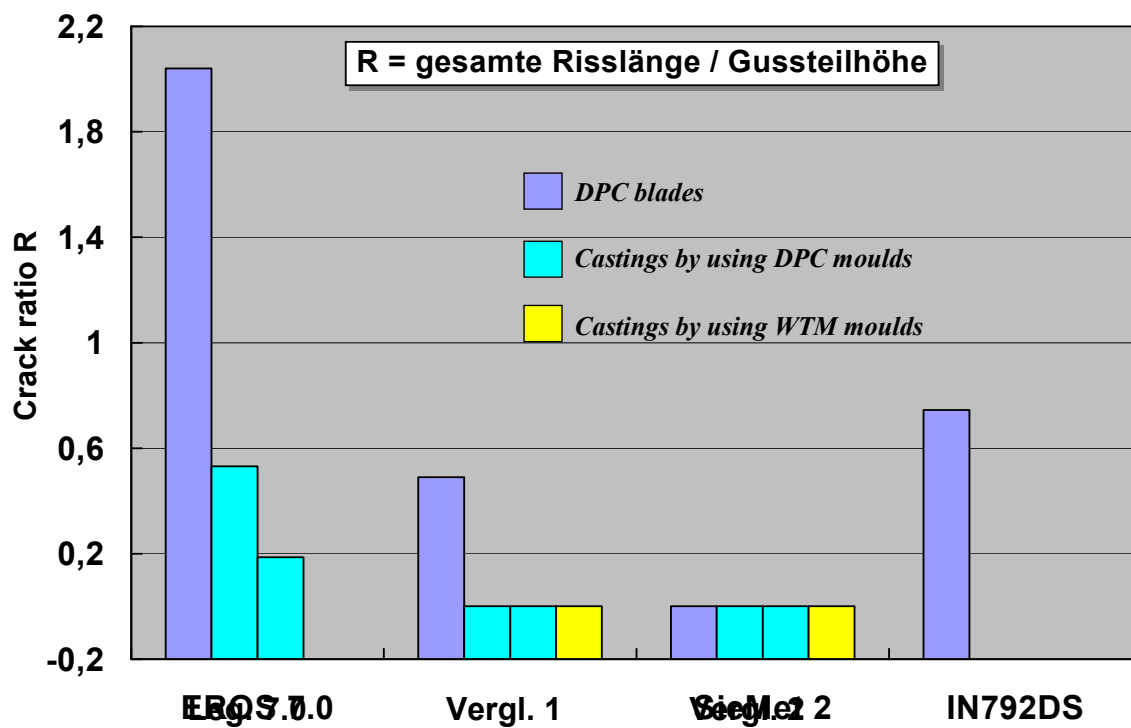


Abbildung 26: Vergleich der Heißrissbildung der Legierungen IN792DS, 7.0, Vergleichslegierung 1 und Vergleichslegierung 2 aus Schaufelabgüssen und Gießbarkeitstests.

### 3 Literatur

- [1] Caron P. : High  $\gamma'$  solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications.: In: Pollock T. M. (Hrsg.) Superalloys 2000, 737-746
- [2] Kobayashi T., Koizumi Y., Nakazawa S., Yamagata T., Harada H.: Design of high Rhenium containing single crystal super-alloys with balanced intermediate and high temperature creep strengths. In: Proceedings of the Fourth International Charles Parsons Turbine Conference on Advances in Turbine Materials, Design and Manufacturing, 1997, S. 766-773
- [3] O'Hara K., Walston W. S. Ross E. W. Darolia R.: Nickel base superalloy and article. United States Patent Application, Patent No. 5.482.789, Application No. 176.613, Jan. 9, 1996
- [4] Schubert F.: Möglichkeiten zur Vorhersage unerwünschter Phasen in technischen hochwarmfesten Nickellegierungen durch die mittlere Elektronenleerstellenzahl der Schmelzenzusammensetzung. In Arch. Eisenhüttenwesen, Bd. 42 (1971) H. 7, S. 501-507
- [5] Pyczak F., Biermann H., Mughrabi H., Volek A., Singer R. F.: CBED-measurement of residual internal strains in the neighbourhood of TCP-Phases in Ni-base superalloys. In: Pollock T. M. (Hrsg.) Superalloys 2000, S. 367-376
- [6] Kloos K. H., Granacher J., Maier M.: Zeitstandverhalten einiger fortschrittlicher Schaufelwerkstoffe für Industriegasturbinen. In: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Bd. 25 (1994) S. 273-283
- [7] Heck K., Blackford J. R., Singer R. F.: Castability of directionally solidified nickel base superalloys. In: Materials Science and Technology, Bd. 15 (1999) H. 2, S. 213-220

### Anhang

2 Tabellen

Erlangen, 31.03.2003

Dr.-Ing. A. Volek