

FAU Forschungen, Reihe B, Medizin, Naturwissenschaft, Technik 19

Christopher H. Zenk

Systematische Untersuchungen
zum Einfluss wichtiger Legierungselemente
in Co-Basis und Co/Ni-Basis Superlegierungen

Thermophysikalische und mechanische Eigenschaften

FAU
UNIVERSITY
P R E S S

Christopher H. Zenk

Systematische Untersuchungen
zum Einfluss wichtiger Legierungselemente in
Co-Basis und Co/Ni-Basis Superlegierungen

FAU Forschungen, Reihe B
Medizin, Naturwissenschaft, Technik
Band 19

Herausgeber der Reihe:
Wissenschaftlicher Beirat der FAU University Press

Christopher H. Zenk

**Systematische Untersuchungen
zum Einfluss wichtiger Legierungselemente in
Co-Basis und Co/Ni-Basis Superlegierungen**

Thermophysikalische und mechanische Eigenschaften

Erlangen
FAU University Press
2017

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

Das Werk, einschließlich seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt.
Die Rechte an allen Inhalten liegen bei ihren jeweiligen Autoren.
Sie sind nutzbar unter der Creative Commons Lizenz BY-NC-ND.

Der vollständige Inhalt des Buchs ist als PDF über den OPUS Server
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg abrufbar:
<https://opus4.kobv.de/opus4-fau/home>

Verlag und Auslieferung:

FAU University Press, Universitätsstraße 4, 91054 Erlangen

Druck: docupoint GmbH

ISBN: 978-3-96147-084-6 (Druckausgabe)

eISBN: 978-3-96147-085-3 (Online-Ausgabe)

ISSN: 2198-8102

DOI: 10.25593/978-3-96147-085-3

SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM
EINFLUSS WICHTIGER LEGIERUNGSELEMENTE
IN CO-BASIS UND CO/NI-BASIS
SUPERLEGIERUNGEN

THERMOPHYSIKALISCHE UND MECHANISCHE
EIGENSCHAFTEN

Der Technischen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

DOKTOR DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN
(DR.-ING.)

vorgelegt von
CHRISTOPHER H. ZENK
aus Bamberg

Als Dissertation genehmigt
von der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 2017

Vorsitzende/r des Promotionsorgans: Prof. Dr.-Ing. Reinhard Lerch

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Mathias Göken
Prof. Dr.-Ing. Gunther Eggeler

FAUST.

Erst zu begegnen dem Tiere,
Brauch' ich den Spruch der Viere:

Salamander soll glühen,
Undene sich winden,
Sylphe verschwinden,
Kobold sich mühen.

Wer sie nicht kannte
Die Elemente,
Ihre Kraft
Und Eigenschaft,
Wäre kein Meister
Über die Geister.

aus *Faust: Eine Tragödie* von
Johann Wolfgang von Goethe

DANKSAGUNG

Gerade in den experimentellen Wissenschaften ist die Entstehung einer wissenschaftlichen Arbeit meist nur durch das Zusammenwirken vieler Menschen möglich. Entsprechend lang ist die Liste der Personen, denen an dieser Stelle mein Dank für die direkte oder indirekte Beteiligung an der vorliegenden Arbeit gilt. Ich hoffe, es wird mir verziehen, dass ich im Folgenden auf die Nennung der jeweiligen akademischen Grade verzichte, um dadurch 249.5 ± 36.5 Zeichen einzusparen—insbesondere unter dem Gesichtspunkt, dass ich mir nicht in jedem Fall über den aktuellen Titel im Klaren bin.

An allererster Stelle danke ich meinem Doktorvater *Mathias Göken*, der mir das Projekt anvertraute, welches schließlich zu dieser Arbeit führte, und mir immer den Freiraum gab, dessen Bearbeitung gemäß eigener Ideen und Vorstellungen mitzugestalten. Sehr zu schätzen weiß ich auch das mir entgegengebrachte Vertrauen, welches sich insbesondere in der Nominierung für den [DGM-Nachwuchspreis](#) sowie die Unterstützung bei der Antragstellung für ein Feodor Lynen-Forschungsstipendium der Alexander von Humboldt-Stiftung ([AvH](#)) äußerte.

Hierfür danke ich außerdem auch dem zweiten Gutachter dieser Arbeit und Sprecher des [SFB/TR 103](#) *Gunther Eggeler*, der mich zudem überhaupt erst auf die [AvH](#) aufmerksam machte. Ihm bin ich auch sehr dankbar für die Verantwortung, die mir innerhalb des Sonderforschungsbereiches übertragen wurde und die hierdurch gewonnenen Einblicke in die Organisation eines wissenschaftlichen Forschungsvorhabens. Hierbei sei natürlich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft ([DFG](#)) für dessen Förderung und damit letztlich die Finanzierung meines Projektes gedankt.

Steffen Neumeier in seiner Rolle als Gruppenleiter, Mentor und guter Freund möchte ich bei dieser Gelegenheit für Vielerlei danken. Um allerdings deplatzierte Ausschweifungen zu vermeiden, belasse ich es an dieser Stelle beim Dank für die stetige Unterstützung, die unermüdlichen (meist ertragreichen) Diskussionen und die großartige Zusammenarbeit im Allgemeinen.

Für die hervorragende Kooperation, die gemeinsamen Veröffentlichungen und das angenehme Arbeitsklima innerhalb des [SFB/TR 103](#) danke ich *Martin Weiser*, *Sannakaisa Virtanen*, *Sergej Schuwalow*, *Jürgen Schreuer*, *Jutta Rogal*, *Ivan Povstugar*, *Sabine Michel*, *Katarzyna Matuszewska*, *Inmaculada Lopez-Galilea*, *Jörg Kofsmann*, *Stephan Huth*, *Thomas Hammerschmidt*, *Yolita Eggeler*, *Kathrin Demtröder*, *Rahul Cherukuri* und *Hinrich Buck*. Besonderer Dank gilt *Philip Wollgramm* für die gemeinsame erfolgreiche Organisation der Doktorandenseminare in Irsee und *Suzana Fries* dafür, dass Sie uns als Aufseherin dorthin begleitet hat. Ihr danke

ich auch für ihr persönliches Engagement sowie ihre Zeit und Geduld bei der Einführung in die CALPHAD-Methode.

Dankbar bin ich auch für den mir zugewiesenen Arbeitsplatz im „Büro“ o.25. Die dortige Atmosphäre zwischen Werkstoff, Wissenschaft, Wahnsinn und Wohnzimmer sorgte bei drohender Überarbeitung oftmals für den notwendigen Ausgleich. Dies ist natürlich insbesondere meinem Ko-Pförtner Martin Kommer zu verdanken sowie allen anderen, die uns während ihrer Zeit dort Gesellschaft leisteten und stets für ein angenehmes Arbeitsumfeld sorgten: *Harshal Mathur, Farhan Javaid, Philip Malchow, Simon Dreyer, Elias Palpanes, Thea-Simone Tegtmeier, Benedikt Horndasch, Marco Stoiber, Martin Dierner, Andreas Bezold, Darth Vader* und dem *Employee of the Year* (US Patent No. 2402463).

Ich danke allen studentischen Hilfskräften sowie Bachelor- und Masterarbeitern, die im Laufe der Jahre mit ihrer Arbeit einen essentiellen Beitrag zum vorliegenden Schriftstück geleistet haben: *Tobias Neuhauser, Florian Gulden, Anna Kirzinger, Alex Burkhardt, Bastian Zettl, Wolfgang Förtsch, Nicole Engl, Holger Rammensee und Timur Halvaci. Manuel Köbrich*, der in anderthalb, und *Nicklas Volz*, der sogar in alle drei eingangs genannte Kategorien fällt und mittlerweile zum Ziehsohn geworden ist, gebührt hierbei eine besondere Erwähnung: Ohne die Entlastung durch ihren Fleiß und ihr persönliches Engagement wäre ich wohl gerade in der Endphase kaum noch arbeitsfähig gewesen.

Ich danke allen weiteren nicht kategorisierbaren Kollegen und Kommilitonen mit denen ich im Laufe der Zeit zusammenarbeiten durfte – und die inzwischen zu guten Freunden wurden – für viele anregende Diskussionen und darüber hinaus: *Jochen Bach* für ein sonniges Plätzchen im Hof, *Alexander Bauer* für Einblicke in die kasachische *Haute cuisine*, *Dominik Bösch* für Mandarinsaft und die Darbietungen des Fandangos, *Lisa Freund* für die gemeinsame Kritik am Establishment und viele kulinarische Empfehlungen, *Fabian Haag* für geteilte Freud sowie geteiltes Leid an Capsicum, *Markus „Jay“ Kolb* für die Abenteuer auf gemeinsamen Dienstreisen von der Zugspitze bis zum Bermudadreieck, *Johannes Möller* für typographische Empfehlungen, den WW-Lauftreff und für die Abende im Haushaltwarenladen (u.ä.), *Martin Pröbstle* für den Stilbruch auf Giens, süße bis salzige Überraschungen aus der hauseigenen Manufaktur und die Organisation des Wintersports, *Mathis Ruppert* für viele gemütliche Abende zu den Klängen der Laute und zahlreiche friedensstiftende Zwiegespräche, *Ralf Webler* für die musikalischen Exkursionen ins Burgenland.

Des Weiteren danke ich den Schnittstellen vom Elfenbeinturm zur wirklichen Welt dafür, dass sie den Betrieb am Laufen hielten:

Amanda Zenk, Brigitte Saigge, Christina Hasenest, Kerstin Ebentheuer, Jonas Harrer, Lothar Sommer, Richard Kosmala, Werner Langner und Wolfgang Maier—letzterem danke ich insbesondere auch für die Vermittlung der fränkischen Hochkultur, diverse hausgemachte Leckereien und angenehme Gespräche.

Zu guter Letzt gilt mein besonderer Dank meiner Frau *Carolin Zenk*—nicht nur für die durchgeführten *APT*-Messungen, sondern insbesondere dafür, dass sie mir während der gesamten Zeit eine (fast) unermüdliche Diskussionspartnerin war, mich in anstrengenden Zeiten stets entlastet hat und mir bei nahender Erschöpfung immer wieder die nötige Motivation zukommen ließ. Danke.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden anhand verschiedener Modell-Legierungsreihen wesentliche Erkenntnisse über die zentralen Legierungselemente im System Co–Al–W erlangt: Titan verbessert die mechanischen Eigenschaften und erhöht die γ' -Solvustemperatur, verringert aber die Schmelztemperatur von solchen Legierungen und erhöht die γ/γ' -Gitterfehlpassung deutlich. Tantal erhöht ebenfalls die Gitterfehlpassung und die γ' -Solvustemperatur und führt zu einer starken Verbesserung der Kriecheigenschaften. Es wurde allerdings gezeigt, dass max. 2 at.% Ta zulegiert werden kann, ohne dass sich während der Erstarrung Fremdphasen bilden, die sich in Wärmebehandlungen nicht auflösen lassen. *In situ* Synchrotron Experimente zeigen, dass sich während der Kriechverformung einer Co–Al–W–Ta Legierung Co_3W parallel zu vorher entstandenen Planarfehlern ausscheidet. Das Legieren mit Chrom wird für Superlegierungen wegen seiner positiven Auswirkungen auf Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit als unvermeidlich erachtet, allerdings verschlechtert es die Kriecheigenschaften von Co-Basis Legierungen drastisch, obwohl es den γ' -Volumenanteil erhöht. Außerdem wird die Ausscheidung von unerwünschten Fremdphasen begünstigt, die nur durch ausreichende Mengen Nickel unterdrückt werden kann. Das System Co–Ti–Cr wurde als vielversprechende alternative Basis für Cr-haltige, aber Ni-freie, γ' -gehärtete Co-Basis Superlegierungen identifiziert und liefert Indizien dafür, dass Co-Basis Superlegierungen größere Gitterfehlpassungen tolerieren können als solche auf Ni-Basis. Ni reduziert die positive Gitterfehlpassung von Co–Al–W-Basis Legierungen, insbesondere in Verbindung mit Cr, und verändert das bevorzugte Verteilungsverhalten aller vorhandenen Elemente. Eine weitere Erhöhung des Ni-Gehaltes kehrt das bevorzugte Verteilungsverhalten von W und das Vorzeichen der Gitterfehlpassung von positiven zu negativen Werten um. Bis auf W sind alle Legierungselemente in Co-Basis Superlegierungen wesentlich gleichmäßiger auf γ/γ' verteilt. Dies trifft auch für Rhenium zu, was einer der Gründe dafür ist, dass der von Ni-Basis Superlegierungen bekannte *Re-Effekt* in Co-Basis Superlegierungen ausbleibt. Die anhand der Modelllegierungsreihen gewonnenen Erkenntnisse konnten genutzt werden, um oxidationsbeständige, anwendungsnähere Legierungen mit der Bezeichnung ERBOCo-X mit verbesserten Kriecheigenschaften zu entwickeln.

SUMMARY

The influence of important alloying elements on the properties of Co–Al–W-base superalloys was identified by experiments on a variety of model alloy series: Titanium improves the mechanical properties and increases the γ' solvus temperature, but causes a decrease of the melting temperature and significantly increases the γ/γ' lattice misfit. Tantalum has similar effects: it increases the γ/γ' lattice misfit as well as the γ' solvus temperature and strongly improves the creep resistance. However, it was found that adding more than 2 at.% Ta causes the formation of deleterious intermetallic phases during the casting process, which can not be dissolved by means of heat treatment. *In situ* synchrotron experiments show that Co_3W precipitates nucleate at planar faults during heat treatment. Chromium is deemed necessary in superalloys as it improves the oxidation and corrosion resistance. However, its addition strongly deteriorates the creep properties of Co-base superalloys despite a simultaneous increase of the γ' volume fraction. Additionally, Cr promotes the precipitation of undesirable intermetallic phases in Co–Al–W-base alloys, which can only be avoided by increasing the amount of Ni in the alloy. Co–Ti–Cr was identified as a promising alternative base system for Cr-containing – but Ni-free – Co-base superalloys. An alloy based on this system indicates that Co-base superalloys might be able to tolerate larger γ/γ' lattice misfit values. Nickel reduces the γ/γ' lattice misfit of Co-base superalloys – in particular in when added in conjunction with Cr – and changes the partitioning behavior of all alloying elements present. A further increase of the alloys' Ni-content reverses the preferential partitioning of tungsten and the sign of the γ/γ' lattice misfit. Except for W, all alloying elements are distributed more evenly between γ and γ' in Co-base superalloys. This is true also for rhenium and one of the reasons why the so-called *Re-effect* is absent in Co-base superalloys. All these findings that were gathered from model alloy systems contributed to the development of the oxidation-resistant and application-oriented alloys ERBOCo-X with superior creep properties.

VERÖFFENTLICHUNGEN

Einige Gedanken und Abbildungen aus dieser Dissertation sind bereits in den folgenden Veröffentlichungen erschienen:

- [1] C. H. Zenk, I. Povstugar, R. Liu, F. Rinaldi, S. Neumeier, D. Raabe und M. Göken. „A Novel Type of Co–Ti–Cr-Base γ/γ' Superalloys With Low Mass Density“. *Acta Materialia* 135 (2017), S. 244–251.
DOI: [10.1016/j.actamat.2017.06.024](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.024).
- [2] C. H. Zenk, A. Bauer, P. Goik, S. Neumeier, H. J. Stone und M. Göken. „Microstructure, Lattice Misfit and High-Temperature Strength of γ' -Strengthened Co-Al-W-Ge Model Superalloys“. *Metallurgical and Materials Transactions A* 47.5 (2016), S. 2141–2149.
DOI: [10.1007/s11661-016-3408-8](https://doi.org/10.1007/s11661-016-3408-8).
- [3] C. H. Zenk, S. Neumeier, M. Kolb, N. Volz, S. G. Fries, O. Dolotko, I. Povstugar, D. Raabe und M. Göken. „The role of the base element in γ' strengthened Cobalt/Nickel-base superalloys“. In: *Superalloys 2016: Proceedings of the 13th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von M. Hardy, E. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seetharaman und S. Tin. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). Warrendale, PA: John Wiley & Sons, 2016, S. 969–980.
DOI: [10.1002/9781119075646.ch103](https://doi.org/10.1002/9781119075646.ch103).
- [4] C. H. Zenk, S. Neumeier, N. M. Engl, S. G. Fries, O. Dolotko, M. Weiser, S. Virtanen und M. Göken. „Intermediate Co/Ni-base model superalloys — Thermophysical properties, creep and oxidation“. *Scripta Materialia* 112 (2016), S. 83–86.
DOI: [10.1016/j.scriptamat.2015.09.018](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.09.018).
- [5] C. H. Zenk, S. Neumeier, H. J. Stone und M. Göken. „Mechanical properties and lattice misfit of γ/γ' strengthened Co-base superalloys in the Co–W–Al–Ti quaternary system“. *Intermetallics* 55 (2014), S. 28–39.
DOI: [10.1016/j.intermet.2014.07.006](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.07.006).
- [6] F. Xue, C. H. Zenk, L. P. Freund, S. Neumeier, I. Povstugar, M. Hoelzel, D. Raabe und M. Göken. „Double minimum creep in the rafting regime of a single-crystal Co-base superalloy“. *Scripta Materialia* 142 (2018), S. 129–132.
DOI: [10.1016/j.scriptamat.2017.08.039](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.039).

- [7] M. Kolb, C. H. Zenk, A. Kirzinger, I. Povstugar, D. Raabe, S. Neumeier und M. Göken. „Influence of Rhenium on γ' Strengthened Cobalt-Base superalloys“. *Journal of Materials Research* 32 (2017), S. 2551–2559.
DOI: [10.1557/jmr.2017.242](https://doi.org/10.1557/jmr.2017.242).
- [8] T. Hammerschmidt u. a. „The Role of Local Chemical Composition For TCP Phase Precipitation in Ni-Base and Co-Base Superalloys“. In: *Superalloys 2016: Proceedings of the 13th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von M. Hardy, E. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seetharaman und S. Tin. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). Warrendale, PA: John Wiley & Sons, 2016, S. 89–96.
DOI: [10.1002/9781119075646.ch10](https://doi.org/10.1002/9781119075646.ch10).
- [9] S. Neumeier, H. U. Rehman, J. Neuner, C. H. Zenk, S. Michel, S. Schuwalow, J. Rogal, R. Drautz und M. Göken. „Diffusion of solutes in fcc Cobalt investigated by diffusion couples and first principles kinetic Monte Carlo“. *Acta Materialia* 106 (2016), S. 304–312.
DOI: [10.1016/j.actamat.2016.01.028](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.028).
- [10] I. Povstugar, C. H. Zenk, R. Li, P.-P. Choi, S. Neumeier, O. Dolotko, M. Hoelzel, M. Göken und D. Raabe. „Elemental partitioning, lattice misfit and creep behaviour of Cr containing γ' strengthened Co base superalloys“. *Materials Science and Technology* 32.3 (2016), S. 220–225.
DOI: [10.1179/1743284715y.0000000112](https://doi.org/10.1179/1743284715y.0000000112).
- [11] I. Lopez-Galilea, C. H. Zenk, S. Neumeier, S. Huth, W. Theisen und M. Göken. „The Thermal Stability of Intermetallic Compounds in an As-Cast SX Co-Base Superalloy“. *Advanced Engineering Materials* 17.6 (2015), S. 741–747.
DOI: [10.1002/adem.201400249](https://doi.org/10.1002/adem.201400249).
- [12] J. Koßmann, C. H. Zenk, I. Lopez-Galilea, S. Neumeier, S. Huth, W. Theisen, M. Göken, R. Drautz und T. Hammerschmidt. „Microsegregation and Precipitates of an as-cast Co-Based Superalloy — Microstructural Characterization and Phase Stability Modelling“. *Journal of Materials Science* 50 (2015), S. 6329–6338.
DOI: [10.1007/s10853-015-9177-8](https://doi.org/10.1007/s10853-015-9177-8).
- [13] I. Povstugar, P.-P. Choi, S. Neumeier, A. Bauer, C. H. Zenk, M. Göken und D. Raabe. „Elemental partitioning and mechanical properties of Ti- and Ta-containing Co–Al–W-base superalloys studied by atom probe tomography and nanoindentation“. *Acta Materialia* 78 (2014), S. 78–85.
DOI: [10.1016/j.actamat.2014.06.020](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.020).

INHALTSVERZEICHNIS

I	LITERATURÜBERSICHT	1
1	EINLEITUNG UND MOTIVATION	3
2	WISSENSCHAFTLICHE GRUNDLAGEN	7
2.1	Einteilung der Superlegierungen	8
2.1.1	Schmiedelegerungen	9
2.1.2	Gusslegierungen	10
2.2	Der Bridgman-Prozess	12
2.2.1	Segregation	14
2.2.2	Gießdefekte	15
2.3	Wärmebehandlung und Mikrostruktur	16
2.3.1	Verteilungsverhalten	19
2.3.2	Gitterfehlpassung	21
2.4	Mechanische Eigenschaften	24
2.4.1	Planarfehler und Fließspannungsanomalie in γ'	24
2.4.2	Kriechverformung von γ/γ' -Legierungen	30
2.4.3	Einfluss der Diffusion	38
2.5	Der Einfluss der Legierungselemente	39
2.5.1	Das System Co–Al–W	40
2.5.2	Die Basiselemente Kobalt und Nickel	41
2.5.3	Aluminium	42
2.5.4	Wolfram	43
2.5.5	Titan	43
2.5.6	Tantal	44
2.5.7	Chrom	45
2.5.8	Rhenium	46
II	VERSUCHSREIHEN	49
3	EXPERIMENTELLE VORGEHENSWEISE	51
3.1	Legierungszusammensetzung	51
3.2	Herstellung und Wärmebehandlung	52
3.2.1	Legierungen zwischen Co–Al–W und Co–Ti	53
3.2.2	Co–Al–W–Ta Legierungen	53
3.2.3	Cr-haltige Legierungen	54
3.2.4	Multinäre Legierungen	55
3.2.5	Legierungen mit Re	55
3.2.6	Legierungen zwischen Ni- zu Co-Basis	56

3.3	Dynamische Differenzkalorimetrie	60	
3.4	Mikrostrukturcharakterisierung	60	
3.4.1	Rasterelektronenmikroskopie	60	
3.4.2	Elektronenstrahlmikroanalyse	61	
3.4.3	Transmissionselektronenmikroskopie	63	
3.4.4	Atomsondentomographie	64	
3.5	Beugungsexperimente	65	
3.5.1	Neutronenbeugung	66	
3.5.2	Synchrotronbeugung	67	
3.5.3	Hochauflösende Röntgenbeugung	68	
3.6	Mechanische Untersuchungen	69	
3.6.1	Druckversuche	70	
3.6.2	Kriechversuche	70	
4	ERGEBNISSE & DISKUSSION	71	
4.1	Das Co–Al–W–Ti System	72	
4.1.1	Mikrostruktur	72	
4.1.2	Verteilungsverhalten & γ' -Volumenanteil	77	
4.1.3	Phasenumwandlungstemperaturen	79	
4.1.4	Gitterfehlpassung	81	
4.1.5	Mechanische Eigenschaften	86	
4.2	Eigenschaften von Co–Al–W–Ta Legierungen	88	
4.2.1	Verteilungsverhalten & Gitterfehlpassung	88	
4.2.2	Kriecheigenschaften	91	
4.2.3	Grenzen der Legierbarkeit	93	
4.3	Die Auswirkungen von Cr	106	
4.3.1	Mikrostruktur & Gitterfehlpassung	106	
4.3.2	Verteilungsverhalten & Kriecheigenschaften	109	
4.3.3	Co–Ti–Cr-basierte Superlegierungen	114	
4.4	Der Einfluss von Rhenium	122	
4.4.1	Segregationsverhalten	122	
4.4.2	Mikrostruktur & Verteilungsverhalten	125	
4.4.3	Kriecheigenschaften	129	
4.5	Die Rolle der Basiselemente Co und Ni	138	
4.5.1	Segregationsneigung & Gießbarkeit	138	
4.5.2	Phasenumwandlungen & Mikrostruktur	144	
4.5.3	Gitterfehlpassung & Verteilungsverhalten	148	
4.5.4	Kriecheigenschaften	156	
5	SCHLUSSFOLGERUNGEN & AUSBLICK	167	
5.1	Prozessierbarkeit	167	
5.2	Mechanische Eigenschaften	168	

5.2.1	Gitterfehlpassung	168
5.2.2	Verteilungsverhalten	171
5.2.3	Planarfehlerenergien	172
5.3	Ausblick	173
III	ANHANG	177
A	KRISTALLSTRUKTUREN	179
B	VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN	184
	LITERATUR	186

SYMBOLVERZEICHNIS

δ	Gitterfehlpassung
$\dot{\epsilon}$	Dehn- oder Kriechnrate
$\dot{\epsilon}_{min}$	Minimale Kriechnrate
ϵ_{pl}	Plastische Dehnung
λ	Wellenlänge
ρ	Massendichte
σ	Mechanische Spannung
σ_{\parallel}	Kohärenzspannung parallel zu den γ/γ' -Grenzflächen
θ	Glanz- oder Braggwinkel, oft ist auch der doppelte Winkel 2θ angegeben
a	Gitterkonstante
a_{γ}	Gitterkonstante der γ -Phase
$a_{\gamma'}$	Gitterkonstante der γ' -Phase
$a_{\gamma,cub}$	Kubisches Äquivalent der Gitterkonstante einer tetragonal verzerrten γ Einheitszelle
$a_{\gamma,\parallel}$	Gitterkonstante der γ -Phase parallel zu den γ/γ' -Grenzflächen
$a_{\gamma,\perp}$	Gitterkonstante der γ -Phase senkrecht zu den γ/γ' -Grenzflächen
c	Zusammensetzung / Konzentration eines Elements
c_0	Nominelle Zusammensetzung / Konzentration
c_{γ}	Zusammensetzung von γ
$c_{\gamma'}$	Zusammensetzung von γ'
c_s	Zusammensetzung des Festkörpers
D^{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient in einer Legierung
D_0	Frequenzfaktor oder präexponentieller Faktor

E	Elastizitätsmodul
d_{hkl}	Netzebenenabstand der $\{hkl\}$ Ebenen
$f_B(\text{Co})$	Co-Anteil an den Basiselementen Co & Ni
f_s	Erstarrter Phasenanteil
f_v	γ' -Volumenanteil
f_m	Stoffmengenanteil
$k_i^{\gamma'/\gamma}$	Verteilungskoeffizient des Elements i zwischen γ' und γ
k_s	Scheil- oder Segregationskoeffizient
$k_{s,0}$	Anfänglicher Segregationskoeffizient
\bar{k}_s	Mittlerer Scheil- oder Segregationskoeffizient
\bar{N}	Durchschnittliche Valenzelektronenzahl (engl. average band filling)
r	Goldschmidt'scher Atomradius
R	Grad der tetragonalen Verzerrung von γ
$R_{p,0.2}$	0.2 % Dehnersatzgrenze (Fließspannung)
S_{ijkl}	Elastischer Nachgiebigkeitstensor
Q	Aktivierungsenergie
q_x	Reziproker Gittervektor parallel zu den beugenden Netzebenen
q_z	Reziproker Gittervektor senkrecht zu den beugenden Netzebenen
t	Versuchsdauer
T	Temperatur
T_C	Curie-Temperatur
T_m	Schmelzpunkt
$\Delta V/\bar{V}$	Relativer Atomvolumenunterschied

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

APB	Antiphasengrenzfläche (engl. anti-phase boundary energy)
APT	Atomsondentomographie (engl. atom probe tomographie)
AvH	Alexander von Humboldt-Stiftung
BSD	Detektor für Rückstreuelektronen (engl. backscattered electron detector)
CALPHAD	Methode zur Berechnung von Phasendiagrammen (engl. calculation of phase diagrams)
CSF	Komplexer Stapelfehler (engl. complex stacking fault)
DC	Dendritenkern (engl. dendrite core)
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron – Ein Forschungszentrum der Helmholtz Gesellschaft
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DGM	Deutsche Gesellschaft für Materialkunde
DMSM	Department of Materials Science and Metallurgy , University of Cambridge
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy-dispersive X-ray spectroscopy)
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FAU	Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. focused ion beam)
FRM II	Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz
hdp	Hexagonal dicht gepackt
HRXRD	Hochauflösende Röntgenbeugung (engl. high resolution X-ray diffraction)

IP	Intermetallische Phase
IR	Interdendritischer Bereich (engl. inter-dendritic region)
kfz	Kubisch flächenzentriert
KWL	Kear-Wilsdorf-Lock
MKH	Mischkristallhärtung
MPIE	Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH
PETRA III	Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage am DESY
RSM	Karte des reziproken Gitters (engl. reciprocal space mapping)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RUB	Ruhr-Universität Bochum
SESF	Superextrinsischer Stapelfehler
SF	Stapelfehler
SFB/TR 103	Sonderforschungsbereich/Transregio 103: Vom Atom zur Turbinenschaufel – wissenschaftliche Grundlagen für eine neue Generation einkristalliner Superlegierungen
SFE	Stapelfehlerenergie
SISF	Superintrinsischer Stapelfehler
SPODI	Hochauflösendes Pulverdiffraktometer am FRM II (engl. Structure Powder Diffractometer)
TCP	Topologisch dicht gepackte Phase (engl. topologically close packed phase)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (engl. wavelength-dispersive X-ray spectroscopy)
WTM	Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Technologie der Metalle (FAU)
WW	Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft (RUB)
WW1	Lehrstuhl für Allgemeine Werkstoffeigenschaften (FAU)
XRD	Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction)

Teil I

LITERATURÜBERSICHT

Die Intention des ersten Teils dieser Dissertation ist es, zum Thema hinzuführen, den aktuellen Stand der Forschung zu erläutern und die zum Verständnis des experimentellen Teils notwendigen Grundlagen zu schaffen.

EINLEITUNG UND MOTIVATION



WERKSTOFFE stellen seit jeher die Basis für alle technologischen Erzeugnisse dar. Der Fortschritt wurde stets vorangetrieben durch die Entdeckung neuer Materialklassen. Dies geht sogar soweit, dass die Zeitalter der Menschheitsgeschichte nach den Materialien benannt wurden, die eine Kultur zu nutzen verstand: Steinzeit, Kupfersteinzeit, Bronzezeit, Eisenzeit—die Entwicklung neuer Werkstoffe wurde zur Schlüsseltechnologie für eine Gesellschaft.

Dieser Einteilung folgend befänden wir uns heute vermutlich im Siliziumzeitalter: die auf diesem Funktionswerkstoff basierenden integrierten Schaltkreise ermöglichten erst die Entwicklung von Produkten wie *Notebook* oder *Smartphone* und haben unsere heutige Gesellschaft deutlich geprägt. Hinsichtlich der Strukturwerkstoffe fällt die Wahl eines möglichen Namensgebers schwerer: Stahlzeit oder Betonzeit wären Kandidaten, wenn die hergestellte Menge das alleinige Kriterium wäre. Da beide Materialklassen allerdings bereits seit hunderten bzw. tausenden von Jahren bekannt sind, können sie heute wohl nicht mehr als *Schlüsselmaterialien* betrachtet werden. In Anbetracht unserer hochtechnisierten Welt ist es schwierig, *ein* solches auszumachen. *Eine* der größten Errungenschaften unserer Zeit ist aber wohl die Luft- und Raumfahrt. Und *eine* Materialklasse, die maßgeblich deren Fortkommen bestimmte und noch immer bestimmt, sind die sogenannten *Superlegierungen*.

Die Superlegierungen wurden mehr oder minder zufällig entdeckt, als 1929 festgestellt wurde, dass die Zugabe von kleinen Mengen Al und Ti zu einer Ni–Cr Legierung (Alloy 80/20) eine signifikante Steigerung der Kriechfestigkeit¹ zur Folge hatte [2]. Dies fiel zeitlich in etwa mit der revolutionären Konzipierung des Turbinen-Strahltriebwerks zusammen, welche gleichzeitig in Deutschland, England und den Vereinigten Staaten von Amerika stattfand: Hans Joachim Pabst von Ohain gewann das Rennen

Wer sich aber wundern sollte, dass nach so vielen wissenschaftlichen Arbeiten auch mir die Abfassung einer solchen Schrift in den Sinn kommen konnte, der lese zuvor alle Schriften jener anderen durch, mache sich daraufhin an die meinige, und dann erst wundere er sich.

— nach Lucius Flavius Arrianus (95–180 u.Z.)

¹ Die für die Festigkeitssteigerung verantwortliche γ' -Phase konnte durch Fortschritte in der Elektronenmikroskopie erst in den 1950er Jahren beobachtet werden [1].

um dessen Entwicklung, sodass im August 1939 das weltweit erste Flugzeug, das durch ein Strahltriebwerk angetrieben wurde, in Deutschland abheben konnte [3]. Der Betrieb von Triebwerken, wie sie für Passagierflugzeuge eingesetzt werden, ist ohne Superlegierungen nahezu undenkbar. Mit einigem Recht könnte also behauptet werden, dass unsere mobile, globalisierte Gesellschaft im Zeitalter der Superlegierungen lebt.

Die nachfolgende Geschichte der Ni-Basis Superlegierungen seit 1940 ist geprägt durch eine stetige Optimierung von Triebwerkskonstruktion, Herstellungsprozessen und Legierungszusammensetzungen [4]. Die mittlerweile auch in industriellen Gasturbinen zur Energiegewinnung eingesetzten Superlegierungen mussten immer höheren Temperaturen standhalten, um die Energieeffizienz weiter zu steigern [5, 6]. Signifikante Sprünge hinsichtlich der Festigkeitssteigerung oder einer Erhöhung der Temperaturbeständigkeit gelangen insbesondere durch die Entwicklung neuer Herstellungsverfahren, wie zum Beispiel dem Vakuumguss oder der gerichteten Erstarrung. Der Prozess der Legierungsentwicklung hingegen verlief zumeist schleichend. Eine der wenigen Ausnahmen bildet dabei das Element Rhenium, dessen Zugabe in den 1980er Jahren eine dramatische Verbesserung der Kriechbeständigkeit zur Folge hatte. Dies führte sogar dazu, dass die Ni-Basis Superlegierungen fortan entsprechend ihres Rheniumgehaltes in *Generationen* eingeteilt wurden. Die genaue Wirkweise von Re ist bis heute nicht im Detail verstanden. Seither geht die weitere Verbesserung der Ni-Basis Superlegierungen erneut nur inkrementell voran oder wie es C.T. Sims [4] bereits 1984 feststellte: *"Das Pendel hört niemals auf zu schwingen, seine Amplitude mag allerdings abnehmen"* (aus dem Englischen).

Ein weltweites Aufsehen unter Wissenschaftlern, die sich mit Superlegierungen beschäftigen, wurde dann erst wieder 2006 ausgelöst: eine japanische Forschergruppe um Ishida [7] entdeckte, dass sich der für die Festigkeit der Ni-Basis Superlegierungen verantwortliche Mechanismus – die γ' -Ausscheidungshärtung – auf ein System basierend auf Co übertragen lies, indem Al in Kombination mit W zulegiert wird². Da Co im Vergleich zu Ni einen um 40 °C erhöhten Schmelzpunkt aufweist, sind

2 Die verantwortliche $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ Ausscheidungsphase wurde erstmals bereits von Charles Samuels Lee in seiner Promotionsarbeit 1971 nachgewiesen [8]. Da diese Entdeckung jedoch nie in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift publiziert wurde, fand sie kein breites Publikum und geriet wieder in Vergessenheit.

Co-Basis Superlegierungen vielversprechende Kandidaten, um den immer höheren Gaseinlasstemperaturen standzuhalten, die energieeffizientere Triebwerke und stationäre Gasturbinen erfordern. Verglichen mit den etablierten, über fast acht Jahrzehnte hinweg optimierten, Ni-Basis Superlegierungen steckt die Legierungsentwicklung ihrer Co-basierten Pendanten noch in den Kinderschuhen und ihr Potential ist kaum abzusehen oder—um in obigem Bild zu bleiben: *Das Pendel schwingt noch mit sehr hoher Amplitude.*

Das öffentliche, wirtschaftliche und wissenschaftliche Interesse an Superlegierungen ist also längst nicht abgeklungen: Im Jahr 2012 entschied die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) ein gemeinschaftliches Projekt der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) und der Ruhr-Universität Bochum (RUB) zu fördern, den Sonderforschungsbereich/Transregio 103: Vom Atom zur Turbinenschaufel – wissenschaftliche Grundlagen für eine neue Generation einkristalliner Superlegierungen. Im Rahmen dieses SFB/TR 103 wurde auch die vorliegende Arbeit ermöglicht.

Die Intention des Projekts, welches letztlich zu dieser Arbeit führte, war zweigeteilt: Einerseits galt es, das zukünftige Potential von Co-Basis Superlegierungen hinsichtlich möglicher Anwendungen abzustecken, andererseits sollte durch ihre Erforschung ein tieferes Verständnis von ausscheidungsgehärteten Superlegierungen im Allgemeinen gewonnen werden.

*Fragestellung &
Zielsetzung*

So ist es z.B. von Interesse, ob sich durch die höhere Schmelztemperatur von Co tatsächlich auch Legierungen mit höherer Temperaturbeständigkeit herstellen lassen und damit eine Anwendung für einkristalline Turbinenschaufeln, die in der Hochdruckturbinen die höchsten Temperaturbelastungen erfahren, denkbar ist. Oder besitzen die Legierungen stattdessen das Potential zur Herstellung der mechanisch extrem belasteten Turbinenscheiben verwendet zu werden? Schließt die hohe Dichte des im Basis-System enthaltenen W den Einsatz für diese rotierenden Bauteile vielleicht gänzlich aus, sodass nur Anwendungen mit statischen Belastungen in Frage kommen? In jedem Fall ist es unabdingbar herauszuarbeiten, welches die wichtigsten Legierungselemente für die jeweilige Anwendung sind und wie diese das Eigenschaftsprofil der Co-Basis Superlegierungen verändern. Bevor Legierungen aber überhaupt eingesetzt werden können, müssen diese zunächst schmelzmetallurgisch und ggf. umformtechnisch

hergestellt werden. Für das Anwendungspotential ist es daher von großem Interesse, wie es z.B. um die Gießbarkeit und Umformbarkeit solcher Legierungen bestellt ist.

Abgesehen von diesen offenen Fragestellungen und technischen Aspekten eröffnen die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen auch neue Möglichkeiten: da die Co-Basis Superlegierungen viele Gemeinsamkeiten mit, aber wahrscheinlich ebenso viele Unterschiede zu den Ni-Basis Superlegierungen aufweisen, bieten sie die einzigartige Möglichkeit, systematisch ein tieferes Verständnis der Mechanismen zu erlangen, die zu den herausragenden Eigenschaften von Superlegierungen führen. Ein Beispiel für die Anwendung dieser Strategie ist der oben kurz erwähnte Rhenium-Effekt. Ist dieser in Co-Basis Superlegierungen ähnlich stark ausgeprägt wie in Ni und wird zukünftig dazu führen, dass der Rheniumgehalt zum Namensgeber der Legierungen wird? Interessanter wäre allerdings gerade der negative Fall: falls Rhenium nicht die selben Auswirkungen haben sollte, kann durch eine detaillierte Charakterisierung solcher Legierungen festgemacht werden, worin sich das Verhalten von Rhenium in Ni von dem in Co unterscheidet und so der Rhenium-Effekt besser verstanden werden.

Direkter können eventuelle Unterschiede zwischen Ni- und Co-Basis Superlegierungen durch die Untersuchung von Legierungen herausgearbeitet werden, die sich nur im Gehalt eben dieser beiden Elemente unterscheiden. Wie ändern sich die charakteristischen Umwandlungstemperaturen wie Liquidus-, Solidus- und γ' -Solvustemperatur, wenn sukzessive das Ni/Co-Verhältnis verändert wird? Wie gut werden diese Temperaturen von aktuellen thermodynamischen Datenbanken beschrieben? Wie verteilen sich die vorhandenen Legierungselemente auf die beiden Phasen γ und γ' und wie wirkt sich dies wiederum auf deren Gitterparameter und Volumenanteile aus? All diese Charakteristika beeinflussen letztlich die mechanischen Eigenschaften solcher Modell-Superlegierungen. So kann der Versuch erfolgen, zu ermitteln, welches Merkmal für die Hochtemperaturfestigkeit solcher Legierungen von zentraler Bedeutung ist.

Diese vergleichenden Ansätze lassen sich auf eine Vielzahl weiterer Fragestellungen anwenden, die an dieser Stelle allerdings den folgenden wissenschaftlichen Grundlagen zu weit vorgreifen würden.

IN DER LITERATUR existieren viele verschiedene Definitionen für den Begriff *Superlegierung*, da es schwierig ist, die Grenzen dieser Materialklasse abzustecken [9–12]. Ihnen gemein ist, dass es sich um Legierungen komplexer Zusammensetzung – basierend auf den Elementen Ni, Co und Fe – handelt, die bei hohen Temperaturen in teilweise aggressiven Medien eingesetzt werden. Obwohl sie, wie einleitend dargestellt, bereits seit vielen Jahrzehnten untersucht werden, sind ihre Eigenschaften und die zugrundeliegenden Mechanismen immer noch nicht vollständig verstanden. Zum großen Teil liegt das darin begründet, dass nicht gezielt eine Eigenschaft variiert werden kann—ohne dabei alle anderen zu beeinflussen. Die Komplexität der Superlegierungen wird durch die Betrachtung eben jener Zusammenhänge klar: Die *nominelle Zusammensetzung* bestimmt die *Dichte*, das *Erstarungsverhalten* und die *Thermodynamik* der Legierung und damit hauptsächlich die grundsätzliche Eignung als Schmiede- oder Gusslegierung. Das *Verteilungsverhalten der Elemente*, welches in einer Superlegierung wiederum eine Funktion der Temperatur ist, bestimmt maßgeblich die physikalischen Eigenschaften, nämlich den *Ausscheidungsanteil*, die *Gitterkonstanten* und die *elastischen Eigenschaften*, womit jedoch deren gesamtes Eigenschaftsprofil noch immer nicht festgelegt ist. Über eine geeignete Wärmebehandlung muss die Mikrostruktur für einen bestimmten Anwendungsbereich optimiert werden. Jedoch können sich die mechanischen Eigenschaften von zwei Superlegierungen auch dann noch stark unterscheiden, wenn die Mikrostruktur augenscheinlich identisch ist, da die Legierungselemente wichtige Größen beeinflussen, die mit mikroskopischen Verfahren nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind. Hauptsächlich sind dies *Mischkristallhärtung*, *Diffusivität* und *Planarfehlerenergien* in den vorhandenen Phasen. Verkomplizierend kommt hinzu, dass all diese Größen temperaturabhängig sind. Zusätzlich spielt für die Schmiedelegerungen noch die Korngröße, für Einkristalle die kristallographische Orientierung, eine wichtige Rolle. Diese vielfältigen Eigenschaften und die Art der Belastung (statisch,

Die Eigenschaften von Superlegierungen ergeben sich aus einem komplexen Zusammenspiel vieler Einzelfaktoren,

zyklisch, Zug, Druck, Temperatur, Spannung) bestimmen die Verformungsmechanismen und damit letztlich die mechanischen Eigenschaften der Legierungen.

In diesem Grundlagenteil soll auf die wichtigsten Charakteristika der Superlegierungen eingegangen und die Zusammenhänge erläutert werden. Dies geschieht zunächst unabhängig vom Basiselement, da die Grundlagen sowohl für Ni- als auch für Co-Basis Legierungen zutreffend sind. Erst in [Abschnitt 2.4](#) wird erstmals auf wesentliche Unterschiede eingegangen.

Um einen Überblick über Superlegierungen im Allgemeinen zu bekommen oder eine kurze Zusammenfassung einer bestimmten Thematik zu erhalten, eignen sich *The Superalloys* von Roger C. Reed [12] oder *Superalloys II* von Chester T. Sims [10]. Um Eigenschaften und Zusammensetzungen der wichtigsten industriell genutzten Legierungen zu recherchieren, eignet sich beispielsweise [11].

2.1 EINTEILUNG DER SUPERLEGIERUNGEN

Die Anforderungsprofile in stationären Gasturbinen und Flugzeugtriebwerken sind vielfältig. Sowohl die Temperaturbereiche als auch die zu ertragenden mechanischen Spannungen variieren über sehr weite Bereiche hinweg. Es kann daher also keine *beste* Superlegierung geben; ihre Eigenschaften müssen vielmehr präzise auf die Anforderungen am jeweiligen Einsatzort angepasst werden. Die kritischen Bauteile in stationären Turbinen und Triebwerken sind die Turbinenschaufeln und -scheiben. Die dafür jeweils verwendeten Superlegierungen unterscheiden sich hinsichtlich ihres mikrostrukturellen Aufbaus und ihrer mechanischen Eigenschaften sehr stark und werden typischerweise nach dem jeweiligen Herstellungsprozess in Gusslegierungen und Schmiedelegierungen eingeteilt. Die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Legierungen wurden zwar stets als Gusslegierungen betrachtet und entwickelt, weswegen der Fokus auf diesen liegt, allerdings können die Grenzen zwischen diesen beiden Gruppen fließend sein. Modelllegierungen, wie sie ebenfalls untersucht wurden, lassen sich außerdem oft nicht ohne weiteres in diese Kategorien einteilen. Daher wird im Folgenden auch kurz auf Schmiedelegierungen eingegangen, wobei das Hauptaugenmerk im Verlauf dieser Arbeit weiterhin auf Gusslegierungen gerichtet

Die Belastung einzelner Komponenten variiert sehr stark bezgl. Spannung und Temperatur.

ist und viele Eigenschaften anhand dieser erläutert und diskutiert werden.

2.1.1 Schmiedelegerungen

Den massenmäßig weit größten Anteil der Superlegierungen, sowohl auf die weltweite Produktion als auch auf die verbaute Menge in einer Turbine bezogen, machen die Schmiedelegerungen aus. Eines der kritischsten Bauteile in einer Turbine, für welches Schmiedelegerungen eingesetzt werden, ist dabei die Turbinenscheibe, auf welche die Turbinenschaufeln aufgesteckt werden. Durch das große Eigengewicht von Scheibe und Schaufeln und die hohen Rotationsgeschwindigkeiten, muss sie in ihrem Kern enormen mechanischen Spannungen standhalten. Die Temperaturen sind hingegen niedriger als jene, denen Turbinenschaufeln (und damit typischerweise Gusslegierungen) ausgesetzt sind. Daher kann in Schmiedelegerungen die Feinkornhärtung genutzt werden, die bei höheren Temperaturen ihre Effektivität verliert oder sogar nachteilig sein kann, da an Korngrenzen erleichtert Diffusion stattfinden kann. Um zu einer kleinen Korngröße und einer schmalen Korngrößenverteilung zu gelangen, muss ein Gusstück zunächst stark umgeformt werden. Diese notwendige Massivumformung ist der Grund dafür, dass Schmiedelegerungen typischerweise nur einen vergleichsweise kleinen Anteil der härtenden γ' -Phase enthalten: Halbzeuge mit einem zu hohen γ' -Volumenanteil können unterhalb der γ' -Solvustemperatur nicht mehr ohne Rissbildung umgeformt werden. Die γ' -Phase ist in Ni-Basis Superlegierungen typischerweise bis zu sehr hohen Temperaturen stabil, sodass meist nur ein sehr schmales einphasiges Schmiedefenster existiert. Schmiedelegerungen, die einen vergleichsweise hohen γ' -Volumenanteil ($\sim 40\%$) bei Anwendungstemperaturen enthalten sollen, werden unter hohen prozesstechnischem Aufwand umgeformt, während sie noch einen relativ großen γ' -Volumenanteil (z.B. 17% bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ für UDIMET 720 [13]) enthalten.

Die nachfolgende Rekristallisationswärmebehandlung muss dann bei einer Temperatur stattfinden, bei der neben der γ -Matrix noch eine zweite Phase stabil ist, um die Korngrenzen zu fixieren und damit eine Kornvergrößerung zu vermeiden. Diese Aufgabe kann entweder durch die γ' -Phase übernommen werden, d.h. die

Schmiedelegerungen sind durch ihren niedrigeren Ausscheidungsanteil besser umformbar.

Neben γ und γ' kommen oft weitere Ausscheidungsphasen zur Stabilisierung der Korngrenzen zum Einsatz.

Wärmebehandlung wird knapp unterhalb der γ' -Solvustemperatur durchgeführt, oder durch eine weitere Ausscheidungsphase, wie z.B. Karbide, Boride oder zusätzliche intermetallische Phasen wie z.B. δ oder η^3 .

Diese zusätzlichen Ausscheidungen sind in den meisten Schmiedelegerungen vorhanden, um einen zusätzlichen Härtingsbeitrag zu leisten, die Korngrenzen zu festigen und Ermüdungsrissswachstum zu hemmen. Zusätzlich oder anstelle von γ' wird oft γ'' zur Festigkeitssteigerung verwendet.

Selbst Schmiedelegerungen, die als einzige härtende Phase γ' enthalten, weisen teilweise recht komplizierte Mikrostrukturen auf, da verschiedene Ausscheidungspopulationen auftreten: das primäre, grobe γ' mit einer Größe im Bereich von Mikrometern stammt noch aus dem Gießprozess und löst sich weder während des Schmiedens noch während der nachfolgenden Rekristallisationswärmebehandlung auf. Das feinere sekundäre γ' mit einer Größe von ~ 100 nm bildet sich während des ersten Auslagerungsschritts und das winzige tertiäre γ' (< 50 nm) scheidet sich schließlich im Laufe des zweiten Auslagerungsschritt bei niedriger Temperatur aus.

Im Vergleich mit diesen Legierungen erscheinen die Gusslegierungen, die typischerweise nur *eine* Population, *einer* Ausscheidungsphase, nämlich γ' , enthalten, geradezu simpel. Wie oben erwähnt, sind jedoch auch in diesen die Freiheitsgrade vielfältig und die Zusammenhänge äußerst komplex.

2.1.2 Gusslegierungen

Die Gusslegierungen werden hauptsächlich als Leit- oder Turbinenschaufeln in den heißesten Bereichen einer Turbine eingesetzt. Die zu ertragenden Spannungen hängen von Rotationsgeschwindigkeit, Dichte der Legierung und Größe und Querschnitt des Bauteils ab. Sie sind im Vergleich zu den Spannungen, die

³ Die Nomenklatur von Phasen, die in den Superlegierungen auftreten, ist historisch gewachsen und nicht einheitlich. Üblich sind griechische Buchstaben für häufig auftretende Phasen. Für Überstrukturen wurde der Buchstabe dann mit einem *prime* Symbol ergänzt. Für einige Phasen findet auch die Nomenklatur nach den *Strukturberichten* oder das sog. Pearson-Symbol Anwendung. An anderen Stellen wird wiederum nur der Prototyp oder eine stöchiometrische Zusammensetzung der betreffenden Phase genannt. Um die Verwirrung etwas einzudämmen, ist im Anhang *Tabelle A.1* mit allen gängigen Bezeichnungen und einer Darstellung dieser Phasen enthalten.

Turbinenscheiben ertragen müssen, eher gering und erreichen in der ersten Stufe der Brennkammer, wo die Temperaturen am höchsten sind, etwa 140 MPa. Die Schaufeln kommen dort mit dem Luft-Brennstoffgemisch in Kontakt, welches Temperaturen von bis zu 1500 °C erreichen kann. Obwohl diese Turbinenschaufeln typischerweise luftgekühlt und zusätzlich mit einer Wärmedämmschicht versehen sind, erreicht der Grundwerkstoff selbst immer noch Temperaturen von bis zu 1150 °C.

Um bei solch hohen Temperaturen noch ausreichende Kriechfestigkeit zu erreichen, ist ein hoher Ausscheidungsanteil von niten, welcher in typischen Ni-Basis Gusslegierungen bis zu 70 vol.% betragen kann. Der mikrostrukturelle Aufbau von typischen Gusslegierungen wird in Abschnitt 2.3 eingehend erläutert. Der große Anteil der Ausscheidungsphase bei hohen Temperaturen macht es unmöglich diese Legierungen in einem Massivumformungsprozess zu verarbeiten. Es kommen also nur Gießverfahren mit anschließender Nachbearbeitung in Frage.

Im Laufe der Jahrzehnte haben sich diese Gießverfahren stark weiterentwickelt, was einhergehend mit fortschreitender Legierungsentwicklung zu einer starken Erhöhung der Temperaturverträglichkeit und damit des Wirkungsgrades der Turbine führte. Zu Beginn wurden polykristalline Schaufeln mit globularen Körnern gegossen. Durch die Entwicklung des Bridgman-Prozesses (s. Abschnitt 2.2) konnten stängelkristalline Legierungen hergestellt werden. Längere Diffusionswege entlang der Korngrenzen sowie die Orientierung der Kristallite in $\langle 100 \rangle$ ⁴ verbesserten so die Kriecheigenschaften bei hohen Temperaturen deutlich. Der Schritt hin zu einkristallinen⁵ Legierungen schließlich, ermöglichte es, auf korngrenzenfestigende Elemente wie C oder B zu verzichten, was weitere Legierungsentwicklung möglich machte.

Der hohe Ausscheidungsanteil erschwert die mechanische Bearbeitung der Gusslegierungen.

4 Die Zahlentripel $\langle uvw \rangle$ und $[uvw]$ bezeichnen Kristallrichtungen. Ihre Schreibweise geht auf einen Vorschlag von William Hallows Miller zurück. Nach ihm benannt sind die *Millerschen Indizes*, abgekürzt durch $\{hkl\}$ und (hkl) , zur eindeutigen Bezeichnung von kristallographischen Ebenen [14]. Für Beugungsreflexe der Ordnung n , die von einer Netzebenenchar (hkl) verursacht werden, kommen die sog. *Laue-Indizes* $nh nk nl$ zum Einsatz. Sie sind also ganzzahlige Vielfache der Millerschen Indizes und werden ohne Klammern geschrieben.

5 Ein zweiphasiger Werkstoff kann selbstredend kein Einkristall sein. Trotzdem hat sich die Bezeichnung in der *superalloys community* etabliert. Da außerdem immer Subkorngrenzen vorkommen, ist oft auch von *technischen* Einkristallen die Rede.

Da die Legierungsentwicklung potentieller einkristalliner Co-Basis Superlegierungen im Fokus dieser Arbeit standen, wird im Folgenden kurz auf deren Herstellung eingegangen. Es existieren verschiedene Prozesse um metallische Einkristalle herzustellen. Für Superlegierungen ist das Bridgman-Verfahren am weitesten verbreitet, welches auch im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kam.

2.2 DER BRIDGMAN-PROZESS

Beim sog. *Vakuum-Feinguss* o. *Bridgman-Verfahren* werden die Legierungsbestandteile zunächst in einem Tiegel in den schmelzflüssigen Zustand versetzt und für eine gewisse Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Daraufhin wird die Schmelze in eine Formschale gegossen, welche sich ebenfalls in einer auf diese Temperatur geheizten Zone des Ofens befindet. Zur Abführung der Wärme ist die Formschale auf eine gekühlte Kupferplatte aufgebracht, an der die Erstarrung beginnt. Die Form wird dann mit konstanter Geschwindigkeit in die kältere Zone des Ofens gezogen, welche durch ein Hitzeschild von der heißen Zone getrennt ist. Da Temperaturgradient und Abzugsrichtung parallel sind, kommt es zu einer gerichteten Erstarrung. Um zu einkristalline Legierungen herzustellen, enthält die Formschale einen helix-förmigen Abschnitt, der als Kornselektor bezeichnet wird. Da der Kristall am schnellsten in die $\langle 100 \rangle$ Richtungen wächst, schafft es nur dasjenige Korn, dessen vertikale Orientierung am ehesten dieser Richtung entspricht, durch diese Helix zu wachsen. Der nachfolgend erstarrende Anteil der Legierung erstarrt einkristallin mit dieser Orientierung.

Temperaturgradient und Abzugsgeschwindigkeit kontrollieren das Gefüge gerichtet erstarrter Legierungen.

Die entstehende Mikrostruktur ist abhängig vom Temperaturgradienten zwischen heißer und kalter Zone und der Abzugsgeschwindigkeit. Der Temperaturgradient ist meist durch die Bauart des Ofens größtenteils vorgegeben, sodass der einzige variable Prozessparameter die Abzugsgeschwindigkeit ist. Bei sehr langsamen Abzugsgeschwindigkeiten kommt es zu einer planaren Erstarrungsfront, was eine sehr homogene Gussstruktur zur Folge hat. Da die benötigten Zeiten jedoch für eine industrielle Anwendung zu lang wären und langsame Abzugsgeschwindigkeiten auch technisch schwieriger zu realisieren sind, wird üblicherweise ein Kompromiss eingegangen: die Abzugsgeschwindigkeit wird für

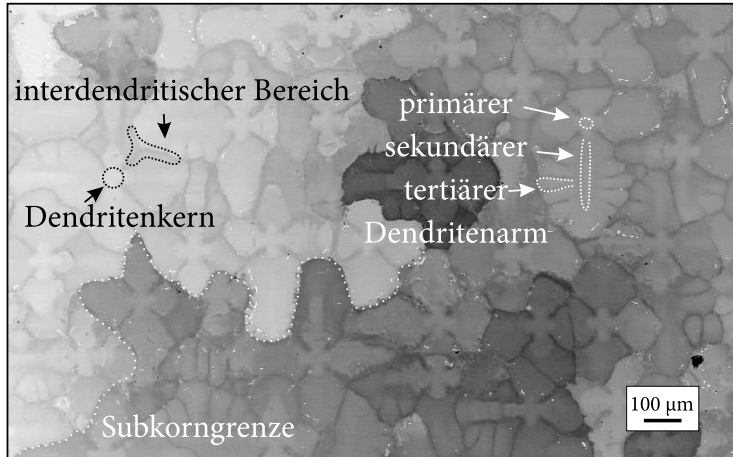


Abbildung 2.1: Mikrostrukturaufnahme im Rückstreuелеktronenkontrast (BSD) der Legierung ERBOCo-1 im Gusszustand.

einen gegebenen Temperaturgradienten so hoch gewählt, dass die gerichtete Erstarrung gerade noch stabil abläuft. Die Erstarrung läuft dann nicht mehr planar, sondern dendritisch ab.

Im Gusszustand ist die dendritische Struktur deutlich zu erkennen.

Eine Mikrostrukturaufnahme einer „einkristallinen“ Superlegierung im Gusszustand ist in [Abb. 2.1](#) dargestellt. Es handelt sich hier zwar um eine Co-Basis Legierung, nämlich die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte *ERBOCo-1*, die generellen Merkmale unterscheiden sich jedoch nicht von den Ni-Basis Superlegierungen.

Es sind primäre Dendritenarme (auch Dendritenstämme) mit Verzweigungen, den sog. sekundären und tertiären Dendritenarmen, zu erkennen. Das Innere der Primärdendriten wird als Dendritenkern (DC) bezeichnet. Zwischen den einzelnen Dendriten liegen die sog. interdendritischen Bereiche (IRs). In manchen Superlegierungen kommt es während der Erstarrung zur Bildung von zusätzlichen intermetallischen Phasen (IPs)—zumeist am Ende der Erstarrung, sodass diese am Rand der sekundären Dendritenarme oder in den interdendritischen Bereichen zu finden sind. In [Abb. 2.1](#) sind teilweise IPs als kleine, weiße Punkte zu finden. Die Dendriten kommen meist in Kolonien – in der Mikrostrukturaufnahme mit relativ homogenen Kontrast – vor,

die kleine Misorientierungen von 0.5^6 bis 2° voneinander haben und durch Subkorn Grenzen getrennt sind.

2.2.1 Segregation

Die Zusammensetzung von Schmelze und Festkörper kann sich während der Erstarrung stark ändern.

Während der Erstarrung einer Legierung haben manche Legierungselemente die Tendenz, sich im Festkörper anzureichern, während folglich die Schmelze an diesen Elementen verarmt. Für andere Elemente liegt der umgekehrte Fall vor. Dies führt dazu, dass sich, während der fortschreitenden Erstarrung, die Zusammensetzungen von Festkörper und Schmelze kontinuierlich verändern. Nach abgeschlossener Erstarrung liegt dann also in den zuerst erstarrenden DCs eine andere Zusammensetzung vor als am Rand der Dendritenarme und in den IRs, die zuletzt erstarren. Diese sog. Segregationen, im Deutschen auch als Mikroseigerungen bezeichnet, machen die Dendriten in *Abb. 2.1* erst sichtbar. Die Änderung der Zusammensetzung eines erstarrenden Festkörpers aus der Schmelze lässt sich – unter gewissen Annahmen – mathematisch beschreiben. Die gerichtete Erstarrung wird durch die nach [16, 17] benannte *Scheil-Gulliver-Gleichung* hinreichend gut beschrieben:

$$c_s = k_s \cdot c_0 \cdot (1 - f_s)^{k_s - 1}, \quad (2.1)$$

Der Scheil-Koeffizient k_s beschreibt die Neigung eines Elements zu segregieren.

wobei c_s die Konzentration eines Elementes im erstarrenden Festkörper bei einem bereits erstarrtem Festphasenanteil f_s und c_0 den nominellen Anteil dieses Elementes in der Legierung darstellt. Der sog. *Scheil- oder Segregationskoeffizient k_s* gibt also an, ob sich ein Element verstärkt im Festkörper bzw. Dendritenkern ($k_s > 1$) oder in der Schmelze bzw. in den interdendritischen Bereichen ($k_s < 1$) anreichert (s. auch *Abschnitt 3.4.2*). Details sind in *Fundamentals of Solidification* von Willy Kurz und David J. Fisher [18] sehr umfassend aufbereitet.

Da aus dem Guss stammende Seigerungen sowohl zu Defekten während des Gießens führen können (s. folgender Abschnitt)

⁶ Da es in wissenschaftlichen Publikationen üblich ist, da Daten- und Softwarekompatibilität erleichtert wird und da eine Auflistung von 0,1, 1,2, 2,3 und 3,4 schwer leserlich ist, wird in dieser Arbeit der Dezimalpunkt als Trennzeichen verwendet—oder nach [15]: „Das Vordringen der Computer hat die Verwendung des Dezimalpunkts wieder stärker in den Vordergrund gerückt. Das ist gut so. Das Komma, der ‚Beistrich‘, in unseren Sprachen zur Aufzählung dienend: *Eine schöne, gute, neue, preiswerte Rechenmaschine*, wird damit frei für seine in der Mengenlehre gebräuchliche natürliche Verwendung.“

und außerdem lange Homogenisierungszeiten und/oder hohe Temperaturen nötig machen, ist es von Vorteil, wenn der Grad der auftretenden Konzentrationsunterschiede möglichst gering ist. In der Literatur gibt es bereits Hinweise darauf, dass Co–Al–W-basierte Legierungen nur eine geringe Segregationsneigung zeigen [19].

2.2.2 Gießdefekte

Neben den bereits erwähnten Subkorngrenzen, kann es während oder nach der gerichteten Erstarrung zur Bildung von weiteren Defekten kommen, die nachteilig für die mechanischen Eigenschaften einkristalliner Superlegierungen sein können.

Die Entstehung eines solchen Defektes, den sog. *Freckles* [20], hängt unmittelbar mit der oben erläuterten Segregation zusammen: Kommt es an der Erstarrungsfront z.B. zu einer Verarmung an schweren Elementen oder einer Anreicherung von leichten, so liegt plötzlich der Fall vor, dass die weiter oben befindliche Schmelze eine höhere Massendichte aufweist, als die Schmelze, die sich zwischen den Dendriten befindet. Dies hat konvektive Instabilitäten zur Folge—die schwere Schmelze sinkt also ab, während die leichte aufsteigt. Die so entstehenden Strömungen können dann Teile von Dendriten abbrechen. Die abgebrochenen Fragmente verbleiben oft in den interdendritischen Bereichen und bilden Ketten unterschiedlich orientierter Körner, die in Erstarrungsrichtung angeordnet sind, weswegen sie auch als *freckle chain* bezeichnet werden. Insbesondere die schweren und stark in den Dendritenkern segregierenden Elemente W und Re sind bekannt dafür Freckle-Bildung zu begünstigen [21]. Freckles und fehlorientierte Körner sind die Defekte, die am häufigsten zum Ausschuss gerichtet erstarrter Bauteile führen [22, 23].

Ein weiterer Defekt, der während des Abkühlens entstehen kann, ist die Rekrystallisation—also die Neubildung von Körnern in plastisch verformten Bereichen eines Bauteils. Solche rekristallisierten Bereiche können die Ermüdungslebensdauer deutlich reduzieren [24]. Sie entstehen insbesondere an Verengungen komplexer Geometrien oder an Gießkernen: Sobald die Schmelze erstarrt ist und weiter abkühlt, entstehen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Legierung und der Formschale Spannungen im Bauteil. Überschreitet

Konzentrationsgradienten, die während der Erstarrung auftreten, können Gießdefekte verursachen.

Auch innere Spannungen können die Bildung von Defekten begünstigen.

der Grad der eingebrachten Verformung einen kritischen Wert, so kommt es während der nachfolgenden Wärmebehandlung zur Rekristallisation. Da aufgrund der relativ hohen Gehalte an langsam diffundierenden Refraktärmetallen in heutigen einkristallinen Superlegierungen sehr hohe Temperaturen ($1300\text{ °C} > 0.9 T_m$) und lange Zeiten zur Homogenisierung vonnöten sind, reichen bereits kleine plastische Dehnungen aus, um Rekristallisation zu verursachen [25].

2.3 WÄRMEBEHANDLUNG UND MIKROSTRUKTUR

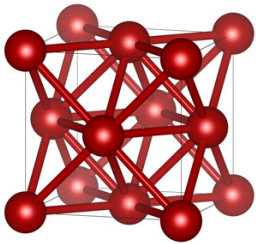


Abbildung 2.2:
Elementarzelle des
kubisch flächen-
zentrierten γ -Ni.

Nach der Erstarrung liegt die, für die herausragenden Eigenschaften der (meisten) Superlegierungen verantwortliche, γ' -Phase in einem undefinierten Zustand vor. Um die gewünschte Mikrostruktur einzustellen, ist eine Wärmebehandlung notwendig. Der erste Schritt ist hierbei eine Lösungs- und Homogenisierungsglühung. Wie die Bezeichnung schon impliziert, hat sie den Zweck, die aus dem Guss stammenden primären γ' -Ausscheidungen aufzulösen und die im Material vorhandenen Segregationen abzubauen, um die Legierung damit auch auf der Dendritenskala möglichst zu *homogenisieren*. Für einkristalline oder gerichtet erstarrte Gusslegierungen erfolgt diese Glühung in den meisten Fällen oberhalb der γ' -Solvustemperatur—um Zeit einzusparen möglichst nahe an der Solidustemperatur, typischerweise 1280 bis 1320 °C [11]. Die Legierung liegt während dieser Wärmebehandlung einphasig in der kubisch flächenzentrierten (kfz, $A1^7$, γ) Kristallstruktur vor (vgl. Abb. 2.2). Diese wird daraufhin abgeschreckt oder mit einer gezielten Abkühlrate auf die Wärmebehandlungstemperatur des nächsten Segments gebracht.

In einem zweiten Schritt bei einer niedrigeren Temperatur, wird dann gezielt die γ' -Phase ausgeschieden, wobei deren Volumenanteil, Größe und Morphologie von der gewählten Temperatur und der Dauer der Wärmebehandlung abhängen. Zudem kann die Auslagerung entweder in einem Schritt oder mehrstufig erfolgen. Letztere Variante hat den Vorteil, dass beträchtliche Zeit bei der Wärmebehandlung eingespart werden kann. Um vergleichbare Ausscheidungsgrößen zu realisieren, unterläuft eine

⁷ $A1$, $A3$, $B2$, $C14$, $C15$, $C36$, Do_{19} , Do_{22} , Do_{24} , $D8_5$, $L1_2$ und $L2_1$ bezeichnen Kristallstrukturen nach der Deklination der *Strukturberichte*, siehe auch Tabelle A.1.

Legierung z.B. entweder $900\text{ }^{\circ}\text{C} / 200\text{ h}$ oder aber eine zweistufige Wärmebehandlung von $1000\text{ bis }1100\text{ }^{\circ}\text{C} / \sim 5\text{ h}$, gefolgt von einem zweiten Schritt von $\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ für $\sim 20\text{ h}$. Industriell kommen daher fast ausschließlich zweistufige Wärmebehandlungen zum Einsatz.

Die ausgeschiedene γ' -Phase weist die sog. L_{12} ⁷ Kristallstruktur auf und besitzt eine A_3B Stöchiometrie. Sie basiert ebenfalls auf der *kfz*-Kristallstruktur, wobei die Atome sich nicht statistisch auf vorhandene Gitterplätze verteilen, sondern A-Atome die Flächenmitten und B-Atome die Ecken der Elementarzelle besetzen (vgl. Abb. 2.3). Die Ähnlichkeit der Kristallstrukturen hat auch dazu geführt, dass das γ – welches seinerseits die Wurzeln der Superlegierungen in den austenitischen Stählen erkennen lässt – um ein sog. *Prime* ergänzt wurde und damit zu γ' wurde. Darstellungen der Kristallstrukturen sind im Anhang in Tabelle A.1 zu finden. Im Fall der Ni-Basis Superlegierungen basiert die γ' -Phase auf Ni_3Al —Ni sitzt also auf den Flächenmitten der Elementarzelle während Al die Ecken besetzt⁸. Erst im Jahr 2006 wurde durch Sato *et al.* eine solche L_{12} -Phase in ternären Co–Al–W Legierungen entdeckt [7]. Diese weist eine $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ Stöchiometrie auf. Analog zur Ni_3Al Phase besetzt hier Co die Flächenmitten der Einheitszelle, während sich Al und W statistisch auf den Eckplätzen verteilen. Die Entdeckung dieser γ' -Phase ermöglichte erst die Entwicklung auf diesem System basierter Superlegierungen, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden (vgl. Abschnitt 2.5.1).

Da nicht nur die Kristallstruktur, sondern auch die Gitterparameter der beiden Phasen γ und γ' sehr ähnlich sind, scheidet sich letztere zunächst komplett kohärent im ungeordneten Wirtsgitter aus. Abb. 2.4 zeigt exemplarisch die Mikrostruktur einer Co- und einer Ni-Basis Superlegierung, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, im ausgelagerten Zustand.

Bei der helleren Phase handelt es sich jeweils um γ' ; die dunklen Linien in Abb. 2.4a stellen Biegekonturen dar, wie sie in den dünnen Folien auftreten können, die für die Transmissionselektronenmikroskopie benötigt werden. In beiden Fällen liegt ein hoher Volumenanteil der geordneten γ' -Ausscheidungsphase vor,

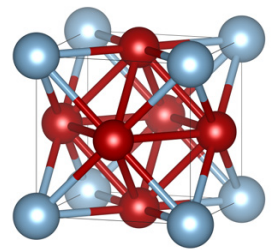


Abbildung 2.3:
Elementarzelle von
 γ' Ni_3Al mit der L_{12}
Kristallstruktur.

⁸ In technischen Legierungen mit teilweise mehr als zehn Legierungselementen besetzen aber nicht nur Ni und Al die Flächenmitten bzw. Ecken der γ' Elementarzelle, sondern alle Elemente sind in gewissem Grad in γ' vorhanden, wobei jedes Element für sich typischerweise entweder das A- oder das B-Untergitter bevorzugt.

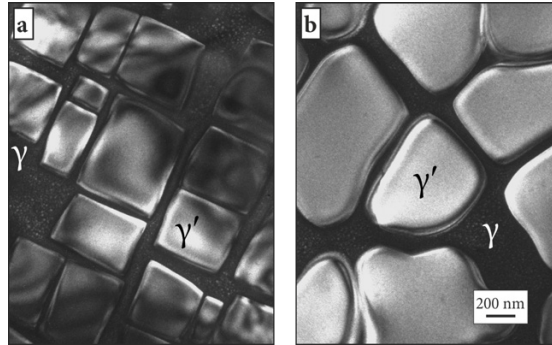


Abbildung 2.4: Centered Dark Field TEM Mikrostrukturaufnahmen der a) Co-Basis Superlegierung ERBOCo-1 und der b) Ni-Basis Superlegierung ERBOCo-1X im standardwärmebehandelten Zustand (vgl. Abschnitt 3.2.4). Die Bilder wurden unter Verwendung eines γ' -Überstrukturreflexes mit einer Strahlrichtung nahe $\langle 001 \rangle$ aufgenommen.

welcher von der dunkleren γ -Matrix umgeben ist. Ihre Größe liegt im Bereich von einigen hundert Nanometern, was auch typisch für die meisten im Einsatz befindlichen Gusslegierungen ist. Die Morphologie der Ausscheidungen unterscheidet sich deutlich: während die Teilchen in Abb. 2.4a würfelförmig sind, sind sie in 2.4b deutlich abgerundet. Es ist jedoch keineswegs so, dass diese Teilchenformen intrinsische Eigenschaften der Ni- bzw. Co-Basis Superlegierungen wären. Beide – und darüber hinaus noch andere – Ausscheidungsmorphologien kommen unabhängig vom Basiselement vor. Die meisten im Einsatz befindlichen Gusslegierungen weisen würfelförmige Ausscheidungen auf – gewissermaßen ein Markenzeichen der Superlegierungen. Hauptsächlich bestimmt die bei der Auslagerungstemperatur vorliegende Gitterfehlpassung (δ), auf die in Abschnitt 2.3.2 näher eingegangen wird, welche Teilchenform sich ausbildet.

Die Mikrostruktur von Superlegierungen nach dem Gießen, nach der Wärmebehandlung oder nach mechanischer Belastung bei hohen Temperaturen kann teilweise sehr komplex werden. Ein guter Überblick auftretender Mikro- und Kristallstrukturen findet sich in *The Microstructure of Superalloys* von Madeleine Durand-Charre [26].

Die γ' Phase kann eine Vielzahl verschiedener Morphologien annehmen: Würfel und Kugeln sind typisch, aber auch Platten, Nadeln, Dendriten, etc. sind möglich.

2.3.1 Verteilungsverhalten

Ni-Basis Superlegierungen beinhalten neben Al noch viele weitere Legierungselemente und auch Co-Basis Superlegierungen bestehen nicht nur aus Co, Al und W. Trotzdem enthalten die meisten technisch relevanten Gusslegierungen nur die Phasen γ und γ' . Wie stark und in welcher Weise ein Element eine bestimmte Superlegierung beeinflusst, hängt maßgeblich davon ab, wie sich dessen Atome auf die beiden Phasen verteilen. Dieses sog. Verteilungsverhalten⁹ der Elemente wird durch den γ'/γ -Verteilungskoeffizienten ($k_i^{\gamma'/\gamma}$) beschrieben:

$$k_i^{\gamma'/\gamma} = \frac{c_{\gamma',i}}{c_{\gamma,i}}, \quad (2.2)$$

wobei $c_{\gamma',i}$ oder $c_{\gamma,i}$ die Konzentrationen eines Elements i in den jeweiligen Phasen sind. Bei Werten ~ 1 verteilt sich ein Element also gleichmäßig auf beide Phasen, während es sich bei Werten > 1 und < 1 bevorzugt in der γ' bzw. γ -Phase anreichert. Elemente mit $k_i^{\gamma'/\gamma} > 1$ werden dementsprechend als γ' *Bildner* bezeichnet, solche mit $k_i^{\gamma'/\gamma} < 1$ als γ *Bildner*. Typischerweise ist die Phase, in der ein Element angereichert ist, stärker von dessen Zugabe betroffen. So erhöhen z.B. γ' -Bildner in den meisten Fällen den Volumenanteil sowie die Solvustemperatur dieser Phase.

Der Verteilungskoeffizient beschreibt die Anreicherung der vorhandenen Elemente in γ oder γ' .

Beim Verteilungsverhalten ist zu beachten, dass es immer auch indirekte Effekte gibt. Wenn ein Element eine starke Tendenz hat, sich in einer Phase anzureichern, kann es dazu kommen, dass ein anderes Element von diesem verdrängt wird. So wird es also gewissermaßen in die andere Phase *verschoben*—sein Verteilungskoeffizient verändert sich also.

Auf das Verteilungsverhalten typischer Legierungselemente wird in [Abschnitt 2.5](#) näher eingegangen.

⁹ Der Begriff des *Verteilungsverhaltens* kann im Bezug auf Superlegierungen missverständlich sein, da sich ein Element auf verschiedenen Größenskalen verteilen kann: während der Erstarrung auf Schmelze und Festkörper, während der Auslagerung auf γ und γ' , sowie in den γ' -Ausscheidungen auf die beiden Untergitter der geordneten A_3B -Struktur. In dieser Arbeit wird konsequent versucht, die Begriffe Segregationsverhalten, Verteilungsverhalten und Untergitterbesetzung für diese drei Phänomene zu verwenden.

Bestimmung des Phasenanteils

Sind bei einem zweiphasigen Gefüge, die Zusammensetzungen der beiden Phasen bekannt – im Falle der Superlegierung also c_γ und $c_{\gamma'}$ – so kann unter Berücksichtigung der nominellen Zusammensetzung c_0 über das sog. Hebelgesetz

$$\vec{c}_0 = (1 - f_m) \cdot \vec{c}_\gamma + f_m \cdot \vec{c}_{\gamma'} \quad (2.3)$$

der Stoffmengenanteil f_m an γ' bestimmt werden. In Gl. 2.3 sind die Zusammensetzungen als Vektoren im Zusammensetzungsraum dargestellt, d.h. sie enthalten die Konzentration der einzelnen Elemente c_i als Einträge. Ein Umstellen dieser Gleichung ergibt

$$(\vec{c}_0 - \vec{c}_\gamma) = f_m(\vec{c}_{\gamma'} - \vec{c}_\gamma), \quad (2.4)$$

d.h. wenn die Differenzen $(c_{0,i} - c_{\gamma,i})$ gegen $(c_{\gamma',i} - c_{\gamma,i})$ aufgetragen werden, sollte sich eine Gerade ergeben, deren Steigung mittels linearer Regression ermittelt werden kann und dem γ' -Stoffmengenanteil f_m entspricht. Abweichungen einzelner Datenpunkte von dieser Geraden liefern außerdem Indizien für eine fehlerhafte Bestimmung der Zusammensetzung; die Standardabweichung der bestimmten Steigung stellt den Fehler des so bestimmten Stoffmengenanteils dar. Da die atomare Dichte, d.h. die Anzahl der Atome pro Volumen, nur marginal unterschiedlich ist, gleicht f_m dem γ' -Volumenanteil (f_v).

Umgekehrt können die Zusammensetzungen von γ und γ' abgeschätzt werden, wenn nur die nominelle Zusammensetzung der Legierung und $f_v (= f_m)$ bekannt sind. Einsetzen von Gl. 2.2 in 2.3 liefert

$$c_{\gamma,i} = \frac{c_{0,i}}{(k_i^{\gamma'/\gamma} - 1)f_m + 1} \quad \text{bzw.} \quad c_{\gamma',i} = \frac{c_{0,i}k_i^{\gamma'/\gamma}}{(k_i^{\gamma'/\gamma} - 1)f_m + 1}. \quad (2.5)$$

Dies setzt voraus, dass die Verteilungskoeffizienten $k_i^{\gamma'/\gamma}$ der Elemente für die betrachtete Legierung bekannt sind. Für den Zusammensetzungsbereich etablierter Ni-Basis Superlegierung existiert eine große Datenbasis in der Literatur, für die Co-Basis Superlegierungen ist dies allerdings nicht in gleichem Maße der Fall. Bisherige Untersuchungen dazu sind in [27] zusammengefasst. Weiterhin gilt es zu beachten, dass es sich bei Gl. 2.5 nur um eine Abschätzung handelt, da – wie weiter oben bereits erwähnt – die Zugabe eines Elements das Verteilungsverhalten aller anderen Elemente verändern kann.

Aus Legierungs- und Phasenzusammensetzungen können die Phasenanteile berechnet werden.

Bei bekannten Verteilungskoeffizienten und Phasenanteilen können die Zusammensetzungen von γ und γ' abgeschätzt werden.

2.3.2 Gitterfehlpassung

Die markante würfelförmige Morphologie der γ' -Präzipitate in vielen Legierungen bildet sich aus, weil die elastischen Eigenschaften von γ und γ' anisotrop sind und die Gitterparameter der beiden Phasen sehr ähnlich, aber doch nicht gleich sind. Dies führt dazu, dass die γ/γ' -Grenzflächen sich entlang der elastisch nachgiebigsten Richtungen, nämlich parallel zu den $\langle 100 \rangle$ Richtungen, ausrichten. So wird zwar die aufzuwendende Energie zur Ausbildung der γ/γ' -Grenzflächen größer, es wird jedoch mehr elastische Verzerrungsenergie eingespart. Die sog. Gitterfehlpassung δ berechnet sich aus den Gitterkonstanten der beiden Phasen a_γ und $a_{\gamma'}$ über

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_\gamma}{1/2(a_{\gamma'} + a_\gamma)} \quad (2.6)$$

und wird zumeist in Prozent angegeben. Sie stellt also den Unterschied der beiden Gitterparameter, bezogen auf den durchschnittlichen Gitterparameter dar. Da $a_{\gamma'}$ im Zähler den Minuenden bildet, ist δ positiv, wenn $a_{\gamma'} > a_\gamma$, wie es in Abb. 2.5 skizziert ist. Dies ist für Co-Al-W Legierungen der Fall ($\sim 0.5\%$ [7]), während die meisten industriell eingesetzten Ni-Basis Superlegierungen eine negative Gitterfehlpassung aufweisen (ca. -0.1%). Läge der Wert der Gitterfehlpassung nahe bei null, würden sich zur Einsparung von Grenzflächenenergie kugelförmige Ausscheidungen ausbilden. Durch unterschiedliche thermische Ausdehnung und – insbesondere bei höheren Temperaturen – durch eine Veränderung ihrer Zusammensetzung im Zuge der γ' Auflösung zeigen die Gitterparameter von γ und γ' eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit. Für die γ' -Phase wird üblicherweise eine geringere Ausdehnung mit der Temperatur gefunden [28–30]. Dies hat zur Folge, dass eine positive Gitterfehlpassung bei Erhöhung der Temperatur kleiner wird und sich damit null annähert, während negative Werte während des Aufheizens noch negativer werden, d.h. betragsmäßig zunehmen.

In Abb. 2.5 ist außerdem noch eine weitere Tatsache dargestellt: entlang der γ/γ' -Grenzflächen kommt es zu Kohärenzspannungen, die eine tetragonale Verzerrung der ehemals kubischen γ Elementarzelle bewirken. Sie weist nun also zwei verschiedene Gitterparameter parallel ($a_{\gamma,\parallel}$) und senkrecht ($a_{\gamma,\perp}$) zu den γ/γ' -Grenzflächen auf. Ist der Grad dieser tetragonalen Verzerrung

Die Gitterfehlpassung δ sowie die elastische Anisotropie verursachen die würfelförmige Geometrie von γ' .

Da sich die Zusammensetzungen von γ und γ' mit der Temperatur ändern, ist auch δ temperaturabhängig.

Die Gitterfehlpassung induziert Kohärenzspannungen und eine tetragonale Verzerrung von γ .

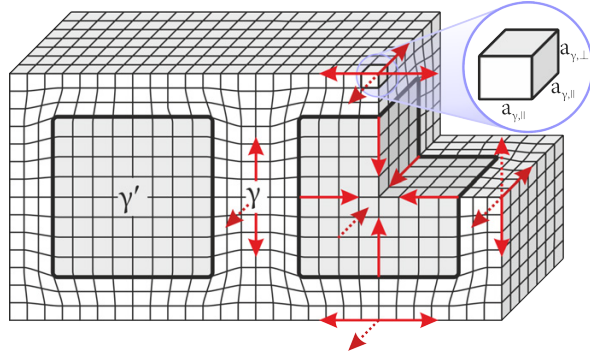


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von Gitterfehlpassung, Kohärenzspannungen und tetragonaler Verzerrung, nach [31, 32].

bekannt, so können die dafür notwendigen Kohärenzspannungen in folgender Weise abgeschätzt werden [33]:

Der Dehnungszustand ε_{ij} in Abhängigkeit der Spannungen σ_{kl} ist im Allgemeinen beschrieben durch

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (2.7)$$

Unter Annahme eines ebenen Dehnungszustandes, können die Kohärenzspannungen abgeschätzt werden.

wobei S_{ijkl} der elastische Nachgiebigkeitstensor ist. Sind $a_{\gamma,\parallel}$ und $a_{\gamma,\perp}$ bekannt, so gilt unter Annahme eines ebenen Dehnungszustandes in den Matrixkanälen, d.h. es werden keine Spannungen senkrecht zu den γ/γ' -Grenzflächen aufgenommen ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\parallel}$, $\sigma_{33} = \sigma_{\perp} = 0$),

$$\varepsilon_{\parallel} = \sigma_{\parallel} (S_{11} + S_{12}) = \frac{a_{\gamma,\parallel} - a_{\gamma,cub}}{a_{\gamma,cub}} \quad (2.8)$$

und

$$\varepsilon_{\perp} = 2\sigma_{\parallel} S_{12} = \frac{a_{\gamma,\perp} - a_{\gamma,cub}}{a_{\gamma,cub}} \quad (2.9)$$

für die Dehnung parallel (ε_{\parallel}) und senkrecht (ε_{\perp}) zu den Grenzflächen. Ein kubisches Äquivalent des γ -Gitterparameters $a_{\gamma,cub}$, also eine Abschätzung des γ -Gitterparameters im entspannten Zustand, kann durch Dividieren von Gl. 2.9 durch Gl. 2.8 und Auflösen nach $a_{\gamma,cub}$ errechnet werden:

$$a_{\gamma,cub} = \frac{(S_{11} + S_{12})a_{\gamma,\perp} - 2S_{12}a_{\gamma,\parallel}}{S_{11} - S_{12}}. \quad (2.10)$$

Daraus kann die Kohärenzspannung σ_{\parallel} direkt unter Verwendung von Gl. 2.8 oder 2.9 bestimmt werden oder indirekt aus dem Grad der tetragonalen Verzerrung R:

$$R = \frac{a_{\gamma,\parallel}}{a_{\gamma,\perp}} = \frac{a_{\gamma,cub}(1 + \varepsilon_{\parallel})}{a_{\gamma,cub}(1 + \varepsilon_{\perp})} = \frac{1 + \varepsilon_{\parallel}}{1 + \varepsilon_{\perp}}. \quad (2.11)$$

Addieren von Eins zu Gl. 2.8 und 2.9 und Division der erstgenannten durch letztere gleicht Gl. 2.11:

$$R = \frac{1 + \varepsilon_{\parallel}}{1 + \varepsilon_{\perp}} = \frac{\sigma_{\parallel}(S_{11} + S_{12}) + 1}{2\sigma_{\parallel}S_{12} + 1}. \quad (2.12)$$

Nach σ_{\parallel} aufgelöst ergibt dies den Betrag der Kohärenzspannungen in den γ -Kanälen in Abhängigkeit der tetragonalen Verzerrung und den elastischen Konstanten:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{1 - R}{2RS_{12} - S_{12} - S_{11}}. \quad (2.13)$$

Die Gitterfehlpassung und die daraus resultierenden Kohärenzspannungen können einen signifikanten Beitrag zur Festigkeitssteigerung haben. Grose und Ansell [34] haben beispielweise gezeigt, dass die Fließspannung von Ni–Cr–Al–Ti–Mo Legierungen zwischen 20 und 800 °C linear von der Gitterfehlpassung abhängt (siehe auch Abschnitt 2.4). Andererseits erhöht ein großer δ -Parameter die Triebkraft für die Vergrößerung der Ausscheidungen und ist demnach nicht erstrebenswert in Legierungen, die für den Einsatz bei sehr hohen Temperaturen bestimmt sind. Bei der Vergrößerung der γ' -Ausscheidungen bei hoher Temperatur nimmt σ_{\parallel} immer weiter zu. Bei langer Auslagerungsdauer werden die Spannungen letztlich durch die Ausbildung eines Grenzflächenversetzungsnetzwerkes abgebaut—die γ' -Ausscheidungen sind dann nur noch semikohärent in die Matrix eingebettet [35–38].

Zusätzlich ist zu beachten, dass andere δ Werte gefunden werden, wenn die Gitterparameter an einphasigem γ und γ' bestimmt werden, statt den γ/γ' -Verbund zu messen—selbst dann, wenn die Phasenzusammensetzungen komplett identisch sind. Zur Unterscheidung wird auch von unverspannter (engl. *unconstrained*) und verspannter (engl. *constrained*) Gitterfehlpassung gesprochen.

Kohärenzspannungen können die Festigkeit steigern, beschleunigen aber auch die Vergrößerung der Mikrostruktur.

2.4 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

Alle bislang vorgestellten Charakteristika beeinflussen die mechanischen Eigenschaften der Superlegierungen. Sie hängen damit stark von der Legierung, sowie von der Temperatur und der angelegten Spannung bzw. Verformungsrate ab. Durch die Vielzahl von Einflussfaktoren ist es an dieser Stelle unmöglich, einen umfassenden Überblick über die beobachteten Prinzipien der Festigkeitssteigerung und die beobachteten Verformungsmechanismen zu geben. Ein solcher findet sich im zehnten Band der Reihe *Dislocations in Solids*, der den Titel *L₁₂ Ordered Alloys* trägt [39]. Darin – und im Folgenden – wird allerdings ein Grundverständnis des Konzepts der Versetzungen vorausgesetzt, welches z.B. durch *Introduction to Dislocations* [40] von Hull and Bacon erworben werden kann. Allgemeine Dinge, die die mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen bei hohen Temperaturen betreffen, sind z.B. in den Lehrbüchern *Hochtemperatur-Plastizität* [41] von Bernhard Ilchner und *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik* [42] von Ralf Bürgel nachzulesen. Im Folgenden wird nur kurz auf die für die mechanischen Eigenschaften relevanten Punkte eingegangen und auf entsprechende Stellen in der Literatur verwiesen.

2.4.1 Planarfehler und Fließspannungsanomalie in γ'

$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ Versetzungen, wie sie in γ vorkommen, zerstören die Ordnung in γ' .

Die geordnete Überstruktur der L_{12} -Phase hat zur Folge, dass eine $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ Versetzung, wie sie in kfz-Materialien üblicherweise auftritt, keine vollständige Gittertranslation bewirkt. Dies ist in **Abb. 2.6** dargestellt: eine Scherung der oberen Atomlage um $\frac{1}{2}[\bar{1}01]$ bewirkt, dass die Al-Atome auf Ni-Plätzen zu liegen kommen. Bewegt sich eine Versetzung mit diesem Burgersvektor also auf der (111) Ebene in γ' so erzeugt sie einen abgescheren Bereich mit gestörter Ordnung. Der planare Defekt, der dadurch geschaffen wird, ist energetisch ungünstig, da die lokalen Nachbarschaftsverhältnisse zwischen den Atomen nicht mehr stimmen—er wird als Antiphasengrenzfläche (APB) bezeichnet. **Abb. 2.7b** und **2.7f** zeigen eine so entstandene APB anhand von drei übereinander liegenden (111) Ebenen. Die Al-Atome, die nächste Nachbarn zueinander sind, sind mit einer gelben Bindung markiert. Es muss eine zweite Versetzung des Typs $\frac{1}{2}[\bar{1}01]$ folgen,

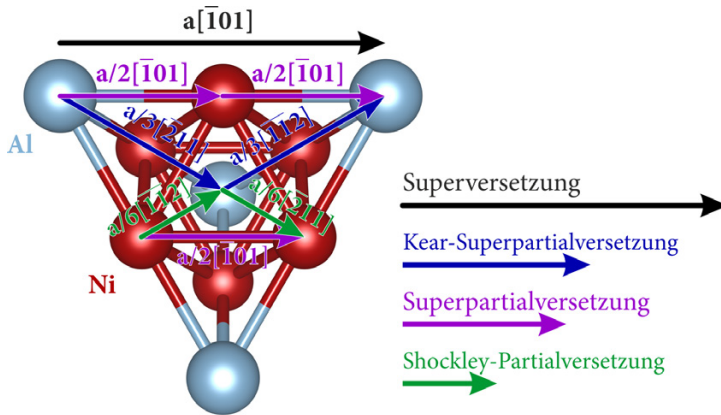


Abbildung 2.6: Mögliche Aufspaltungsreaktionen in Ni_3Al . Die schwarz dargestellte $a[0\bar{1}1]$ Superverstetzung kann in zwei $a/2[0\bar{1}1]$ Superpartialversetzungen (violett) oder zwei $a/3\langle 112 \rangle$ Kear-Superpartialversetzungen (blau) aufspalten. Eine Superpartialversetzung kann ihrerseits nochmals in zwei $a/6\langle 112 \rangle$ Shockley-Partialversetzungen dissoziieren. Eine Vielzahl anderer Aufspaltungsmöglichkeiten ist denkbar.

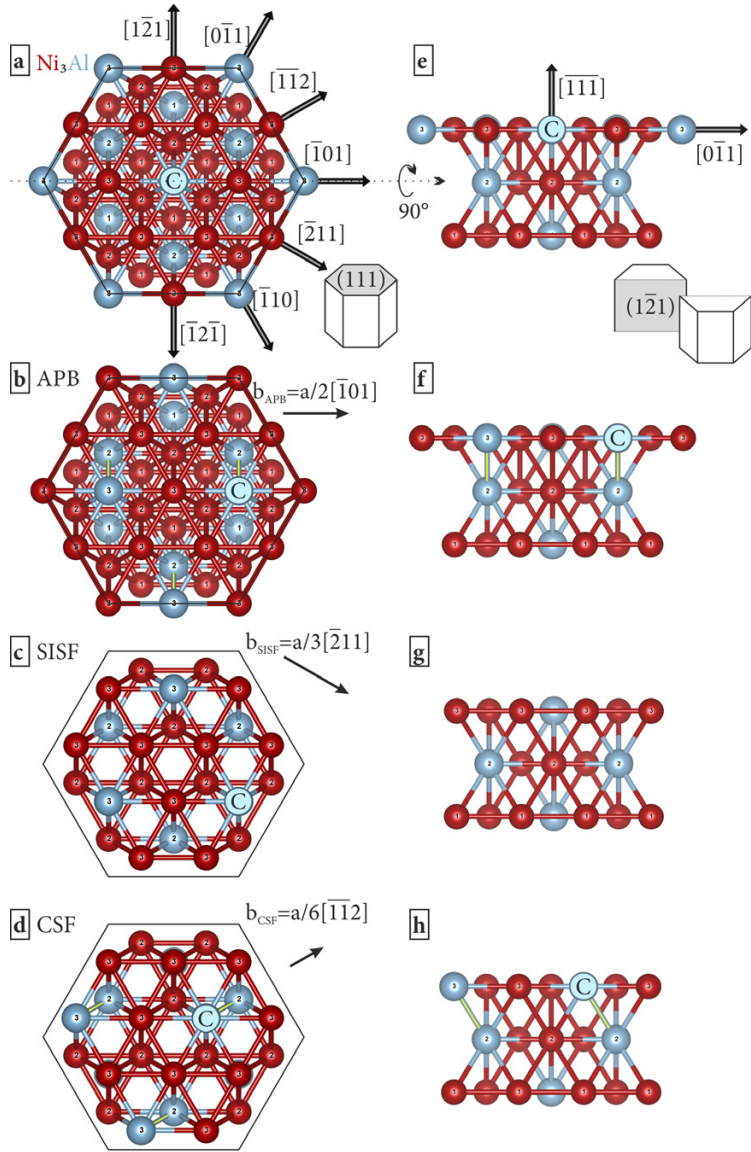
um die lokale Ordnung wiederherzustellen, die in Abb. 2.7a und Abb. 2.7e dargestellt ist.

Wie in Abb. 2.6 veranschaulicht, werden die beiden Versetzungen mit einem gesamten Burgersvektor von $a[10\bar{1}]$ zusammen als *Superverstetzung* bezeichnet und wurden bereits 1947 von Koehler und Seitz [43] vorhergesagt. Die führende dieser beiden Versetzungen, jeweils bezeichnet als *Superpartialversetzung*, erfährt also einen wesentlich höheren Widerstand gegen ihr Fortschreiten als die folgende, da sie die APB-Energie zur Erzeugung des Defekts aufwenden muss. Experimentell wurden solche Superverstetzungen dann erstmals 1960 nachgewiesen, nämlich in der Cu_3Au Phase, die ebenfalls die L_{12} -Struktur aufweist [44]. Wie auch in ungeordneten kfz Materialien können die Superpartialversetzungen nochmals in je zwei $a/6\langle 112 \rangle$ *Shockley-Partialversetzungen* aufspalten, wie es ebenfalls in Abb. 2.6 dargestellt ist. Da zwischen diesen beiden Shockley-Partialversetzungen nicht nur die nächsten Nachbarschaftsverhältnisse gestört sind, sondern auch die Stapelung der dicht gepackten $\{111\}$ Ebenen falsch ist, ist der daraus resultierende Planarfehler – der komplexe Stapelfehler (CSF) – energetisch besonders ungünstig, vgl. Abb. 2.7d und 2.7h.

$$a[10\bar{1}] \rightarrow a/2[10\bar{1}] + \text{APB} + a/2[10\bar{1}]$$

$$a/2[10\bar{1}] \rightarrow a/6[2\bar{1}1] + \text{CSF} + a/6[1\bar{1}2]$$

Abbildung 2.7: Planarfehler in der Ni_3Al Kristallstruktur:
 a) drei (111) Ebenen der defektfreien L_{12} Kristallstruktur und durch Scherung der oberen Ebene um den jeweiligen Burgersvektor entstandene Defekte:
 b) $\frac{1}{2}[\bar{1}01] \rightarrow$ APB,
 c) $\frac{1}{3}[\bar{2}11] \rightarrow$ SISF,
 d) $\frac{1}{6}[\bar{1}12] \rightarrow$ CSF;
 e) bis h) sind die dazugehörigen Seitenansichten, entstanden durch einen Schnitt entlang der mittigen $(\bar{1}2\bar{1})$ Ebene. Das vor der Scherung in der Mitte der obersten (111) Ebene sitzende Al Atom ist mit C gekennzeichnet. Die Atome der untersten Lage sind mit einer Eins versehen, die der mittigen und oberen (111) Ebenen mit der Zwei bzw. Drei. In c) und d) liegen die Atome der untersten und obersten Lage genau übereinander. Nach [45].



$$a[\bar{1}01] \rightarrow \frac{1}{3}[\bar{2}11] + \text{SISF} + \frac{1}{3}[\bar{1}12]$$

Eine $a[\bar{1}01]$ Superversetzung kann allerdings noch auf eine andere Weise aufspalten: nämlich in eine $\frac{1}{3}[\bar{2}11]$ und eine $\frac{1}{3}[\bar{1}12]$ Versetzung, die jeweils auch als *Kear-Superpartialversetzung*¹⁰

¹⁰ Nach B.H. Kear, der diesen Versetzungstyp erstmals beschrieb [46, 47]. Es existiert außerdem noch die Bezeichnung *Super-Shockley-Partialversetzung* für diesen Typ von Versetzung.

bezeichnet werden, vgl. Abb. 2.6. Zwischen zwei solchen Versetzungen liegt ein sog. superintrinsic Stapelfehler (SISF), der in Abb. 2.7c und Abb. 2.7g dargestellt ist. Die Stapelung – ABCABCABC im ungestörten Gitter – ist dann ABCA|CABC. Die nächsten Nachbarn bleiben erhalten, weswegen die Energie dieses Fehlers verhältnismäßig klein ist. Die lokale Stapelung der dicht gepackten, geordneten Ebenen in einem SISF entspricht derjenigen, wie sie auch in der Do_{19} -Phase⁷ vorliegt.

Ein weiterer Planarfehler – der superextrinsic Stapelfehler (SESF) kann z.B. entstehen, wenn sich zwei gleichnamige Kear-Superpartialversetzungen auf benachbarten $\{111\}$ bewegen. Die Stapelung ist dann ABCA|C|BCABC und entspricht lokal der Ordnung einer Do_{24} ⁷ Kristallstruktur.

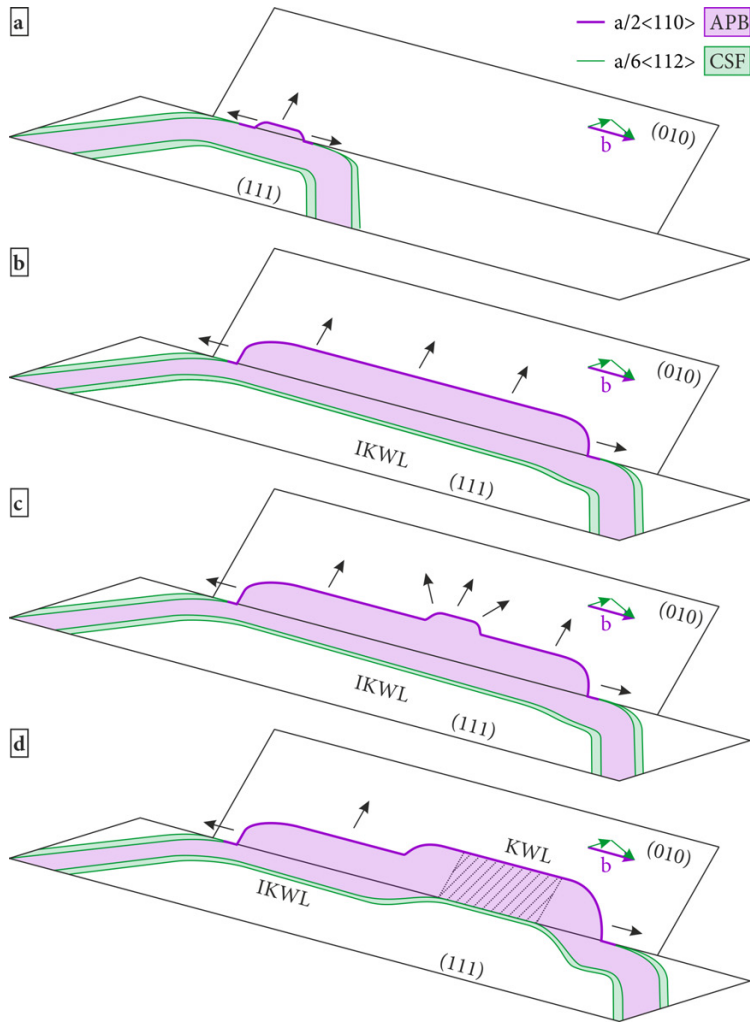
Die komplexe Aufspaltung der Versetzungen in γ' hat eine interessante Konsequenz: In vielen L_{12} -Strukturen inkl. Ni_3Al , Co_3Ti und $Co_3(Al,W)$ führt sie zu einem Anstieg der Fließspannung mit steigender Temperatur. Dies wird hauptsächlich verursacht durch den sog. Kear-Wiltsdorf-Lock (KWL), nach [48, 49]. Wie in Abb. 2.8 dargestellt, kommt dieser zustande, wenn Segmente einer $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ Superpartialversetzung¹¹ mit Schraubencharakter auf eine $\{100\}$ Ebene quergleiten, was hauptsächlich geschieht, weil die APB Energie auf den $\{100\}$ Ebenen geringer ist und der Vorgang durch die elastische Anisotropie der γ' -Phase begünstigt ist. Allerdings ist die Peierlsspannung auf $\{100\}$ wesentlich höher, was diese Konfiguration bei niedrigen Temperaturen unbeweglich macht. Stufenanteile der Superpartialversetzungen können nicht auf die $\{100\}$ Ebenen quergleiten, was dazu führt, dass sich die Versetzungen entlang ihrer Schraubenrichtung ausrichten und immer längere Segmente eines Rings auf die $\{100\}$ Ebenen quergleiten. Durch die quergeglittenen Bereiche werden auch die auf der $\{111\}$ Ebene verbliebenen Teile des Superversetzungsringes *gepinnt* und an ihrer Fortbewegung behindert. Ein KWL wird als *komplett* bezeichnet, wenn die folgende Superpartialversetzung die Stelle erreicht, an der die führende die Gleitebene gewechselt hat und die APB also nur noch auf der $\{100\}$ Ebene liegt [50]. Bei noch höheren Temperaturen wechselt das dominierende Gleitsystem in Ni_3Al dann komplett zu $\{001\}\langle 110 \rangle$, was die Locks unwirksam macht—die Fließspannung fällt dann wieder ab.

Der Kear-Wiltsdorf-Lock verursacht einen Anstieg der Fließspannung bei Erhöhung der Temperatur.

¹¹ Falls die Superpartialversetzungen in Shockley-Partialversetzungen aufgespalten sind, müssen sie hierzu erst lokal rekombinieren.

Abbildung 2.8: Bildung eines Kear-Wiltsdorf-Locks, nach [50].

- a) Rekombination der Shockley-Partialversetzungen und Quergleiten der Schraubenanteile auf eine (010) Ebene,
- b) Schrumpfen der APB auf (111), während diese sich auf (010) ausdehnt, unvollständiger Kear-Wiltsdorf-Lock (IKWL)
- c) Weiteres Wachstum der APB auf (010) durch Kinkenbildung,
- d) Kear-Wiltsdorf-Lock (KWL) ist dort vollständig ausgebildet, wo die nachfolgende Versetzung die (010) Ebene erreicht und die APB damit nur noch auf dieser liegt.



Im Wesentlichen gibt es zwei Grundvoraussetzungen für das Auftreten einer Fließspannungsanomalie: (a) die Aufspaltung der Superversetzungen auf den $\{111\}$ Ebenen geschieht nach der Reaktion $a[\bar{1}01] \rightarrow a/2[\bar{1}01] + APB + a/2[\bar{1}01]$. Wenn in einer L_{12} nämlich stattdessen $a[101] \rightarrow a/3[\bar{1}12] + SISF + a/3[\bar{2}11]$ energetisch günstiger ist, kann sich der oben beschriebene KWL nicht ausbilden, da die Kear-Superpartialversetzungen nicht auf die $\{100\}$ Ebenen gleiten können. (b) die APB Energie auf den $\{001\}$ Ebenen muss niedrigerer sein als diejenige auf den $\{111\}$ Ebenen. Da sich die Energien der SISFs und APBs in verschiedenen

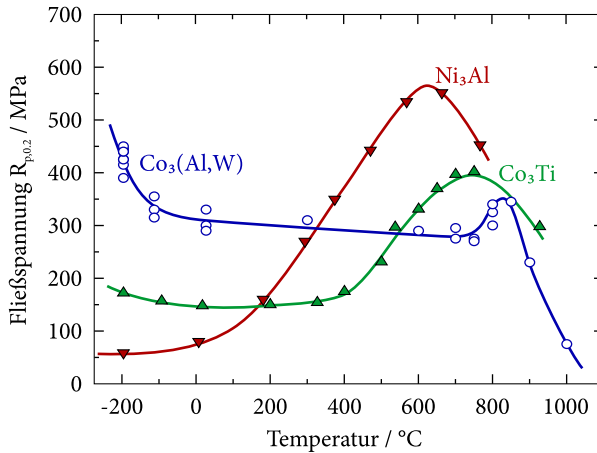


Abbildung 2.9: Abhängigkeit der Fließspannung von der Temperatur für Ni₃Al [54], Co₃Ti [55] und Co₃(Al,W) [56].

L₁₂-Verbindungen stark unterscheiden können, ist auch die Ausprägung der Fließspannungsanomalie unterschiedlich. Wie in Abb. 2.9 dargestellt, steigt die Fließspannung in Ni₃Al kommend von 0 K monoton bis zu einem Maximum und fällt daraufhin wieder ab [51–54].

Im Gegensatz dazu fällt die Fließspannungsanomalie bei Co₃Ti von niedrigen Temperaturen kommend zunächst ab, bevor nach einem Plateau der anomale Anstieg der Fließspannung – gefolgt von einem erneuten Abfallen bei noch höheren Temperaturen – zu verzeichnen ist [53, 55, 57, 58]. Takasugi et al. [57] erklären den anfänglichen Abfall dadurch, dass die Verformung in diesem Bereich durch Kear-Superpartialversetzungen auf den {111} Ebenen getragen wird, die durch SISFs miteinander verbunden sind. Wie zuvor erwähnt, können diese keine KWs ausbilden. Da ihre Kerne außerdem nicht-planar sind, sind sie stärker von der Peierlsspannung beeinflusst, was zu der starken, negativen Temperaturabhängigkeit in diesem Bereich führt [56, 59]. Der folgende Anstieg wird erklärt durch eine Veränderung der Planarfehlerenergien: SISF und APB Energien nähern sich einander an und die Aktivität von $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ Superpartialversetzungen nimmt zu, deren Quergleiten wie zuvor den Anstieg der Fließspannung bewirkt [60]. Das Abfallen der Fließspannung in Co₃Ti bei noch höheren Temperaturen wird allerdings nach [57] im Gegensatz zu Ni₃Al nicht durch einen Wechsel des Gleitsystems verursacht,

Die Fließspannung von Co₃Ti und Co₃(Al,W) fällt bei niedrigen Temperaturen zunächst ab.

sondern durch einen zunehmenden Beitrag der Diffusion, die die Wirksamkeit der Locks vermindert.

Die $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ -Phase zeigt qualitativ einen ähnlichen Verlauf der Fließspannung von der Temperatur wie die Co_3Ti -Phase. Obwohl in $\text{Co}_3(\text{Al,W})$, wie auch in Ni_3Al , die Verformung durch APB-gekoppelte $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ Superpartialversetzungen getragen wird und quergeglittene Schraubensegmente beobachtet werden, beschränkt sich der Anstieg der Fließspannung mit steigender Temperatur auf einen sehr engen Temperaturbereich von 650 bis 850 °C [56, 61]. Dieser wird ebenfalls durch KWLs verursacht. Der darauffolgende Abfall wird von Okamoto et al. [56] nicht durch den Wechsel des Gleitsystems, sondern durch die Umwandlung von γ' in γ erklärt. Trotzdem liegt die Peaktemperatur der Fließspannung in $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ höher als diejenige von Ni_3Al . Vamsi und Karthikeyan [62] gelangen zu dem Schluss, dass der Grund für das spätere Einsetzen der Fließspannungsanomalie und deren Maximum bei höheren Temperaturen, eine signifikant höhere Aktivierungsenergie für das Quergleiten der Partialversetzungen ist. In ihrer Studie wird diese höhere Aktivierungsenergie verursacht durch den höheren Schubmodul von $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ im Vergleich zu Ni_3Al . Die Gruppe um Inui gelangt zu einem ähnlichen Schluss [27, 63]: durch die besonders niedrige CSF-Energie in $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ ist die Aufspaltungsweite der Shockley-Partialversetzungen groß. Dies erschwert ihre, für das Quergleiten auf eine $\{100\}$ Ebene nötige, Rekombination (vgl. Abb. 2.8) und verschiebt damit das Einsetzen der Fließspannungsanomalie zu höheren Temperaturen.

Im Falle von $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ sinkt die Fließspannung bei hohen Temperaturen durch eine Umwandlung von γ' in γ .

2.4.2 Kriechverformung von γ/γ' -Legierungen

Die zweiphasige γ/γ' -Mikrostruktur verkompliziert die Verformung extrem, da die Grenzflächen der Ausscheidungen sowie deren Volumenanteil und Größe, aber auch die Zusammensetzung der Matrixphase zusätzlich zu den oben diskutierten Versetzungsreaktionen unter Planarfehlerbildung die Anzahl der möglichen Prozesse vervielfältigt. Die Hochtemperaturfestigkeit der gegossenen Superlegierungen resultiert aus dem hohen γ' -Volumenanteil von bis zu 70 vol.%. Da sie typischerweise komplett kohärent in die Matrix eingebettet sind, haben Versetzungen, die in der Matrix vorliegen, verschiedene Möglichkeiten die

Ausscheidungen zu überwinden. Sie können diese mit dem Orowan-Mechanismus umgehen, sie schneiden oder bei höheren Temperaturen durch Kletterprozesse und Quergleiten umklettern. Welcher Mechanismus stattfindet, hängt von der Legierung selbst, ihrer thermomechanischen Vorgeschichte, von der Temperatur und von Betrag und Richtung der angelegten Spannung ab.

Die wichtigsten Belastungsfälle gegen die Superlegierungen einen gewissen Widerstand aufweisen müssen, sind Zugschwell- und thermomechanische Ermüdung, sowie Kriechverformung unter konstanter Spannung. Während die Ermüdungseigenschaften traditionell den höchsten Stellenwert einnahmen, haben die höheren Anforderungen an Legierungen hinsichtlich Standzeiten und Temperaturverträglichkeit dazu geführt, dass sich die Kriechfestigkeit zu einem ersten Auswahlkriterium entwickelt hat—sie steht im Fokus der folgenden Ausführungen.

Nathal et al. fanden bereits 1988, dass die Kriechfestigkeit von γ' bei 1000 °C und 100 MPa um einen Faktor 100 höher ist, als diejenige von γ [64]. Sie zeigten allerdings auch, dass der γ/γ' -Verbund mit $f_v \sim 50\%$ eine Verlangsamung der Kriechrate um einen zusätzlichen Faktor 1000 bewirkt. Dies stellt beeindruckend heraus, wie wichtig die γ/γ' -Grenzflächen für die mechanischen Eigenschaften dieser Legierungen sind.

Kriechverformung grenzt sich von konventioneller plastischer Verformung dadurch ab, dass die Dehnung auch bei konstanten Spannungen unterhalb der Fließgrenze langsam aber stetig mit der Zeit zunimmt. In Kriechversuchen stellt die zunehmende plastische Dehnung (ϵ_{pl}), die dabei gemessen wird, die Materialantwort auf die angelegte Spannung bei gegebener Temperatur $\gtrsim 0.4 T_m$ dar. Die Kriechrate oder Dehnrates ($\dot{\epsilon}$) verändert sich mit zunehmender Versuchsdauer (t)—die Kriechkurve ($\dot{\epsilon}$ vs. ϵ_{pl}) kann insbesondere für mehrphasige Materialien komplizierte Verläufe annehmen. Die vielfältigen Einflussfaktoren, die die Kriechrate in Superlegierungen beeinflussen können, wurden von vielen Forschergruppen untersucht und sind in [65] übersichtlich zusammengefasst: wichtige Prozesse sind z.B. die Anreicherung von Versetzungen in den γ -Kanälen [66–70], die Erholung von Versetzungen in den Kanälen und an den Ecken der γ' -Ausscheidungen [68, 71–74], das Schneiden der γ' -Phase durch Versetzungen [71, 75–79] und die gerichtete Vergrößerung der γ' -Phase (vgl. Abschnitt 2.4.2.3) [75, 80–88], die Ausbildung von Versetzungsnetzwerken an den γ/γ' -Grenzflächen [69, 79, 89–93].

Zweiphasige γ/γ' Legierungen zeigen überlegene Kriecheigenschaften im Vergleich zu einphasigem γ oder auch γ' .

Die Kriechrate hängt über ein Potenzgesetz von der angelegten Spannung ab und als thermisch aktivierter Prozess über einen Arrhenius-Term von der Temperatur.

Trotz eines komplexen Zusammenspiels all dieser Faktoren verformen sich Superlegierungen über einen beträchtlichen Anteil ihrer Kriechlebensdauer mit einer minimalen Kriechrate ($\dot{\epsilon}_{min}$), die in folgender Weise stark von σ und T abhängt [41, 94–97]:

$$\dot{\epsilon}_{min} = C\sigma^n \exp\left(-\frac{Q_{app}}{RT}\right), \quad (2.14)$$

wobei C eine Konstante, n der Spannungsexponent, Q_{app} die scheinbare Aktivierungsenergie des Kriechens und R die ideale Gaskonstante darstellen. Dabei sollte allerdings angemerkt werden, dass n und Q_{app} ihrerseits temperatur- und spannungsabhängig sind.

Typischerweise wird das Kriechverhalten der Legierungen in *Verformungsregimes* eingeteilt: Verformung bei *niedrigen Temperaturen (T) und hohen Spannungen (σ)* und Verformung bei *hohen Temperaturen und niedrigen Spannungen*. Die Bereiche sind zahlenmäßig nicht klar voneinander abgegrenzt. Zusätzlich hängt die Definition davon ab, ob von Gusslegierungen oder Schmiedelegierungen betrachtet werden. Während bei Gusslegierungen bei 1000 bis 1150 °C von hohen Temperaturen und bei 750 bis 850 °C von niedrigen Temperaturen gesprochen wird, zählt der Bereich von 600 bis 700 °C für Schmiedelegierungen bereits als mittlere Temperatur. Ein guter Überblick über typische Verformungsmechanismen von Ni-Basis Superlegierungen bei verschiedenen Temperaturen findet sich beispielsweise in [98].

2.4.2.1 Niedrige Temperaturen und hohe Spannungen

Bei der Verformung bei niedrigen Temperaturen und hohen Spannungen wird meist γ' durch Versetzungen geschnitten...

Da im Verformungsregime bei niedrigen Temperaturen und hohen Spannungen typischerweise polykristalline Schmiedelegierungen eingesetzt werden, wird hier zunächst auf diese eingegangen. Wie schwierig es ist, einen vereinfachenden Überblick über auftretende Verformungsmechanismen zu geben, wird am Beispiel einer Studie von T. Smith *et al.* deutlich [99]: In dieser wurden im Temperaturbereich von 677 bis 815 °C und Spannungen von 274 bis 724 MPa Zugkriechversuche an einer polykristallinen Ni-Basis Superlegierung der neueren Generation (ME3) mit ~50 vol.% γ' durchgeführt. Zusätzlich wurden Druckkriechversuche an einem einkristallinen Abguss derselben Legierung in verschiedenen Orientierungen durchgeführt. Die Autoren fanden für diese *eine* Legierung in dem relativ engen σ - T Bereich eine Vielzahl möglicher Verformungsmechanismen:

Bei der niedrigsten Temperatur von 677 °C und einer Spannung von 690 MPa kommt es in den polykristallinen Legierungen zu ausgedehnten Planarfehlern, die sich in γ und γ' bis an die Korngrenzen fortsetzen. Dabei handelt es sich um Mikrozwillinge, die durch die Bewegung von gleichnamigen $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ Shockley-Partialversetzungen auf benachbarten $\{111\}$ Ebenen wachsen. Ein nachfolgender Umordnungsprozess der Atome wird vorgeschlagen, der den entstandenen Fehler zu einem echten Zwilling werden lässt.

Bei der höheren Temperatur von 760 °C und 345 MPa tritt ein deutlich anderer Mechanismus auf: Isolierte SESF liegen in den γ' -Ausscheidungen neben vollständigen $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ Versetzungen in der Matrix vor. Im Druckkriechen verformte Einkristalle mit $[100]$ Orientierung zeigen bei dieser Temperatur und sukzessive höherer Spannung hingegen eine hohe Dichte von Mikrozwillingen (414 MPa) und Schneiden von γ' durch APB-gekoppelte Shockley-Partialversetzungen (552 MPa) als dominanten Verformungsmechanismus.

...und es kommt zur Bildung von APBs, SISFs, SESFs und/oder Mikrozwillingen.

Bei 815 °C ändert sich der Verformungsmechanismus erneut: Die Versetzungen umgehen die γ' -Ausscheidungen thermisch aktiviert. Nur vereinzelt werden Stapelfehler oder andere Phänomene beobachtet, die auf ein Schneiden von γ' hindeuten würden.

Die Mechanismen, die in [99] an nur einer Legierungen beobachtet wurden, stehen exemplarisch für die Vielzahl an Prozessen, die während der Kriechverformung bei niedrigen Temperaturen auftreten können. Die Beobachtungen würden sich aller Wahrscheinlichkeit nach stark verändern, wenn zusätzlich Parameter wie Korngröße, Ausscheidungsgrößen oder die Legierungszusammensetzung variiert würden.

Für Co-Basis Superlegierungen ist die Datenlage bei niedrigen Temperaturen gering. Lisa Freund *et al.* [100] finden für die polykristalline Legierung CoWAlloy₁, die bei 750 °C und 530 MPa unter Zug kriechverformt wurde, Mikroverzwillung als dominierenden Verformungsmechanismus. Dieser wird durch $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ Shockley-Partialversetzungen auf benachbarten Gleitebenen vorangetrieben und durch Segregation unterstützt. Während in Ni-Basis Legierungen Verzwilligung negativ assoziiert wird und unerwünscht ist [101–105], zeigt CoWAlloy₁ eine um mehr als eine Größenordnung höhere Kriechfestigkeit als die hochfeste Ni-Basis Schmiedlegierung Udimet 720Li [106].

In einkristallinen Ni-Basis Gusslegierungen mit sehr hohen γ' -Volumenanteilen werden nochmals andere Mechanismen beobachtet. Zudem hängen bei diesen die Kriechfestigkeit sowie die auftretenden Mechanismen – insbesondere im Bereich hoher Temperaturen und niedriger Spannungen – stark von der Kristallorientierung ab [107, 108]. Auf die Orientierungsabhängigkeit der Verformung wird im Folgenden nicht weiter eingegangen. Stattdessen wird nur der technisch wichtigste Fall [100] orientierter Kristalle betrachtet.

Im Falle einkristalliner Legierungen werden in diesem Verformungsregime unter Umständen zwei lokale Minima der Kriechrate gefunden.

Oft finden sich für einkristalline Legierungen im Bereich niedriger Temperaturen markante Kriechkurven. X. Wu et al. [109] und W. Schneider et al. [110, 111] zeigen z.B. dass $\dot{\epsilon}$ von [100] orientierten CMSX-4 Einkristallen mit einem γ' -Volumenanteil von 70 % bei 750 und 800 °C zwei diskrete Minima zeigt. Schneider beobachtet dabei folgenden Mechanismus: Zu Beginn der Verformung wird die γ' -Phase durch $a/3\langle 112 \rangle$ Kear-Superpartialversetzungen unter Erzeugung von Stapelfehlern geschnitten. Bei der Versetzungsreaktion, die zur Bildung dieser Superpartialversetzungen führt, werden außerdem Stufenversetzungen an den γ/γ' -Grenzflächen deponiert, die die Kohärenzspannungen abbauen und damit die Energiebilanz des Prozesses verbessern. Die Stapelfehler befinden sich allerdings nur auf einem Gleitsystem, sodass die Verformung ungehindert fortschreiten kann und folglich die Kriechrate, nach dem durch die anfängliche Verfestigung bedingten lokalen Minimum, ansteigt. Im weiteren Verlauf werden durch die stattfindende Gitterrotation weitere Gleitsysteme aktiv, welche sich gegenseitig behindern und wieder zu einem Abfall von Dehn- oder Kriechrate ($\dot{\epsilon}$) führen. Später wechselt der dominierende Verformungsmechanismus zu einem Schneiden der γ' -Phase durch APB-gekoppelte Superpartialversetzungspaare. Dieser Wechsel des Mechanismus wurde auch in anderen Studien gefunden [67, 112]. Sass et al. [113] stellen für CMSX-4 bei 850 °C außerdem fest, dass die sekundäre Kriechrate hauptsächlich über die Kriechfestigkeit der Matrixkanäle dominiert wird.

2.4.2.2 *Mittlere Temperaturen und Spannungen*

Bei höheren Temperaturen ($T \sim 900$ °C) und entsprechend niedrigeren Spannungen wird das Schneiden der γ' -Ausscheidungen zunehmend schwieriger. Dies führt in Ni-Basis Superlegierungen

dazu, dass sich die Kriechverformung durch $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ Versetzungen größtenteils auf die γ -Phase konzentriert. In Gusslegierungen mit hohem γ' -Volumenanteil bauchen Versetzungssegmente aus und zwingen sich durch die engen γ -Kanäle. Dies impliziert bereits, dass die Mischkristallhärtung in γ eine große Rolle in diesem Verformungsregime spielt. An der Grenzfläche deponierte Versetzungen bauen im Bereich des primären Kriechens die Kohärenzspannungen ab [114]. Im weiteren Verlauf nimmt die Versetzungsdichte in der Matrix zu, bis alle Kanäle gefüllt sind. Versetzungen mit unterschiedlichen Burgersvektoren reagieren miteinander und hinterlassen ein dreidimensionales Netzwerk von Knoten in den Matrixkanälen. Ein wichtiges Merkmal der Verformung in diesem mittleren Verformungsregime ist der Widerstand der γ' -Ausscheidungen gegen das Einschneiden von Versetzungen aus der hochgradig verformten Matrix [98]. Dies tritt in Ni-Basis Legierungen erst in den technisch irrelevanten, späten Kriechstadien auf. Wenn es zum Schneiden der Ausscheidungen kommt, so geschieht dies im Gegensatz zu den niedrigeren Temperaturen nicht unter Erzeugung von Stapelfehlern; stattdessen scheren APB-gekoppelte $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ die Ausscheidungen paarweise [67, 115].

In Co-Basis Superlegierungen wurden nach der Kriechverformung bei 900 °C andere Beobachtungen gemacht: die γ' -Phase wird unter Erzeugung von SISFs und SESFs gesichert, was auf die Aktivität von $\frac{1}{3}\langle 112 \rangle$ Kear-Superpartialversetzungen hinweist [116].

Ein interessanter Verformungsmechanismus tritt bei der Kriechverformung einer Co/Ni-Basis Superlegierung komplexerer Zusammensetzung nach Zugkriechverformung bei 900 °C auf. Yolita M. Eggeler *et al.* finden eine Planarfehlerkonfiguration, bei der ein SIFS-Ring vollständig in eine APB eingebettet ist [117]. Für diese Anordnung von Planarfehlern haben sich die Bezeichnungen ASA-Konfiguration (wg. APB-SIFS-APB) oder YME-Loop etabliert. Dem Modell der Autoren zufolge kommt die ASA-Konfiguration wie folgt zustande:

Eine führende Kear-Superpartialversetzung des Typs $\frac{1}{3}[\bar{1}12]$ bildet beim Einschneiden in eine γ' -Ausscheidung einen SIFS. Daraufhin wandelt eine folgende $\frac{1}{6}\{\bar{1}12\}$ Shockley-Partialversetzung den SIFS in eine APB um. Diese schnürt sich anschließend zu einem Ring ein; die Versetzungsabschnitte mit entgegengesetzten Linienrichtungen löschen sich aus. Es bleibt ein SIFS-

Bei mittleren Temperaturen und Spannungen konzentriert sich die Verformung zunehmend auf γ .

In Co/Ni-Basis Legierungen wurden SIFS-Ringe beobachtet, die in APBs eingebettet sind.

Ring, eingebettet in eine APB zurück, während die beiden für die Entstehung des Defekts verantwortlichen Versetzungen wieder frei sind, um in die nächste γ' -Ausscheidung einzuschneiden. Durch Diffusionsprozesse migriert die APB zuletzt in Richtung der $\{100\}$ -Ebenen, da deren Energie dort niedriger ist.

2.4.2.3 Hohe Temperaturen und niedrige Spannungen

Im Unterschied zur Kriechverformung bei niedrigen und mittleren Temperaturen, zeigt sich bei der Verformung einkristalliner Ni-Basis Legierungen im Hochtemperaturbereich, $\sim 1050^\circ\text{C}$, kaum eine Orientierungsabhängigkeit der Verformung [65, 118]. Typische Kriechkurven von CMSX-4 über 950°C zeigen z.B. ein nach kurzer Zeit auftretendes Kriechminimum gefolgt von einem stetigen Anstieg der Verformungsgeschwindigkeit bis zum Bruch. Die Verformung wird anfangs ausschließlich von den $\{111\}\{110\}$ Gleitsystemen der Matrix getragen [67, 119, 120].

Während des Kriechens bei hohen Temperaturen kommt es zur gerichteten Vergrößerung, die auch als Floßbildung (engl. *rafting*) bezeichnet wird [75, 80–88]. Da der Spannungszustand (Kohärenzspannung + äußere Spannung) nicht mehr symmetrisch ist, ist es für die γ' -Ausscheidungen energetisch günstig entweder die Grenzflächen parallel oder senkrecht zur äußeren Spannung zu minimieren. Die Würfel formen sich zu Platten – sog. Flöße – oder Nadeln um. Wie die entstehende Struktur orientiert ist, hängt von Betrag und Vorzeichen der anliegenden Spannung (Zug/Druck) und der Gitterfehlpassung ab [121]. Beispielsweise bilden sich bei einer negativen Gitterfehlpassung Platten senkrecht zur äußeren Zugspannung—bei positiven δ hingegen Nadeln parallel dazu¹². Beim Anlegen einer Druckspannung kehren sich diese Verhältnisse um. Eine Erhöhung von δ , σ oder T beschleunigt die Floßbildung [28, 122].

In Ni-Basis Superlegierungen findet die anschließende Verformung in den γ -Kanälen ohne Schneiden der γ' -Ausscheidungen statt. Der Prozess, der die Kriechrate limitiert, ist eine kombinierte Gleit-Kletter-Bewegung von Matrixversetzungen entlang der γ/γ' -Grenzflächen [66, 123, 124]. Dies macht die Mischkristallhärtung der Matrix-Phase – und damit das Verteilungsverhalten der

In Abhängigkeit von $E(\gamma')/E(\gamma)$ sowie Vorzeichen und Betrag von σ und δ formt sich γ' zu Platten oder Nadeln um [121].

¹² Außerdem beeinflusst das Verhältnis der Elastizitätsmoduln (E) von γ' und γ , die Grenzflächenenergie und die ursprüngliche Ausscheidungsgröße welche Morphologie sich ausbildet [121].

stark mischkristallhärtenden Elemente – bei hohen Temperaturen zu einem wichtigen Faktor [125]. Gleiches gilt für die Diffusivität der Elemente in der Matrix, auf welche in [Abschnitt 2.4.3](#) noch näher eingegangen wird. Mit zunehmender Verformung werden die γ -Kanäle breiter, was die Versetzungsaktivität dort erleichtert und zu einer Entfestigung führt. Bei hohen γ' -Volumenanteilen kann es zur sog. *topologischen Inversion* kommen, sodass nicht mehr die γ sondern die γ' -Phase die umgebende Phase mit durchgängiger Interkonnektivität ist. Im weiteren Verlauf des Kriechens werden dann die γ' -Platten durch Versetzungen geschnitten, was eine weitere Zunahme der Kriechrate bewirkt [83, 111, 120, 124].

Es wird seit langem diskutiert, ob die Ausbildung einer Floßstruktur hinsichtlich der Kriecheigenschaften positiv oder negativ zu bewerten ist und welche Floßorientierung zu bevorzugen wäre. Da keine Ni-Basis Legierungen mit positiver Gitterfehlpassung und ausreichenden mechanischen Eigenschaften zur Verfügung standen, wurde diese Fragestellung in der Forschungsgruppe um Mughrabi in indirekter Weise adressiert, indem die Mikrostruktur der gleichen Legierung im Druck bzw. im Zug vorgefloßt und daraufhin auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht wurde [126–128]. In Kriechversuchen bei 1000 °C und 1050 °C wurde dabei gefunden, dass die Kriechrate bei Proben, deren Flöße parallel zur anliegenden Zugspannung ausgerichtet sind, niedriger ist als bei solchen, in denen sie senkrecht dazu orientiert waren. In Legierungen mit positivem δ , wie es für die γ/γ' Co-Basis Superlegierungen der Fall ist, würde sich die günstige Floßorientierung unter Zug ohne künstliches Vorfloßen ausbilden, was vorteilhaft für die Kriecheigenschaften solcher Legierungen sein könnte. Platten, die parallel zur Hauptzugspannungsrichtung ausgerichtet wären, hätten den weiteren Vorteil, dass sie als effektive Hindernisse gegen Ermüdungsrisswachstum dienen könnten, wie es bereits in [126] beobachtet wurde.

In der Literatur existieren nur wenige Informationen über die Verformungsmechanismus von γ' -gehärteten Co-Basis Superlegierungen bei Temperaturen über 1000 °C [129–131]. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass viele Co-Basis Legierungen, die zunächst untersucht wurden, eine zu niedrige γ' -Solvustemperatur aufweisen. Die beobachteten Verformungsmechanismen sind ähnlich wie in den Ni-Basis Legierungen: es kommt zur Floßbildung, welche aufgrund der positiven Gitterfehlpassung dieser Legierungen senkrecht zur anliegenden

Flöße parallel zu einer anliegenden Zugspannung können die Kriech- und Ermüdungseigenschaften einer Superlegierung verbessern.

Zugspannung orientiert ist. Ähnlich wie es von Ni-Basis Legierungen zu erwarten ist, werden in [131] nach Kriechversuchen an einer Co–Al–W–Ta–Ti Legierung bei 1000 °C und 137 MPa γ/γ' -Grenzflächenversetzungsnetzwerke sowie Stapelfehler in γ' beobachtet. Allerdings werden neben diesen Stapelfehlern auch ausgedehnte APBs beobachtet, was für Ni-Basis Legierungen in diesem Verformungsregime typischerweise nicht der Fall ist [98]. Erwähnenswert ist zudem, dass für die untersuchten Co-Basis Legierungen in [129] die besten Eigenschaften in einer Legierung mit $f_v = 85$ vol.% gefunden wurden, während für Ni-Basis Legierungen nach [132] bei der Versuchstemperatur von 1000 °C ein Optimum bei einem γ' -Volumenanteil von 55 bis 60 vol.% zu erwarten wäre.

Der optimale γ' Volumenanteil scheint für Co-Basis Superlegierungen höher zu liegen.

2.4.3 Einfluss der Diffusion

Wie zuvor kurz erläutert, kann die Diffusion der Legierungselemente eine entscheidende Rolle bei der Verformung spielen. In Verformungsregimes, bei denen die Spannungen nicht ausreichen, um Schneiden der γ' -Ausscheidungen durch Versetzungen zu ermöglichen, müssen diese entweder umgangen oder umklettert werden. Für das Klettern von Versetzung entlang der γ/γ' -Grenzflächen ist Diffusion nötig, weswegen insbesondere die Diffusivität der Legierungselemente in der Matrix – und damit das γ'/γ -Verhalten langsam diffundierender Elemente – von großer Bedeutung für die Hochtemperaturkriechfestigkeit ist. Nach Kenntnisstand des Autors existiert kein physikalisches Modell zur akkuraten Beschreibung von Diffusion in Legierungen, das über die Beschreibung von verdünnten Mischkristallen¹³ hinausgeht. Ein solches wäre jedoch zur Beschreibung der Diffusion notwendig, da in γ mehrere Legierungselemente in vergleichbaren, hohen Konzentrationen vorkommen können. In ihrem physikalischen Modell für die Kriechverformung von Ni-Basis Superlegierungen bei hohen Temperaturen führen Zhu et al. [73] jedoch einen – eher empirischen – Parameter ein, den effektiven Diffusionskoeffizienten D^{eff} . Dieser kann als durchschnittliche

Die Diffusion der Legierungselemente bestimmt die Mobilität der Versetzungen bei Klettervorgängen.

¹³ Legierungen bei denen die Wechselwirkung der zulegierten Mischkristallatome untereinander vernachlässigt werden kann.

Mobilität von Leerstellen interpretiert werden. Er ist dort definiert durch

$$D^{eff} = D_0^{eff} \exp\left(\frac{-Q^{eff}}{RT}\right), \quad (2.15)$$

wobei R die ideale Gaskonstante ist. D_0^{eff} und Q^{eff} stellen analog zur Diffusion eines einzelnen Elements den Frequenzfaktor und die Aktivierungsenergie des Vorgangs dar. Sie berechnen sich wie folgt:

$$D_0^{eff} = \left(\sum_i \frac{c_i}{D_0^{i,Basis}}\right)^{-1} \quad (2.16)$$

$$Q_{eff} = Q_{Basis} + \sum_i c_i Q_{i,Basis} \quad (2.17)$$

D_0^{eff} stellt also das harmonische Mittel der Frequenzfaktoren D_0 der einzelnen Elemente i im Basiselement der Legierung (hier also Ni oder Co) dar. Die effektive Aktivierungsenergie Q_{eff} berechnet sich aus der Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion im Basiselement Q_{Basis} und dem entsprechend ihres jeweiligen Gehaltes c_i gewichteten Mittelwert der Aktivierungsenergien für die Diffusion der einzelnen Elemente i im Basiselement.

Zhu et al. haben gezeigt, dass der so ermittelte effektive Diffusionskoeffizient in der γ -Phase sehr gut mit der Kriechbeständigkeit verschiedener Superlegierungen bei 900 °C korreliert, sodass die Zeit bis zum Erreichen von 1 % plastischer Dehnung proportional ist zu $1/D_{eff}$. Auch bei höheren Temperaturen von 1100 °C finden Pröbstle et al. [133] eine äquivalente Korrelation, nämlich $\dot{\epsilon}_{min} \propto D^{eff}$.

D^{eff} kann als durchschnittliche Diffusivität einer Legierung verstanden werden.

2.5 DER EINFLUSS DER LEGIERUNGSELEMENTE

Bislang wurden die Charakteristika γ' -gehärteter Superlegierungen im Allgemeinen vorgestellt, ohne dabei vertiefend Bezug auf den Einfluss einzelner Legierungselemente zu nehmen. Dies soll in den folgenden Abschnitten geschehen. Bevor allerdings darauf eingegangen wird, welche Auswirkungen die wichtigsten Legierungselemente in Ni- und Co-Basis Superlegierungen haben, wird kurz das System Co–Al–W vorgestellt, auf welchem die meisten in dieser Arbeit untersuchten Legierungen basieren.

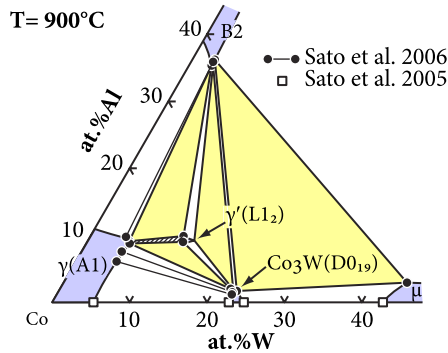


Abbildung 2.10: Ternäres Co–Al–W-Phasendiagramm bei 900 °C, nach Sato *et al.* 2006 [7]. Enthält Daten aus Sato *et al.* 2005 [134].

2.5.1 Das System Co–Al–W

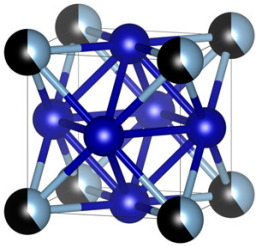


Abbildung 2.11: Elementarzelle der γ' -Phase $\text{Co}_3(\text{Al},\text{W})$.

Im Gegensatz zum System Ni–Al, kommt im binären Co–Al System keine thermodynamisch stabile L_{12} -Phase vor. Die Entwicklung auf diesem System basierender γ' -gehärteter Co-Basis Superlegierungen schließt sich damit aus. Im Jahr 2006 entdeckte die Forschergruppe um K. Ishida allerdings das Auftreten einer γ' -Phase, wenn zusätzlich W zulegiert wird. Abb. 2.10 zeigt einen isothermen Schnitt des Co–Al–W-Phasendiagramms bei 900 °C. Darin ist ein sehr kleines L_{12} Stabilitätsfenster zu erkennen. Wie schon weiter vorne erwähnt, hat diese γ' -Phase die Zusammensetzung $\text{Co}_3(\text{Al},\text{W})$: wie in Abb. 2.11 dargestellt, besetzt Co darin die Flächenmitten der kubischen Elementarzelle, während sich die Al- und W-Atome statistisch auf die Eckplätze verteilen. In der γ' -Phase sind Al und W allerdings nicht zu gleichen Teilen enthalten; ihr Verhältnis ist eher $2/3$, sodass die Stöchiometrie in etwa $\text{Co}_3\text{Al}_{0,4}\text{W}_{0,6}$ ist [135].

Der Bereich, in dem es möglich ist, ternäre Co–Al–W-Basis γ/γ' -Superlegierungen zu erzeugen, ist in Abb. 2.10 schraffiert. Typische γ/γ' -Legierungen mit $f_v > 50$ vol.% enthalten also etwa 9 at.% Al und 8 bis 11 at.% W. Ein großes Problem solcher Legierungen ist die verhältnismäßig niedrige γ' -Solvustemperatur: während in Ni-Basis Legierungen die γ' -Phase fast bis zur Solidustemperatur der Legierung stabil ist, löst sie sich bei einer Co–9.2Al–9W Legierung bereits bei 963 °C auf [7].

Nicht abschließend geklärt ist außerdem die Frage, ob es sich bei der γ' -Phase um eine stabile – oder wie es viele Forscher-

gruppen für wahrscheinlich halten – um eine metastabile Phase handelt[27, 136–140].

2.5.2 Die Basiselemente Kobalt und Nickel

Die beiden Übergangsmetalle Ni und Co liegen im Periodensystem direkt nebeneinander, wobei Co ein Valenzelektron weniger besitzt; dementsprechend haben sie ähnliche physikalische Eigenschaften.

Die größte Motivation Superlegierungen auf der Basis von Co zu entwickeln ist der im Vergleich mit Ni um 40 °C erhöhte Schmelzpunkt (1495 °C vs. 1455 °C). Wenn es gelänge diese Temperaturdifferenz auf die Einsatztemperatur von Superlegierungen zu übertragen, würde dies eine Steigerung der Energieeffizienz um mehr als 5 % bewirken [6]. Die Massendichte (ρ) der beiden Elemente ist dabei mit $\sim 8.9 \text{ g cm}^{-3}$ nahezu identisch.

Reines Kobalt durchläuft beim Aufheizen über 450 °C einen Phasenübergang¹⁴ von A_3^7 (Hexagonal dicht gepackt, **hdg**) zu A_1 (Kubisch flächenzentriert, **kfz**). Die beiden Kristallstrukturen liegen also energetisch nahe beieinander—die Stapelfehlerenergie (SFE) ist gering. Eine niedrige SFE kann sich positiv auf die Kriecheigenschaften auswirken, da das Quergleiten von Partialversetzungen, die hierfür erst rekombinieren müssen, durch ihre größere Aufspaltungswerte erschwert wird [141–143]. Nickel hat eine um eine Größenordnung höhere SFE als **kfz**-Co [144, 145]. Dementsprechend erhöht die Zugabe von Ni zu Co die SFE stark [10, 145]. Umgekehrt senkt die Zugabe von Co zu Ni dessen SFE, was sich z.B. in einer deutlichen Zunahme der Kriechfestigkeit binärer Legierungen äußert [146].

Bei niedrigen Temperaturen sind sowohl Ni als auch Co ferromagnetisch. Die Curie-Temperatur (T_C) liegt bei **kfz**-Co mit 1121 °C [147] allerdings wesentlich höher als diejenige von Ni (358 °C [11]). Mit Legierungszusätzen fällt T_C allerdings stark ab, sodass sowohl Ni- als auch Co-Basis Superlegierungen bei typischen Einsatztemperaturen paramagnetisch sind [11, 148].

Der Co–Ni Interdiffusionskoeffizient nimmt zur Co-reichen Seite des binären Systems ab [149]; die Diffusivität potentieller Legierungselemente ist in Co tendenziell etwas niedriger als in Ni

Co

$T_m = 1495 \text{ °C}$
 $\rho = 8.9 \text{ g/cm}^3$
 $r = 125 \text{ pm}$

Ni

$T_m = 1455 \text{ °C}$
 $\rho = 8.9 \text{ g/cm}^3$
 $r = 125 \text{ pm}$

¹⁴ Die erwünschte **kfz** Kristallstruktur kann allerdings leicht durch Legierungselemente stabilisiert werden.

[150–152]. Beides wäre zuträglich für die Mikrostrukturstabilität und Kriechfestigkeit von Co-Basis Legierungen. Andererseits ist nach [153] die maximale Löslichkeit von nahezu allen relevanten Legierungselementen geringer, was die Entwicklung von Legierungen erschwert.

Auch für Ni-Basis Superlegierungen wurde experimentell ermittelt, dass die Substitution von Ni durch Co zu einer deutlichen Erhöhung der Kriechfestigkeit führt [154].

Die Erhöhung des Ni-Gehalts in Co-Basis Superlegierungen führt nach Shinagawa *et al.* [155] zu einer deutlichen Verbreiterung des zweiphasigen γ/γ' -Stabilitätsbereichs im pseudoternären (Co+Ni)–Al–W System, einer Erhöhung der γ' -Solvustemperatur und einer Verringerung der Gitterfehlpassung.

2.5.3 Aluminium

AL
 $T_m = 660\text{ °C}$
 $\rho = 2.7\text{ g/cm}^3$
 $r = 143\text{ pm}$

Wie zuvor beschrieben, basiert die γ' -Phase der Ni-Basis Superlegierungen auf Ni_3Al ; Al ist in diesen Legierungen damit der wichtigste γ' -Bildner. Mit $k_i^{\gamma'/\gamma} \sim 3$ ist es in diesen Legierungen entsprechend stark in γ' angereichert [156]. Eine Erhöhung des Al-Gehalts auf Kosten von Ni hat eine Änderung des γ' -Volumenanteils zur Folge.

In Co-Basis Legierungen ist Al hingegen nahezu gleich zwischen γ und γ' verteilt und nur leicht in γ' angereichert [135]. Der Bereich in dem sich γ/γ' -Legierungen bilden können ist im ternären Co–Al–W System hinsichtlich der Al-Konzentration entsprechend schmal (vgl. schraffierter Bereich in Abb. 2.10) und liegt bei etwa 9 at.% Al. Eine Veränderung der Al-Konzentration verändert f_V nicht, stattdessen verursachen zu hohe Al-Konzentrationen die Bildung der CoAl Phase (β') mit B2^7 Kristallstruktur (s. Abb. 2.12), während sich bei zu geringen Gehalten zusätzlich die Do_{19} -Phase (χ) mit der Stöchiometrie Co_3W ausscheidet.

Da es die Bildung schützender Al_2O_3 Deckschichten bewirkt, erhöht Al außerdem die Oxidationsbeständigkeit von Ni-Basis Superlegierungen, insbesondere bei sehr hohen Temperaturen [11, 157]. Obwohl der Al-Gehalt mit ~ 9 at.% in ternären Co–Al–W Legierungen vergleichsweise hoch ist, bilden sich in solchen Legierungen keine schützenden Deckschichten—die Oxidationsbeständigkeit ist entsprechend gering [158].

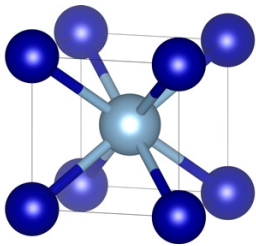


Abbildung 2.12:
Elementarzelle der β'
Phase CoAl mit der
 B2 Kristallstruktur.

2.5.4 Wolfram

In Ni hat W neben Re den niedrigsten Diffusionskoeffizienten aller relevanten¹⁵ 4d und 5d Übergangsmetalle [151]. Auch der Beitrag zur Mischkristallhärtung ist nach [159] bis 900 °C vergleichbar mit demjenigen von Re. In Ni-Basis Superlegierungen ist W typischerweise leicht in der γ -Matrix angereichert ($k_i^{\gamma/\gamma'} \sim 0.85$ [156]).

In Co-Basis Superlegierungen ist W ein γ' bildendes Element und mit $k_i^{\gamma'/\gamma} = 2.6$ verhältnismäßig stark in dieser Phase angereichert [135]. Nach Pyczak *et al.* erhöht W außerdem die γ' -Solvustemperatur und – konsistent mit dem ternären Phasendiagramm – den γ' -Volumenanteil, was sich in ihrer Studie positiv auf die Kriecheigenschaften bei 850 °C und 900 °C auswirkt [160].

2.5.5 Titan

Im System Ni–Al weist Ti von allen 3d Elementen den größten Vegardschen Koeffizienten in γ und γ' auf, vergrößert also die Gitterparameter beider Phasen stark, wobei die γ -Phase stärker beeinflusst wird [161, 162]. Von allen in [156] untersuchten Legierungselementen ist Ti mit $k_i^{\gamma'/\gamma} = 6$ in Ni-Basis Superlegierungen am stärksten in γ' angereichert und erhöht so bei Zulegieren den γ' -Volumenanteil. Da im System Ni–Ti allerdings die hexagonale Phase Ni_3Ti (η , D_{024}) anstelle der L_{12} -Phase existiert, destabilisieren zu hohe Ti-Gehalte die γ' -Phase. Da die η -Phase eine unvorteilhafte, plattenförmige Morphologie ausbildet und mit der γ' -Phase um die selben Elemente „konkurriert“, ist ihre Ausscheidung nachteilig für die Legierungseigenschaften, was insbesondere in der Anfangszeit der Ni-Basis Superlegierungen ein Problem für die Legierungsentwicklung darstellte [10].

Im System Co–Ti existiert eine stabile γ' -Phase mit der Stöchiometrie Co_3Ti . Diese γ' -Phase weist von allen L_{12} Verbindungen die höchste Temperatur des Fließspannungsmaximums auf [53]. Auch für einfache binäre Legierungen konnte gezeigt werden, dass binäre Co–Ti Legierungen Ni–Al-basierten Legierungen mit ähnlichen γ' -Volumenanteilen hinsichtlich der Fließspannung

W

$T_m = 3422 \text{ °C}$
 $\rho = 19.25 \text{ g/cm}^3$
 $r = 135 \text{ pm}$

Ti

$T_m = 1668 \text{ °C}$
 $\rho = 4.507 \text{ g/cm}^3$
 $r = 146 \text{ pm}$

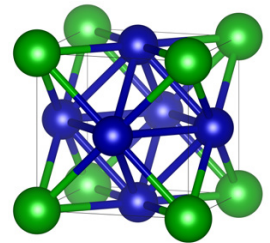


Abbildung 2.13:
Einheitszelle von γ'
 Co_3Ti .

15 Sowohl das extrem seltene Ir als auch Os, das schon bei Raumtemperatur ein äußerst giftiges Oxid bildet, werden hier vernachlässigt.

überlegen sind [163]. Umfangreiche Bemühungen, sich die Co_3Ti -Phase zur Entwicklung von γ' -gehärteten Superlegierungen zu Nutze zu machen, scheiterten allerdings daran, dass

- a) die Löslichkeit von Ti in Co (~ 12 at.%) nicht hoch genug ist und so bei hohen Temperaturen nur kleine γ' -Volumenanteile realisierbar sind [164, 165],
- b) die Mikrostruktur nicht stabil ist und sich entweder andere Phasen [166–168] bilden oder γ/γ' diskontinuierlich vergrößert [169, 170] und
- c) die Gitterfehlpassung mit Werten von bis zu 1.67 at.% zu hoch ist [167, 171].

Da Co_3Ti jedoch thermodynamisch stabil ist, kann das Zugelieren von Ti die Stabilität und Solvustemperatur sowie den Volumenanteil der γ' -Phase im Co–Al–W System erhöhen [172–174]. Entsprechend ist Ti auch in den Co-Basis Legierungen in γ' angereichert [135]. Bauer et al. [175, 176] finden, dass Ti unter allen untersuchten Legierungselementen den größten positiven Effekt auf die Kriechfestigkeit bei 850°C hat.

2.5.6 Tantal

TA
 $T_m = 3017^\circ\text{C}$
 $\rho = 16.65\text{ g/cm}^3$
 $r = 147\text{ pm}$

In vielerlei Hinsicht verhält sich Ta ähnlich wie Ti. In Ni-Basis Legierungen ist es mit $k_i^{\gamma'/\gamma} > 4$ ebenfalls stark in γ' angereichert [156]. Es beeinflusst die Gitterparameter von γ und γ' stark, wobei der Vegardsche Koeffizient in γ auch in diesem Fall größer ist [161]. Ta ist außerdem ein außerordentlich stark mischkristallhärtendes Element in γ und bis zu Temperaturen von $\sim 1000^\circ\text{C}$ sogar effektiver als Re [159]. Seine starke Anreicherung in γ' wirkt dieser Effizienz jedoch entgegen. Allerdings wirkt Ta auch in γ' stark mischkristallhärtend [177]. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, kann es bei der einkristallinen Erstarrung von Superlegierungen zu Defekten aufgrund konvektiver Instabilitäten kommen, wenn die Schmelze zwischen den Dendriten an schweren Elementen wie W oder Re verarmt. Ta ist mit einer Dichte von 16.65 g cm^{-3} selbst ein sehr schweres Element, reichert sich aber im Gegensatz zu den vorher genannten stark in der Schmelze an und kann so Dichteunterschiede ausgleichen und die Neigung zur Freckle-Bildung verringern [178, 179]. Zu hohe Ta-Gehalte können – wie zuvor Ti – zur Ausscheidung der η -Phase führen [10].

Im binären Co-Ta System existiert eine metastabile γ' Co₃Ta-Phase [180–182]. In den 1960er Jahren gab es Bestrebungen, sich diese Phase für potentielle Co-Basis Superlegierungen zu Nutze zu machen, allerdings konnte die Phase nicht hinreichend stabilisiert werden [183, 184].

In γ/γ' Co-Al-W-Basis Legierungen hat Tantal den größten positiven Effekt auf die γ' -Solvustemperatur und den Volumenanteil [173]. Mit Verteilungskoeffizienten > 5 ist Ta von allen Legierungselementen am stärksten in γ' angereichert [135]. Nach Kobayashi *et al.* [185] hat Ta allerdings keinen Einfluss auf die thermodynamische Stabilität von γ' -Co₃(Al,W) ist demnach auch in Co-Al-W-Ta-Legierungen *nur* metastabil. Das Zulegieren von Ta erhöht die Fließspannung von Co-Basis Superlegierungen über den gesamten Temperaturbereich und verschiebt das Maximum der Fließspannungsanomalie zu höheren Temperaturen [61, 186]. Auch auf die Kriecheigenschaften wirkt sich Ta extrem positiv aus—insbesondere in Kombination mit Ti. In einer quinären Co-Al-W-Ta-Ti Legierung wurden damit Zugkriechfestigkeiten erzielt, die bei 982 °C und 248 MPa zwischen denen von CMSX-3 und CMSX-4 liegen [130].

2.5.7 Chrom

Chrom wird in Ni-Basis Legierungen vor allem zum Oxidations- und Korrosionsschutz zulegiert [187]. Al₂O₃ ist zwar das wesentlich stabilere Oxid, jedoch ist die Kinetik der Cr₂O₃-Bildung schneller, sodass sich letzteres zuerst bildet und nachfolgend die Bildung einer darunterliegenden, kontinuierlichen Aluminiumoxidschicht fördert oder sogar erst ermöglicht [188–190]. Bei Temperaturen über 1000 °C bildet Cr flüchtige Oxide und damit keine schützende Deckschicht mehr, sodass bei solchen Anwendungstemperaturen nur Al₂O₃-bildende Legierungen eingesetzt werden können¹⁶. Cr₂O₃ ist allerdings stabiler gegen Heißgaskorrosion, sodass in korrosiven Umgebungen Legierungen bevorzugt werden, die Cr-Oxid Decksschichten bilden [12]. Fe-Cr, Ni-Cr und Co-Cr Legierungen zeigen die beste Oxidationsbeständigkeit bei sehr hohen Cr-Gehalten von 15 bis 30 wt.% [191], weswegen auch in vielen Superlegierungen der Cr-Gehalt stark erhöht wurde.

CR
 $T_m = 1907 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\rho = 7.19 \text{ g/cm}^3$
 $r = 128 \text{ pm}$

¹⁶ Ohne auf potentielle Schichtsysteme zum Oxidationsschutz zurückgreifen zu müssen.

In der Konsequenz bildeten sich allerdings Cr-reiche, topologisch dicht gepackte (TCP) Sprödphasen, z.B. σ ([192]). Im System Ni–Al erhöht Cr den Gitterparameter von γ während fast kein Einfluss auf die γ' -Phase beobachtet wird [161].

Auch in Co–Al–W verbessert Cr die Oxidationseigenschaften [193]. Dass Cr die Bildung einer schützenden Al_2O_3 Schicht bewirkt, wird allerdings nicht beobachtet [194]. Außerdem verschlechtert Cr die Kriechfestigkeit und destabilisiert γ/γ' zugunsten anderer intermetallischer Verbindungen [176, 195].

2.5.8 Rhenium

RE

$T_m = 3186 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\rho = 21.02 \text{ g/cm}^3$
 $r = 138 \text{ pm}$

Ni-Basis Superlegierungen:

1st Gen: 0 wt.% Re
 2nd Gen: 3 wt.% Re
 3rd Gen: 6 wt.% Re

Als zuerst damit begonnen wurde, den Ni-Basis Superlegierungen das Refraktärmetall Re zuzusetzen [196], wurde festgestellt, dass es deren Festigkeit unter Kriechbelastung [192, 197] deutlich erhöht. Diese signifikante Steigerung der Kriechfestigkeit wird als *Re-Effekt* bezeichnet und hat sogar dazu geführt, dass Ni-Basis Superlegierungen entsprechend ihres Re-Gehaltes in *Generationen* eingeteilt wurden. Es wurde bereits früh beobachtet, dass sich Re sehr stark in γ anreichert, sodass es in γ' zunächst überhaupt nicht messbar war, dass es die Vergrößerung der γ' -Ausscheidungen deutlich verlangsamt, δ zu negativeren Werten verschiebt und in Kombination mit Cr die Bildung von TCP-Phasen bewirkt, die außerdem reich an Mo und W sind [192].

Was die Hauptursache für die außergewöhnliche Erhöhung der Kriechbeständigkeit ist, ist jedoch noch immer umstritten, weswegen Re in der *Superalloys Community* auch des Öfteren als *magic dust* bezeichnet wird. Als der Effekt zum ersten Mal beobachtet wurde, wurde zunächst postuliert, dass er durch kleine *Re-Cluster* in der Matrix verursacht würde, die größere Hindernisse für Versetzungsbewegung darstellten, als isolierte Mischkristallatome [198]. Diese Theorie wurde später erweitert [199] und auch in APT-Messungen wurden Indizien für eine Ungleichverteilung von Re gefunden [200]. Neuere Ergebnisse ergaben jedoch keine Belege für die Existenz solcher *Re-Cluster* [201, 202], weswegen ihre Existenz heute im Allgemeinen als widerlegt betrachtet wird.

Heute wird davon ausgegangen, dass die Kombination aus seiner langsamen Diffusion [150, 203, 204] und seiner extrem starken Anreicherung in der γ -Phase [156, 205, 206] für den Re-Effekt

verantwortlich ist. Langsam diffundierende Elemente können die Kriechfestigkeit von Superlegierungen dadurch erhöhen, dass sie das Klettern von Versetzungen entlang der γ/γ' -Grenzflächen erschweren [73, 207]. Außerdem erhöht die hohe Re-Konzentration die Mischkristallhärtung der Matrix signifikant und sorgt so für einen zusätzliche Rückspannungsbeitrag während des Kriechens. [207, 208]

Insbesondere während der Verformung bei hohen Temperaturen und niedrigen Spannungen, ein Regime also, in dem Floßbildung stattfindet und sich die Verformung auf die Matrix konzentriert, ist die Mischkristallhärtung in γ von großer Bedeutung [67, 86, 209].

90 % der enthaltenen Re-Atome befinden sich für Ni-Basis Legierungen in der γ -Matrix, die typischerweise nur etwa 30 % des Volumens ausmacht.

Teil II

VERSUCHSREIHEN

Im zweiten Teil dieser Dissertationsschrift werden die untersuchten Legierungen vorgestellt und es wird auf die experimentelle Durchführung der verschiedenen Experimente eingegangen. Abschließend werden die gefundenen Ergebnisse diskutiert und in einen größeren Zusammenhang gestellt.

EXPERIMENTELLE VORGEHENSWEISE

NACHFOLGEND werden zunächst die Zusammensetzungen und die Herstellung der untersuchten Legierungen und Legierungsserien erläutert und die durchgeführten Wärmebehandlungen beschrieben. Anschließend werden die verwendeten experimentellen Methoden zur Charakterisierung der Legierungen vorgestellt. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Arbeiten am Lehrstuhl *Allgemeine Werkstoffeigenschaften* (WW1) der FAU durchgeführt.

3.1 LEGIERUNGSZUSAMMENSETZUNG

Die nominellen Zusammensetzungen aller Legierungen in at.% sind [Tabelle 3.1](#) am Ende des nächsten Abschnitts zu entnehmen. Sie sind dabei in die einzelnen Legierungsserien gegliedert und in der Reihenfolge aufgeführt, wie sie später im Text abgehandelt werden. Wenn nicht anders angegeben, erfolgt die Angabe von Elementkonzentrationen in dieser Arbeit immer in at.%. Die für die jeweilige Legierungszusammensetzung benötigten Mengen wurden durch das Einwiegen von Reinelementen¹⁷ und teilweise durch die Verwendung von Vorlegierungen abgedeckt. Letztere sind insbesondere beim Legieren mit hochschmelzenden Elementen wie etwa W und Re notwendig, da sich diese mit den unten beschriebenen Verfahren in elementarer Form kaum erschmelzen lassen. Wenn Vorlegierungen verwendet wurden, wird dies bei der Erläuterung der Legierungsserien nochmals explizit erwähnt.

Viele der Legierungen tragen das Präfix *ERBOCo* in ihrer Bezeichnung. Dies geht darauf zurück, dass diese Legierungen einem gemeinsamen Sonderforschungsbereich der FAU und RUB entstammen, dem [SFB/TR 103](#). Im Rahmen dieser Zusammenar-

Zusammensetzungen sind konsistent in Atomprozent (at.%) angegeben.

*Erlangen + Bochum + Co-Basis
→ERBOCo*

¹⁷ Die Elemente mit einer Reinheit von Reinheit > 99,9% lagen in Granulat- oder Blechform vor und stammten größtenteils von der *MaTeck GmbH*. Si-Bruchstücke wurden bei der *Photonic Sense GmbH* bezogen. Ti und Ta von *WHS Sondermetalle* lagen in Blechform vor. Vorlegierungen mit der Zusammensetzung von $\text{NiCo}_{8\text{Cr}}$ und $\text{NiCo}_{100\text{Cr}}$ in Stabform stammten von *American Elements*.

beit entstand aus den Anfangsbuchstaben der beiden „Partnerstädte“ Bochum und Erlangen für die Ni-Basis Superlegierungen die Bezeichnung *ERBO* und für die Co-Basis Superlegierungen *ERBOCo*.

3.2 HERSTELLUNG UND WÄRMEBEHANDLUNG

Die Legierungen wurden in polykristalliner und teilweise in einkristalliner Form untersucht, welche im Vakuum-Lichtbogenofen bzw. im Bridgman-Prozess hergestellt wurden. Für Beides war im Rahmen des *SFB/TR 103* Katarzyna Matuszewska verantwortlich. Im Folgenden wird zunächst das allgemeine Verfahren der Legierungsherstellung mit diesen Methoden beschrieben, bevor auf die verschiedenen Legierungen im Einzelnen eingegangen wird.

Vakuum-Lichtbogen-Schmelzen

Die polykristallinen Varianten der Legierungen wurden im Vakuum-Lichtbogenofen zu ~20 bis 80 g erschmolzen. Dies geschah mit Ausnahme der Legierungen WA-WG, welche am Department of Materials Science and Metallurgy (*DMSM*) der *University of Cambridge* (UK) hergestellt wurden, am Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Technologie der Metalle (*WTM*) an der *FAU*. Die Ofenkammer wurde dabei zunächst evakuiert und wieder mit Ar geflutet, woraufhin die jeweilige Legierung unter einer Wolframelektrode geschmolzen wurde. Der so entstandene Stab oder Knopf wurde daraufhin mindestens drei Mal gewendet und erneut aufgeschmolzen, um die Homogenität der Legierung zu verbessern.

Bridgman-Prozess

Die einkristallinen Varianten der Legierungen wurden in Form von Platten (~450 g, ~ 9 × 55 × 60 mm³) oder Stäben (~270 g, 12 mm Durchmesser, 90 mm Länge) untersucht. Auch hierfür wurden die Legierungen vorab – wie oben beschrieben – im Lichtbogenofen hergestellt, um Probleme zu vermeiden, die durch die unterschiedlichen Schmelzpunkte der Einzelkomponenten entstehen könnten. Diese wurden dann, ebenfalls am *WTM* im Bridgman-Prozess einkristallin erstarrt (siehe [Abschnitt 2.2](#)). Die Legierungen wurden in einem Schmelztiegel unter Vakuum aufgeschmolzen. Das Gießen erfolgte nach einer Haltezeit von 0.5 h bei 1550 °C in eine, ebenfalls auf dieser Temperatur befindliche, Formschale, welche daraufhin mit einer Geschwindigkeit von 3 mm/min in die kalte Zone des Ofens gezogen wurde, die durch ein Hitzeschild von der heißen Zone getrennt ist.

3.2.1 Legierungen zwischen Co–Al–W und Co–Ti

Die Legierungszusammensetzungen des quaternären Co–Al–W–Ti Systems variieren linear zwischen einer ternären Co–9Al–8W und einer binären Co–12Ti Legierung. Sie sind im folgenden mit WA, WB, WC, WD, WE, WF und WG bezeichnet (vgl. Tabelle 3.1).

Diese, nur in polykristalliner Form untersuchten, Legierungen wurden am DMSM wie oben beschrieben erschmolzen. Die Legierungen am jeweiligen Rand des untersuchten Zusammensetzungsbereiches, d.h. WA und WG, wurden dabei aus den Reinelementen hergestellt und dienten als Vorlegierungen zur Herstellung der Legierungen WB–WF. In gleicher Weise wurden auch borhaltige Varianten dieser Legierungen hergestellt, bei denen ein kleiner Teil des Co durch 0.1 at.% B substituiert ist, welches in Form von Ti_2B zugesetzt wurde. Diese Legierungen werden im Folgenden durch ein tiefgestelltes B gekennzeichnet, d.h. WX_B .

Die Lösungsglühung der Legierungen erfolgte bei 1130 °C für 100 h, wobei die Legierungen zur Vermeidung von Oxidation am DMSM in Ar-befüllten Quarzglasröhren versiegelt wurden. Die anschließende Auslagerung geschah bei 900 °C für 100 h. Für die drei borhaltigen Legierungen WE_B , WF_B und WG_B wurde die Dauer dieser Wärmebehandlung auf 50 h verkürzt, um möglichst gleiche Ausscheidungsgrößen zu erreichen. Diese Wärmebehandlung wird im Folgenden als Standardwärmebehandlung bezeichnet. Zusätzlich zu dieser wurden, zur Untersuchung der Phasenstabilität, auch Langzeitauslagerungen für 1000 h bei 750 °C und 900 °C durchgeführt.

3.2.2 Co–Al–W–Ta Legierungen

Die Untersuchungen an der Legierung ERBOCo–2Ta erfolgten nur an einkristallinem Probenmaterial. Ihre Lösungsglühung wurde bei 1300 °C für 12 h durchgeführt, gefolgt von einer Auslagerung von 200 h bei 900 °C.

Diese zweistufige Wärmebehandlung wurde an einem Stück in einem Vakuum-Rohrofen Nabertherm RHTC 80–450 bei einem Druck unterhalb von 5×10^{-5} mbar durchgeführt, wobei die Aufheiz- und Abkühlraten jeweils 300 °C/h betragen.

Gibt es ein kontinuierliches γ/γ' -Zweiphasenfeld zwischen Co–Co₃(Al, W) und Co–Co₃Ti?

Wie ändern sich Mikrostruktur, Phasenumwandlungstemperaturen, Gitterfehlpassung und mechanische Eigenschaften?

Wie hängt die Gitterfehlpassung von der Temperatur ab?

Wie ändert sich die Mikrostruktur während des Kriechens bei hoher Temperatur?

Wie viel Ta lässt sich maximal zulegieren?

Die Legierungen ERBOCo-9W, -4Ta, -6Ta und -18Ta wurden in polykristalliner Form hergestellt und in gleicher Weise wärmebehandelt. In diesen Legierungen wurde Al und W in gleichem Maße durch Ta substituiert, sodass es sich bei ERBOCo-18Ta also um eine binäre Co-18Ta Legierung handelt. Diese Legierungen enthielten 0.04 at.% Bor. Sie wurden bei 1250 °C für 24 h lösungsgeglüht, woraufhin sie im Ofen mit einer Rate von etwa 300 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Anschließend erfolgte die Auslagerung bei 900 °C für 200 h in einem Muffelofen an Luft, woraufhin die Proben in Wasser abgeschreckt wurden.

Wie weit lässt sich der γ' -Volumenanteil erhöhen?

Außerdem wurden einkristalline Legierungen erstellt, in denen versucht wurde, den γ' -Volumenanteil zu variieren. Der beabsichtigte Volumenanteil ist Teil der Legierungsbezeichnung. Folglich sind sie mit den Akronymen ERBOCo-VFo, -VF20, -VF40, -VF60, -VF70, -VF80, und -VF100 bezeichnet. In dieser Reihenfolge steigen die Gehalte an Ta und W, während der Co-Gehalt niedriger wird und Al sich nahezu nicht verändert. Die Lösungsglühung dieser Legierungen erfolgte in oben genanntem Vakuum-Rohröfen bei 1350 °C für 24 h, die Auslagerung bei 900 °C für 100 h.

3.2.3 Cr-haltige Legierungen

Wie wirkt sich Cr auf das Verteilungsverhalten, die Gitterfehlpassung und die Kriecheigenschaften von Co-Al-W-Basis Legierungen aus?

In den Legierungen zur Untersuchung des Effekts von Cr wurde, bezüglich der Zusammensetzung von ERBOCo-9W, Co durch verschiedene Gehalte an Cr und Ni substituiert. An diesen polykristallinen Legierungen wurden bereits im Rahmen der Doktorarbeit von A. Bauer [210] verschiedene Experimente durchgeführt.

Die jeweiligen Konzentrationen der Legierungselemente in diesen borhaltigen (0.04 bis 0.12 at.%) Legierungen sind in ihrer Bezeichnung aufgeführt: ERBOCo-4Cr, -8Cr, -9Ni, -18Ni, -9Ni8Cr und -18Ni8Cr. Die Legierungen wurden bei 1300 °C für 12 h lösungsgeglüht und bei 900 °C für 200 h ausgelagert.

Hat Cr die gleichen Auswirkungen auf Co-Ti-basierte Legierungen?

Zusätzlich wurde eine Co-11Ti-15Cr Legierung untersucht, die mit CTC-1 bezeichnet wird. Dieser polykristalline Abguss, der in diesem Fall kein Bor enthielt, wurde bei 1150 °C 100 h homogenisiert und anschließend für 100 h bei 900 °C ausscheidungsgehärtet.

3.2.4 Multinäre Legierungen

Aufbauend auf den Ergebnissen der vorherigen Studien an einfacheren Systemen, die als Modelllegierungen verstanden werden können, wurden anwendungsorientierte Legierungen mit komplexerer Zusammensetzung entwickelt. Diese werden nach dem Präfix *ERBOCo* mit einer laufenden Nummer bezeichnet. Die Legierungen enthalten zusätzlich zu den bereits oben aufgeführten Elementen Hf und Si, um die Gießbarkeit [211] und Oxidationsbeständigkeit [193] zu verbessern. Die einkristallinen Legierungen *ERBOCo-0* und *-1* unterscheiden sich nur im Ni-Gehalt, welcher in erstgenannter 20 at.% und in Letzterer 32 at.% beträgt. Die Wärmebehandlung der Legierungen erfolgte in oben genanntem Vakuum-Rohröfen in drei Schritten: eine Lösungs- und Homogenisierungsglühung bei 1280 °C für 8 h, gefolgt von einem ersten Auslagerungsschritt bei 1050 °C für 5 h und einem finalen Wärmebehandlungssegment bei 900 °C für 16 h.

Im Zuge der Legierungsentwicklung wurden außerdem Legierungsvarianten mit niedrigerem bzw. höherem γ' -Volumenanteil entworfen (*ERBOCo-2* und *ERBOCo-4*), welche durch Variation der γ' -bildenden Elemente W, Ta und Ti realisiert wurden. Auf diese wird im Rahmen dieser Dissertation jedoch nicht weiter eingegangen.

3.2.5 Legierungen mit Re

Poly- und einkristalline Legierungen, die sich nur in ihrem Re-Gehalt unterscheiden, wurden kreierte, um die Auswirkungen dieses Elements zu adressieren, welches eine Schlüsselrolle in den Ni-Basis Superlegierungen spielt. Die polykristallinen Legierungsvarianten dieser Serie enthielten 0.04 at.% B.

Es wurde zum einen 1 at.% Re in *ERBOCo-1* auf Kosten des Co zulegiert. Diese Legierung trägt die Bezeichnung *ERBOCo-3* und unterlief ebenfalls der dreistufigen Wärmebehandlung, die in [Abschnitt 3.2.4](#) beschrieben wurde.

Zum Anderen wurden zwei Legierungen hergestellt, die sich nur im Re-Gehalt unterscheiden, aber aufgrund des fehlenden Cr eher als Modelllegierungen zu betrachten sind: *ERBOCo-Re0* ohne Re und *ERBOCo-Re1* mit 1 at.% Re. Die einkristallinen Varianten dieser beiden Legierungen wurden ebenfalls der oben

Können die an den Modelllegierungen gewonnenen Erkenntnisse auf komplexere Legierungen übertragen werden?

Bleibt die niedrige Segregationsneigung von Co-Al-W Legierungen während des Gießens auch in multinären Co-Basis Superlegierungen erhalten?

Wirkt sich Re in Co-Basis Legierungen ebenso positiv auf die Kriechfestigkeit aus wie in solchen auf Ni-Basis?

Ist das γ'/γ -Verhalten ebenso stark ausgeprägt?

beschriebenen, dreistufigen Wärmebehandlung unterzogen, wohingegen an den zuvor untersuchten, polykristallinen Versionen eine einfachere, zweistufige Wärmebehandlung von 1280 °C/24 h + 900 °C/200 h durchgeführt wurde.

3.2.6 Legierungen zwischen Ni- zu Co-Basis

Mit dem Ziel den Einfluss der Basiselemente – d.h. Ni oder Co – möglichst frei von anderen Faktoren zu charakterisieren wurden Legierungen entworfen, die sich nur in deren Konzentration unterscheiden. Diese werden gemäß [Tabelle 3.1](#) mit dem Akronym NC, gefolgt von einer Zahl, bezeichnet. Diese Zahl $f_B(\text{Co})$ bezeichnet den Co-Anteil bezogen auf den Gesamtgehalt an Co und Ni in der Legierung, d.h. $f_B(\text{Co}) = c(\text{Co})/c(\text{Co})+c(\text{Ni})$. NCo bezeichnet also eine reine Ni-Basis Legierung, NC₁₀₀ eine Legierung die ausschließlich Co-basiert ist. Entsprechend enthält NC₅₀ Co und Ni zu gleichen Teilen. Der Gehalt an Aluminium und Wolfram liegt konstant bei 9 bzw. 8 at.%. Die Legierungen wurden zudem in zwei verschiedenen Varianten, nämlich mit und ohne Cr, hergestellt und untersucht. Der Cr-Gehalt ist jeweils in einem nachfolgenden Index vermerkt.

Die Cr-freien Legierungen wurden nur in polykristalliner Form untersucht, während von der chromhaltigen Legierungsserie zudem Einkristalle abgegossen und charakterisiert wurden.

Die Wärmebehandlung der Legierungen war in allen Fällen 1250 °C / 24 h + 900 °C / 100 h. An den Cr-haltigen, polykristallinen Legierungen wurde zur Untersuchung der Langzeitstabilität auch eine länger andauernde Auslagerung von 1000 h / 900 °C an obige Standardwärmebehandlung angehängt.

Um festzustellen, wie sich das Ni/Co-Verhältnis in Legierungen komplexer Zusammensetzung auswirkt, wurde desweiteren die Legierung ERBOCo-1X untersucht. In dieser wurde gegenüber der Legierung ERBOCo-1 die Gehalte von Co und Ni vertauscht. Sie wurde auf die gleiche Weise wie ERBOCo-1 wärmebehandelt, also 1280 °C / 8 h + 1050 °C / 5 h + 900 °C / 16 h.

Wie wirkt sich die Substitution von Co durch Ni auf die Mikrostruktur, Phasenumwandlungstemperaturen, Verteilungsverhalten und Gitterfehlpassung aus?

Welche dieser Charakteristika sind entscheidend für die Kriechfestigkeit dieser Legierungen?

Tabelle 3.1: Nominelle Legierungszusammensetzung¹⁸ aller untersuchten Legierungen / at.%.

BEZEICHNUNG	CO	NI	AL	W	TI	TA	CR	RE	SI	HF
WA	83.00	-	9.00	8.00	-	-	-	-	-	-
WB	83.75	-	7.65	6.80	1.80	-	-	-	-	-
WC	84.50	-	6.30	5.60	3.60	-	-	-	-	-
WD	85.50	-	4.50	4.00	6.00	-	-	-	-	-
WE	86.50	-	2.70	2.40	8.40	-	-	-	-	-
WF	87.25	-	1.35	1.20	10.20	-	-	-	-	-
WG	88.00	-	-	-	12.00	-	-	-	-	-
ERBOCo-9W	82.00	-	9.00	9.00	-	-	-	-	-	-
ERBOCo-2Ta	81.50	-	9.00	7.50	-	2.00	-	-	-	-
ERBOCo-4Ta	82.00	-	7.00	7.00	-	4.00	-	-	-	-
ERBOCo-6Ta	82.00	-	6.00	6.00	-	6.00	-	-	-	-
ERBOCo-18Ta	82.00	-	-	-	-	18.00	-	-	-	-
ERBOCo-VF0	86.70	-	8.80	4.00	-	0.50	-	-	-	-
ERBOCo-VF20	84.40	-	8.84	5.66	-	1.10	-	-	-	-
ERBOCo-VF40	82.10	-	8.88	7.32	-	1.70	-	-	-	-
ERBOCo-VF60	79.80	-	8.92	8.98	-	2.30	-	-	-	-
ERBOCo-VF70	78.65	-	8.94	9.81	-	2.60	-	-	-	-
ERBOCo-VF80	77.50	-	8.96	10.64	-	2.90	-	-	-	-

Tabelle 3.1: Nominelle Legierungszusammensetzung aller untersuchten Legierungen / at.% (Fortsetzung)

BEZEICHNUNG	CO	NI	AL	W	TI	TA	CR	RE	SI	HF
ERBOCo-VF100	75.2	-	9.00	12.30	-	3.50	-	-	-	-
ERBOCo-4Cr	78.00	-	9.00	9.00	-	-	4.00	-	-	-
ERBOCo-8Cr	74.00	-	9.00	9.00	-	-	8.00	-	-	-
ERBOCo-9Ni	73.00	9.00	9.00	9.00	-	-	-	-	-	-
ERBOCo-18Ni	64.00	18.00	9.00	9.00	-	-	-	-	-	-
ERBOCo-9Ni8Cr	65.00	9.00	9.00	9.00	-	-	8.00	-	-	-
ERBOCo-18Ni8Cr	56.00	18.00	9.00	9.00	-	-	8.00	-	-	-
CTC-1	74.00	-	-	-	11.00	-	15.00	-	-	-
ERBOCo-0	56.50	20.00	8.00	5.00	2.50	1.50	6.00	-	0.40	0.10
ERBOCo-1	44.50	32.00	8.00	5.00	2.50	1.50	6.00	-	0.40	0.10
ERBOCo-1X	32.00	44.50	8.00	5.00	2.50	1.50	6.00	-	0.40	0.10
ERBOCo-3	43.50	32.00	8.00	5.00	2.50	1.50	6.00	1.00	0.40	0.10
ERBOCo-Reo	61.50	20.00	8.00	6.50	2.00	2.00	-	-	-	-
ERBOCo-Re1	60.50	20.00	8.00	6.50	2.00	2.00	-	1.00	-	-
NC ₀ Cr	-	83.00	9.00	8.00	-	-	-	-	-	-
NC ₂₅ Cr	20.75	62.25	9.00	8.00	-	-	-	-	-	-
NC ₅₀ Cr	41.50	41.50	9.00	8.00	-	-	-	-	-	-

Tabelle 3.1: Nominelle Legierungszusammensetzung aller untersuchten Legierungen / at.% (Fortsetzung)

BEZEICHNUNG	CO	NI	AL	W	TI	TA	CR	RE	SI	HF
NC75 ₀ Cr	62.25	20.75	9.00	8.00	-	-	-	-	-	-
NC100 ₀ Cr	83.00	-	9.00	8.00	-	-	-	-	-	-
NC0 ₈ Cr	-	75.00	9.00	8.00	-	-	8.00	-	-	-
NC25 ₈ Cr	18.75	56.25	9.00	8.00	-	-	8.00	-	-	-
NC50 ₈ Cr	37.50	37.50	9.00	8.00	-	-	8.00	-	-	-
NC75 ₈ Cr	56.25	18.75	9.00	8.00	-	-	8.00	-	-	-
NC100 ₈ Cr	75.00	-	9.00	8.00	-	-	8.00	-	-	-

18 Viele der hier aufgeführten Legierungen wurden in einkristallinen und polykristallinen Varianten untersucht. Letztere enthielten zur Festigung der Korngrenzen [175, 212] zusätzlich oft Bor (0.04 bis 0.12 at.%), welches hier nicht gelistet ist. In solchen Fällen wird an den entsprechenden Stellen erneut auf das Vorhandensein von Bor hingewiesen.

3.3 DYNAMISCHE DIFFERENZKALORIMETRIE

Phasenumwandlungen sind mit einer Änderung des Wärmestroms verbunden.

Um Phasenübergänge der untersuchten Legierungen zu charakterisieren, wurde die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bemüht. Diese DSC-Messungen erfolgten an verschiedenen Materialzuständen:

- a) für die Legierungen WA-WG an einer *Netzsch DSC 404* am *DMSM* im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 1450 °C bei Heiz- und Kühlraten von 10 °C min⁻¹
- b) für alle übrigen Legierungen an einer *Netzsch STA 409 DC* am *WTM* von Raumtemperatur bis 900 °C mit 20 °C min⁻¹ und im Temperaturbereich zwischen 900 °C und 1500 °C bei Heiz- und Kühlraten von 5 °C min⁻¹.

Letztere wurden von Peter Randelzhofer durchgeführt. Die Auswertung der Übergangstemperaturen erfolgte durch Bestimmung des Schnittpunktes der beiden Geraden, die aus der linearen Regression eines *Peaks* und der Basislinie ermittelt wurden.

3.4 MIKROSTRUKTURCHARAKTERISIERUNG

Um die Mikrostrukturen, Defekte, Phasen und Zusammensetzungen der Legierungen zu charakterisieren, kamen verschiedene mikroskopische Methoden zum Einsatz, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

3.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die mikrostrukturelle Charakterisierung aller Legierungen erfolgte an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs *Zeiss Crossbeam 1540 EsB*—zumeist im Rückstreuелеktronenkontrast (BSD) unter Verwendung einer Beschleunigungsspannung von 20 kV. Hierfür unterliefen elektrisch leitend eingebettete Querschliffe der Legierungen einer metallographischen Standardprobenpräparation bestehend aus Nassschleifen mit SiC-Papieren und Polieren mit Diamantsuspensionen der Körnungen 6 µm, 3 µm und 1 µm. In einem letzten Schritt wurden die Proben unter Verwendung einer SiO₂ Suspension (*Struers OP-S* oder *OP-U*) feinpoliert.

Der Kontrast in BSD Mikrostrukturaufnahmen beruht hauptsächlich auf der Ordnungszahl vorhandener Elemente.

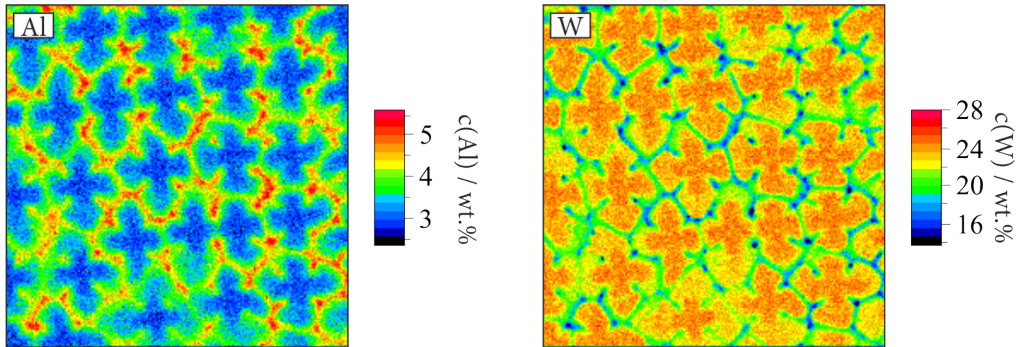


Abbildung 3.1: Durch WDX bestimmte Elementverteilungskarten, die die Segregation der Elemente Al und W auf der Dendritenskala in NC₅₀Cr zeigen.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) kam zur Ermittlung von Legierungs- oder Phasenzusammensetzungen zur Anwendung. Dies geschah ebenfalls am bereits erwähnten REM unter Verwendung des integrierten *Oxford INCA Energy 350 EDX* Detektors. Der Arbeitsabstand betrug hierzu stets ~ 8.5 mm, die Beschleunigungsspannung 20 kV.

3.4.2 Elektronenstrahlmikroanalyse

An den Legierungen ERBOCo-0, -1, -3, -9W, -Re0 und -Re1 wurde am Lehrstuhl WTM wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) an einer *Jeol JXA 8100* Elektronenstrahlmikrosonde durchgeführt. Die Durchführung dieser Messungen erfolgte durch Sabine Michel. In diesen, auch als Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) bezeichneten Messungen, wurden die lokalen Variationen der Zusammensetzung des Gusszustandes auf der Dendritenskala bestimmt. Die untersuchte Fläche war dabei jeweils 1 mm^2 , welche mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einer Sondengröße von $5 \mu\text{m}$ in ein Raster von 200×200 Messpunkten aufgeteilt wurde. Abb. 3.1 zeigt beispielhaft die so entstandenen Elementverteilungskarten von Al, W und Cr in der Legierung ERBOCo-NC₅₀Cr.

Aufgrund der Zusammensetzungsänderung während der Erstarrung wird in ESMA-Karten das dendritische Erstarrungsgefüge sichtbar.

Wie unter [Abschnitt 2.2.1](#) erläutert, steigt die Konzentration von manchen Elementen während der Erstarrung (hier Al und Cr), wohingegen die Konzentration von anderen abfällt (W). Ähnlich wie durch Ganesan *et al.* [213] vorgeschlagen, können die 40 000 Datenpunkte aus den Elementverteilungskarten so sortiert

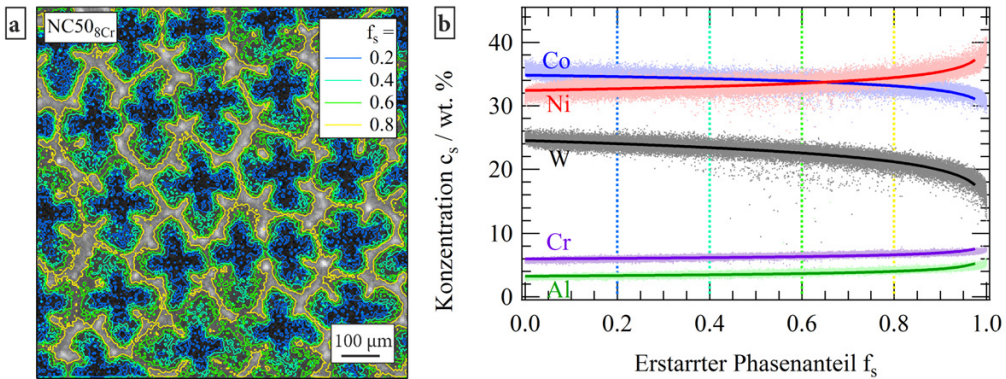


Abbildung 3.2: Exemplarische Darstellung des rekonstruierten Erstarrungsverlaufs am Beispiel der Legierung NC₅₀_{8Cr}. a) Aufsummierte EPMA-Karten $c(\text{Co})+c(\text{W})-c(\text{Ni})-c(\text{Cr})-c(\text{Al})$. Überlagert sind Iso- f_s -Linien, bei denen der angegebene Anteil bereits erstarrt ist. b) Dazugehörige Konzentrationsverläufe der Legierungselemente. Außerdem sind die, mittels Regression angepassten, Kurven nach der Scheil-Gleichung aufgetragen.

Aus den ESMA-Karten wurden die Konzentrationsänderungen der einzelnen Elemente während der Erstarrung rekonstruiert.

werden, dass die Konzentrationsänderung des Festkörpers während der Erstarrung rekonstruiert wird¹⁹. Die Grundannahme ist, dass der Punkt mit der höchsten Konzentration eines DC-segregierenden Elementes bzw. mit der niedrigsten Konzentration eines IR-segregierenden Elementes zuerst erstarrt ist. Dieser Datenpunkt würde also an Position 1 sortiert. Auf diese Weise erhält jeder Datenpunkt einen Rang. Der Rang dieses Datenpunktes ist allerdings für jedes betrachtete Element verschieden²⁰. Daraufhin wird ermittelt welcher Datenpunkt im Durchschnitt den niedrigsten, zweitniedrigsten, ... , höchsten Rang hat und die Datenpunkte werden entsprechend sortiert. In einem letzten Schritt wird der erstarrte Anteil (f_s), der sich zwischen 0 und 1 bewegt, in dieser Reihenfolge zugewiesen (die Schrittweite beträgt also $1/40\,000$). Das Resultat dieses Sortiervorgangs ist in Abb. 3.2 dargestellt.

19 Die verschiedenen Verfahren, um aus gemessenen Zusammensetzungen eines Festkörpers, Seigerungen zu quantifizieren, die während der Erstarrung geschehen, gehen auf Gungor zurück, der eine solche Technik erstmals für eine binäre Al-Cu Legierung anwandte [214]. Später wurden ähnliche Verfahren dann auch für Superlegierungen angewandt [19, 213, 215].

20 Im vorliegenden Beispiel hat der Punkt mit der höchsten W-Konzentration (Datenpunkt Nr. 10863 wäre damit auf Rang 1 von 40 000) nicht zwangsläufig auch die niedrigste Al-Konzentration (derselbe Datenpunkt Nr. 10 863 wäre nur auf Rang 3695 von 40 000).

Die Segregationskoeffizienten k_s wurden unter Verwendung von Gl. 2.1 durch Ausgleichsrechnung ermittelt. Die so angepassten Konzentrationsverläufe sind ebenfalls in der Abbildung enthalten. Dieses Verfahren, bei dem ein Großteil der Datenpunkte ($0 < f_s < 0.95$) gefittet wird, führt zu einem mittleren Segregationskoeffizienten \bar{k}_s . Dieser kann sich vom anfänglichen Koeffizienten $k_{s,0}$ unterscheiden, welcher durch das Verhältnis der Konzentrationen des zuerst erstarrenden Festkörpers ($c(\text{DC})$) und der Konzentration der Schmelze, aus der sich dieser bildet ($\approx c_0$), beschrieben wird [213, 216]. Sowohl der Sortiervorgang als auch die Ausgleichsrechnung wurde mit der Datenanalyse- und grafischen Darstellungssoftware *Igor Pro* von *WaveMetrics* durchgeführt.

Anpassung der Erstarrungsverläufe durch die Scheil-Gleichung liefert die Segregationskoeffizienten.

Eine Ausnahme zum oben beschriebenen Sortierverfahren bildete nur die Legierung ERBOCo-o [217]. Da in dieser Legierung sowohl die höchsten, als auch die niedrigsten Konzentrationen von Ni und Al im interdendritischen Bereich vorlagen, konnten diese Elemente nicht zum Sortieren herangezogen werden. Es wurde in diesem Fall nur nach absteigendem Co-Gehalt sortiert, da die Co-Konzentration während der gesamten Erstarrung monoton sinkt und eine Sortierung nach dieser auch in [213] zum sinnvollsten Ergebnis führt.

3.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurden in wenigen Fällen, nämlich an den Legierungen ERBOCo-1, ERBOCo-1X, CTC-1 und in den Legierungen der Serie NCX_{8Cr}, durchgeführt. Unabhängig von Material und dessen Zustand wurden hierfür mit einer Präzisionstrennmaschine etwa 0.5 mm dicke Scheiben geschnitten, welche nachfolgend mechanisch geschliffen und auf eine finale Dicke von etwa 100 µm poliert wurden. In einem letzten Schritt wurden sie unter Verwendung einer *Struers TenuPol-5* Einheit und des Elektrolyten A2 von *Struers* bis zur Elektronentransparenz elektropoliert. Der Elektrolyt wurde hierfür mit flüssigem Stickstoff auf Temperaturen von -20 bis -5 °C gekühlt.

Die Mikrostrukturaufnahmen wurden an einem TEM des Typs *Philips CM200* unter der Verwendung einer Beschleunigungsspannung von 200 kV angefertigt. Je nach Zielsetzung wurden für die

Abbildungen verschiedene Beugungsbedingungen gewählt. Diese sind an den entsprechenden Aufnahmen im Einzelfall angegeben.

3.4.4 Atomsondentomographie

Die APT kam zum Einsatz um Phasenzusammensetzungen und -anteile zu bestimmen.

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzungen wurde Atomsondentomographie (APT) durchgeführt. Dabei werden kleinste Nadeln eines Materials (wenige nm im Durchmesser) in einem Hochvakuum durch einen gepulsten Laser oder ein elektrisches Feld verdampft. Aus der Flugzeit der erzeugten Ionen von der Oberfläche der Spitze bis zum gegenüberliegenden Detektor wird der Atomtyp bestimmt und aus der Position, an der es detektiert wurde, seine vorherige Position in der Nadel. So wird schrittweise die gesamte Nadel verdampft—und im Nachhinein am Rechner wieder rekonstruiert.

Die Spitzen wurden in allen Fällen mittels eines dual beam FIB Systems präpariert—ein Verfahren bei dem mittels eines fokussierten Strahls aus Ga-Ionen Material abgetragen werden kann. Es wurden Messungen an den Legierungen ERBOCo-2Ta, ERBOCo-Reo und -Re1, CTC1, den Legierungen der NCX_{8Cr} Serie, ERBOCo-1 und -1X durchgeführt.

Bis auf die beiden letztgenannten wurden alle Messungen bei SFB/TR 103 Kooperationspartnern am Max-Planck-Institut für Eisenforschung (MPIE) in Düsseldorf von Ivan Povstugar und Rui Li an einer LEAP 3000 XHR Atomsonde von *Cameca Instruments* durchgeführt. Ein Laser der Wellenlänge 532 nm wurde in Pulsen von 12 ps Dauer und einer Energie von 0.4 nJ mit einer Frequenz von 100 bis 200 kHz getaktet, um die Spitzen zu verdampfen. Währenddessen wurde die Basistemperatur der Probe unterhalb von etwa 40 K gehalten. Die Datenrekonstruktion und -analyse erfolgte unter Verwendung des *Cameca IVAS* Software Pakets. Die ersten $\sim 10^6$ Atome wurden wegen eventueller Kontamination durch – während der Probenpräparation eingebrachte – Ga-Ionen, nicht für die Auswertung verwendet.

Die APT-Messungen an ERBOCo-1 und -1X wurden am Lehrstuhl WW1 an einer *Cameca LEAP 4000X HR* durchgeführt. In diesem Fall wurden die Spitzen bei einer Temperatur von ~ 55 K im sog. *voltage mode*, d.h. mithilfe elektrischer Spannungspulse, bei 200 kHz und einer *pulse fraction* von 20 % feldverdampft.

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzungen wurden Konzentrationsprofile der einzelnen Elemente – sog. *Proxigramme* – über die γ/γ' -Grenzfläche hinweg erstellt. Da es an der Grenzfläche, bedingt durch die endliche Abkühlrate der Proben nach der Wärmbehandlung [135, 218, 219], häufig zur An- oder Abreicherungen bestimmter Elemente kommt, wurden $c_{\gamma',i}$ und $c_{\gamma,i}$ in Subvolumina ermittelt, die mindestens 5 nm von der Grenzfläche entfernt lagen. Die APT-Untersuchungen in Erlangen wurden von Carolin Zenk durchgeführt und ausgewertet.

3.5 BEUGUNGSEXPERIMENTE

Beugungsverfahren sind vielfältige Werkzeuge in der Materialwissenschaft, welche komplementär zu den bildgebenden Verfahren Aussagen über Kristallstruktur, Phasenteile, Korngrößen, innere Spannungen, etc. ermöglichen. Sie können mit jeglicher Art von Strahlung durchgeführt werden, insofern die Wellenlänge in der Größenordnung des Atomabstandes liegt. Verwendet werden z.B. Elektronen-, Röntgen- und Neutronenbeugung. William Lawrence Bragg und dessen Vater haben bereits 1913 die Röntgenbeugung an Kristallen beschrieben [220]. Die sog. *Bragg-Gleichung* verknüpft den Netzebenenabstand d_{hkl} mit dem Beugungswinkel θ unter Verwendung einer Strahlung mit der Wellenlänge λ :

Beugungsexperimente erlauben Aussagen über den atomaren Aufbau kristalliner Strukturen; hier hauptsächlich über die γ/γ' -Gitterfehlpassung.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

In kubischen Materialien ist der Gitterparameter a in folgender Weise mit den Millerschen Indizes verknüpft:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (3.2)$$

woraus sich nach Einsetzen in Gl. 3.1 der Zusammenhang zwischen θ und a ergibt:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.3)$$

Dies ist die grundlegende Gleichung zur Auswertung aller Beugungsexperimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Primäres Ziel dieser Experimente war es, die Gitterkonstanten und damit die γ/γ' -Gitterfehlpassung verschiedener Legierungen als Funktion der Zusammensetzung und/oder

der Temperatur zu ermitteln. Hierfür kamen verschiedene Versuchsaufbauten zum Einsatz, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

3.5.1 Neutronenbeugung

Neutronenbeugung erlaubt im Vergleich zu XRD die Durchstrahlung weitaus größerer Probenvolumina bei ähnlicher Wellenlänge.

An den Legierungen ERBOCo-9W, -2Ta -9Ni, -18Ni, -8Cr, -9Ni8Cr und -18Ni8Cr sowie den Legierungen der Serie NCX_{8Cr} wurden Neutronenbeugungsexperimente an der Forschungsneutronenquelle FRM II in Garching durchgeführt. Dies geschah am hochauflösenden Pulverdiffraktometer SPODI [221]. Im Lichtbogenofen²¹ erschmolzene Proben der Legierungen wurden hierfür zu zylindrischen Stäben mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von bis zu 4 mm erodiert. Diese Stäbe wurden in Transmission unter Verwendung monochromatischer Neutronenstrahlung mit $\lambda = 1.548\ 31(2)\ \text{\AA}$ untersucht. Alle Messungen wurden im Debye-Scherrer Aufbau mit einem einfallenden Neutronenstrahl rechteckiger Geometrie ($40 \times 30\ \text{mm}^2$) durchgeführt. Die gebeugte Strahlung wurde in einem Winkelbereich von 160° in 2θ mittels 80 ortsauflösender ^3He Zählrohren einer Länge von 300 mm detektiert, die kreisförmig um die Probe angeordnet waren. Aufgrund dieses Aufbaus ist es notwendig, den Detektor während der Messung schrittweise ($\Delta 2\theta = 0.05^\circ$) zu verfahren, um ein Diffraktogramm mit der gewünschten Schrittweite zu erhalten. Aus den zweidimensionalen Rohdaten wird über die in [221] beschriebene Integration, ein eindimensionales „Intensität vs. Beugungswinkel“-Diffraktogramm erzeugt. Die Messzeit für jedes Diffraktogramm betrug 2.5 h.

Voigt-Profile wurden unter Verwendung der Datenanalyse- und grafischen Darstellungssoftware *Igor Pro* von *WaveMetrics* an die einzelnen Reflexe der aufgenommenen Diffraktogramme angepasst. Die Fundamentalreflexe wurden jeweils durch zwei Voigt-Profile beschrieben. Die Position der γ' -Sub-Peaks wurde dabei über eine Auswertung der Überstruktureflexe ermittelt. Pro Legierung wurden mindestens sechs Reflexe ausgewertet. Ein Gitterparameter, der aus der Messung eines einzelnen Reflexes

²¹ ERBOCo-2Ta bildet eine Ausnahme hiervon—bei dieser Probe handelte es sich um den polykristallinen erstarrten Bereich vor dem Kornselektor eines Einkristalls.

bestimmt wird, ist mit einem systematischen Fehler behaftet. Daher wurden die aus jedem Reflex ermittelten Gitterparameter gegen die Nelson-Riley (NR) Funktion ihres jeweiligen Beugungswinkels aufgetragen: eine lineare Extrapolation gegen $NR(\theta)=0$ liefert dann die tatsächliche Gitterkonstante.

Für die Legierungen ERBOCo-9W und -2Ta wurden die Messungen in Abhängigkeit der Temperatur bei 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C durchgeführt. Das Heizen zwischen den Messungen beanspruchte dabei in etwa 0,5 h. Vor Beginn der jeweiligen Messung wurden die Proben zusätzlich 5 min bei der entsprechenden Temperatur gehalten, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu erzielen.

Die Legierungen der NCX_{8Cr} Serie wurden in einem zweiten Messzeitraum untersucht. Um die Qualität der Diffraktogramme weiter zu verbessern²², wurden die Proben dieser Serie während der Messzeit kontinuierlich rotiert, was nur bei Raumtemperatur möglich war.

Es wurden Messungen zwischen Raumtemperatur und 1100 °C durchgeführt.

3.5.2 Synchrotronbeugung

Als Synchrotronstrahlung wird elektromagnetische Strahlung bezeichnet, die entsteht, wenn leichte geladene Teilchen, wie zum Beispiel Elektronen oder Positronen, die sich mit relativistischer Geschwindigkeit bewegen, von ihrer Bahn abgelenkt werden—beispielsweise durch ein Magnetfeld. Sie wird tangential zur Bewegungsrichtung der Teilchen abgegeben. Abhängig von der Art und Energie der Teilchen sowie vom Aufbau der Quelle, existiert Synchrotronstrahlung in verschiedensten Wellenlängen und Wellenlängenverteilungen. Am Deutschen Elektron-Synchrotron (DESY) in Hamburg befindet sich eine Vielzahl von Teilchenbeschleunigern zur Generierung von Synchrotronstrahlung für vielfältige Anwendungen. PETRA III ist eine dieser Anlagen und derzeit die brillianteste Speicherring-Röntgenquelle der Welt. An der dortigen *Beamline* Po7 für Hochenergie-Materialforschung wurden an der Legierung ERBOCo-VF60 *in situ* Kriechversuche

²² Es hatte sich im ersten Messzeitraum gezeigt, dass selbst bei den verhältnismäßig großen Abmessungen, die Körner der, aus dem Lichtbogenofen stammenden, Proben zu grob und die Gusstextur zu stark ausgeprägt waren, um ausreichend viele Körner jeder Orientierung in Reflexion zu bringen. So waren nicht immer alle Reflexe in den Diffraktogrammen enthalten und ihre Intensität schwankte stark.

Durch die geringe Wellenlänge und die entsprechend große Ewaldkugel können auf dem Flächendetektor viele Reflexe des Einkristalls gleichzeitig aufgenommen werden.

durchgeführt. Die Wellenlänge der Synchrotronstrahlung betrug in diesem Experiment 0.124 \AA . Ziel dieser Untersuchungen war es, die Entwicklung der Gitterparameter und Gitterfehlpassung über Zeit, Temperatur und Verformung zu messen. Dazu wurden einkristalline, zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 5 mm , die vor ihrer Entnahme durch Philip Wollgramm am Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft (WW) der RUB mit einer Laue-Kamera in $\langle 100 \rangle$ Richtung orientiert wurden, in einem modifizierten Dilatometer *Bähr DIL850 A/D* schrittweise auf 950 °C aufgeheizt und bei einer konstanten, technischen Spannung von 350 MPa verformt.

Die Beugungsmuster wurden mit einem quadratischen Flächendetektor *Perkin Elmer XRD 1621* ($41 \times 41 \text{ cm}^2$, $2048 \times 2048 \text{ Pixel}$) in einer Entfernung von ca. 2 m von der Probe aufgenommen. Die weitere Datenanalyse erfolgte unter Verwendung von *Fit2d* [222, 223] und *Wavemetrics Igor Pro*.

3.5.3 Hochauflösende Röntgenbeugung

Als hochauflösende Röntgenbeugung (HRXRD) wird eine Gruppe von Verfahren bezeichnet, die hauptsächlich zur Charakterisierung von einkristallinen und epitaktischen Schichten zum Einsatz kommen. Eine gute Übersicht der Verfahren findet sich in *High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography* [224].

Zusätzlich zu den Abständen verschiedener Netzebenen ermöglichen RSMs außerdem auch Aussagen über deren Verkipfung.

Eines dieser Verfahren, das bei den Legierungen der WX-Serie und der Legierung CTC-1 zum Einsatz kam, ist das sog. *reciprocal space mapping* (RSM): dabei wird ein Beugungsreflex gewissermaßen im reziproken Raum durch eine Serie separater Bewegungen der Röntgenröhre und des Detektors abgerastert. Im Gegensatz zu „herkömmlichen“ $\omega - 2\theta^{23}$ Messungen der Röntgendiffraktometrie, sind die generierten Daten also nicht eindimensional (Intensität gegen Bragg-Winkel), sondern zweidimensional (Intensität gegen die reziproken Gitterkoordinaten q_x und q_z). Solche *mappings* können also als Serie von $\omega - 2\theta$ Messungen betrachtet werden, wobei die Probenposition nach jedem *Scan* um ein Winkelinkrement rotiert wird. Die

23 In Einkristall-Vier-Kreis-Diffraktometern in Euler-Geometrie wird mit dem ω -Kreis die Orientierung des Kristalls zum Röntgenstrahl vorgenommen, während mit dem 2θ -Kreis der Detektor eingestellt wird. Die beiden Kreise sind koaxial.

Koordinaten des reziproken Gitters sind in folgender Weise mit den Winkeln eines Vierkreis-Diffraktometers verknüpft:

$$q_z = q_{\parallel} = 1/\lambda(\cos \omega - \cos(2\theta - \omega)) \quad (3.4)$$

$$q_x = q_{\perp} = 1/\lambda(\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)) \quad (3.5)$$

Die zusätzliche Information solcher RSMs ist nun, dass nicht nur Aussagen über den Gitterparameter getroffen werden können (Änderung in q_z), sondern auch über die Verkippung oder Durchbiegung von Netzebenen (Änderung in q_x) und damit auch über den Spannungszustand eines Materials.

Der zusätzliche Vorteil dieser Methode liegt darin, dass auch Beugungsexperimente durchgeführt werden können, wenn kein Einkristall des Materials zur Verfügung steht und die Kristallitgröße für Pulverbeugung zu grob ist—wie es für die in dieser Arbeit gezeigten Beispiele der Fall war. Dann kann die Probe unter Verwendung der übrigen beiden Diffraktometerachsen – typischerweise bezeichnet als χ und ϕ – so ausgerichtet werden, dass die Netzebenen eines günstig orientierten Korns die Beugungsbedingung erfüllen. Dieses Korn kann in einem RSM dann wie ein Einkristall vermessen werden.

Die RSMs an den Legierungen WA-WG wurden am DMSM an einem horizontalen *Philips/Panalytical PW3050/65 X'Pert PRO HR* Vierkreis-Diffraktometer aufgenommen. Die Messungen an der Legierung CTC-1 fanden in Karlsruhe bei der *Bruker AXS GmbH* unter Verwendung eines *Bruker D8 Discover* und einem energiediskriminierenden Liniendetektor *LYNXEYE XE* statt. In beiden Fällen wurde monochromatische $\text{CuK}_{\alpha 1}$ Strahlung der Wellenlänge 1.540 59(8) Å verwendet.

3.6 MECHANISCHE UNTERSUCHUNGEN

Zur mechanischen Charakterisierung der Legierungen kamen nur Versuche unter Druckbelastung zum Einsatz, da für die wesentlich größeren Zugproben nicht ausreichend Material zur Verfügung stand. Es wurden Untersuchungen mit konstanter Verformungsrate (Druckversuche) und solche mit konstanter Spannung (Druckkriechversuche) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

3.6.1 *Druckversuche*

Druckversuche an den Legierungen WX_B und CTC-1 wurden in Abhängigkeit von T zwischen Raumtemperatur und $1050\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, um die Fließspannungen der Materialien zu bestimmen. Die Versuche erfolgten an einer Universalprüfmaschine von *Instron*, modernisiert durch *Hegewald & Peschke*. Bei den Proben handelte es sich um polykristalline, quaderförmige Abschnitte der Geometrie $3 \times 3 \times 4.5\text{ mm}^3$. Die Dehnrate betrug 10^{-4} s^{-1} .

3.6.2 *Kriechversuche*

An vielen Legierungen wurden Druckkriechversuche an Einkristallen und Polykristallen bei 850 bis $1100\text{ }^\circ\text{C}$ und 50 bis 550 MPa durchgeführt. Bei der Probengeometrie handelte es sich in allen Fällen um Zylinder mit Durchmesser 5 mm und einer Höhe von 7.5 mm . Die Versuche wurden an einer mechanischen Prüfapparatur durchgeführt, die über eine Hebelarmkonstruktion dafür sorgt, dass die Last während des Versuchs kontrolliert ansteigt und so die wahre Spannung im größer werdenden Querschnitt konstant bleibt.

Zur Abschätzung des Spannungsexponenten wurden für die Legierungen ERBOCo-1, -3, -Reo und -Re1 Lastwechselversuche durchgeführt. In diesen wurde die Last nach Erreichen des Kriechminimums inkrementell erhöht. Vor jedem Lastwechsel wurden die Proben um mindestens 0.5% plastisch verformt.

4

ERGEBNISSE & DISKUSSION

DIE ERGEBNISSE der durchgeführten Experimente werden im Folgenden, gegliedert nach den untersuchten Legierungsreihen, vorgestellt: In [Abschnitt 4.1](#) wird zunächst auf die Eigenschaften von Co–Al–W–Ti Legierungen eingegangen, woraufhin in [Abschnitt 4.2](#) dargestellt wird, welchen Einfluss Ta auf Co–Al–W-basierte Legierungen hat. Die Auswirkungen des – für Oxidation- und Korrosionseigenschaften unverzichtbaren – Legierungselements Cr werden in [Abschnitt 4.3](#) erläutert, bevor auf das Zusammenspiel dieser Elemente in multinären Co-Basis Superlegierungen eingegangen wird. Nachfolgend werden in [Abschnitt 4.4](#) die Eigenschaften von solchen Legierungen dargestellt, die zusätzlich Re enthalten—ein Element, dessen Zugabe in Ni-Basis Superlegierungen eine außergewöhnliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zur Folge hat. Welche Rolle das Basiselement bzw. das Verhältnis der Basiselemente Nickel und Kobalt in Superlegierungen im Allgemeinen spielt, wird abschließend in [Abschnitt 4.5](#) erläutert.

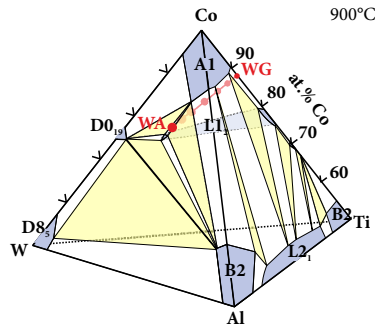


Abbildung 4.1: Dreidimensionaler, isothermer Schnitt bei 900 °C durch den vierdimensionalen Co–Al–W–Ti Zusammensetzungsraum. Die Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen sind als rote Punkte dargestellt.

4.1 DAS CO–AL–W–TI SYSTEM

Welche Auswirkungen das Legieren mit Titan auf die Eigenschaften von Co–Al–W-basierten Superlegierungen hat, wurde an den in [Abschnitt 3.2.1](#) beschriebenen Legierungen untersucht. Teile der hier gezeigten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [32].

Mittels eines quaternären Zustandsdiagramms, wie es in [Abb. 4.1](#) dargestellt ist, können die Positionen der Legierungen im Zusammensetzungsraum veranschaulicht werden. Die Zusammensetzungen liegen auf einer Linie, die sich vom zweiphasigen γ/γ' -Gebiet des Co–Al–W Systems (WA) zum γ/γ' -Zustandsbereich des binären Co–Ti Systems (WG) erstreckt, welches sich auf der Kante des Tetraeders befindet. Wie bereits oben erwähnt, war die wissenschaftliche Frage dieser Studie, zu erörtern, ob zwischen diesen beiden γ/γ' -Systemen ein durchgängiges Zweiphasengebiet der Form Co–Co₃(Al,W,Ti) existiert und wie sich ggf. die Eigenschaften dieser Legierungen mit den Ausgangssystemen vergleichen.

4.1.1 Mikrostruktur

Es existiert ein kontinuierliches Zweiphasengebiet zwischen Co–Co₃(Al,W) und Co–Co₃Ti.

Die Mikrostruktur im lösungsgeglühten Zustand (hier nicht dargestellt) ist sehr homogen und es sind keine groben Ausscheidungen zu erkennen, die bei der Lösungsgeglühtemperatur stabil gewesen wären, was darauf hindeutet, dass in allen Legierungen ein einphasiger γ Stabilitätsbereich bei 1130 °C vorlag. Dies steht

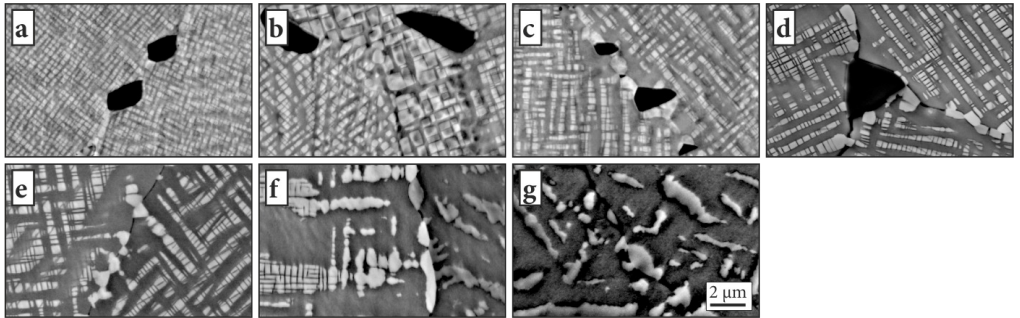


Abbildung 4.2: Mikrostrukturaufnahmen (BSD) der Co-Al-W-Ti Legierungen nach Lösungs- und Auslagerung bei 900 °C für 100 h. a) WA, b) WB, c) WC, d) WD, e) WE, f) WF, g) WG.

im Gegensatz zu der Schlussfolgerung von Kobayashi *et al.* [174], es gäbe in Co-Al-W-Ti Legierungen kein einphasiges γ bei hohen Temperaturen neben einem zweiphasigem γ/γ' Stabilitätsfenster bei niedrigen. Der scheinbare Widerspruch lässt sich jedoch leicht auflösen—die binäre Co-Ti Legierung, die in ihrer Studie verwendet wurde, hatte einen wesentlich höheren (zu hohen) Ti-Gehalt von 16,5 at.%.

Wie in Abb. 4.2 zu sehen, zeigen alle Legierungen nach der Standardwärmebehandlung, d.h. 900 °C/100 h, eine γ/γ' -Mikrostruktur. Die Morphologie der γ' -Ausscheidungen in der vorliegenden Arbeit unterscheidet sich stark zwischen den Legierungen. Während in den Legierungen WA bis WD größtenteils gleichmäßige, eckige Ausscheidungen vorliegen, sind in den Legierungen WE–WG die Grenzflächen in zunehmendem Maße ausgefranst. Dies liegt in der größeren Gitterfehlpassung δ begründet, auf die weiter unten noch detaillierter eingegangen

Die γ' -Morphologie unterscheidet sich stark zwischen den Legierungen.

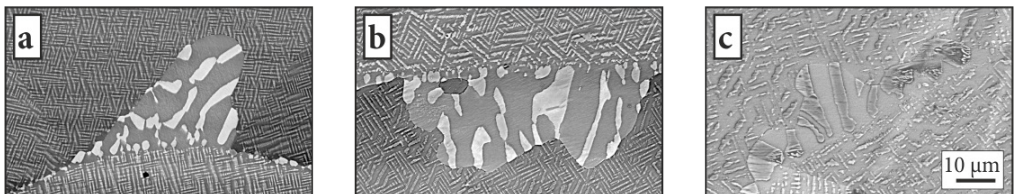


Abbildung 4.3: Diskontinuierlich vergrößerte Bereiche an den Korngrenzen der Legierungen a) WE, b) WF und c) WG (BSD).

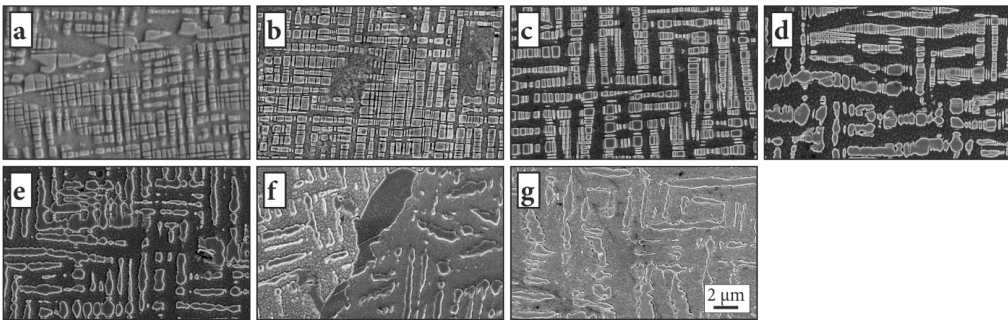


Abbildung 4.4: Mikrostruktur (BSD) der Co–Al–W–Ti Legierungen nach Lösungsglühung und Langzeitauslagerung bei 900 °C für 1000 h. a) WA, b) WB, c) WC, d) WD, e) WE, f) WF, g) WG.

wird (Abschnitt 4.1.4). Die Ausscheidungen auf der Ti-reichen Seite des Legierungssystems sind mit einer Kantenlänge von ~ 150 nm in den Legierungen WE und WF etwas größer als in WA–WD (~ 130 nm). Die Ausscheidungsmorphologie in der Legierung WG ist zu unregelmäßig, um ihre Größe mit nur einer Dimension zu beschreiben. Wahrscheinlich wird das schnellere Ausscheidungswachstum in diesen Legierungen verursacht durch den niedrigeren W-Gehalt und die damit einhergehende erhöhte Diffusivität.

Des Weiteren sind in Abb. 4.2a bis d zusätzliche, dunkle Ausscheidungen zu erkennen. EDX-Untersuchungen lassen darauf schließen, dass es sich dabei um die CoAl-Phase mit der B₂-Struktur⁷ handelt, wobei Ti der Zusammensetzung zufolge

In den Ti-armen Legierungen bilden sich zusätzliche intermetallische Phasen.

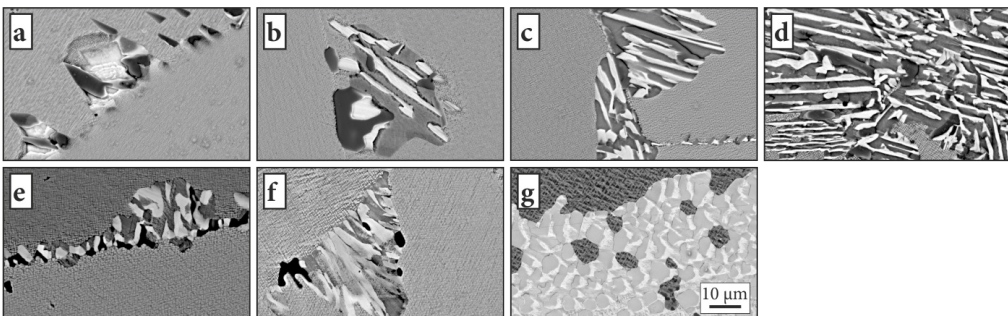


Abbildung 4.5: Mikrostruktur (BSD) der Co–Al–W–Ti Legierungen nach Lösungsglühung und Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1000 h. a) WA, b) WB, c) WC, d) WD, e) WE, f) WF, g) WG.

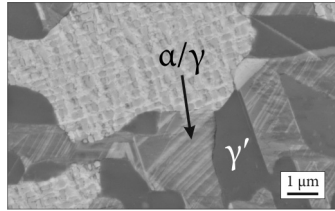


Abbildung 4.6: Stapelfehler in den diskontinuierlich vergrößerten Bereichen in der Legierung WG deuten auf eine martensitische Umwandlung von γ (kfz) zu α (hdp) hin.

Al in der geordneten Struktur teilweise substituiert. Für die Ti-haltigen Legierungen WB–WD kommt allerdings auch die $\text{Co}_2(\text{Al,Ti})$ -Phase mit der L_{21} -Struktur⁷ in Frage. Der Grund für die Bildung dieser zusätzlichen Phasen ist das sehr schmale Zweiphasengebiet im ternären Co–Al–W System. Die ternäre Co–9Al–8W Legierung, die zur Herstellung der Legierungsreihe verwendet wurde, war aller Wahrscheinlichkeit nach etwas zu reich an Al, sodass die Legierungszusammensetzung tatsächlich bereits in den dreiphasigen $\gamma/\gamma'/B_2$ Zustandsbereich fällt und so auch die Legierungen WB–WD etwas außerhalb des zweiphasigen γ/γ' Bereichs liegen. In den Legierungen WE–WG wurden keine zusätzlichen Phasen gefunden. Jedoch treten diskontinuierlich vergrößerte Bereiche lamellarer Morphologie an den Korngrenzen auf, wie sie in Abb. 4.3 zu sehen sind.

Da jedoch in allen Legierungen zweiphasige γ/γ' Bereiche gefunden wurden, ist gezeigt, dass sich zwischen den Systemen Co–Al–W und Co–Ti ein Co– $\text{Co}_3(\text{Al,W,Ti})$ Zweiphasengebiet erstreckt.

Um die Stabilität der γ' -Phase in den verschiedenen Legierungen zu ermitteln, wurden diese einer Langzeitauslagerung für 1000 h bei verschiedenen Temperaturen unterzogen. Die resultierende Mikrostruktur bei einer Wärmebehandlungstemperatur von 900 °C zeigt Abb. 4.4. Abgesehen von der Vergrößerung der γ' -Ausscheidungen gleicht die Mikrostruktur derjenigen des für nur 100 h ausgelagerten Zustands. Die Ausscheidungen der Legierungen WA–WD sind noch immer kubisch, während sich bei den übrigen Legierungen zumindest teilweise ausgefranzte Grenzflächen ausbilden. Falls es sich bei der γ' -Phase tatsächlich um eine metastabile Phase handeln sollte, was einige Forschergruppen für wahrscheinlich halten [27, 136, 174, 185], so ist die

In den Ti-reichen Legierungen kommt es zu diskontinuierlicher Vergrößerung.

Die γ/γ' -Mikrostruktur ist selbst nach 1000 h bei 900 °C noch stabil.

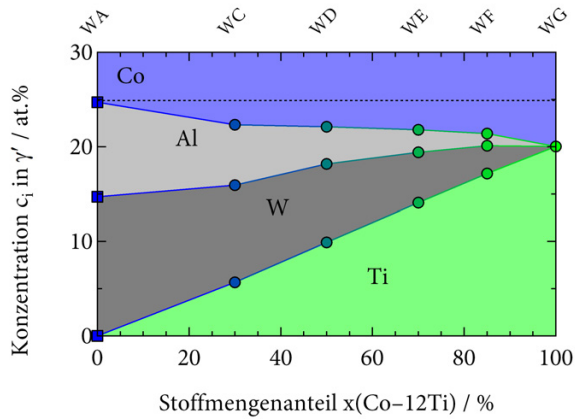


Abbildung 4.7: Kumulierte Zusammensetzung der γ' -Phase in den Legierungen WC–WG (Kreise) nach Auslagerung bei 900 °C. Außerdem mit aufgenommen ist das Ergebnis einer APT Messung von $\text{NC}_{100_0\text{Cr}}$, deren nominelle Zusammensetzung identisch mit derjenigen von WA ist (Quadrate). Die gestrichelte Linie symbolisiert die stöchiometrische Zusammensetzung einer Co_3X -Phase.

Umwandlung zumindest bei 900 °C verhältnismäßig träge, sodass auch nach 1000 h noch keine Fremdphasen gefunden werden konnten.

Nach 1000 h bei 750 °C kommt es zu diskontinuierlichen Umwandlungen.

Ein Blick auf die Mikrostrukturaufnahmen nach Langzeitauslagerung bei 750 °C (Abb. 4.5) zeichnet allerdings ein anderes Bild. In allen Legierungen sind mehrphasige Bereiche vorzufinden, die zumeist diskontinuierlich von den Korngrenzen her ausgeschieden wurden. Im Falle der Al- und W-reichen Legierungen handelt es sich, der Morphologie und dem Rückstreuelektronenkontrast nach zu urteilen, um die β' -, γ - und χ -Phasen (vgl. Tabelle A.1). Da in einer Legierung, die wie WA aus drei Komponenten besteht, nur maximal drei Phasen miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen können, ist die Bildung von β' und χ ein Indiz dafür, dass die γ' -Phase bei 750 °C nicht stabil ist. In den quaternären Co–Al–W–Ti Legierungen bestünde zwar die Möglichkeit eines vierphasigen Gleichgewichts, allerdings ist in den vergrößerten Regionen der Legierungen WB–WD kein γ' vorhanden, sodass auch in diesen davon auszugehen ist, dass γ' für die untersuchten Zusammensetzungen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Anhand der vorliegenden Ergebnisse lässt sich allerdings keine allgemeine Aussage über die

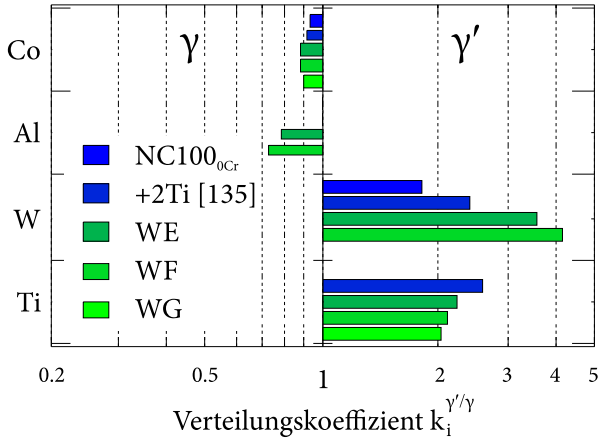


Abbildung 4.8: Verteilungskoeffizient $k_i^{\gamma'/\gamma}$ der Legierungselemente i in Co-Al-W-Ti Legierungen nach Auslagerung bei 900 °C. Die Werte der Co-9Al-9W-2Ti Legierung „+2Ti“ stammen aus [135].

thermodynamische Stabilität von γ' bei 750 °C im Co-Al-W-Ti-System treffen, da durchaus andere Legierungszusammensetzungen existieren können, bei denen nur γ und γ' miteinander im Gleichgewicht stehen.

In der Legierung WG liegen nach 1000 h bei 750 °C noch immer ausschließlich γ' und γ , teilweise diskontinuierlich vergrößert, vor. In dieser Legierung wurde zudem ein anderes interessantes Phänomen beobachtet, welches in Abb. 4.6 in einer detaillierteren Aufnahme dargestellt ist: in den diskontinuierlich vergrößerten γ Bereichen kommt es zu linienartigen Kontrasten—höchstwahrscheinlich Stapelfehler. Dies ist ein Indiz dafür, dass es dort während der Abkühlung ausgehend von der Wärmebehandlungstemperatur zu einer Phasenumwandlung des Co-Mischkristalls von k_{fz} γ zu hdp α kommt.

In WG bilden sich beim Abkühlen Stapelfehler in γ .

4.1.2 Verteilungsverhalten & γ' -Volumenanteil

Die bei 900 °C vergrößerten Korngrenzenausscheidungen ermöglichen eine Bestimmung der γ' -Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX). Das Ergebnis ist in Abb. 4.7 dargestellt. Außerdem mit aufgenommen sind die mittels APT bestimmte Zusammensetzungen der γ' -Phase in den Legierungen NC100_{0Cr}, deren nominelle Zusammensetzung

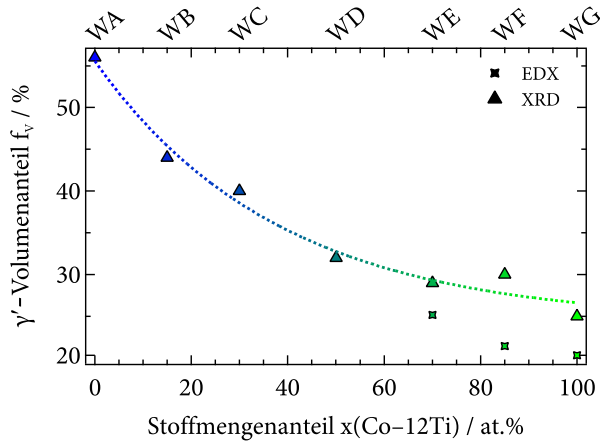


Abbildung 4.9: Aus EDX-Messungen über das Hebelgesetz und aus den Flächenanteilen der XRD-Peak-Analyse (111-Reflexe) bestimmter γ' -Ausscheidungsanteil in den Legierungen WA bis WG.

Ti substituiert Al und W in der γ' -Phase

mit der von WA übereinstimmt, und „+2Ti“ mit der Zusammensetzung Co-9Al-9W-2Ti [135]. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Gehalt an Co-12Ti Al und W sukzessive mit Ti substituiert wird, während gleichzeitig die Abweichung von der nominellen A_3B Stöchiometrie größer wird. Letzteres geht mit einem breiteren Stabilitätsbereich der L_{12} -Phase hinsichtlich der Zusammensetzung einher.

Des Weiteren verursacht die Erhöhung des Ti-Gehalts eine Änderung des Verteilungsverhaltens der übrigen Legierungselemente, was durch die Betrachtung der Verteilungskoeffizienten $k_i^{\gamma'/\gamma}$ verdeutlicht wurde, die in Abb. 4.8 aufgetragen sind. Es ist zu erkennen, dass sich W mit zunehmendem Ti-Gehalt noch stärker in γ' anreichert. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen, die an Ni-Basis Legierungen gemacht wurden, in denen die Zugabe von Ti eine stärkere Anreicherung von W in γ bewirkt [133]. Al hingegen, welches in ternären Co-Al-W Legierungen gleichmäßig auf beide Phasen verteilt ist und in Ni-Basis Legierungen typischerweise stark in γ' angereichert ist, weist in diesen Ti-reichen Legierungen sogar höhere Konzentrationen in der γ -Phase auf. Ti ist bei hohen Al-/W-Gehalten stärker in γ' angereichert, während das Verteilungsverhalten von Co kaum beeinflusst wird.

Mit zunehmendem Ti-Gehalt verändert sich außerdem der γ' -Volumenanteil. Abb. 4.9 zeigt den γ' -Anteil wie er aus den XRD

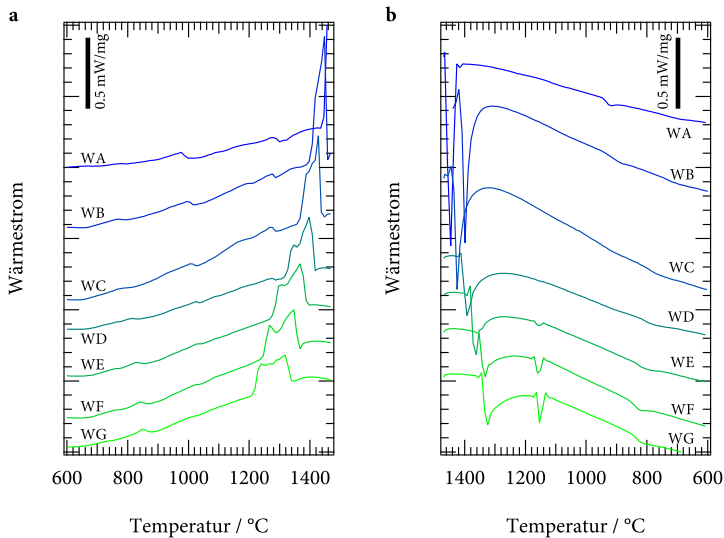


Abbildung 4.10: DSC a) Aufheiz- und b) Abkühlkurven der Legierungen WA–WG.

Reflexen²⁴ bzw. über das Hebelgesetz aus den Zusammensetzungen (EDX) bestimmt wurde. Es ist eine deutliche Abnahme des γ' -Volumenanteils von $\sim 60\%$ auf $\sim 20\%$ zu verzeichnen.

Der γ' -Volumenanteil nimmt mit zunehmendem Anteil Co-12Ti ab.

4.1.3 Phasenumwandlungstemperaturen

Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden aus den DSC-Messungen an den Legierungen mittels Peakanalyse bestimmt. Hierfür wurden die Aufheizkurven des standardausgelagerten Zustands verwendet, da nur in diesen die γ' -Auflösung deutlich zu erkennen war (vgl. Abb. 4.10).

Insbesondere bei den Liquidus- und Solidustemperaturen sind deutliche Veränderungen zu verzeichnen. Die Erstarrung der Ti-reichen Legierungen verläuft peritektisch, was die Ursache für den zusätzlichen Peak dieser Legierungen in den Abkühlkurven (Abb. 4.10b) bei 1100 bis 1200 °C ist.

²⁴ Unter der Annahme, dass die Elemente in γ und diejenigen in γ' einen ähnlichen mittleren atomaren Streufaktor (Atomformfaktor) aufweisen, entspricht der Flächenanteil des γ' -Sub-Peaks am gesamten Profil dem γ' -Stoffmengenanteil $f_m (\approx f_v)$.

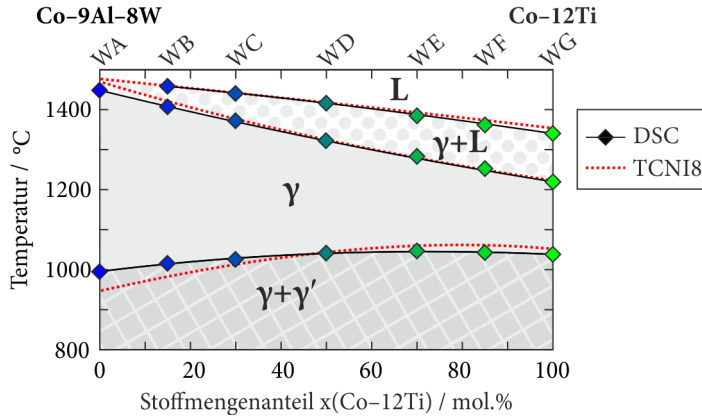


Abbildung 4.11: Pseudobinäres Phasendiagramm zwischen WA und WG, bestimmt aus den Aufheizkurven der DSC-Messungen. Außerdem sind die mittels ThermoCalc (TCNI8 Datenbank) errechneten Phasenumwandlungstemperaturen mit aufgenommen.

Der erhöhte Wärmestrom, der in Abb. 4.10a bei ~ 830 °C zu verzeichnen ist, ist eine Konsequenz der magnetischen Phasenumwandlung. Die Curie-Temperatur (T_C) liegt für die Zusammensetzung der binären Co-12Ti Legierung bei ca. 850 °C [164, 225, 226]. Das Über- bzw. Unterschreiten von T_C ist mit einer starken Änderung der Löslichkeit von Legierungselementen in der γ -Phase verbunden [227], was sich wiederum als Änderung des Wärmestroms in den DSC-Kurven bemerkbar macht.

Deutlicher werden die systematischen Veränderungen, wenn die ermittelten Temperaturen gegen die Legierungszusammensetzung aufgetragen werden: es ergibt sich ein pseudobinäres Phasendiagramm zwischen Co-9Al-8W und Co-12Ti, wie es in Abb. 4.11 dargestellt ist. Sowohl die Liquidus-, als auch die Solidustemperatur fallen zur Ti-reichen Seite hin ab, während gleichzeitig das Schmelzintervall verbreitert. Die γ' -Solvustemperatur hingegen nimmt hin zu den Ti-reichen Legierungen leicht zu, was zur Folge hat, dass der einphasige Zustandsbereich auf der Ti-reichen Seite hinsichtlich der Temperatur schmaler wird.

In Abb. 4.11 sind außerdem die Phasenumwandlungstemperaturen mit aufgenommen, wie sie mit *ThermoCalc* unter Verwendung der *TCNI8* Datenbank errechnet wurden. Die Werte stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Temperaturen überein— was insbesondere unter dem Gesichtspunkt beachtlich ist, dass die verwendete Datenbank für Ni-Basis Legierungen entwickelt

Ti erhöht γ' -Solvus- während Liquidus- und Solidustemperaturen sinken.

und die Beschreibung der $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ -Phase erst kürzlich mit aufgenommen wurde. Für zukünftige computergestützte Legierungsentwicklung ist dies ein vielversprechender Ausgangspunkt.

4.1.4 Gitterfehlpassung

Um Informationen zu den Gitterparametern der γ - und γ' -Phasen, den Phasenanteilen und dem vorliegenden Spannungszustand zu ermitteln, wurden Karten des reziproken Gitters, engl. *reciprocal space mappings* (RSMs), um die 111- und 002-Reflexe der Legierungen aufgenommen. Abb. 4.12 zeigt exemplarisch die Karten der 111-Reflexe von WA, WC, WE und WG.

Die reziproke Gitterkoordinate q_z korreliert mit dem Netzebenenabstand radial zum Diffraktometerkreis (in diesem Fall der (111)-Ebenen), während q_x Auskunft über Verkippung bzw. Biegung der Netzebenen gibt, welche etwa bei epitaktischem Schichtwachstum oder, wie im vorliegenden Fall, an kohärenten Grenzflächen auftreten können. In Abb. 4.12a und etwas weniger deutlich auch in 4.12b sind bezüglich q_x zwei Positionen mit erhöhter Intensität zu finden. Diese stammen von zwei verschiedenen Körnern oder Subkörnern die nur leicht gegeneinander verkippt sind. Da sich in Abb. 4.12c kein zweites Maximum in q_x andeutet, resultiert die Breite des WE-Reflexes wahrscheinlich aus einer Verkippung der Netzebenen an den γ/γ' -Grenzflächen. Die kleinere Breite des WG-Reflexes deutet darauf hin, dass in dieser Legierung die Kohärenzspannungen – und damit auch zu großen Teilen die Verkippung der Netzebenen– durch Versetzungsanlagerung bzw. die Ausbildung von inkohärenten Grenzflächen abgebaut wurden. Dies ist konsistent mit den Mikrostrukturbeobachtungen, wo WG bereits ausgefranste Grenzflächen aufwies (s. Abb. 4.2), und ist eine Folge der zu großen Gitterfehlpassung (s.u.).

Einige der RSMs enthalten Informationen aus mehreren (Sub-)Körnern.

Die Aufspaltung der Reflexe in q_z Richtung ist eine Konsequenz der unterschiedlichen Gitterkonstanten von γ und γ' . Diese wurden aus den aufsummierten und normierten Verläufen der Intensität über dem Braggwinkel 2θ , wie sie in Abb. 4.13 aufgetragen sind, ermittelt.

Es sind jeweils zwei Maxima zu erkennen, die den mittleren Netzebenenabständen der beiden Phasen zugewiesen werden können. Die Aufspaltung wird mit zunehmendem Ti-Gehalt

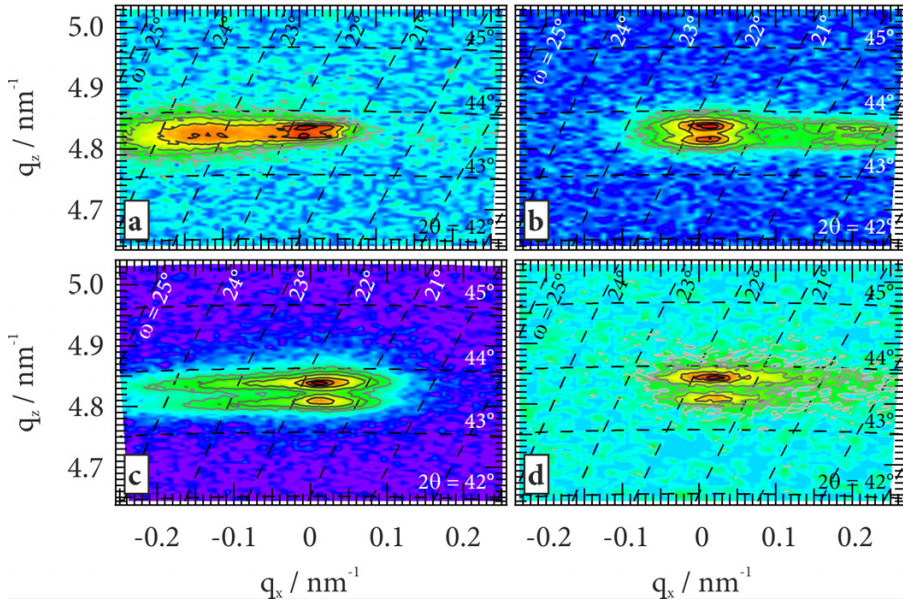


Abbildung 4.12: Intensitätsverteilung um die 111-Reflexe von a) WA, b) WC, c) WE und d) WG im reziproken Raum.

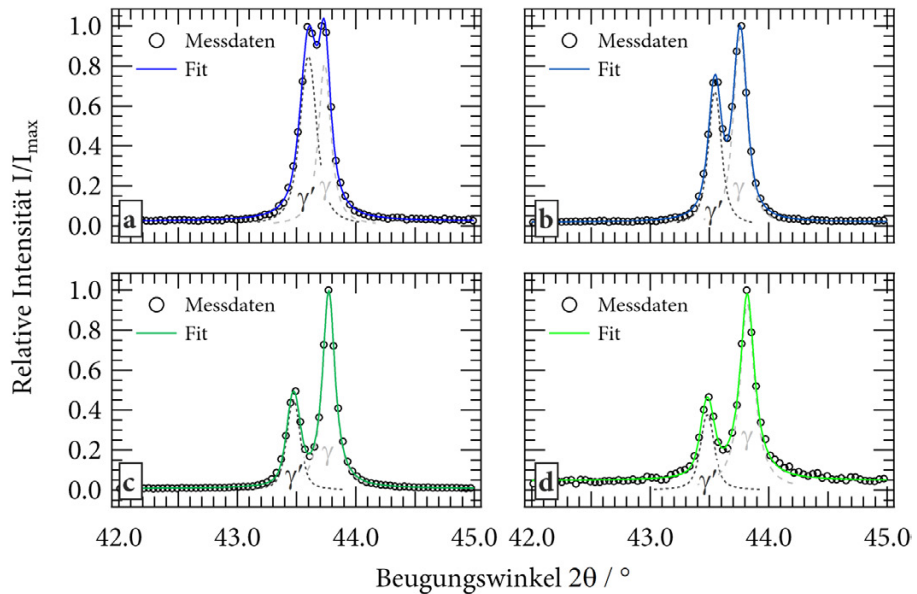


Abbildung 4.13: Gefittete 111-Reflexe von a) WA, b) WC, c) WE und d) WG.

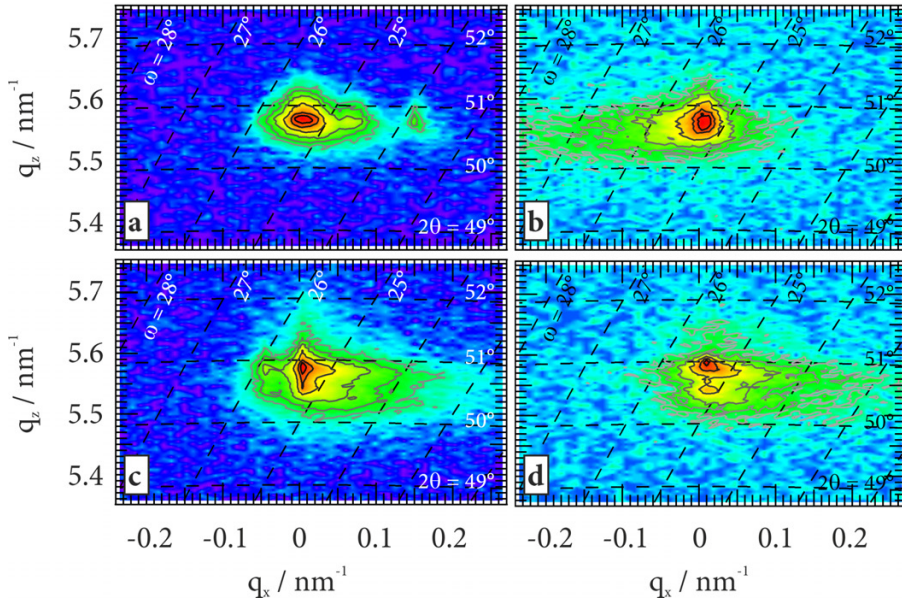


Abbildung 4.14: Intensitätsverteilung um die 002-Reflexe von a) WA, b) WC, c) WE und d) WG im reziproken Raum.

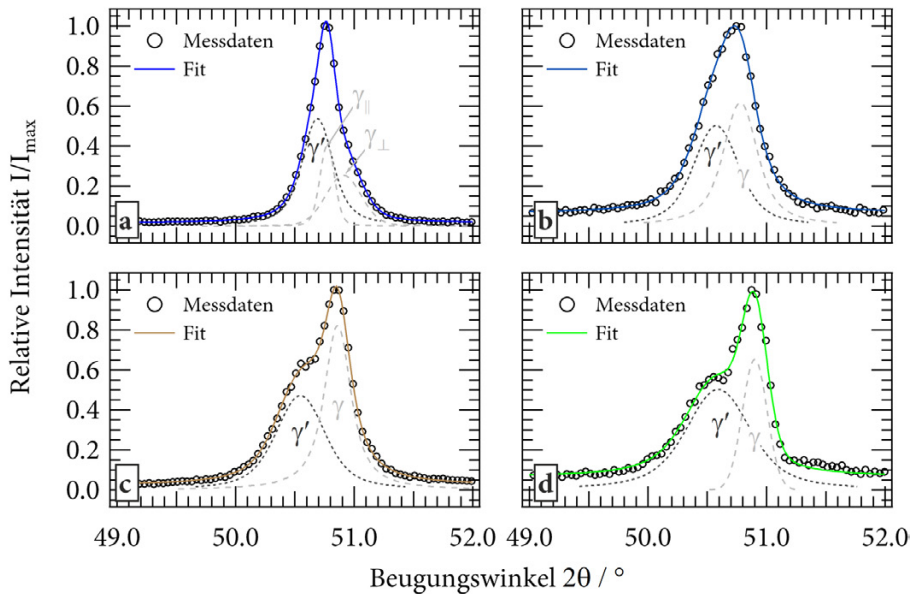


Abbildung 4.15: Gefittete 002-Reflexe von a) WA, b) WC, c) WE und d) WG.

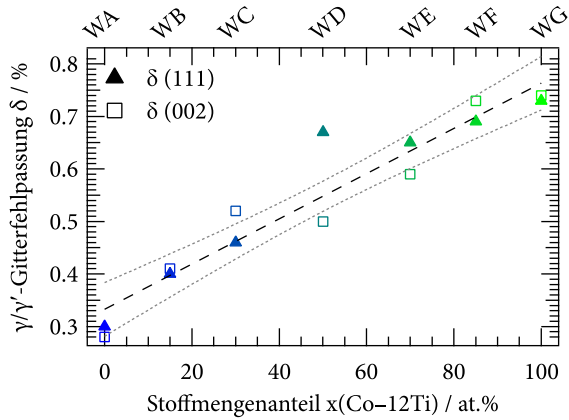


Abbildung 4.16: Gitterfehlpassung der Co-Al-W-Ti Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Bei den gestrichelten Linien handelt es sich um eine Ausgleichsgerade und das dazugehörige 95 % Konfidenzintervall.

größer, was bereits qualitativ auf eine zunehmende Gitterfehlpassung hindeutet. Aus dem Verhältnis der integralen Intensitäten $A(\gamma')$ und $A(\gamma+\gamma')$ ergibt sich außerdem – unter der Annahme, dass sich die Strukturparameter der beiden Phasen nicht zu stark unterscheiden – der in Abb. 4.9 enthaltene Volumenanteil, der, wie weiter oben bereits dargestellt, zur Ti-reichen Seite des Legierungssystems hin abnimmt.

Das gleiche Verfahren wurde auch für die 002-Reflexe der Legierungen angewandt, siehe Abb. 4.14. Auch hier waren für die Legierung WA (Abb. 4.14a) wieder ein zweites und drittes Korn in Reflexion, welche um $\sim 0.5^\circ$ bzw. $\sim 1.5^\circ$ gegenüber dem Korn mit der maximalen Intensität verkippt sind und dadurch an anderen q_x Positionen zu erhöhten Intensitäten führen. Die Aufspaltung bezüglich q_z ist für alle Legierungen weniger stark ausgeprägt als im Falle der 111-Reflexe. Dies liegt daran, dass der Gitterparameter parallel zu den γ/γ' -Grenzflächen $a_{\gamma,\parallel}$ aufgrund der positiven Gitterfehlpassung etwas geweitet ist, während der Gitterparameter senkrecht dazu $a_{\gamma,\perp}$ durch die Querkontraktion gegenüber dem entspannten Zustand etwas verringert ist. Die Überlappung dieser drei Teilbeiträge zum Gesamtreflex lässt den Verlauf in q_z Richtung nahezu kontinuierlich erscheinen. Die beiden Gitterkonstanten der tetragonal verzerrten Einheitszelle

lassen sich dadurch in den Beugungsreflexen nicht immer gut erkennen.

Die aufsummierten Verläufe der Intensität über dem Braggwinkel 2θ sind in *Abb. 4.15* dargestellt. Es wird auch hier deutlich, dass die Aufspaltung mit zunehmendem Ti-Gehalt größer wird, während der Flächenanteil des γ' Reflexes mit zunehmendem Ti-Gehalt sinkt. Eine Anpassung mittels drei separater Voigt-Funktionen war nur im Fall von *Abb. 4.15a* sinnvoll, da dieses Profil nur so abzubilden war. Ebenso hätten die anderen Reflexe mit drei Profilen beschrieben werden können. Da dies die Qualität der Anpassung jedoch nicht verbessert und die gemessenen Reflexe keine Hinweise auf die genaue Lage eventueller Sub-Peaks liefern, würde eine Verwendung von drei Einzelprofilen den Fehler dieses Verfahrens bei der Bestimmung der Gitterparameter vergrößern.

Die Bestimmung der Gitterfehlpassung aus allen 111- und 002-Reflexen ist in *Abb. 4.16* zusammengefasst. Die Gitterfehlpassung verläuft offensichtlich in guter Näherung linear zwischen den Legierungen Co-9Al-8W (WA) mit $\delta \approx 0.3\%$ und Co-12Ti (WG) mit $\delta \approx 0.75\%$. Der Wert der Legierung WA ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur: F. Pyczak *et al.* [160] finden mittels Synchrotronbeugung für eine Legierung identischer nomineller Zusammensetzung 0.36%. Die Literaturwerte für die Gitterfehlpassung von Co-Ti Legierungen sind allerdings mit 1.36% bzw. 1.67% [167] wesentlich größer als der hier bestimmte Wert. Dies lässt sich allerdings dadurch erklären, dass die Auslagerungstemperaturen dort 800 °C bzw. 700 °C waren. Nach [164, 165] ist bei diesen Temperaturen die Löslichkeit von Ti in der γ -Phase nur noch 6.1 at.% bzw. 3.4 at.% statt der vergleichsweise hohen Löslichkeit von 9.6 at.% bei 900 °C. Der wesentlich geringere Ti-Gehalt in der γ -Phase führt zu einer Abnahme von deren Gitterkonstante a_γ und damit zu einer Erhöhung der Gitterfehlpassung. Der Wert, der im Rahmen dieser Arbeit für die binäre Co-Ti Legierung WG bestimmt wurde, ist also durchaus konsistent mit den Literaturangaben.

Die große Abweichung der aus dem 111-Reflex bestimmten Gitterfehlpassung für die Legierung WD resultiert aus der niedrigen Intensität dieser Messung, welche wiederum durch eine zu starke Misorientierung gegenüber der Probenoberfläche oder einer zu geringen Größe des beugenden Kornes verursacht worden sein könnte.

Die Gitterfehlpassung variiert linear zwischen Co-9Al-8W und Co-12Ti.

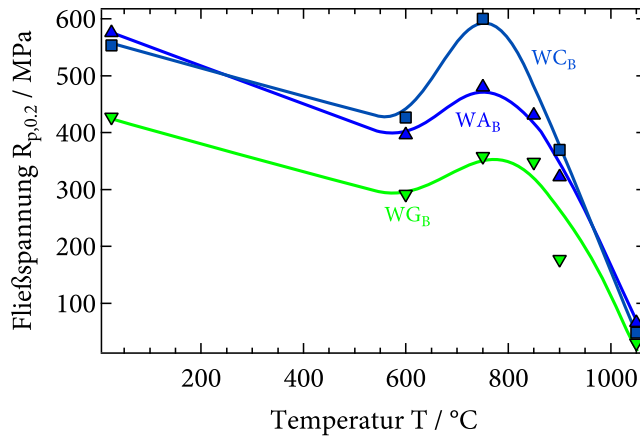


Abbildung 4.17: Fließspannung der Legierungen WA_B , WC_B und WG_B , nach [32].

4.1.5 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Legierungen wurden an den borhaltigen Legierungsvarianten WX_B bestimmt, da das Legieren mit Bor die Duktilität von Co-Basis Legierungen verbessern kann [175, 212]. Die Fließspannungen ($R_{p,0.2}$) von WA_B , WC_B und WG_B sind in Abb. 4.17 exemplarisch²⁵ über der Temperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Co-Al-W Legierung WA_B die Co-Ti Legierung WG_B im gesamten Temperaturbereich übertrifft. Die intermediäre Co-Al-W-Ti Legierung WC_B erzielte von allen untersuchten Legierungen in dieser Studie die besten Ergebnisse hinsichtlich der Fließspannung und übertrifft die ternäre Co-Al-W Legierung WA_B von 600 bis 900 °C. $R_{p,0.2}$ der übrigen Legierungen dieser Serie liegt bei Raumtemperatur zwischen WA_B und WG_B und bei erhöhten Temperaturen (≥ 900 °C) zwischen WA_B und WC_B .

Die gemessenen Fließspannungen kommen durch ein Zusammenwirken vieler Einflussfaktoren zustande: In WA_B ist der γ' -Volumenanteil (vgl. Abb. 4.9) sowie der nominelle W-Gehalt der Legierung am höchsten. Zudem ist das vorhandene W gemäß Abb. 4.8 in ternären Co-Al-W Legierungen weniger stark in γ' angereichert als in quaternären Legierungen, die

Co-Al-W-Ti Legierungen
übertreffen die Fließspannung
von Co-Al-W und Co-Ti Legierungen.

²⁵ Die Temperaturabhängigkeit der Fließspannungen aller Legierungen dieser Serie ist in [32] veröffentlicht.

zusätzlich Ti enthalten. Erwartungsgemäß liegt also in W_{AB} die höchste W-Konzentration in γ vor. Damit verbunden ist eine erhöhte Mischkristallhärtung [159] und eine verlangsamte Diffusivität [152] der Matrixphase. Demgegenüber hat W_{CB} einen verminderten γ' -Volumenanteil (und damit bei etwa gleicher Teilchengröße breitere Matrixkanäle) und eine niedrigere W-Konzentration—sowohl in der Legierung als auch in der γ -Phase. Dass die Legierung hinsichtlich der Fließspannung trotzdem besser abschneidet, kann mehrere Ursachen haben: Das zusätzlich vorhandene Ti ist zwar in γ' angereichert, allerdings trägt der in γ befindliche Anteil dort trotzdem zur Mischkristallhärtung bei. Auch die Planarfehlerenergien in γ' und damit der Schneidwiderstand der Ausscheidungen gegen Versetzungen leisten einen signifikanten Beitrag zur Festigkeitssteigerung. Da es sich bei Co_3Ti um eine thermodynamisch stabile L_{12} -Phase handelt, ist davon auszugehen, dass Ti γ' stabilisiert und damit die Energie planarer Defekte erhöht, was sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften auswirken würde. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Gitterfehlpassung und die damit einhergehenden Kohärenzspannungen. Wie unter [Abschnitt 4.1.4](#) diskutiert, nehmen diese von $W_{AB}-W_{DB}$ zu, was einen zusätzlichen Härtungsbeitrag liefert [34]. Das Absinken der Fließspannung zwischen $W_{CB}-W_{GB}$ zur Ti-reichen Seite des Legierungssystems hin bei allen Temperaturen kann erklärt werden durch

- eine sukzessive Abnahme des γ' -Volumenanteils,
- immer niedrigere Mischkristallhärtung in γ ,
- beschleunigt ablaufende Diffusionsvorgänge durch den abnehmenden W-Gehalt der Legierungen und
- reduzierte Kohärenzspannungen, da diese bei zu großem δ durch Grenzflächenversetzungsnetzwerke abgebaut werden.

Das Optimum der Fließspannung im mittleren Zusammensetzungsbereich ergibt sich also durch ein Zusammenspiel vieler gegenläufiger Effekte.

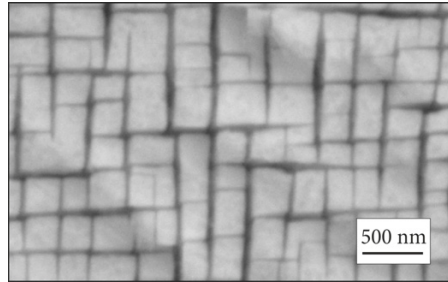


Abbildung 4.18: Mikrostrukturaufnahme (BSD) von ERBOCo-2Ta nach Lösungsglühung und Auslagerung bei 900 °C für 200 h.

4.2 EIGENSCHAFTEN VON CO-AL-W-TA LEGIERUNGEN

Wie in [Abschnitt 2.5.6](#) erläutert, hat sich Tantal als wichtiges Legierungselement für Kobaltbasis Superlegierungen bewährt. [Abb. 4.18](#) zeigt die γ/γ' -Mikrostruktur einer einkristallinen Ta-haltigen Legierung mit der Bezeichnung ERBOCo-2Ta. Der mittels Bildanalyse bestimmte γ' -Volumenanteil dieser Legierung beträgt ~50 %. Durch die gegenüber ternären Co-Al-W Legierungen erhöhte Solvustemperatur von ~1150 °C (DSC), könnte ERBOCo-2Ta bei Temperaturen > 900 °C eingesetzt werden. Im Folgenden wird auf das γ'/γ -Verteilungsverhalten, die temperaturabhängige γ/γ' -Gitterfehlpassung, die Kriecheigenschaften und die Mikrostrukturevolution während der Hochtemperaturverformung eingegangen. Daraufhin folgt eine Darstellung von Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften von Legierungen mit teilweise wesentlich höheren Ta-Gehalten. Abschließend wird kurz auf die ersten Erkenntnisse eingegangen, die aus einem Druckkriechversuch an einer solchen Legierung gewonnen werden konnten, der *in-situ* am DESY in Hamburg durchgeführt wurde.

4.2.1 Verteilungsverhalten & Gitterfehlpassung

Um im Detail zu analysieren, welche Rolle Ta auf atomarer Skala bei der Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften spielt, wurden am MPIE in Düsseldorf Messungen an einer Atomsonde durchgeführt. Die daraus rekonstruierte Elementverteilungskarte ist in [Abb. 4.19a](#) dargestellt. Zu erkennen sind drei γ' -Ausscheidungen und die dazwischen verlaufenden γ -Kanäle. Es wird

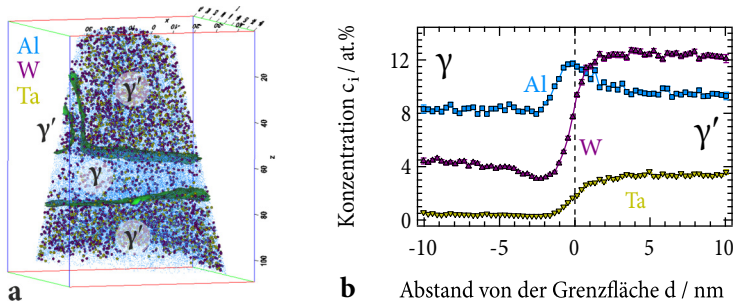


Abbildung 4.19: a) Aus einer APT-Messung rekonstruierte Elementverteilungskarte von ERBOCo-2Ta und b) dazugehöriges Proxigramm.

bereits an dieser Darstellung klar, dass die in gelb dargestellten Ta-Atome in der γ' -Phase angereichert sind.

Deutlicher wird dies jedoch anhand des Proxigramms (siehe Abb. 4.19b), welches den Konzentrationsverlauf der Legierungselemente Al, W und Ta über die γ/γ' -Grenzfläche hinweg zeigt. Letztere wurde hier als eine 79 at.% Co-Isokonzentrationsfläche angenommen und ist in Abb. 4.19a als grüne Fläche und in b) als gestrichelte Linie dargestellt. An der γ/γ' -Grenzfläche sind eine Verarmung an W und eine Anreicherung an Al zu erkennen, welche während der Abkühlung entstehen und auch an ähnlichen polykristallinen Legierungen beobachtet wurden [135]. Die Konzentration der Legierungselemente in den beiden Phasen wurde daher in einem Abstand von > 5 nm zur Grenzfläche bestimmt. Tabelle 4.1 stellt die so ermittelten Zusammensetzungen den Werten gegenüber, wie sie in der ternären Co-9Al-9W

Ta reichert sich stark in der γ' -Phase an.

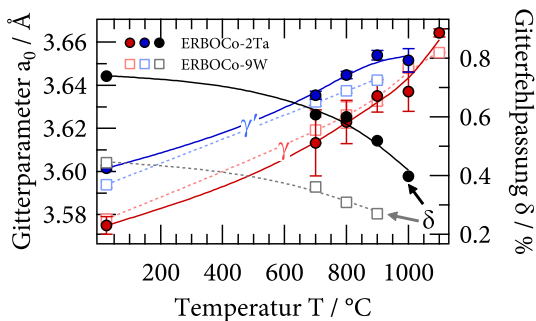


Abbildung 4.20: Gitterfehlpassung in Abhängigkeit der Temperatur für ERBOCo-9W (Co-9Al-9W) und ERBOCo-2Ta (Co-9Al-7,5W-2Ta).

Tabelle 4.1: Zusammensetzung von γ/γ' und Verteilungskoeffizienten der Legierungselemente in den Legierungen ERBOCo-2Ta und -9W.

		$c_0/\text{at.}\%$	$c_{\gamma}/\text{at.}\%$	$c_{\gamma'}/\text{at.}\%$	$k_i^{\gamma'/\gamma}$
ERBOCo-2Ta	Co	81.5	87.2	75.0	0.86
	Al	9.0	8.8	9.0	1.02
	W	7.5	4.0	12.3	3.08
	Ta	2.0	0.5	3.5	7.00
ERBOCo-9W [135]	Co	82.0	85.5	76.6	0.90
	Al	9.0	8.5	9.4	1.1
	W	9.0	6.0	14.0	2.3

Legierung mit der Bezeichnung ERBOCo-9W beobachtet wurden [135]. Außerdem ist der Verteilungskoeffizient der Elemente $k_i^{\gamma'/\gamma}$ mit aufgenommen. Mit $k_i^{\gamma'/\gamma} = 7$ ist Ta äußerst stark in der γ' -Phase angereichert. Des Weiteren ist zu beobachten, dass das Verteilungsverhalten von W durch die Substitution mit Ta dahingehend beeinflusst wird, dass das vorhandene W stärker in γ' angereichert ist²⁶. Aluminium hingegen verteilt sich nahezu gleichmäßig auf die beiden Phasen.

Das in γ' angereicherte Ta und das veränderte Verteilungsverhalten von W wirken sich auch auf die Gitterkonstanten beider Phasen und damit auf die Gitterfehlpassung aus. Abb. 4.20 fasst die Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente an ERBOCo-9W und ERBOCo-2Ta vergleichend zusammen. Es sind die jeweiligen Gitterparameter von a_{γ} und $a_{\gamma'}$ zusammen mit der resultierenden Gitterfehlpassung δ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Für beide Legierungen ist δ positiv, d.h. $a_{\gamma'} > a_{\gamma}$. Die Substitution von W durch Ta bewirkt eine Verringerung von a_{γ} und eine Erhöhung von $a_{\gamma'}$ und führt damit zu einer deutlichen Erhöhung von δ bei Raumtemperatur von $\sim 0.44\%$ auf $\sim 0.74\%$. Dies trifft für den gesamten untersuchten Temperaturbereich zu. Mit steigender Temperatur sinkt δ für beide Legierungen. Die Ursache hierfür ist, neben den leicht unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von γ

Ta verursacht eine stärkere Anreicherung von W in γ' .

Ta erhöht die γ/γ' -Gitterfehlpassung δ .

δ bleibt auch bei hohen Temperaturen stark positiv.

²⁶ Der insgesamt niedrigere W-Gehalt von ERBOCo-2Ta führt allerdings dazu, dass sowohl $c_{\gamma'}(W)$, als auch $c_{\gamma}(W)$ niedriger sind als in ERBOCo-9W.

und γ' , hauptsächlich die Veränderung der Zusammensetzung beider Phasen [156]. Da die γ' -Solvustemperatur der Legierung ERBOCo-9W bei etwa 984 °C liegt [210], hat sich die γ' -Phase bei 1000 °C bereits vollständig aufgelöst, weswegen für diese Legierung keine Werte mehr für $a_{\gamma'}$ und δ existieren. Bei 1100 °C schließlich konnte auch für ERBOCo-2Ta kein γ' mehr detektiert werden. Wie eingangs erwähnt, wurde die γ' -Solvustemperatur dieser Legierung zwar zu etwa 1150 °C bestimmt und es müsste demnach bei 1100 °C noch γ' vorliegen, allerdings scheint der Ausscheidungsanteil zu gering zu sein, um mit dem verwendeten Messaufbau in der Neutronenbeugung nachweisbar zu sein.

4.2.2 Kriecheigenschaften

Abb. 4.21 zeigt exemplarisch den Verlauf der Dehnrates über der plastischen Dehnung während eines Druckkriechversuchs an ERBOCo-2Ta bei einer Last von 150 MPa und Temperaturen von 950 °C und 975 °C. Die untersuchten Proben stammen aus demselben Einkristall, der in diesem Fall eine Orientierung aufwies, die etwa 4° von der $\langle 100 \rangle$ Orientierung entfernt lag. Es sind bei beiden Temperaturen zwei Minima in der Kriechrates $\dot{\epsilon}$ nach etwa 0.2 und 0.8 bis 1.0 % plastischer Dehnung auszumachen, bevor $\dot{\epsilon}$ im weiteren Verlauf kontinuierlich zunimmt. Es wird deutlich, dass eine starke Temperaturabhängigkeit der Kriecheigenschaften vorliegt. Eine Erhöhung der Versuchstemperatur um nur 25 °C erhöht die Kriechrates bei gleicher Spannung um teilweise mehr als eine Größenordnung. Dies liegt in der starken Änderung des γ' -Volumenanteils in diesem Temperaturbereich begründet: beträgt f_v bei 950 °C noch 50 % (was auch dem Volumenanteil bei der Auslagerungstemperatur von 900 °C entspricht), so ist er bei 975 °C bereits auf 40 % abgesunken.

Die Kriechrates von ERBOCo-2Ta zeigt zwei Minima.

Ähnliche Verläufe der Kriechrates über der Zeit wurden z.B. bereits an den Ni-Basis Superlegierungen SRR 99 und CMSX-4 beobachtet [109, 111, 228], allerdings nur bei sehr niedrigen (≤ 800 °C) und sehr hohen (≥ 1050 °C) Temperaturen. Im mittleren Temperaturbereich von 900 bis 950 °C bleibt der charakteristische Verlauf mit zwei Minima der Kriechrates hingegen aus. Es ist also fraglich, ob die dort diskutierten Mechanismen (die sich für den Nieder- und Hochtemperaturbereich unterscheiden) für die vorliegenden Versuche in eben jenem Temperaturbereich

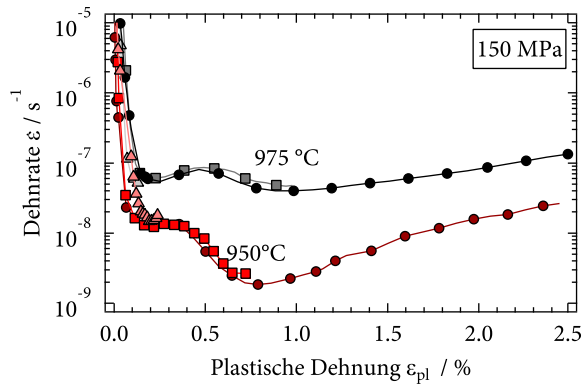


Abbildung 4.21: Kriechrate der einkristallinen Legierung ERBOCo-2Ta bei einer Druckspannung von 150 MPa und 950 bzw. 975 °C in Abhängigkeit der plastischen Dehnung.

verantwortlich sind. Detaillierte TEM-Untersuchungen wären vonnöten, um den ursächlichen Mechanismus zu identifizieren, welche im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht mehr möglich waren. Mögliche Ursachen werden jedoch weiter unten diskutiert.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen und die Entwicklung der Mikrostruktur während des Versuchs zu beobachten, wurden die Versuche wiederholt und an den beiden Kriechminima unterbrochen.

Abb. 4.22 zeigt die Evolution der Mikrostruktur während des Kriechens bei 975 °C. Die Würfel zeigen jeweils eine Fläche, die während des Versuchs senkrecht zur angelegten Spannung σ war, und zwei Flächen, die parallel zu dieser waren. Nach Erreichen von 0.1 % plastischer Dehnung, was einer Dauer von ungefähr 3 h entspricht, ist in der Mikrostruktur, verglichen mit dem standardausgelagerten Zustand, noch keine Veränderung festzustellen. Nach 1.0 % oder ~ 40 h ist dagegen bereits eine deutliche Floßstruktur vorhanden. Die gerichtet vergrößerten γ' -Platten nach dem Kriechen sind in ERBOCo-2Ta senkrecht zur anliegenden Druckspannung orientiert. Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, ist dies eine Konsequenz der positiven γ/γ' -Gitterfehlpassung.

Es ist anzunehmen, dass die sich bildende Floßstruktur mit dem charakteristischen Verlauf der Kriechkurve zusammenhängt. Denkbar ist, dass – wie bereits in [111] (für CMSX-4 bei 1100 °C unter Zug) diskutiert – eine anfängliche Zunahme der Dich-

Die γ' -Ausscheidungen vergrößern gerichtet senkrecht zur anliegenden Druckspannung.

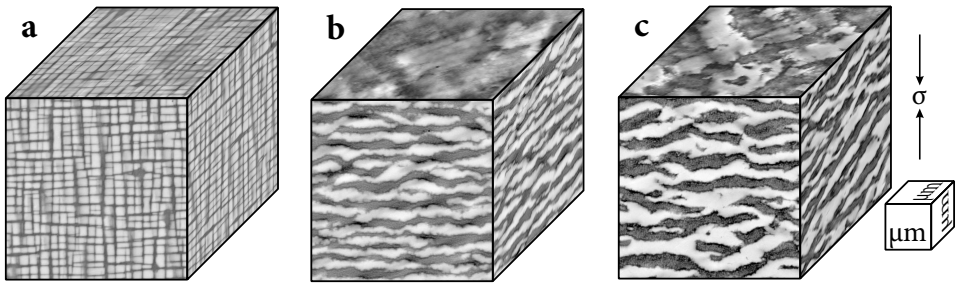


Abbildung 4.22: Mikrostruktur der Legierung ERBOCo-2Ta nach Druckkriechverformung von a) 0.1 %, b) 1.0 % und c) 2.5 % bei 975 °C und 150 MPa (BSD).

te von in den vertikalen γ -Kanälen kletternden Versetzungen die Kriechrate zunächst erhöht, woraufhin ein Einsetzen der Floßbildung senkrecht zur Spannungsachse diese kletterkontrollierte Verformung behindert und die Kriechrate wieder absinkt. Das erneute Ansteigen der Kriechrate ist dann wahrscheinlich verursacht durch eine Vergrößerung der Floßstruktur, wie sie zwischen Abb. 4.22b und 4.22c zu beobachten ist, und die damit verbundene Zunahme der γ -Kanalbreite.

4.2.3 Grenzen der Legierbarkeit

Da schon verhältnismäßig geringe Mengen an Tantal von ~ 2 at.% die Kriechbeständigkeit von Co-Basis Superlegierungen deutlich erhöhen, wurde untersucht, ob eine darüber hinausgehende Erhöhung des Ta-Gehalts weiterhin positive Auswirkungen hat.

4.2.3.1 Mikrostruktur

Eine Übersicht der Mikrostrukturen solcher Legierungen nach Lösungsglühung und Ofenabkühlung ist in Abb. 4.23 links dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die gleichmäßige Substitution von Al und W durch Ta (ERBOCo-9W \rightarrow ERBOCo-18Ta) die Bildung von weiteren intermetallischen Phasen (IPs) bewirkt, die sich auch während einer Wärmebehandlung kurz unterhalb der Solidustemperatur nicht auflösen lassen. Dabei handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um eine C36 Laves-Phase (z.B. λ_3 oder γ -Co₂Ta), die sich im binären Co-Ta System bereits während der Erstarrung bildet [182]. IPs, insbesondere Laves-

ERBOCo-4Ta und -6Ta enthalten einen Flächenanteil von ~ 20 %, -18Ta sogar ~ 70 % Fremdphasen.

Phasen, verhalten sich zumeist spröde, weswegen ein Einsatz solcher Legierungen in der Praxis eher nicht in Betracht gezogen werden kann. Es treten jedoch in allen vier Legierungen auch γ' -Ausscheidungen zwischen diesen IPs auf, welche in [Abb. 4.23](#) rechts dargestellt sind.

Die Größe der γ' -Teilchen in [Abb. 4.23b](#) ist mit ~ 80 nm sehr klein. Dies liegt darin begründet, dass die Lösungsglühtemperatur von 1250 °C für die Legierung ERBOCo-9W weit oberhalb der γ' -Solvustemperatur von 984 °C [210] liegt. Die für das Ausscheidungswachstum notwendige Kinetik, insbesondere die Diffusion von W, ist für ein weiteres Wachstum der Ausscheidungen während des Abkühlens unterhalb dieser Temperatur bereits zu langsam. Umgekehrt ist dies ein Indiz für eine sehr hohe γ' -Solvustemperatur der Legierungen ERBOCo-4Ta und -6Ta:

Die γ' -Ausscheidungen, die in [Abb. 4.23d](#) und [4.23f](#) zu sehen sind, sind mit mehr als 300 nm vergleichsweise groß. Die Ausscheidungen haben sich also entweder während des Abkühlens bei wesentlich höheren Temperaturen gebildet, sodass sowohl die Ausscheidungskinetik höher als auch die Dauer des Ausscheidungsvorgangs schneller war—oder sie waren bereits bei 1250 °C stabil. Für letzteres spricht, dass in [Abb. 4.23f](#) eine zweite Teilchenpopulation kleinerer Größe zu erkennen ist. Bei dieser könnte es sich um diejenigen Ausscheidungen handeln, die sich während des Abkühlens gebildet haben, während die größeren in diesem Szenario bereits während der „Lösungsglühung“ vorlagen. Wenn dem so wäre, wäre dies die höchste γ' -Solvustemperatur, die bislang in einer Co-Basis Superlegierung erreicht wurde. Leider konnten im Rahmen dieser Arbeit keine DSC-Messungen mehr angefertigt werden, um diese These zu verifizieren.

Die Ausscheidungen in der binären Co-Ta Legierung ERBOCo-18Ta in [Abb. 4.23g](#) wiederum sind sehr klein. Gemäß [180–182] handelt es sich dabei um die metastabile Co_3Ta -Phase, die ebenfalls die L_{1_2} -Struktur aufweist und sich im binären Co-Ta System unterhalb von 1013 bis 950 °C ausscheidet. Die ungewöhnliche kreuzförmige Morphologie dieser Ausscheidungen, die sich teilweise kettenförmig zusammenlagern, ist verursacht durch eine (zu) hohe γ/γ' -Gitterfehlpassung von ~ 2.7 % [180] und die damit einhergehenden Kohärenzspannungen.

[Abb. 4.24](#) zeigt die Mikrostruktur der Legierungen nach der Auslagerungswärmebehandlung von 900 °C für 200 h. Wie aus vorherigen Arbeiten bekannt, ist ERBOCo-9W noch immer

In der binären Co-Ta Legierung bildet sich die metastabile γ' -Phase Co_3Ta .

4.2 EIGENSCHAFTEN VON CO-AL-W-TA LEGIERUNGEN

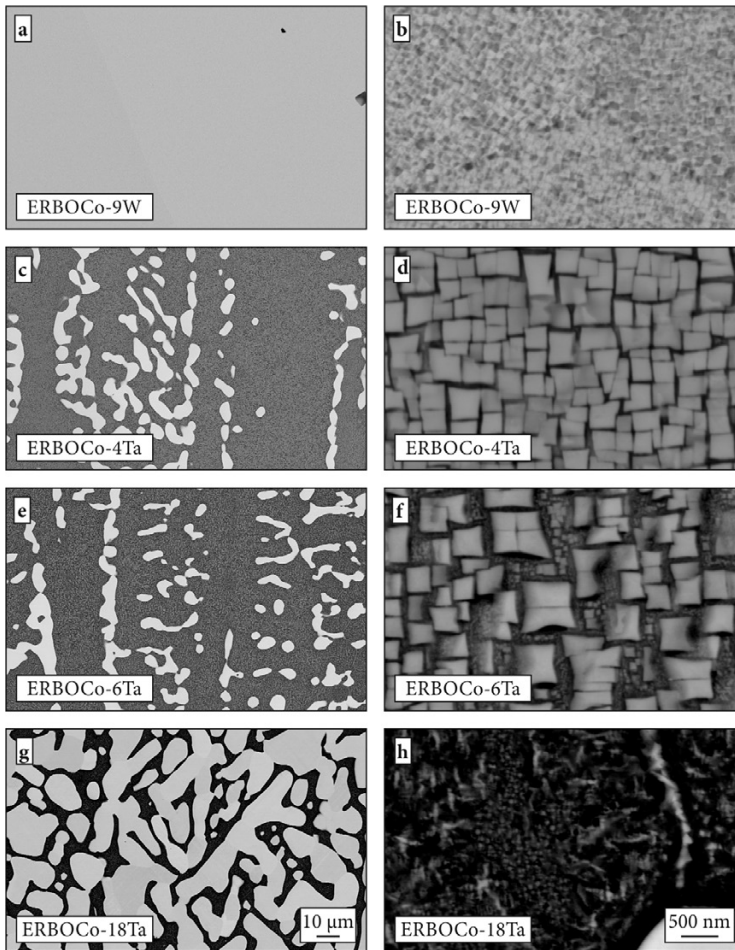


Abbildung 4.23: Mikrostrukturaufnahmen (BSD) der Legierungen a) & b) ERBOCo-9W und den Ta-reichen Co-Basis Superlegierungen c) & d) ERBOCo-4Ta, e) & f) ERBOCo-6Ta und g) & h) ERBOCo-18Ta nach Lösungsglühung bei 1250 °C / 24 h und Ofenabkühlung. Links sind Übersichtsaufnahmen der aus dem Guss stammenden, primären intermetallischen Phasen zu sehen, rechts Detailaufnahmen der γ' -Ausscheidungen, die sich zwischen diesen befinden.

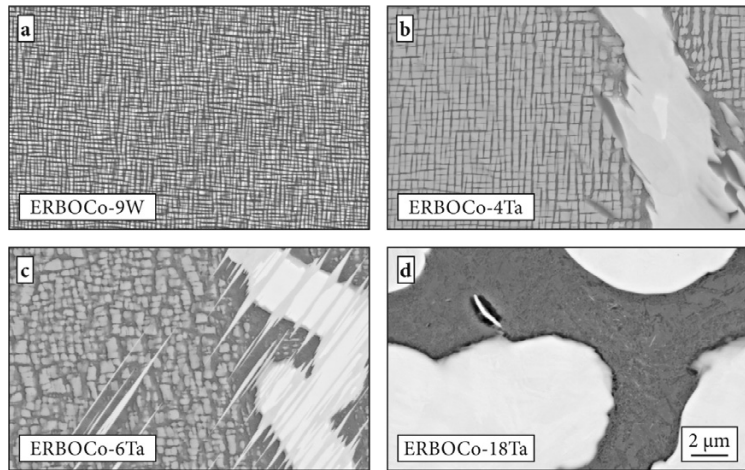


Abbildung 4.24: γ/γ' -Mikrostrukturaufnahmen (BSD) von a) ERBOCo-9W und den Ta-reichen Co-Basis Superlegierungen b) ERBOCo-4Ta, c) ERBOCo-6Ta und d) ERBOCo-18Ta nach Auslagerung bei 900 °C für 200 h.

zweiphasig, weist also nur γ und γ' auf, wobei die Ausscheidungen auf eine Größe von etwa 180 nm vergrößert sind. Das Gefüge der übrigen drei Legierungen hat sich stärker verändert. Vornehmlich am Rand der aus dem Guss stammenden, primären IPs in ERBOCo-4Ta und -6Ta scheinen sich weitere Ausscheidungen zu bilden. Aber auch die Morphologie der γ' -Ausscheidungen hat sich teilweise verändert: während sie in ERBOCo-4Ta noch größtenteils kubisch vorliegen, scheinen die γ/γ' -Grenzflächen in -6Ta etwas undefinierter und ausgefranst. Dies ist wiederum ein Indiz für eine zu große γ/γ' -Gitterfehlpassung. In ERBOCo-18Ta sind nach der Auslagerung keine γ' -Ausscheidungen mehr vorhanden. Nach [182] sollten bei der Auslagerungstemperatur von 900 °C für die Zusammensetzung von ERBOCo-18Ta nur γ und eine Phase unbekannter Kristallstruktur mit der Stöchiometrie Co_7Ta_2 thermodynamisch stabil sein. Um letztere könnte es sich bei den weiß erscheinenden Ausscheidungen handeln, die sich vereinzelt zwischen den primären IPs finden (vgl. Abb. 4.24d). Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es – um den Ta-Gehalt zu erhöhen – nicht zielführend ist, lediglich Al und W zu substituieren. Um sich die zuträglichen Eigenschaften von Ta

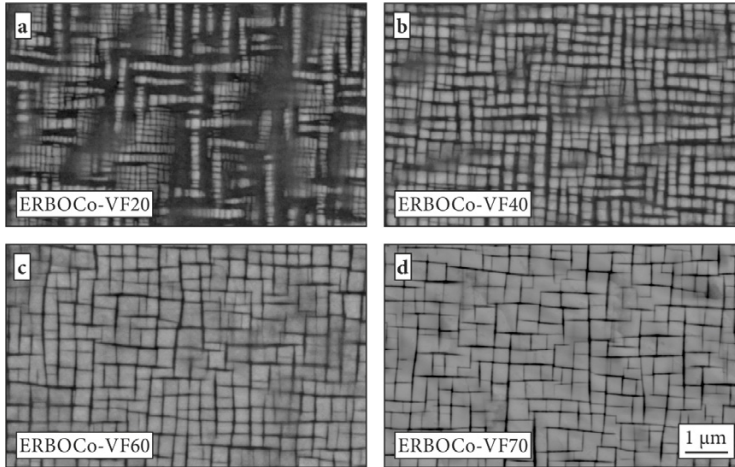


Abbildung 4.25: Mikrostrukturaufnahmen (BSD) der ERBOCo-VFX Legierungen mit verschiedenen γ' -Volumenanteilen: a) ERBOCo-VF20, b) -VF40, c) VF60 und c) VF70.

zunutze zu machen, wurde jedoch noch eine andere Strategie verfolgt.

Ausgehend von der APT-Messung an ERBOCo-2Ta, deren Ergebnisse in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind, wurden die Legierungen der ERBOCo-VF Serie in folgender Weise entworfen: Die gemessenen Zusammensetzungen der beiden Phasen c_γ und $c_{\gamma'}$ stehen für die Legierungszusammensetzung c_0 bei der Auslagerungstemperatur miteinander im Gleichgewicht – sie liegen also auf einer Konode (engl. *tie-line*) im Phasendiagramm. Wird nun c_0 entlang dieser Konode variiert, so sollte sich nur der Phasenanteil von γ und γ' , nicht aber deren Zusammensetzung verändern. Auf diese Weise wurde in den Legierungen ERBOCo-VF0 bis -VF100 versucht, den γ' -Volumenanteil zwischen 0 % und 100 % einzustellen. Dieser Benennung folgend, könnte ERBOCo-2Ta auch die Bezeichnung ERBOCo-VF45 tragen, da sie – laut Hebelgesetz aus der APT-Messung – einen Volumenanteil von 45 % aufweist. Die Legierungen mit einem γ' -Volumenanteil von mehr als 45 % haben damit einen Ta-Gehalt, der größer als 2 at.% ist. Abb. 4.25 zeigt exemplarisch die γ/γ' -Mikrostruktur einiger Legierungen der ERBOCo-VFX Serie im vollständig wärmebehandelten Zustand.

Es ist zu erkennen, dass der γ' -Volumenanteil, wie beabsichtigt, von ERBOCo-VF20 hin zu -VF70 zunimmt. Jedoch zeigt sich,

Variation von c_0 auf der Konode führt zu Legierungen mit variablen Phasenanteilen, aber gleichen Phasenzusammensetzungen.

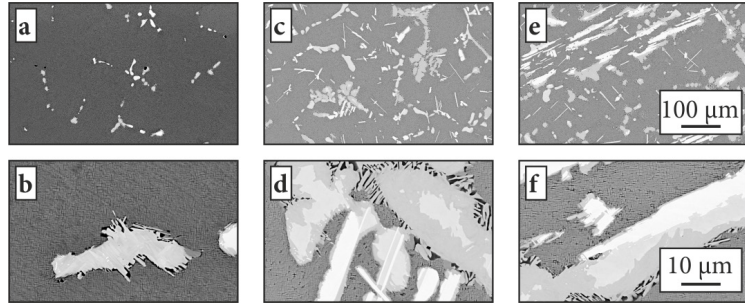


Abbildung 4.26: Mikrostrukturaufnahmen (BSD) von Fremdphasen in den ERBOCo-VFX Legierungen a/b) ERBOCo-VF70, c/d) -VF80, e/f) -VF100.

wie schon zuvor bei den Legierungen ERBOCo-4Ta und -6Ta, dass sich in ERBOCo-VF70, -VF80 und -VF100 in zunehmendem Maße zusätzliche IPs bilden, vgl. Abb. 4.26.

In den Legierungen mit hohem intendierten Volumenanteil bilden sich weitere intermetallische Phasen.

Die Ursache hierfür könnte entweder eine zu geringe Genauigkeit der APT-Messung oder eine abweichende Zusammensetzung der zur Herstellung verwendeten Vorlegierungen sein. Außerdem wäre denkbar, dass sich auch bei der Legierung ERBOCo-2Ta, auf der diese Legierungen basieren, die gemessenen Zusammensetzungen einem metastabilen Zustand entsprechen, sodass sich in dieser Legierung nach längerer Auslagerung andere Phasen auf Kosten von γ und/oder γ' bilden würden. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass die Zusammensetzung der Legierung zwar richtig ist und dass bei der Auslagerungstemperatur von 900 °C tatsächlich nur γ und γ' miteinander im Gleichgewicht stehen, die Umwandlungskinetik der Fremdphasen – in Frage kommen β (CoAl), λ_3 (Co₂Ta), μ (Co₇W₆ u. Co₆Ta₇) und χ (Co₃W) – aber entweder selbst bei sehr hohen Temperaturen sehr langsam ist oder es thermodynamisch überhaupt nicht möglich ist, diese aufzulösen, da kein einphasiges γ -Gebiet existiert.

4.2.3.2 In situ Synchrotron Kriechversuche

Die Kriecheigenschaften der Legierung ERBOCo-VF60 bei 950 °C und verschiedenen Spannungen sind in Abb. 4.27 dargestellt. Der charakteristische Verlauf der Kriechkurve, wie er noch bei der Legierung ERBOCo-2Ta bei der gleichen Temperatur (vgl. Abb. 4.21) zu beobachten war, ist nicht mehr vorhanden. Stattdessen steigt die Kriechrate nach Erreichen eines globalen

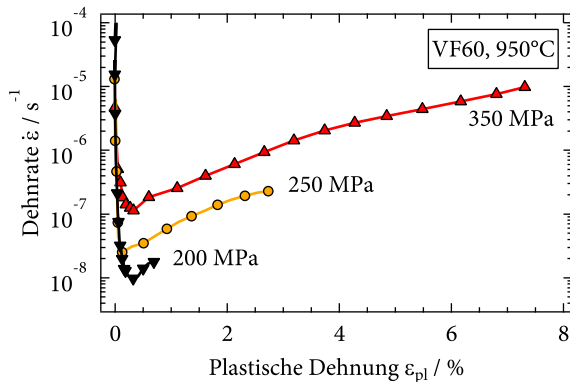


Abbildung 4.27: Kriechkurven (Druck) der Legierung ERBOCo-VF60 bei 950 °C und verschiedenen Spannungen.

Minimums bei 0.2 % stetig und deutlicher als in ERBOCo-2Ta an. Der wahrscheinliche Grund hierfür wird ersichtlich, wenn z.B. die Mikrostruktur nach dem Versuch, der bei ~2.7 % plastischer Dehnung unterbrochen wurde, betrachtet wird:

Die γ' -Floßstruktur in Abb. 4.28 ist einer deutlichen Scherung unterlaufen, die in Abb. 4.22c an der Legierung ERBOCo-2Ta bei vergleichbarer Dehnung nicht oder nur in sehr geringem Maße beobachtet wurde. Die γ' -Floßstruktur scheint also in ERBOCo-VF60 unter den gegebenen Bedingungen kein allzu starkes Hindernis für konventionelle Versetzungsbewegung darzustellen. Das nochmalige Absinken der Dehnrates nach Entwicklung der Floßstruktur bleibt folglich aus. Allerdings sollte an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass der Versuch an ERBOCo-2Ta, der zu der in Abb. 4.22c ersichtlichen Mikrostruktur führte, bei niedrigerer Spannung (150 statt 250 MPa) und 25 °C höherer Temperatur durchgeführt wurde. Es ist also möglich, dass die geringere anliegende Spannung in ERBOCo-2Ta für ein Einschneiden von Versetzungen in die γ' -Phase nicht ausreicht bzw. erst bei höheren Dehnungen auftritt.

Um die ablaufenden Mechanismen genauer zu untersuchen, wurde ein Druckkriechversuch an ERBOCo-VF60 bei gleicher Temperatur (950 °C) und 350 MPa *in situ* unter Synchrotronstrahlung am DESY durchgeführt²⁷. Die Verschiebung, die vom

Bei 950 °C und 250 MPa werden die γ' -Platten in ERBOCo-VF60 geschnitten.

²⁷ Die relativ hohe Spannung von 350 MPa im *in situ* Versuch wurde gewählt, um in der verhältnismäßig kurzen Messzeit (hier 12,5 h) signifikante plastische Dehnung einzubringen.

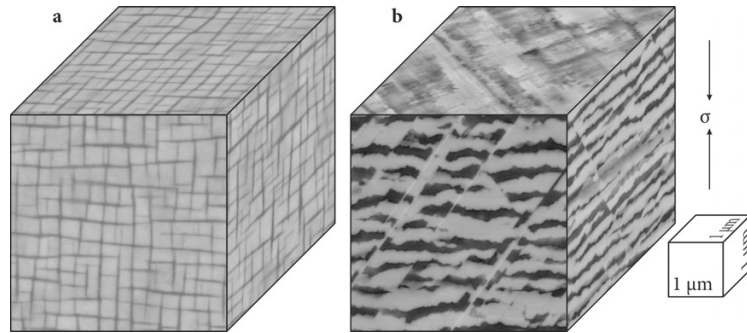


Abbildung 4.28: Mikrostruktur (BSD) der Legierung ERBOCo-VF60 a) im standardausgelagerten Zustand und b) nach Druckkriechverformung von 2.7 % bei 950 °C und 250 MPa.

Dilatometer aufgezeichnet wurde, konnte leider nicht zur Bestimmung von Dehnung und Dehnrate herangezogen werden, da die Wärmeausdehnung des, für vergleichsweise kurze Versuche ausgelegten, Messaufbaus stetig andauerte und teilweise die gleichzeitig erfolgende Komprimierung der Probe übertraf. Da die Versuchsbedingungen jedoch identisch waren, ist davon auszugehen, dass der Kurvenverlauf demjenigen des bei 350 MPa durchgeführten Versuchs gleicht, der in Abb. 4.27 rot dargestellt ist. Die Versuchszeit von 12.5 h würde dann einer eingebrachten plastischen Dehnung von ungefähr 0.8 % entsprechen. Abb. 4.29 zeigt die Entwicklung des Beugungsmusters auf dem verwendeten Flächendetektor. Die Bilder stellen jeweils den Mittelwert aller Aufnahmen dar, die binnen einer Stunde gemacht wurden (~80 Bilder). Es ist zu erkennen, dass sich die Beugungsreflexe bereits zu Beginn des Versuchs – und im weiteren Verlauf immer deutlicher – zu Kreuzen entwickeln. Solche Phänomene sind auch in der Transmissionselektronenmikroskopie bekannt, wo Planarfehler sog. *Streaks* im Beugungsbild senkrecht zu ihrer Ausrichtung erzeugen [229]. Unabhängig von der Art des Defektes kommt es zu einem Doppelbeugungseffekt, der zusätzliche Reflexe um die primären Reflexe auslöst und Intensität aus diesen „abzieht“. Dies könnte auch hier der Fall sein. Werden die Mikrostrukturbeobachtungen an der *ex situ* getesteten Kriechprobe (Abb. 4.28b) mit einbezogen, liegt die Vermutung nahe, dass die kreuzförmigen Reflexe durch Defekte verursacht werden, die durch die Scherung auf den (111) Ebenen, verursacht werden. Um welche Art von

Während des in situ Synchrotron Kriechversuchs kommt es zur Ausbildung von kreuzförmigen Reflexen.

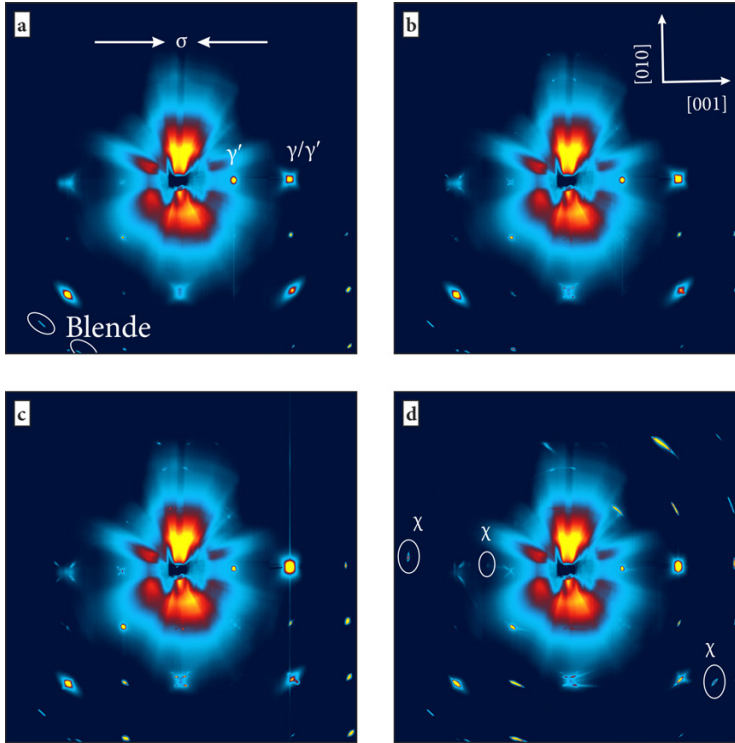


Abbildung 4.29: *In situ* Synchrotron-Beugungsmuster, aufgenommen während eines Kriechversuchs an ERBOCo-VF60 bei 950 °C und 350 MPa. Die Bilder sind jeweils gemittelt aus allen 82 Aufnahmen der a) ersten, b) fünften, c) neunten und d) zwölften Stunde.

Fehler es sich dabei handelt, z.B. Zwillingsgrenzen, APBs oder SFs, lässt sich an dieser Stelle noch nicht mit Sicherheit sagen.

Ein Indiz für die Art der Defekte liefert jedoch eine zusätzliche Beobachtung: in den letzten 4 h des *in situ* Kriechversuchs treten Reflexe einer zusätzlichen Phase auf. Drei der gut sichtbaren Reflexe sind in Abb. 4.29d gekennzeichnet. Deutlicher wird die Ausbildung dieser Reflexe jedoch, wenn die kreisförmig um den Primärstrahl aufintegrierten Diffraktogramme betrachtet werden, welche in Abb. 4.30a als Farbdarstellung über der Versuchsdauer aufgetragen sind. Jede Zeile in dieser Grafik stellt eine einzelne aufintegrierte Aufnahme dar. Die kleineren Streifen werden durch fehlerhafte Aufnahmen verursacht, der breitere Balken durch einen etwa halbstündigen Strahlausfall. Die weiße gestrichelte

Gegen Ende des Versuches treten Reflexe auf, die der χ Phase zugeordnet werden können.

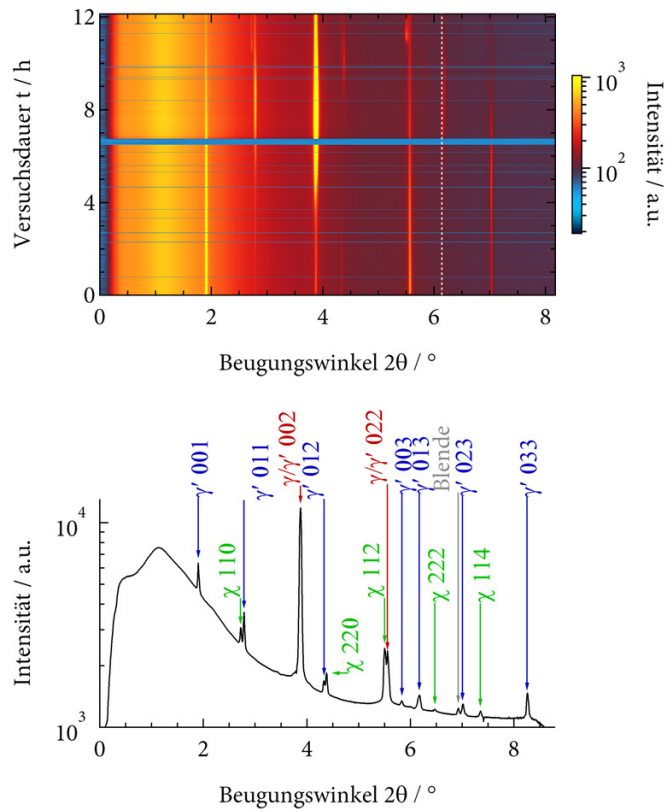


Abbildung 4.30: a) Aufintegrierte Diffraktogramme der Einzelaufnahmen während des Kriechversuchs an ERBOCo-VF60 bei 950 °C und 350 MPa aufgetragen über der Versuchsdauer. b) Aufintegriertes Diffraktogramm der letzten halbe Stunde des *in situ* Kriechversuchs inkl. der indizierten Reflexe.

Linie markiert den Winkel, bei dem es gerade noch möglich war, entlang eines vollständigen Kreises zu integrieren. Die Intensitäten bei noch größeren Winkeln stammen also von Reflexen, die in den Ecken des quadratischen Flächendetektors liegen. Es sind Reflexe zu erkennen, die während der gesamten Versuchsdauer erhalten bleiben und nur in ihrer Intensität schwanken, während andere erst gegen Ende des Versuchs erscheinen. Diese Reflexe sind eindeutig der χ -Phase (Co_3W) mit der D_{019} Kristallstruktur zuzuweisen. Im aufsummierten Diffraktogramm der letzten halben Stunde, welches in Abb. 4.30b dargestellt ist, sind all diese Reflexe grün gekennzeichnet und zusammen mit den

Überstruktureflexen von γ' und den Fundamentalreflexen von $\gamma+\gamma'$ indiziert.

Die bislang gewonnenen Erkenntnisse liefern Indizien für folgenden Verformungsmechanismus, der in [Abb. 4.27](#) dargestellten Kriechkurven der Legierung ERBOCo-VF60: Das Absinken der Kriechrate zu Beginn der Verformung wird aller Wahrscheinlichkeit nach, ähnlich wie in Ni-Basis Superlegierungen (vgl. [Abschnitt 2.4.2.3](#)), verursacht durch ein Aufstauen der Versetzungen an den γ/γ' -Grenzflächen. Es kommt noch nicht zum Einschneiden der Versetzungen. Die Versetzungen reagieren an oder in der Nähe der Grenzfläche miteinander und schneiden letztlich in die γ' -Ausscheidungen ein, was zur Ausbildung von Defekten auf den (111) Ebenen führt und die kreuzförmigen Reflexe in [Abb. 4.29](#) verursacht. Vermutlich handelt es sich dabei um $a/3\langle 112 \rangle$ Kear-Superpartialversetzungen, die SISFs in den γ' -Ausscheidungen erzeugen. Dass quaternäre Co-Al-W-Ta Legierungen sich durch diesen Mechanismus verformen, wurde bereits gezeigt [61, 230]. Ein SISF in der L_{12} -Phase entspricht lokal der Ordnung, wie sie in Do_{19} vorliegt. Es ist daher energetisch günstig, wenn sich auch die Zusammensetzung lokal der Struktur anpasst, d.h. Diffusion der Do_{19} -bildenden Elemente zu diesen Stapelfehlern erfolgt, was auch bereits experimentell an Co- und intermediären Co/Ni-Basis Superlegierungen beobachtet wurde [117, 230]. Eine solche Segregation senkt damit die SISF-Energie und erleichtert das Voranschreiten der führenden Versetzung. SISFs stellen damit ideale Keime für das Wachstum von Co_3W Ausscheidungen dar, da sie bereits Zusammensetzung und Struktur dieser Phase aufweisen. Es ist also wahrscheinlich, dass die gegen Ende des *in situ* Kriechversuchs beobachteten Reflexe durch die Co_3W Ausscheidungen verursacht werden, die sich an den – unter SISF Bildung – abgescherten Bereichen der γ' -Teilchen bilden. Bei genauerer Betrachtung von [Abb. 4.28](#) lassen sich auch tatsächlich hellere Bereiche an den gescherten Bereichen ausmachen, bei denen es sich um eben jene Ausscheidungen handeln könnte.

Die aus der Auswertung aller Reflexe resultierenden Gitterparameter der Phasen χ , γ und γ' bei 950 °C sind in [Tabelle 4.2](#) aufgeführt. Die Fehlpassung zwischen χ und γ'^{28} ist demnach

Stapelfehler in der γ' -Phase könnten als Keime für die Nukleation von χ dienen.

²⁸ Die Fehlpassung zwischen γ' und χ wurde analog zu [Gl. 2.6](#) errechnet—statt des Gitterparameters wurden jedoch die Atomabstände in den dichtest gepackten Richtungen verwendet.

Tabelle 4.2: Aus der Synchrotronbeugung ermittelte Gitterparameter der Phasen γ , γ' und χ in der Legierung ERBOCo-VF60 bei der Versuchstemperatur von 950 °C und resultierende Gitterfehlpassungen. Für γ und γ' sind außerdem Werte aus einer Raumtemperaturmessung enthalten.

	$a(\gamma)$	$a(\gamma')$	$a(\chi)$	$c(\chi)$	$\delta(\gamma/\gamma')$	$\delta(\gamma'/\chi)$
	in Å				in %	
Raumtemperatur	3.566	3.600	-	-	0.95	-
950 °C	3.612	3.638	5.145	4.145	0.74	-0.02

nahezu null, während die γ/γ' -Gitterfehlpassung auch bei 950 °C mit 0.74 % noch sehr groß ist. Die für χ ermittelten Gitterparameter stimmen sehr gut mit der Literatur überein: nach [231] sind in Co_3W bei Raumtemperatur $a = 5.120 \text{ \AA}$ und $c = 4.120 \text{ \AA}$. Die hier gefundenen Werte von $a = 5.145 \text{ \AA}$ und $c = 4.145 \text{ \AA}$ sind damit um 0.5 bzw. 0.6 % größer, was angesichts der höheren Temperatur²⁹, der vermutlich abweichenden Zusammensetzung und des vorliegenden Spannungszustandes durchaus konsistent erscheint.

Da ERBOCo-VF60, wie oben erläutert, theoretisch die gleichen Zusammensetzungen von γ und γ' aufweisen sollte wie ERBOCo-2Ta, auf der diese basiert, sollten entsprechend auch die Gitterparameter der beiden Phasen identisch sein. Die Neutronenbeugungsexperimente an ERBOCo-2Ta (vgl. Abb. 4.20) liefern bei Raumtemperatur Gitterparameter von $a_\gamma = 3.575 \text{ \AA}$ und $a_{\gamma'} = 3.602 \text{ \AA}$. Damit ist $a_{\gamma'}$ in exzellenter Übereinstimmung mit dem aus der Synchrotronbeugung bestimmten Wert von 3.600 Å. Bezüglich des γ -Gitterparameters herrscht allerdings weniger Übereinstimmung: die an ERBOCo-VF60 bestimmte Gitterkonstante ist um 0.25 % kleiner. Dies resultiert in einer größeren Gitterfehlpassung von 0.95 % in ERBOCo-VF60 (Synchrotronbeugung) im Vergleich mit 0.74 % in ERBOCo-2Ta (Neutronenbeugung).

Da weder Methoden noch Legierungen identisch sind, ist es schwierig, die Ursache für die unterschiedlichen Gitterparameter

²⁹ Wird angenommen, dass nur die thermische Ausdehnung für die größeren, gemessenen Gitterparameter verantwortlich ist, ergäbe sich ein Wärmeausdehnungskoeffizient α von $5.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ein typischer Wert für Metalle und intermetallische Verbindungen.

festzumachen. Da in den Neutronenbeugungsexperimenten polykristallines Material verwendet wurde und die Proben im Messaufbau für hohe Temperaturen nicht rotiert werden konnte, ist die Kornstatistik in diesen Messungen schlechter. Im Gegensatz dazu konnte die einkristalline Probe in der Synchrotronbeugung bei der Raumtemperaturmessung um die eigene Achse rotiert werden, sodass alle zugänglichen Reflexe in hoher Intensität ausgewertet werden konnten und damit der Fehler bei der Bestimmung der Gitterkonstanten geringer ist. Falls beide Messungen richtig sind, sind zwei Gründe für den ermittelten Unterschied denkbar:

1. Der Versuch Legierungen herzustellen, bei denen sich die Zusammensetzungen – und damit die Gitterparameter – von γ und γ' nicht unterscheiden, ist nicht vollständig gelungen.
2. Der höhere γ' -Volumenanteil in ERBOCo-VF60 verursacht eine stärkere tetragonale Verzerrung der γ -Phase, sodass $a_{\gamma,\parallel} \approx a_{\gamma'}$. Damit würden große Teile des γ -Peaks in demjenigen von γ' „untergehen“ und die Gitterkonstante, die aus dem verbleibenden γ -Peak bestimmt wird, wäre kleiner als der äquivalente kubische Gitterparameter $a_{\gamma,cub}$.

Für Punkt zwei spricht, dass die mit den beiden Methoden bestimmten Werte von $a_{\gamma'}$ übereinstimmen.

Bei 950 °C existieren keine Messwerte für ERBOCo-2Ta. Werden zum Vergleich die Mittelwerte der Gitterparameter aus den Messungen bei 900 °C und 1000 °C herangezogen, so zeigt sich, dass die Synchrotronbeugung an ERBOCo-VF60 zu Werten von a_{γ} und $a_{\gamma'}$ führt, die um 0.66 % bzw. 0.41 % kleiner sind als diejenigen, die an ERBOCo-2Ta bestimmt wurden. Wie schon bei Raumtemperatur, führt dies zu einer größeren Gitterfehlpassung von ERBOCo-VF60 (0.74 %) im Vergleich zu ERBOCo-2Ta (0.47 %).

Ob sich die Gleichgewichtszusammensetzungen und -gitterparameter der Phasen in den beiden Legierungen (und in den übrigen Legierungen der Serie ERBOCo-VFX) unterscheiden oder ob der Spannungszustand für die unterschiedlichen Messwerte verantwortlich ist, soll in zukünftigen korrelativen XRD-/TEM-/APT-Studien adressiert werden.

4.3 DIE AUSWIRKUNGEN VON CR

Chrom ist in Ni-Basis Superlegierungen nahezu unverzichtbar, da es die Korrosions- und Oxidationseigenschaften – insbesondere in niedrigen bis mittleren Temperaturbereichen – maßgeblich bestimmt. Allerdings hat es – wie bereits unter [Abschnitt 2.5.7](#) erläutert – äußerst negative Konsequenzen für die Kriecheigenschaften von Co–Al–W basierten Legierungen. Um mögliche Gründe für dieses Verhalten zu identifizieren, wird im Folgenden auf die Mikrostrukturparameter von Cr- und Ni-haltigen Legierungen eingegangen und diese mit dem Verteilungsverhalten der Elemente und der Gitterfehlpassung dieser Legierungen korreliert. Teile dieser Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [175, 195, 210].

Abschließend wird auf die Auswirkungen von Cr auf Co–Ti-basierte Legierungen eingegangen. Die resultierende Co–Ti–Cr Legierung zeigt ein sehr interessantes Eigenschaftsprofil und weist eine wesentlich niedrigere Dichte als Co–Al–W-Basis Legierungen auf.

4.3.1 Mikrostruktur & Gitterfehlpassung

Die γ' -Morphologie variiert in Co–Ni–Al–W–Cr Legierungen zwischen würfel- und mäanderförmigen Ausscheidungen.

Die Mikrostrukturen der Legierungen mit variablen Cr- und Ni-Gehalten sind in [Abb. 4.31](#) dargestellt. Alle Legierungen weisen eine γ/γ' -Mikrostruktur auf, wobei sich der Volumenanteil und die Ausscheidungsmorphologie teilweise stark unterscheidet. ERBOCo-9W, -4Cr, -9Ni und -18Ni enthalten eher würfelförmige Ausscheidungen, wohingegen die Teilchen in den übrigen Legierungen eher undefiniert, abgerundet und mäanderförmig gelängt erscheinen.

Die Legierung ERBOCo-8Cr weist zusätzlich dunkle Einschlüsse in den γ' -Ausscheidungen auf. Dabei handelt es sich erneut um die γ -Phase, die sich entweder während des Abkühlens gebildet hat, weil z.B. die γ' -Phasenzusammensetzung eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist, oder die beim Wachstum der γ' -Teilchen zwischen diesen eingeschlossen wurde [195]. Dass sich γ unter bestimmten Bedingungen in γ' ausscheiden kann, ist auch von Ni-Basis Superlegierungen bekannt [232–234].

Für eine Änderung der Ausscheidungsmorphologie ist in γ' -gehärteten Superlegierungen hauptsächlich die Gitterfehlpassung

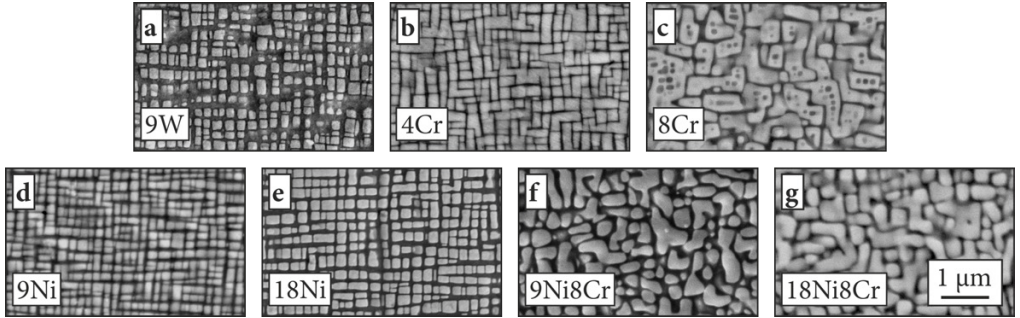


Abbildung 4.31: Mikrostruktur (BSD) der Legierungen ERBOCo- a) 9W, b) 4Cr, c) 8Cr, d) 9Ni, e) 18Ni, f) 9Ni8Cr und g) 18Ni8Cr nach der Standardwärmebehandlung (1300 °C/12 h + 900 °C/200 h).

verantwortlich. Die Gitterparameter a der beiden Phasen wurden, wie unter [Abschnitt 3.5.1](#) beschrieben, aus Neutronenbeugungsexperimenten am FRM II bei Raumtemperatur bestimmt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in [Abb. 4.32](#) dargestellt, wo der Gitterparameter von γ' über demjenigen von γ aufgetragen ist. Diese Auftragung lässt es nicht nur zu, den Wert der γ/γ' -Gitterfehlpassung verschiedener Legierungen miteinander zu vergleichen, sondern macht auch sichtbar, welcher Gitterparameter für die Änderung von δ verantwortlich ist.

Die Ergebnisse decken sich mit den Mikrostrukturbeobachtungen: die Legierungen mit würfelförmigen Ausscheidungen, ERBOCo-9W, -9Ni und -18Ni, zeigen mit 0.37 bis 0.43 % die größten Werte von δ . Durch die Zugabe von Ni zu ERBOCo-9W wird $a_{\gamma'}$ kleiner. Da sich jedoch auch a_{γ} verringert, nimmt δ nur unwesentlich ab.

Das Legieren mit Cr wirkt sich stärker auf δ aus. Die Zugabe von 8 at.% Cr auf Kosten von Co (ERBOCo-9W \rightarrow ERBOCo-8Cr) verringert $a_{\gamma'}$ deutlich, während a_{γ} nahezu unverändert bleibt. Dies führt zu einer Reduzierung der Gitterfehlpassung von 0.43 auf 0.25 %. Diese intermediäre Gitterfehlpassung führt in der Mikrostruktur zu noch immer größtenteils geraden γ/γ' -Grenzflächen. Die Ausscheidungen sind allerdings gelängt und weisen deutlich abgerundete Ecken auf.

Eine gleichzeitige Zugabe von Cr und Ni wirkt sich unter den untersuchten Legierungen am stärksten auf die Gitterfehlpassung und damit auf die Mikrostruktur aus: ausgehend von ERBOCo-

Ni und Cr senken die γ/γ' -Gitterfehlpassung von Co-Al-W Legierungen ab.

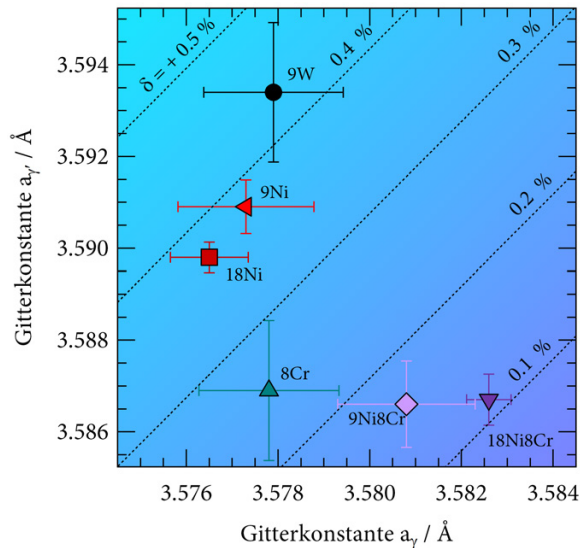


Abbildung 4.32: Auftragung der γ' -Gitterkonstante der Ni- und Cr-haltigen Legierungen über derjenigen von γ . Zusätzlich dargestellt sind Linien mit konstanter Gitterfehlpassung (iso-Fehlpassungslinien).

9W wird durch die Zugabe dieser Elemente die Gitterkonstante von γ' verringert, während diejenige von γ größer wird. Oder schrittweise betrachtet: das Legieren mit Cr verursacht zunächst nur eine Reduzierung von $a_{\gamma'}$ (ERBOCo-8Cr), woraufhin Ni ausschließlich a_{γ} größer werden lässt. Die Legierungen ERBOCo-9Ni8Cr und -18Ni8Cr weisen damit die geringsten Werte von δ auf (0.16 % und 0.11 %), was wiederum die mäanderförmige Struktur der γ' -Ausscheidungen in diesen Legierungen verursacht.

Bei Auslagerungstemperatur liegt in den Cr+Ni-haltigen Legierungen eine Gitterfehlpassung nahe null vor.

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass es sich bei den Beugungsexperimenten um Raumtemperaturmessungen handelt. Die Temperaturabhängigkeit von δ der Legierung ERBOCo-9W wurde bereits in Abb. 4.20 dargestellt. Wird für die übrigen Legierungen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zugrunde gelegt, so nimmt die Gitterfehlpassung bis zur Wärmebehandlungstemperatur von 900 °C um 0.1 bis 0.2 % ab. Für die Legierungen ERBOCo-9Ni8Cr und -18Ni8Cr bedeutet dies, dass während der Auslagerung nahezu keine Gitterfehlpassung vorliegt.

Tabelle 4.3: Volumenanteil f_v an γ' und Zusammensetzung von γ/γ' in den Legierungen ERBOCo-9W, -4Cr, -8Cr, -18Ni, -9Ni8Cr und -18Ni8Cr aus APT-Messungen.

	$f_v^{30} /$ %	Phase	Zusammensetzung / at.%				
			Co	Ni	Al	W	Cr
ERBOCo-9W	38(2)	γ	85.5	-	8.5	6.0	-
		γ'	76.6	-	9.4	14.0	-
ERBOCo-4Cr	57(2)	γ	80.6	-	7.9	5.9	5.5
		γ'	75.9	-	9.5	11.4	3.2
ERBOCo-8Cr	64(2)	γ	73.9	-	8.0	6.8	11.2
		γ'	73.9	-	9.4	10.4	6.3
ERBOCo-18Ni	50(1)	γ	69.1	16.9	6.8	7.0	-
		γ'	58.9	19.3	10.8	11.0	-
ERBOCo-9Ni8Cr	64(3)	γ	66.7	8.3	7.8	6.7	10.7
		γ'	64.2	9.4	10.1	9.9	6.4
ERBOCo-18Ni8Cr	64(2)	γ	59.2	15.6	6.0	7.4	11.8
		γ'	54.2	19.7	10.5	9.7	5.6

4.3.2 Verteilungsverhalten & Kriecheigenschaften

Ob die beschriebenen Änderungen der Gitterparameter durch das Legieren mit Ni und/oder Cr direkt von diesen Elementen selbst verursacht werden oder indirekt, indem beispielsweise das Verteilungsverhalten der anderen Legierungselemente beeinflusst wird, lässt sich allein durch Beugungsexperimente nicht feststellen. Auch die Veränderungen der Kriecheigenschaften lassen sich besser interpretieren, wenn die Zusammensetzungen der auftretenden Phasen bekannt sind. Daher wurden zusätzlich APT-Messungen an einigen Legierungen durchgeführt. Die Phasenzusammensetzungen können Tabelle 4.3 entnommen werden. Die Bestimmung von c_γ und $c_{\gamma'}$ ermöglicht unter Anwendung des Hebelgesetzes (vgl. Gl. 2.3.1) außerdem eine sehr genaue Berechnung des γ' -Volumenanteils f_v , welcher ebenfalls in der Tabelle enthalten ist.

Es fällt auf, dass die Co- und Ni-Konzentrationen in γ' bei allen Legierungen addiert ungefähr 75 at.% ergeben, während

Die Stöchiometrie der γ' -Phase in diesen Legierungen ist $(Ni,Co)_3(Al,W,Cr)$.

die Summe der Al, W und Cr Konzentrationen etwa 25 % beträgt. Dieses Ergebnis impliziert, dass die Co- und Ni-Atome das A-Gitter in der A_3B γ' -Phase besetzen, während sich Al, W und Cr das B-Untergitter teilen. Die relativ geringen Abweichungen von der A_3B Stöchiometrie können entweder aus Punktdefekten resultieren oder Artefakte der Feldemission darstellen [235].

Die Reduktion von $a_{\gamma'}$ durch die Zugabe von 8 at.% Cr und die daraus resultierende Reduktion von δ kann durch eine teilweise Substitution der größeren W-Atome in der γ' -Phase durch die kleineren Cr Atome erklärt werden. Die Konzentration von W in der γ -Phase hingegen nimmt dabei nur in geringem Maße zu, weswegen keine messbare Veränderung der γ Gitterkonstante festzustellen ist.

Ni verursacht eine Verminderung der W- und eine Erhöhung der Al-Konzentration in γ' .

Wie weiter oben bereits beschrieben, verursacht Ni ebenfalls eine Abnahme der Gitterfehlpassung von ERBOCo-9W. Der Grund hierfür ist ähnlich wie schon zuvor im Fall von Cr: Ni führt zu einer Reduktion des W-Gehaltes in γ' , aber auch zu einer leichten Zunahme von W in γ . Weiterhin wird die Al-Konzentration in beiden Phasen stark beeinflusst, sodass γ' nun an Al angereichert, und γ daran verarmt ist. Dies ist für die zuvor diskutierte Legierung ERBOCo-8Cr nicht der Fall und der Grund dafür, warum die Änderung von δ weniger stark ausgeprägt ist.

Überraschenderweise hat die Zugabe von Ni- zu der Cr-haltigen Legierung ERBOCo-8Cr, wie zuvor beschrieben, keinen weiteren Effekt auf $a_{\gamma'}$. Mit zunehmenden Ni-Gehalt steigt die Al-Konzentration in γ' und sinkt in γ , während umgekehrtes für W der Fall ist. Die Cr-Konzentration in beiden Phasen ist weniger stark beeinflusst und zeigt keine klare Tendenz. Offenbar gleichen sich die Änderungen, die die einzelnen Elemente in γ' bewirken gerade gegenseitig aus, während in γ eine Nettozunahme des Gitterparameters und damit eine Abnahme von δ zu beobachten ist.

Sowohl Ni als auch Cr erhöhen den γ' -Volumenanteil.

Bei Betrachtung von [Tabelle 4.3](#) wird außerdem deutlich, dass sowohl Ni, als auch Cr, f_v erhöhen. Trotzdem bewirkt die Zugabe von Cr eine Verschlechterung der Kriecheigenschaften bei 850 °C, die in [Abb. 4.33](#) in einem Norton-Diagramm dargestellt sind: die Legierung ERBOCo-8Cr kriecht unter den selben Bedingungen um etwa einen Faktor 30 schneller als -9W. Dies ist umso

30 Die in Klammern angegebene Zahl gibt den Fehler bei der Bestimmung des Volumenanteils über die lineare Regression an. 38(2) % ist äquivalent mit $38\% \pm 2\%$.

verwunderlicher, wenn das Verteilungsverhalten der anderen Elemente betrachtet wird, welches in Form der Verteilungskoeffizienten $k_i^{\gamma'/\gamma}$ in Abb. 4.34 dargestellt ist: das Legieren mit 4 und 8 at.% Cr bewirkt, dass die bevorzugte Anreicherung von W leicht in Richtung γ -Phase verschoben wird. Dort sollte es effektiv die Mischkristallhärtung (MKH) erhöhen und zusätzlich – als sehr langsam diffundierendes Element – das Klettern von Versetzungen verlangsamen. In Ni-Basis Superlegierungen ist es eine effektive Strategie der Legierungsentwicklung, durch Ändern der Zusammensetzung eine Anreicherung stark mischkristallhärtender und langsam diffundierender Elemente wie W, oder auch Mo und Re, in γ zu bewirken[133]. Gleiches gilt für Cr selbst: die Erhöhung des nominellen Cr-Gehaltes von 4 auf 8 at.% verursacht Cr-Konzentrationen von 5,5 at.% und 11.2 at.% in der γ -Matrix, was ebenfalls einen signifikanten Beitrag zur MKH leisten sollte. Der Volumenanteil von γ' steigt also von 38 auf 64 % an, während gleichzeitig die Konzentration mischkristallhärtender und langsam diffundierender Elemente in der γ -Matrix zunimmt. Nichtsdestotrotz *sinkt* die Kriechfestigkeit in der Reihenfolge ERBOCo-9W, -4Cr, -8Cr. Es könnte auch ein Einfluss von δ vermutet werden: dessen Verringerung in der genannten Reihenfolge würde die Kohärenzspannungen erniedrigen, und die Bewegung von Versetzungen in γ erleichtern. Allerdings führt eine weitere Verringerung der Gitterfehlpassung durch die Zugabe von Ni im Gegenteil zu einer erneuten Verbesserung der Kriech Eigenschaften.

Was die Zugabe von Ni zu einer bereits Cr enthaltenden Legierung angeht (8Cr \rightarrow 18Ni8Cr), trifft obige Argumentation dieses Mal zu: Bei unverändertem Volumenanteil wird die Anreicherung von Cr und W in γ verstärkt und die Kriechfestigkeit steigt. Das Legieren mit Ni verschiebt die Kriechfestigkeit also wieder zurück in Richtung der „Basislegierung“ ERBOCo-9W, jedoch wird deren Niveau längst nicht erreicht. Die zuvor diskutierten Punkte lassen es unwahrscheinlich erscheinen, dass der γ' -Volumenanteil, die Mischkristallhärtung von γ oder die γ/γ' -Gitterfehlpassung in diesem Legierungssystem hauptsächlich für die beobachteten Kriech Eigenschaften verantwortlich sind. Die Legierung ERBOCo-9W mit dem geringsten f_v und der geringsten W-Konzentration in γ zeigt die höchste Kriechfestigkeit.

Cr erniedrigt die Kriechfestigkeit von Co-Al-W Legierungen.

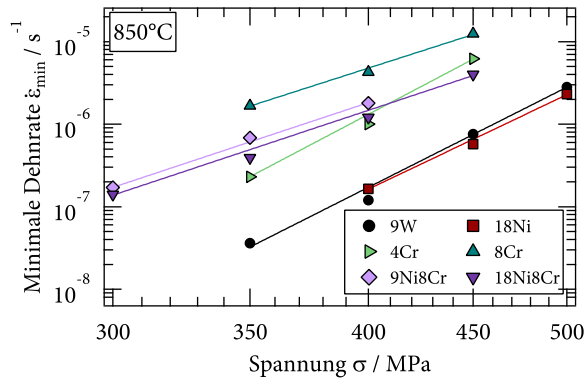


Abbildung 4.33: Doppellogarithmische Norton-Auftragung der minimalen Kriechrate über der angelegten Druckspannung, nach [195, 210].

Sind die Planarfehlerenergien für die großen Unterschiede in den Kriechfestigkeiten verantwortlich?

Eigenschaften, die durch die durchgeführten Experimente bislang nicht adressiert sind, jedoch ebenfalls großen Einfluss auf die Kriecheigenschaften von Superlegierungen zeigen, sind die Planarfehlerenergien der auftretenden Phasen. Wenn Cr die Stapelfehlerenergie von kfz-Co erhöhen würde, wäre das Rekombinieren von Partialversetzungen und damit deren Quergleiten und Klettern in der γ -Matrix erleichtert, was zu einer Abnahme der Kriechfestigkeit führen würde. Allerdings wurde kürzlich in thermodynamischen und *first-principles* Rechnungen gefunden, dass Cr in Co, wie auch von Ni-Basis Legierungen bekannt, die Stapelfehlerenergie sogar senkt—was fast in gleichen Maße auch für W zutrifft [236]. Die Cr-haltige Legierung ERBOCo-8Cr mit einem zusätzlich höheren Wolfram-Gehalt in der Matrix sollte demzufolge also sogar verlangsamtes Quergleiten in γ zeigen.

Dies macht den Widerstand der Ausscheidungen gegen Schneiden die wahrscheinlichste Ursache für die vergleichsweise guten Eigenschaften von ERBOCo-9W bzw. deren deutliche Verschlechterung durch Cr.

Der Widerstand gegen ein Einschneiden von Versetzungen ist unter anderem bestimmt durch die Gitterfehlpassung, die durch die Ausbildung von Kohärenzspannungen und später eines Fehlpassungsversetzungsnetzwerkes ein Eindringen von Versetzungen in die γ' -Phase erschweren. Das Fortschreiten von bereits in einer Ausscheidung befindlichen Versetzungen ist von der Fehlerenergie des Defekts abhängig, den diese in der geordneten Phase erzeugen, also APB, SISF, SESF oder CSF—

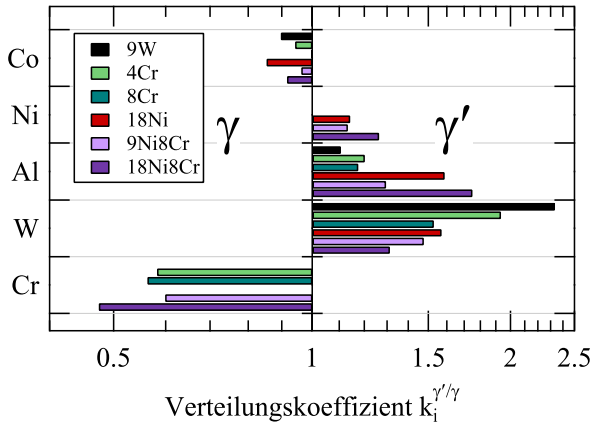


Abbildung 4.34: Mittels APT ermittelte Verteilungskoeffizienten der Legierungselemente in den Ni- und Cr-haltigen Legierungen.

hohe Defektenergien in γ' sind also wünschenswert. Es ist also zu vermuten, dass Cr auch die Defektenergien in γ' verringert, was hier von Nachteil ist.

Die große Gitterfehlpassung in ERBOCo-9W führt zu einem Spannungsfeld, das die Versetzungen an ihrer Bewegung hindert und im Verlauf der plastischen Verformung zu einem Versetzungsnetzwerk, das das Einschneiden von neuen Versetzungen erschwert. Indizien hierfür liefern auch Pyczak *et al.* [237] sowie Titus *et al.* [116], in deren Untersuchungen die Versetzungsaktivität in ternären Co-Al-W Legierungen, nach Kriechverformung bei 850 bis 900 °C, hauptsächlich in den γ -Kanälen festgestellt wurde. SISFs in γ' traten dort nur mit vergleichsweise geringer Häufigkeit auf.

Es ist also möglich, dass ERBOCo-9W eine gute Kombination von niedriger Stapelfehlerenergie in γ , geeigneter γ/γ' -Gitterfehlpassung und ausreichenden Defektenergien in γ' aufweist. Die Zugabe von 18Ni erhöht zwar den γ' -Volumenanteil deutlich (++) , erhöht jedoch auch die Stapelfehlerenergie der Matrix (-) [236], reduziert die Gitterfehlpassung etwas (+/-) und führt zu einer Verringerung von APB und SIFS Energien (-) [116]. In diesem Szenario könnten sich die positiven und negativen Einflüsse gerade gegenseitig aufheben, sodass die Kriechfestigkeiten von ERBOCo-18Ni und -9W auf demselben Niveau liegen.

4.3.3 Co–Ti–Cr-basierte Superlegierungen

In [Abschnitt 2.5.5](#) und [Abschnitt 4.1](#) wurde bereits auf das System Co–Ti eingegangen. Viatour *et al.* [167] stellten bereits 1973 fest, dass Cr die zu hohe Gitterfehlpassung in diesem System verringern kann. Allerdings enthielt ihre damalige Studie keine ausgewogene Legierung, sodass entweder

- der Cr-Gehalt zu niedrig war und damit δ nicht genügend reduziert wurde,
- der Cr-Gehalt zu hoch war und damit die Bildung einer Phase, die als χ bezeichnet wurde, bewirkt³¹ oder
- der Ti-Gehalt zu hoch war, was die Ausscheidung der β -Co₂Ti C15 Laves-Phase verursacht.

Nichtsdestoweniger zeigen ihre Ergebnisse, dass das Co–Ti–Cr System als eine vielversprechende Basis für Hochtemperaturlegierungen dienen könnte. Im Folgenden wird eine solche Legierung vorgestellt.

4.3.3.1 Mikrostruktur & Gitterfehlpassung

Die ternäre Co–Ti–Cr Legierung CTC-1 weist einen hohen Volumenanteil würfelförmiger γ' -Ausscheidungen auf.

Mikrostrukturaufnahmen der ternären Co–11Ti–15Cr Legierung (im Folgenden bezeichnet mit CTC-1) aus REM und TEM sind in [Abb. 4.35](#) dargestellt. Aus der Bildanalyse ergeben sich 450 nm für die γ' -Teilchengröße und 66 % für f_v . Gegenüber der binären Co–12Ti Legierung WG (s. [Abschnitt 4.1](#)) wurde der Volumenanteil bei gleicher Auslagerungstemperatur und -dauer etwa auf das dreifache vergrößert. Es wurden keine groben primären γ' -Ausscheidungen gefunden, die noch aus dem Guss stammen könnten, sodass davon auszugehen ist, dass die Legierung während der Lösungsglühung vollständig im einphasigen Zustand vorlag. Zusätzlich zu den Ausscheidungen, die sich während der Auslagerung gebildet haben, wurden kleine γ' -Teilchen in den γ -Kanälen gefunden, die sich während des Abkühlens im Ofen ausgeschieden haben. Es wurden keine zellulären Ausscheidungen oder allotrope Umwandlungen gefunden, wie dies z.B. für eine Co–22Cr–5Ti–1.5Mo Legierung von Bhowmik *et al.* berichtet wurde

³¹ Bei dieser Phase handelt es sich nicht um die χ -Co₃W-Phase mit der Do₁₉ Kristallstruktur

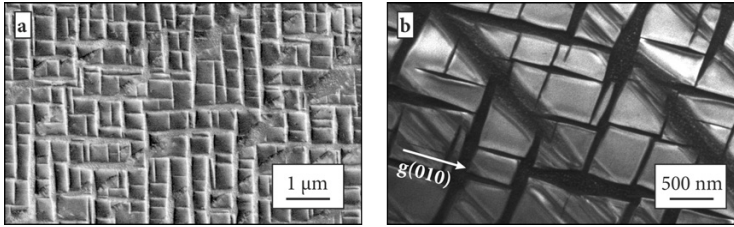


Abbildung 4.35: Mikrostruktur der Legierung CTC-1 nach der Standardwärmebehandlung ($1150\text{ °C } 100\text{ h} + 900\text{ °C}/100\text{ h}$). a) REM-Aufnahme (BSD) und b) TEM Dunkelfeldaufnahme unter Verwendung des γ' 010-Überstrukturreflexes.

[170]. Verglichen mit der Mikrostruktur ternärer Co–Al–W Legierungen (vgl. Abbildungen 4.2a, 4.4a, 4.31a oder 4.24a) erscheint die Ausscheidungsform in CTC-1 würfelförmiger, was auf einen größeren δ Parameter hindeutet. Die binäre Co–Ti Legierung WG hingegen (Abb. 4.2g) zeigte nach der gleichen Wärmebehandlung bereits unregelmäßig geformte Ausscheidungen mit ausgefranzten Grenzflächen, welche durch eine zu hohe Gitterfehlpassung verursacht werden. Diese Beobachtungen deuten also darauf hin, dass Cr die Gitterfehlpassung effektiv verringern kann. Um dies zu überprüfen, wurden HRXRD-Messungen durchgeführt.

Abb. 4.36 zeigt die RSMs um den γ' 001-Überstrukturreflex und den 002-Fundamentalreflex, der von γ und γ' gemeinsam stammt. Es ist offensichtlich, dass die Verbreiterung des 002-Reflexes in q_x und q_z ausschließlich von der γ -Phase verursacht wird, da der dazugehörige γ' -Überstrukturreflex, der von denselben Netzebenen stammt, sehr symmetrisch ist.

Die Asymmetrie des 002-Reflexes resultiert direkt aus den unterschiedlichen Gitterparametern von γ und γ' , welche zu unterschiedlichen Positionen hinsichtlich q_z führen. Allerdings ist auch der Teil des Reflexes asymmetrisch, der nur von γ stammt, was ebenfalls eine indirekte Konsequenz der unterschiedlichen Gitterparameter ist: wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, ist die γ Einheitszelle tetragonal verzerrt, sodass der Gitterparameter parallel zu den γ/γ' -Grenzflächen $a_{\gamma,\parallel}$ etwas geweitet ist, wohingegen derjenige senkrecht dazu $a_{\gamma,\perp}$ gegenüber dem entspannten Gitterparameter gestaucht ist (vgl. Schema in Abb. 2.5). Mittels Anpassung von drei Pseudo-Voigt Profilen, die in Abb. 4.36b rechts dargestellt sind, an die gemessenen Daten, wurden diese beiden Gitterparameter sowie $a_{\gamma'}$ bestimmt. Unter Verwendung von

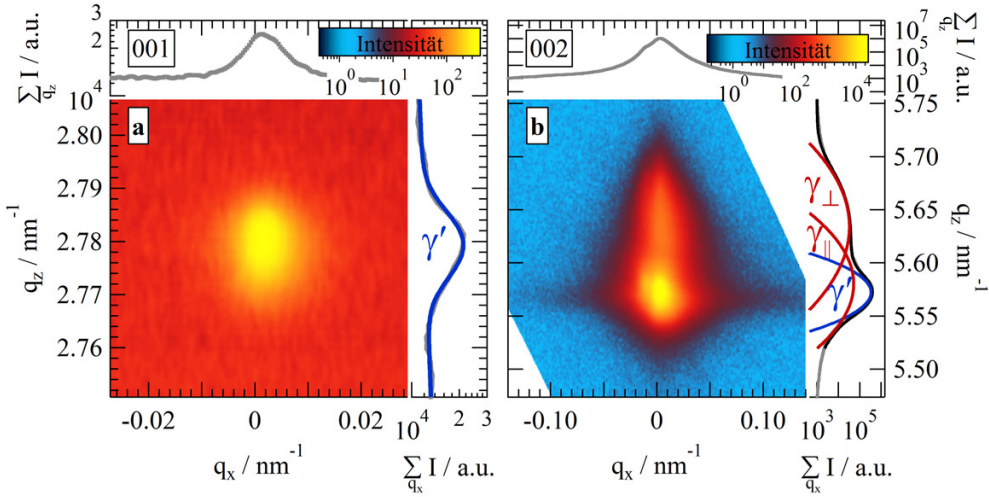


Abbildung 4.36: Karten des reziproken Gitters um die a) 001- und b) 002-Reflexe von CTC-1. a) ist dabei um einen Faktor von fünf gegenüber b) vergrößert. Zusätzlich sind die über q_x und q_z aufsummierten Intensitätsprofile auf logarithmischen Achsen mit aufgenommen.

Gl. 2.10 kann für γ , bei Kenntnis der elastischen Konstanten³², der äquivalente kubische Gitterparameter $a_{\gamma,cub}$ errechnet werden. Es ergeben sich für $a_{\gamma'} = 3.5892 \text{ \AA}$ und $a_{\gamma,cub} = 3.5570 \text{ \AA}$, woraus eine Gitterfehlpassung von 0.54 % resultiert. Verglichen mit binären Co-Ti Legierungen, für die Werte von 0.75 bis 1.67 % berichtet wurden [32, 167], ist δ für die vorliegende Legierung signifikant geringer, sodass sich kubische γ' -Ausscheidungen bilden können. Konsistent mit den Erkenntnissen, die in [167] berichtet wurden, ist also gezeigt, dass Cr die Gitterfehlpassung auch im System Co-Ti verringert. Allerdings würde ein Fehlpassungparameter von $\pm 0.54 \%$ für Ni-Basis Superlegierungen, die üblicherweise Werte um -0.1% aufweisen, wohl noch immer als zu groß erachtet werden. Die kubische Ausscheidungsmorphologie und der kontinuierliche Verlauf der γ - und γ' -Peaks in Abb. 4.36b – im Gegensatz zu einer Aufspaltung derselben – sind Indizien dafür, dass in der vorliegenden Legierung CTC-1 trotz des vergleichsweise hohen Wertes von δ kohärente γ/γ' -Grenzflächen vorliegen. Ein weiterer Anhaltspunkt hierfür ist die große Breite des 002-Reflexes hinsichtlich q_x : Diese Breite wird verursacht

Cr reduziert die Gitterfehlpassung von Co-Ti Legierungen erheblich.

32 Hier wurden die elastischen Konstanten für kfz-Co aus [238] verwendet.

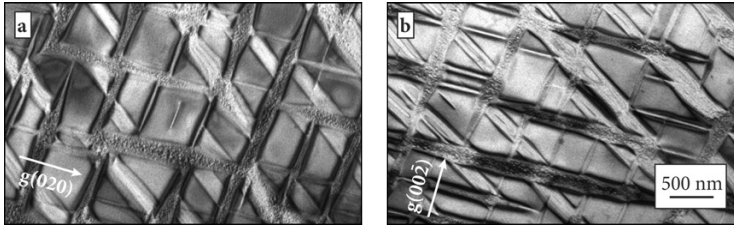


Abbildung 4.37: TEM Hellfeld Mikrostrukturaufnahmen an CTC-1 im standardausgelagerten Zustand, aufgenommen in der Nähe der $[100]$ Zonenachse in Zweistrahlfällen, in denen potentielle Grenzflächenversetzungen sichtbar sein sollten. Verwendet wurden a) $g(020)$ und b) $g(00\bar{2})$.

durch an der Grenzflächen gekippte oder gebogene γ Netzebenen. Wenn semi- oder inkohärente Grenzflächen vorlägen, wäre also

- die Aufspaltung der γ - und γ' -Peaks deutlicher
- keine tetragonale Verzerrung vorhanden, d.h. der von γ verursachte Anteil des 002-Reflexes wäre hinsichtlich q_z symmetrisch und
- die Breite des γ -Anteils wäre hinsichtlich q_x schmaler, da keine Biegung o. Kippung der Netzebenen zu erwarten wäre.

Um zu bestätigen, dass tatsächlich kohärente Grenzflächen vorliegen, wurden TEM-Untersuchungen in Bedingungen durchgeführt, in denen Grenzflächenversetzungen sichtbar werden, insofern solche vorliegen. Zwei der aufgenommenen TEM Hellfeldaufnahmen, die aus demselben Korn stammen und in der Nähe der $[100]$ Zonenachse in zwei zueinander senkrechten Zweistrahlfällen aufgenommen wurden, sind in Abb. 4.37 dargestellt. Es konnten keine Grenzflächenversetzungen in der vorliegenden Probe gefunden werden. Gründe dafür, warum trotz der hohen Gitterfehlpassung in dieser Legierung – und einigen anderen Co-Basis Legierungen – noch kohärente Grenzflächen vorliegen, werden in Abschnitt 5.2.1 erläutert.

Trotz relativ hoher γ/γ' -Fehlpassung liegen kohärente Grenzflächen vor.

4.3.3.2 Umwandlungstemperaturen und Verteilungsverhalten

Die DSC-Messungen im vollständig wärmebehandelten Zustand zeigen, dass die γ' -Solvustemperatur 1135°C beträgt, d.h. um

Die γ' -Solvustemperatur in Co-Ti-Cr Legierungen ist wesentlich höher als diejenige in Co-Al-W Legierungen...

..., Solidus- und Liquidustemperaturen sind hingegen wesentlich niedriger.

etwa 150 °C höher liegt als in Co-Al-W Legierungen [7, 32]. Allerdings sind die Solidus- (1153 °C) und Liquidustemperaturen (1327 °C) weit niedriger. Die ternäre Co-9Al-8W Legierung WA (vgl. **Abschnitt 4.1.3**) hat z.B. Solidus- und Liquidustemperaturen von 1446 bzw. 1460 °C. Die ebenfalls im selben Phasendiagramm enthaltene, binäre Co-12Ti Legierung WG hingegen weist eine γ' -Solvustemperatur von 1022 °C und einen Schmelzbereich von 1217 bis 1337 °C auf, d.h. die Zugabe von Cr bewirkt eine Erhöhung der γ' Solvus-, aber eine Abnahme der Solidus- und Liquidustemperaturen. Ähnlich zu den in [239] vorgestellten Co-Ge-W Legierungen und analog zum System Ni-Ge, das in [240] diskutiert wird, könnte die niedrige Schmelztemperatur von CTC-1 in Kombination mit der Fähigkeit γ' zu bilden für potentielle Lotmaterialien für Co-Basis Superlegierungen ausgenutzt werden.

Eingangs wurde bereits erwähnt, dass die Zugabe von Cr eine massive Zunahme von f_v verursacht. Um besser zu verstehen, in welcher Weise Cr dies bewirkt, wurden APT Messungen durchgeführt. **Abb. 4.38** zeigt die Rekonstruktion der Cr-Atompositionen in einer Elementverteilungskarte. Zur Veranschaulichung der γ/γ' -Grenzfläche ist zusätzlich eine 9.6 % Ti-Isokonzentrationsfläche eingezeichnet, die im dazugehörigen Proxigramm (**Abb. 4.38b**) als gestrichelte Linie eingezeichnet ist. Es ist zu erkennen, dass Ti stark in γ' angereichert ist, während Cr bevorzugt in γ zu finden ist. Die Phasenzusammensetzungen sind zusammen mit den Verteilungskoeffizienten **Tabelle 4.4** zu entnehmen. Die γ' -Phase weist eine $\text{Co}_3(\text{Ti},\text{Cr})$ Stöchiometrie auf, was nahelegt, dass Cr – wie schon zuvor in den Co-Al-W-Basis Legierungen – das B-Untergitter der A_3B Struktur besetzt. Die resultierenden Verteilungskoeffizienten für Cr und Ti sind $k_{\text{Cr}}^{\gamma'/\gamma}=0.51$ und $k_{\text{Ti}}^{\gamma'/\gamma}=2.76$. Damit sind sie denjenigen in Co-Al-W Legierungen, wo Werte von $k_{\text{Cr}}^{\gamma'/\gamma}=0.57$ [195] und $k_{\text{Ti}}^{\gamma'/\gamma}=2.5$ [135] gefunden wurden, sehr ähnlich. Über **Gl. 2.4** und dem dort beschriebenen Verfahren lässt sich f_v bestimmen. Es ergibt sich $f_v=66.0(8)$ %, was ausgezeichnet mit dem aus der Bildanalyse bestimmten Wert übereinstimmt.

Die Stöchiometrie der γ' -Phase in CTC-1 kommt $\text{Co}_3(\text{Ti},\text{Cr})$ nahe.

Dem Kenntnisstand des Autors nach, basieren die einzigen Arbeiten zu Phasendiagrammen und Reaktionen auf der Co-reichen Seite des ternären Co-Ti-Cr Systems [241, 242] auf alten und teilweise widersprüchlichen Veröffentlichungen [243, 244]. Um die Anwendbarkeit der daraus resultierenden derzeitigen

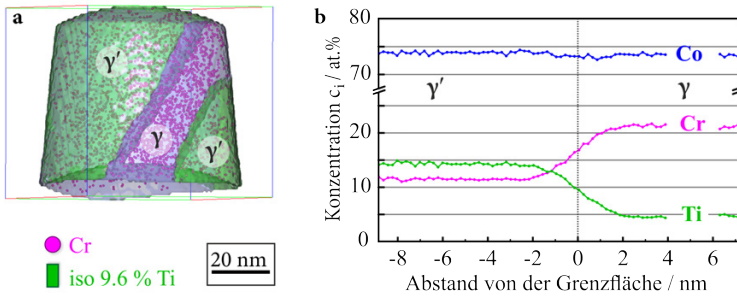


Abbildung 4.38: a) Rekonstruierte Elementverteilungskarte von Cr in CTC-1 und b) dazugehöriges Proxigramm aller beteiligten Elemente.

Datenbanken zu überprüfen, wurde unter Verwendung von *ThermoCalc* mit der *TCNI8* Datenbank ein isothermes, ternäres Phasendiagramm bei 900 °C errechnet und mit den gemessenen Werten verglichen (Abb. 4.39). Es ist zu erkennen, dass die Löslichkeit von Cr in der γ' -Phase deutlich unterschätzt wird. Auch in einer Arbeit zum Legierungsverhalten von Co_3Ti [245] wurde nur eine Cr-Löslichkeit von weniger als 4,5 at.% gefunden, verglichen mit den 11,3 %, die in dieser Arbeit ermittelt wurden. Allerdings wurde die Zusammensetzung der damaligen Veröffentlichung an einer Legierung gemessen, die bei 1050 °C ausgelagert wurde, was den Vergleich erschwert. Die thermodynamische Rechnung in Abb. 4.39 ergibt für die Zusammensetzung von CTC-1 außerdem ein Gleichgewicht zwischen γ , γ' und einer C_{15} Laves-Phase. Letztere wurde allerdings in der vorliegenden Studie nicht experimentell nachgewiesen. Es könnte argumentiert werden, dass die Mikrostruktur- und Atomsondenuntersuchungen nicht

Die Löslichkeit von Cr in γ' wird von CALPHAD-Berechnungen unterschätzt.

Gemäß Datenbank thermodynamisch stabile Laves-Phasen konnten experimentell nicht bestätigt werden.

Tabelle 4.4: Nominelle Zusammensetzung c_0 der Legierung CTC-1, mittels APT bestimmte Zusammensetzung der beiden Phasen c_γ und $c_{\gamma'}$, sowie der daraus bestimmte Verteilungskoeffizient.

	c_0 / at.%	c_γ / at.%	$c_{\gamma'}$ / at.%	$k_i^{\gamma'/\gamma}$
Co	74	72.7	74.6	1.03
Ti	11	5.1	14.1	2.76
Cr	15	22.2	11.3	0.51

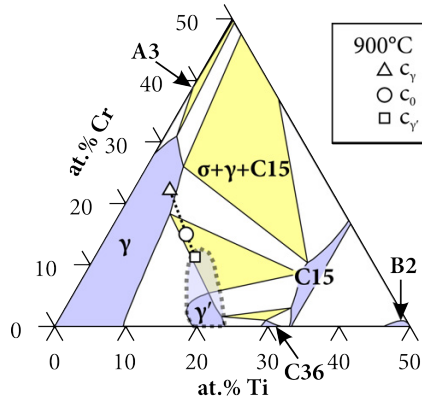


Abbildung 4.39: Unter Verwendung von TCNI8 berechnetes, ternäres Phasendiagramm Co–Ti–Cr bei 900 °C. Mit eingezeichnet sind die mittels APT gemessenen Phasenzusammensetzungen und die nominelle Zusammensetzung.

im thermodynamischen Gleichgewicht durchgeführt wurden, allerdings entspricht die Auslagerungstemperatur von 900 °C für die Legierung einer sehr hohen homologen Temperatur von $\sim 0.8 \cdot T_m$, was – zusammen mit den groben Ausscheidungen nach der relativ langen Auslagerungszeit von 100 h – dafür spricht, dass der vorliegende Zustand nicht allzu weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sein kann. Auch nach 500 h bei 900 °C konnten bis auf γ/γ' keine weiteren IPs nachgewiesen werden.

4.3.3.3 Mechanische Eigenschaften

Cr erhöht die Fließspannung von Co–Ti Legierungen deutlich.

Die mechanischen Eigenschaften von CTC-1 sind in Form der temperaturabhängigen Fließspannung in Abb. 4.40 dargestellt. Es ist ein deutlicher Anstieg der Fließspannung oberhalb von 600 °C zu verzeichnen. Dies steht im Gegensatz zu [167], wo kein Anstieg der Fließspannung von Co–Ti–Cr Legierungen beobachtet wurde. Außerdem stellten die Autoren der damaligen Veröffentlichung fest, dass die Zugabe von Cr eine Verringerung der Fließspannung zur Folge hat, während in der vorliegenden Studie ein starker Anstieg gegenüber der binären Co–12Ti Legierung WG_B , die bereits in Abschnitt 4.1 vorgestellt wurde, festgestellt wurde. Die niedrigere Fließspannung, die die Autoren damals beobachteten, könnte aus der unterschiedlichen Wärmebehandlung resultieren

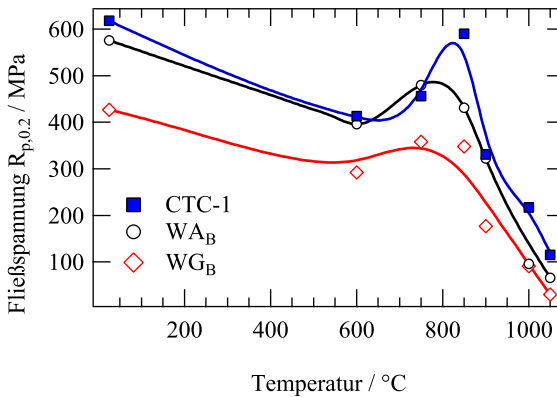


Abbildung 4.40: Fließspannung der Legierung CTC-1 im Vergleich zu der ternären Co-9Al-8W Legierung WA_B und der binären Co-12Ti Legierung WG_B.

oder durch den zu hohen Cr-Anteil von 17.4 bis 21.8 at.% verursacht worden sein. Dieser könnte wiederum die Bildung von Fremdphasen, diskontinuierliche Vergrößerung oder allotrope Umwandlungen begünstigen, welche auch von Bhowmik *et al.* an Mo-haltigen, aber sonst sehr ähnlichen Legierungen gefunden wurde [170]. Leider wurde die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften und die Charakterisierung der Mikrostruktur in [167] an unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen durchgeführt, sodass es schwierig ist, die tatsächliche Ursache für den beobachteten Unterschied auszumachen.

Zusätzlich ist in Abb. 4.40 die Fließspannung der ternären Co-9Al-8W Legierung WA_B mit aufgenommen, die über den gesamten Temperaturbereich auf etwa demselben Niveau liegt wie diejenige von CTC-1. Allerdings scheint die maximale Festigkeit von CTC-1 bei etwas höheren Temperaturen erreicht zu werden. Zusätzlich muss beachtet werden, dass CTC-1 einen zusätzlichen Vorteil hätte, wenn die Massendichte in Betracht gezogen wird: Diese liegt für CTC-1 mit 8.1 g cm^{-3} deutlich unterhalb derer von WA_B mit 9.45 g cm^{-3} und immer noch leicht unterhalb von WG_B (8.30 g cm^{-3}).

R_{p,0.2} der Co-Ti-Cr Legierung übersteigt diejenige einer Co-Al-W und zeigt ihr Maximum bei höheren Temperaturen.

4.4 DER EINFLUSS VON RHENIUM

ERBOCo-Reo
 + 1 at.% Re
 = *ERBOCo-Re1*

ERBOCo-1
 + 1 at.% Re
 = *ERBOCo-3*

Wie bereits in [Abschnitt 2.5.8](#) erläutert, spielt Re eine Schlüsselrolle für die Ni-Basis Superlegierungen, obgleich dessen genaue Wirkweise noch nicht abschließend geklärt ist. In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von Re-freien Co-Basis Superlegierungen mit denen Re-haltiger verglichen. Zum einen geschieht dies anhand der chromfreien Modelllegierungen *ERBOCo-Reo* (0 at.% Re) und *-Re1* (1 at.% Re), zum anderen werden in diesem Abschnitt die „anwendungsnäheren“ Legierungen *ERBOCo-1* (0 at.% Re) und *-3* (1 at.% Re) diskutiert, die sich insbesondere durch das vorhandene Cr und den höheren Ni-Anteil von den erstgenannten Legierungen unterscheiden. Außerdem enthalten die letzteren beiden Legierungen kleine Anteile von Si, das sich positiv auf die Oxidationseigenschaften auswirkt [246–248] und Hf zur Verbesserung der Gießbarkeit [249] und zur thermodynamischen Stabilisierung der $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ -Phase [185].

Es wird im Folgenden zunächst auf das Segregationsverhalten dieser vier Legierungen eingegangen, bevor die Mikrostruktur und das Verteilungsverhalten der Elemente dargestellt wird. Abschließend wird die Frage beantwortet, ob Re in Co-Basis Superlegierungen einen ebenso drastischen Einfluss auf die Kriecheigenschaften hat, wie dies in Ni-Basis Superlegierungen der Fall ist. Teile der hier dargestellten Ergebnisse wurden bereits in [250] veröffentlicht.

4.4.1 Segregationsverhalten

In den wissenschaftlichen Grundlagen ([Abschnitt 2.2.2](#)) wurde bereits dargestellt, dass Segregationen, die während des Gießens auftreten, Defekte verursachen können, die sich ihrerseits nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften einer Legierung auswirken können. Es ist daher von Interesse festzustellen, ob die geringe Seigerungsneigung Co–Al–W-basierter Legierungen auch erhalten bleibt, wenn die Zusammensetzung komplexer wird, als diejenigen der ternären, quaternären und quinären Legierungen, die in [19] untersucht wurden. [Abb. 4.41](#) zeigt exemplarisch die mittels [WDX](#) ermittelten Re-Konzentrationen auf der Dendritenskala in den Legierungen *ERBOCo-Re1* und *ERBOCo-3*.

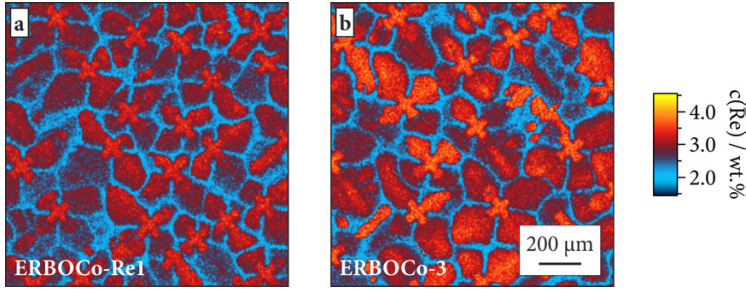


Abbildung 4.41: WDX Elementverteilungskarten von Re im Gusszustand der beiden Re-haltigen Legierungen a) ERBOCo-Re1 und b) ERBOCo-3. Die

Es ist zu erkennen, dass sich Re – wie auch in den Ni-Basis Superlegierungen – im Dendritenkern anreichert, also die Schmelze während der Erstarrung daran verarmt. Die auftretenden Konzentrationsgradienten scheinen zudem in der Ni-reicheren Legierung ERBOCo-3 stärker ausgeprägt zu sein. Die Segregationskoeffizienten k_s der vier Legierungen (ERBOCo-1, -3, -Reo und -Re1) wurden über ein Sortierverfahren (Abschnitt 3.4.2) ermittelt und sind in Abb. 4.42 zusammengefasst. Dabei stellen die Balken die mittleren Scheil-Koeffizienten dar und die Symbole die anfänglichen Segregationskoeffizienten, also das Verhältnis aus der Konzentration eines Elements im Dendritenkern³³ und dessen nominellen Gehalt in der Legierung. Letztere fallen naturgemäß immer etwas „stärker“ aus, d.h. liegen weiter von eins entfernt.

Qualitativ zeigen alle Legierungen dasselbe Segregationsverhalten, wobei die auftretenden Segregierungen in den Re-haltigen Legierungen jeweils etwas stärker ausgeprägt sind. Wie auch in der Nickelbasis-Superlegierung der zweiten Generation CMSX-4 (3 wt.% Re \approx 1 at.%), reichern sich Co, W, Cr und Re im Festkörper an, Ni, Al, Ti und Ta in der Schmelze [215]. Bis auf Ta segregieren außerdem alle Elemente etwas stärker in den komplexeren Legierungen ERBOCo-1 und -3. Die Anreicherung des schweren Elements Ta in der Schmelze ist jedoch in allen Legierungen sehr ausgeprägt und könnte, wie auch in den Nickelbasis-Superlegierungen, die Gießbarkeit verbessern, indem

Die Legierungselemente in Co- zeigen hinsichtlich der Segregation die gleichen Tendenzen wie in Ni-Basis Superlegierungen.

³³ Für die Konzentration im Dendritenkern wurde über das erste Prozent des rekonstruierten Erstarrungsverlaufs – also 4000 Datenpunkte – gemittelt.

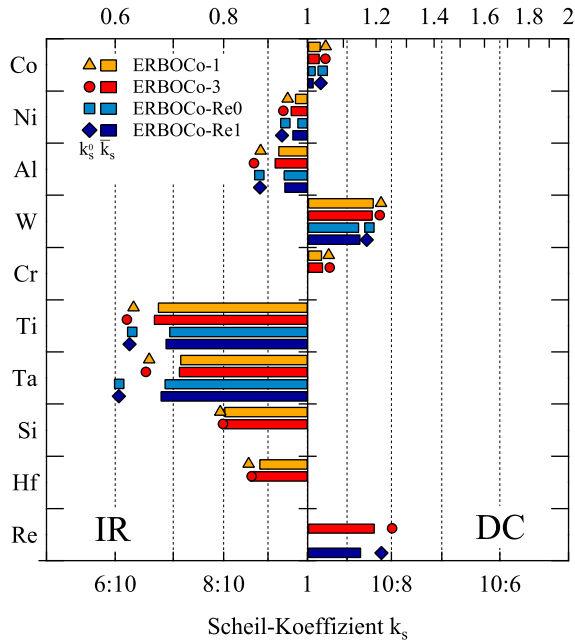


Abbildung 4.42: Mittlere (Balken) und anfängliche (Symbole) Segregationskoeffizienten der Elemente in den Legierungen ERBOCo-1, -3, -Re0 und Re1.

eine Dichteumkehr in der Schmelze und die damit einhergehenden konvektiven Instabilitäten vermieden werden [21, 251, 252].

Es zeigt sich allerdings auch, dass das verschwindend gering ausgeprägte Segregationsverhalten der Elemente in einfachen Co-Al-W Legierungen [19, 217] in komplexeren Legierungen nicht aufrecht erhalten werden kann. Verglichen mit der Nickel-Basis Superlegierung der zweiten Generation CMSX-4³⁴ [217] zeigt sich sogar, dass die Segregation von W und Re in den Dendritenkern – bestimmt mit derselben Methode – in den Co-Basis Legierungen teilweise sogar stärker ausgeprägt ist (vgl. Tabelle 4.5). Das Segregationsverhalten von Ta unterscheidet sich zwischen CMSX-4 und ERBOCo-1/-3 jedoch noch stärker – es ist in den Co-Basis Legierungen wesentlich stärker in der Schmelze angereichert. Dies würde also aller Wahrscheinlichkeit nach die Entstehung konvektiver Instabilitäten während des Gießens

Die geringe Segregationsneigung ternärer Co-Al-W Legierungen bleibt bei komplexeren Zusammensetzungen nicht erhalten.

Die Segregation von W und Re ist in Co-Basis Legierungen teilweise stärker ausgeprägt.

³⁴ In [217] wird für diese Legierung das Akronym „ERBO/1“ verwendet. Dabei handelt es sich um CMSX-4, allerdings hergestellt nach den Spezifikationen des SFB/TR 103.

Tabelle 4.5: Anfängliche ($k_{s,0}$) und mittlere (\bar{k}_s) Segregationskoeffizienten der Refraktärmetalle Ta, W und Re in der Ni-Basis Superlegierung CMSX-4 [217], sowie den Co-Basis Superlegierungen ERBOCo-Reo, -Re1, -1 und -3.

	$k_{s,0}$			\bar{k}_s		
	Ta	W	Re	Ta	W	Re
CMSX-4 [217]	0.84	1.20	1.19	0.88	1.17	1.14
ERBOCo-Reo	0.61	1.18	-	0.68	1.15	-
ERBOCo-Re1	0.61	1.17	1.22	0.68	1.15	1.15
ERBOCo-1	0.66	1.22	-	0.71	1.19	-
ERBOCo-3	0.65	1.21	1.25	0.71	1.19	1.20

weiterhin verhindern und damit die Bildung von fehlorientierten Körnern und *freckle-chains* vermeiden.

4.4.2 Mikrostruktur & Verteilungsverhalten

Die Mikrostrukturen der einkristallinen, Re-freien und Re-haltigen Legierungen im ausgelagerten Zustand (vgl. [Abschnitt 3.2.5](#)) sind in [Abb. 4.43](#) dargestellt.

Es sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Wo die beiden „Modelllegierungen“ ERBOCo-Reo und -Re1 sehr eckige Ausscheidungen aufweisen, sind diese in ERBOCo-1 schon etwas abgerundet und in ERBOCo-3 vollständig rund. Dies ist konsistent mit der unter [Abschnitt 4.3](#) diskutierten Beobachtung, dass die Zugabe von Ni und Cr die γ/γ' -Gitterfehlpassung deutlich reduziert. Wie auch in Ni-Basis Superlegierungen [192, 253] scheint die Zugabe von Re zu einer stärkeren Vergrößerung des γ -Gitterparameters zu führen, was in den hier vorliegenden

Die Ausscheidungsmorphologie der beiden Cr-haltigen Legierungen weist auf eine niedrigere Gitterfehlpassung hin.

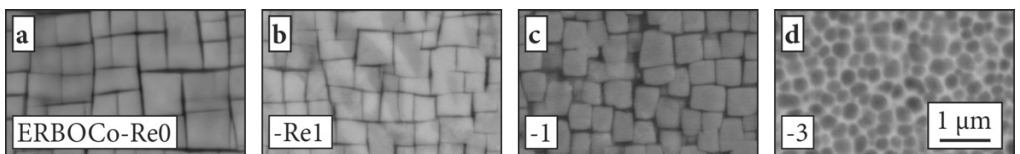


Abbildung 4.43: Mikrostrukturaufnahmen (BSD) der Co-Basis Superlegierungen a) ERBOCo-Reo, b) ERBOCo-Re1, c) ERBOCo-1 und d) ERBOCo-3 im standardausgelagerten Zustand.

Legierungen allerdings nicht wie in Ni zu einer Erhöhung der (negativen) Gitterfehlpassung, sondern zu deren Verringerung führt.

Zudem unterscheidet sich auch die Teilchengröße. Die mit einer Kantenlänge von etwa 500 nm größten Ausscheidungen treten in ERBOCo-Reo auf. Die Re-haltige Variante dieser Legierung weist mit ~430 nm schon etwas kleinere Ausscheidungen auf. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf die trägere Ausscheidungskinetik durch die Zugabe des langsam diffundierenden Elements Re zurückzuführen. Deutlicher ist dieser Unterschied noch zwischen ERBOCo-1 mit einer Kantenlänge von etwa 380 nm und ERBOCo-3 mit einer Teilchengröße von 300 nm. Bei letzterem Wert handelt es sich aufgrund der Teilchenform nicht um eine Kantenlänge, sondern den Durchmesser. Um zu einem vergleichbaren Wert zu gelangen, kann dieser Durchmesser unter Annahme von Volumenkonstanz in eine hypothetische Kantenlänge umgerechnet werden, welche nur 240 nm betragen würde.

ERBOCo-Reo und -Re1 weisen einen höheren Anteil an γ' -Ausscheidungen auf; ihre Morphologie erscheint zudem eckiger.

Der Volumenanteil der Legierungen unterscheidet sich ebenfalls. Die beiden Modelllegierungen ERBOCo-Reo und -Re1 zeigen nach der Standardwärmebehandlung Werte um 70 %, während die etwas komplexeren Legierungen nur etwa 60 % aufweisen. Im Gegensatz zu den quaternären und quinären Legierungen, die unter [Abschnitt 4.3](#) diskutiert wurden, führt die Zugabe von Ni und Cr hier also nicht zu einer Zu-, sondern einer Abnahme von f_v . Allerdings enthalten ERBOCo-Reo und -Re1 auch etwas mehr W, was einen direkt Vergleich erschwert.

Um die Abhängigkeit des γ' -Volumenanteils von der Temperatur zu ermitteln, wurden die polykristallinen Legierungen für jeweils 5 h bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert. Das Ergebnis ist in [Abb. 4.44](#) dargestellt. Die Werte für $f_v = 0$ stellen die über DSC ermittelten γ' -Solvustemperaturen dar. Für die Legierungen ERBOCo-Reo und -Re1 sind außerdem Werte aus der APT mit aufgenommen (offene Symbole).

Erwartungsgemäß nimmt der γ' -Volumenanteil aller Legierungen über der Temperatur ab. Dies geschieht jedoch nicht für alle Legierungen im selben Maße. In den Ni-reicheren Legierungen ERBOCo-1 und -3 lösen sich die Ausscheidungen gleichmäßiger mit der Temperatur auf, während bei ERBOCo-Reo und -Re1 der Volumenanteil zunächst mit steigender Temperatur stabil bleibt

ERBOCo-1 und -3 weisen die höheren γ' -Solvustemperaturen auf.

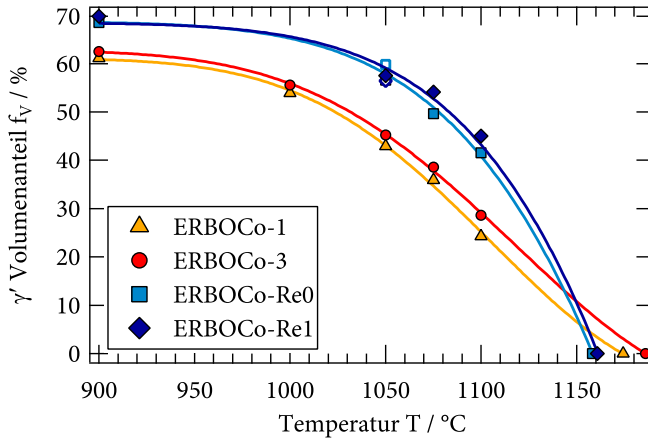


Abbildung 4.44: Mittels Bildanalyse bestimmter γ' -Volumenanteil der Legierungen ERBOCo-Re0, -Re1, -1 und -3 in Abhängigkeit von der Temperatur. Außerdem mit aufgenommen sind Werte, die aus APT (offene Symbole) [250] bzw. DSC-Messungen (Werte bei $f_v = 0$) [254] stammen.

und danach steiler abfällt, sodass die γ' -Solvustemperaturen sogar unterhalb der erstgenannten Legierungen liegen.

Mit der Auflösung der γ' -Phase geht auch eine Änderung der Phasenzusammensetzungen einher. Diese wurde mittels APT an ERBOCo-Re0 und -Re1 nach der Standardwärmebehandlung und im zusätzlich für 5 h bei 1050 bis 1100 °C ausgelagerten Zustand bestimmt. Die Ergebnisse sind in Form des Verteilungskoeffizienten $k_i^{\gamma'/\gamma}$ in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 4.45 dargestellt.

Im Rahmen der Messgenauigkeit unterscheidet sich das Verteilungsverhalten der Elemente in den beiden Legierungen nicht wesentlich voneinander—im standardwärmebehandelten Zustand (Datenpunkte bei 900 °C) scheinen sich die γ' -bildenden Elemente in der Re-freien Legierung ERBOCo-Re0 allerdings noch etwas stärker in den Ausscheidungen anzureichern. Wie auch in Ni-Basis Superlegierungen der Fall, segregiert Re hauptsächlich in die γ -Matrix. Allerdings ist diese Anreicherung längst nicht so stark ausgeprägt. Während sich in Ni-Basis Superlegierungen etwa 90 % der vorhandenen Re Atome in γ befinden, sind es in ERBOCo-Re1 nur ~56 %.

Re reichert sich in Co-längst nicht so stark in γ an, wie dies in Ni-Basis Legierungen der Fall ist.

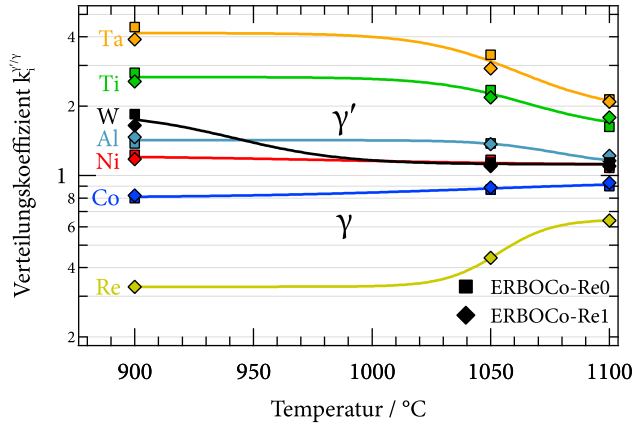


Abbildung 4.45: Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten in den Legierungen ERBOCo-Re0 und -Re1.

Mit steigender Temperatur verteilen sich alle Elemente gleichmäßiger auf γ/γ' .

Bei Erhöhung der Temperatur verteilt sich Re im Zuge der voranschreitenden γ' Auflösung – wie auch alle anderen Elemente – noch gleichmäßiger auf beide Phasen. Während die Re Konzentration in der Matrix also mit steigender Temperatur sinkt, steigt dort die Konzentration an W und Ta – ebenfalls Elemente, die zur Mischkristallhärtung beitragen und langsam diffundieren. Dieses veränderte Verteilungsverhalten führt auch zu einer Änderung von δ und damit der Ausscheidungsmorphologie: die in Abb. 4.46 zu sehenden γ' -Teilchen sind nach der fünfstündigen Auslagerung bei 1100 °C in ERBOCo-Re0 an den Ecken schon etwas abgerundet, in ERBOCo-Re1 sind sie komplett kugelförmig.

Wie wirkt sich die Veränderung der thermophysikalischen Eigenschaften auf die Kriechfestigkeit dieser Legierungen aus?

Offensichtlich besteht also eine starke Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften dieser Legierungen. Zwischen

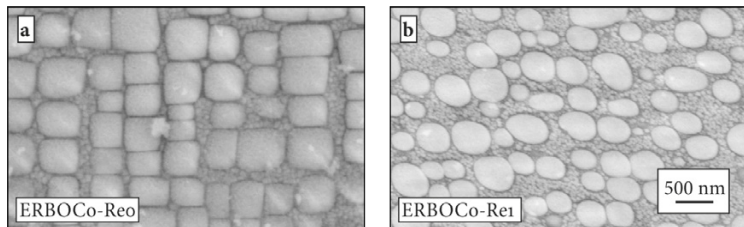


Abbildung 4.46: Mikrostrukturaufnahmen (BSD) der polykristallinen Legierungen a) ERBOCo-Re0 und b) ERBOCo-Re1 nach einer an die Standardwärmebehandlung angeschlossenen Auslagerung von 5 h bei 1100 °C.

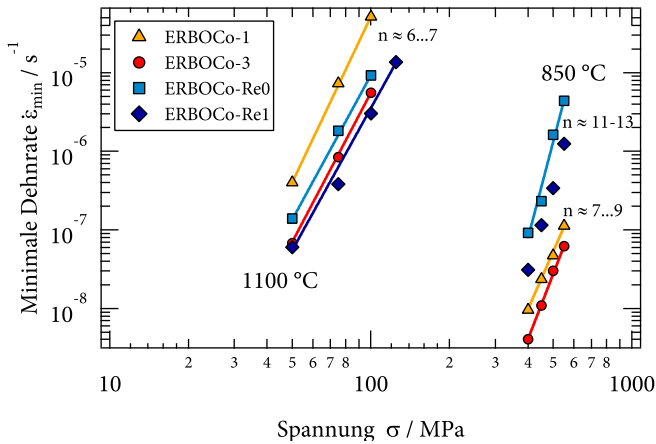


Abbildung 4.47: Doppellogarithmische Auftragung der minimalen Kriechrate der polykristallinen Legierungsvarianten von ERBOCo-1, -3, -Re0 und -Re1 über der angelegten Druckspannung (Norton-Plot) bei 850 °C und 1100 °C (aus Lastwechselversuchen).

900 °C und 1100 °C ändern sich Phasenzusammensetzungen, Volumenanteil, Gitterfehlpassung und Ausscheidungsmorphologie extrem. Wie sich dies auf die mechanischen Eigenschaften der Legierung auswirkt, wird im nächsten Abschnitt adressiert.

4.4.3 Kriecheigenschaften

Die Ergebnisse der Lastwechsel-Druckkriechversuche an den polykristallinen Varianten der Legierungen ERBOCo-1, -3, -Re0 und -Re1 bei 850 °C und 1100 °C sind in Abb. 4.47 in Form eines Norton-Plots zusammengefasst.

Bei beiden Temperaturen und allen Versuchsspannungen sind die Re-haltigen Legierungen ihren Re-freien Pendanten überlegen. Der Unterschied ist mit einer Verlangsamung der Kriechrate um einen Faktor zwei bis fünf längst nicht so ausgeprägt wie in Ni-Basis Superlegierungen, in denen ein Zulegieren der gleichen Menge Re teilweise eine Verbesserung um einen Faktor 100 zur Folge hat [30]. Die Erhöhung der Kriechfestigkeit durch Re ist bei der höheren Temperatur von 1100 °C etwas stärker ausgeprägt. Bei dieser übertreffen außerdem die beiden Modelllegierungen ERBOCo-Re0 und -Re1 jeweils die Cr- und Ni-haltigen Legierungen

Bei 850 °C und 1100 °C zeigen die Re-haltigen Legierungen eine höhere Kriechfestigkeit.

gen ERBOCo-1 und -3, was wahrscheinlich auf ihren erheblich höheren γ' -Volumenanteil zurückzuführen ist.

Im Gegensatz dazu sind bei der niedrigeren Temperatur von 850 °C die beiden letztgenannten Legierungen überlegen. Dies deckt sich nicht mit den Ergebnissen, die unter [Abschnitt 4.3](#) diskutiert wurden, wo die Zugabe von Cr eine Verschlechterung der Kriecheigenschaften bei 850 °C bewirkt, was auch durch ein zusätzliches Legieren mit Ni nicht vollständig kompensiert werden konnte. Diese Ergebnisse können allerdings nicht ohne weiteres verglichen werden, da die hier diskutierten Legierungen im Vergleich zu den obigen einen deutlich höheren Ni-Anteil aufweisen und außerdem zusätzlich Ta und Ti in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten, die ihrerseits einen großen Einfluss auf γ' -Volumenanteil, γ/γ' -Gitterfehlpassung, γ'/γ -Verteilungsverhalten und erwartungsgemäß auch auf die assoziierten Planarfehlerenergien haben. Da die Systeme Co-Ta und Co-Ti eine metastabile bzw. stabile L_{12} -Phase enthalten, ist davon auszugehen, dass diese beiden Elemente die γ' Stabilität und damit die Energie auftretender Planarfehler erhöhen. Dies wiederum hätte zur Folge, dass die Ausscheidungen weniger leicht durch Versetzungen geschnitten würden und damit, dass die Mischkristallhärtung der Matrix eine größere Rolle spielt als in den quinären Co-Ni-Al-W-Cr Legierungen.

Bei 1050 °C führt die Zugabe von Re sogar zu einer niedrigeren Kriechfestigkeit.

Um den Einfluss von Re auf die mechanischen Eigenschaften dieser Legierungen genauer zu adressieren, wurden Kriechversuche an den einkristallinen Legierungsvarianten durchgeführt. Als Versuchstemperatur wurde hier allerdings 1050 °C gewählt, da bei dieser Temperatur zum einen f_v größer ist und näher an die für Ni-Basis Gusslegierungen typischen Werte heranreicht und zum anderen auch ERBOCo-Reo einen für eckige Ausscheidungen ausreichenden δ Parameter aufweist und so der Einfluss von Re direkter diskutiert werden kann, weil die Teilchenmorphologie vergleichbar bleibt. [Abb. 4.48](#) zeigt die Ergebnisse der Kriechversuche bei einer Spannung von 125 MPa.

Wie zuvor bei den Polykristallen im Regime bei hohen Temperaturen, sind die Cr-freien Legierungen mit dem höheren γ' -Volumenanteil ERBOCo-Reo und -Re1 den komplexeren Legierungen ERBOCo-1 und -3 überlegen. Und wie zuvor ist auch der Einfluss von Re äußerst schwach ausgeprägt. Interessanterweise führt das Legieren mit Re im Falle von ERBOCo-1 scheinbar sogar zu einer Verschlechterung der Kriechfestigkeit,

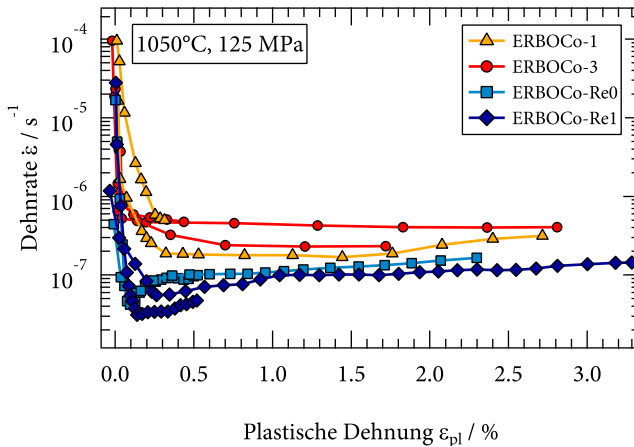


Abbildung 4.48: Kriechrate über der plastischen Dehnung aus Druckkriechversuchen bei 1050 °C und 125 MPa an den einkristallinen Varianten der Legierungen ERBOCo-1, -3, -Re0 und -Re1.

obwohl – wie oben erläutert – auch der γ' -Volumenanteil in der Re-haltigen Legierung etwas höher liegt. Abweichungen von den nominellen Zusammensetzungen der Legierungen könnten als Ursache hierfür vermutet werden. Dies konnte durch EDX-Messungen [254, 255] allerdings nicht eindeutig bestätigt werden. Die einkristalline, Re-freie Legierung ERBOCo-1 hat zwar mit 6.0 at.% im Vergleich zu ERBOCo-3 eine um 0.6 at.% erhöhte Konzentration an W, was sich bei hohen Temperaturen positiv auf die Kriecheigenschaften auswirken würde, es wurde jedoch im Gegenzug in ERBOCo-3 etwas mehr Re (1.4 at.%) gemessen, als der nominelle Wert von 1.0 at.%. Abgesehen von diesen beiden Elementen sind in den Einkristallen keine größeren Abweichungen festzustellen, von denen zu erwarten wäre, dass sie große Auswirkungen auf die Kriechfestigkeit hätten.

Die etwas besseren Kriecheigenschaften der Re-freien Legierung ERBOCo-1 könnten jedoch noch eine andere Ursache haben: Im Gegensatz zu der etwas höheren Versuchstemperatur von 1100 °C, bei der sowohl ERBOCo-1 als auch ERBOCo-3 runde Ausscheidungen aufweisen, haben die γ' -Teilchen in ERBOCo-1 bei 1050 °C noch eine relativ würfelförmige Morphologie. Die Mikrostruktur nach der Standardwärmebehandlung und einer daran angeschlossenen halbstündigen Auslagerung bei 1050 °C

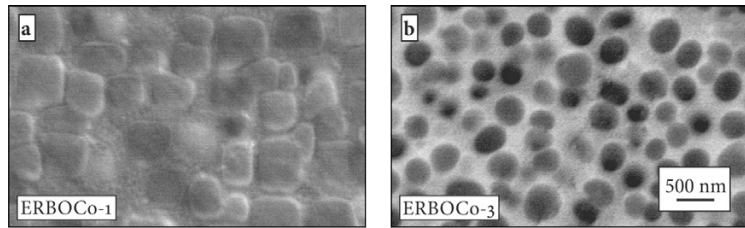


Abbildung 4.49: Mikrostrukturaufnahmen (BSD) der Legierungen ERBOCo-1 und -3 nach einer an die Standardwärmebehandlung angeschlossenen Auslagerung von 30 min bei 1050 °C.

ist in Abb. 4.49 dargestellt und entspricht dem Zustand zu Beginn der Kriechversuche.

Trotz des schwachen Kontrastes³⁵ ist der Unterschied in der Ausscheidungsform deutlich zu erkennen. Diese lässt auf unterschiedliche γ/γ' -Fehlpassungen rückschließen. Die damit assoziierten Kohärenzspannungen leisten erwartungsgemäß einen zusätzlichen Rückspannungsbeitrag während des Kriechens. Zudem sind die würfelförmigen Teilchen für Versetzungen schwieriger zu umgehen oder zu überklettern. Ein weiteres Resultat der Gitterfehlpassung bei hoher Temperatur ist die gerichtete Vergrößerung, die in Abb. 4.50 dargestellt ist. Wie auch zuvor unter Abschnitt 4.2.2 beobachtet, bilden sich bei positiven δ Werten Platten senkrecht zur anliegenden Druckspannung. Diese sind zwar für ERBOCo-1 auch nur vergleichsweise schwach ausgeprägt (vgl. Abb. 4.50c), stellen aber gegenüber den nahezu unveränderten Ausscheidungen, wie sie für ERBOCo-3 in Abb. 4.50d zu beobachten sind, ein zusätzliches Hindernis für das Klettern von Versetzungen dar. Bei der höheren Versuchstemperatur von 1100 °C hingegen, wurde – begründet durch die verschwindend geringe Gitterfehlpassung – in beiden polykristallinen Legierungsvarianten keine gerichtete Vergrößerung festgestellt [254]. Dies könnte die Ursache dafür sein, dass die Re-haltige Legierung wieder überlegen ist und würde die These stützen, dass das rafting für die besseren Kriecheigenschaften von ERBOCo-1 bei 1050 °C verantwortlich ist.

Die beiden Legierungen ERBOCo-Reo und -Re1 weisen unter den gleichen Bedingungen 2 bis 10 mal langsamere Kriechra-

Die Richtung der Floßbildung zeigt, dass δ für ERBOCo-Reo, -Re1 und -1 positiv ist.

ERBOCo-3 zeigt keine gerichtete Vergrößerung, weist erwartungsgemäß also eine verschwindend geringe Gitterfehlpassung auf.

³⁵ Scheinbar ist das Verteilungsverhalten der kontrastgebenden Elemente unter diesen Bedingungen nicht mehr sehr ausgeprägt, sodass die Phasen mittels BSD Detektor kaum noch voneinander zu unterscheiden sind.

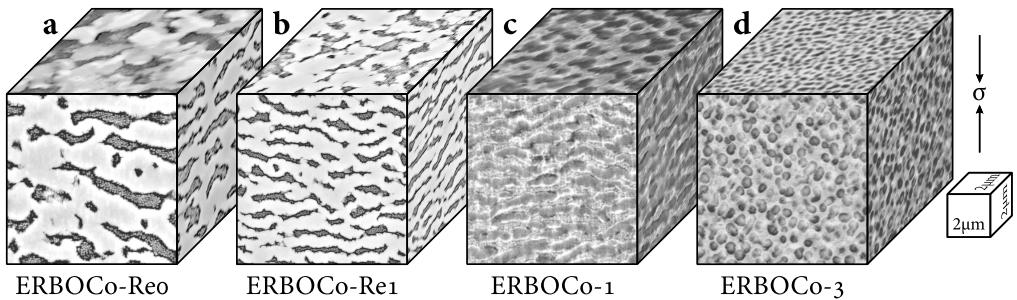


Abbildung 4.50: Mikrostruktur der Legierungen a) ERBOCo-Re0, b) ERBOCo-Re1, c) ERBOCo-1 und d) ERBOCo-3 nach dem Druckkriechen bei 1050 °C und 125 MPa nach etwa 2,5 % plastischer Dehnung.

ten auf als ERBOCo-1 und -3, wobei in diesem Fall die Rehaltige Legierung leicht überlegen ist. Die Mikrostruktur der beiden Legierung ist im Ausgangszustand sehr ähnlich. Wie oben erläutert, unterscheiden sie sich leicht hinsichtlich der Ausscheidungsgröße und des γ' -Volumenanteils, allerdings sind die Ausscheidungen in beiden Fällen zu Beginn des Kriechversuchs noch stark würfelförmig, was eine ausreichende Gitterfehlpassung impliziert. Dies wiederum erklärt das stark ausgeprägte *rafting* dieser Legierungen, welches in [Abb. 4.50a](#) und [4.50b](#) zu erkennen ist. Obwohl der Kriechversuch an ERBOCo-Re1 wesentlich länger andauerte, ist die ausgebildete Floßstruktur im Vergleich zu ERBOCo-Re0 feiner. Dies ist ein erstes Indiz für eine verlangsamte Diffusion—ausgelöst durch Re. Der positive Effekt von Re auf die Kriecheigenschaften (Verlangsamung um einen Faktor 1,5 bis 3) selbst, ist jedoch auch hier längst nicht so ausgeprägt, wie dies in Ni-Basis Superlegierungen beobachtet wird, in denen teilweise Kriechraten gefunden werden, die um einen Faktor 100 niedriger sind [253]. Dies ist insbesondere unter Berücksichtigung der Tatsache interessant, dass Re in Co gemäß unseren Erkenntnissen [152] sogar etwas langsamer diffundiert als in Ni. Da also die absolute Diffusionsgeschwindigkeit von Re allein nicht verantwortlich für den reduzierten Einfluss von Re in Co sein kann, lohnt sich eine genauere Betrachtung möglicher Ursachen:

a) In Ni-Basis Superlegierungen beschränkt sich die Verformung bei hohen Temperaturen und niedrigen Spannungen vornehmlich auf die γ -Phase. Dies muss jedoch nicht zwangsläufig

Mögliche Ursachen für das Ausbleiben des Re-Effekts in Co:

a) Die Verformung konzentriert sich nicht nur auf die γ -Matrix.

auch für Co-Basis Legierungen der Fall sein. Wenn die γ' -Phase, z.B. aufgrund niedrigerer Planarfehlerenergien in Co, leichter durch Versetzungen geschnitten würde, wäre die Diffusivität in der Matrixphase vernachlässigbar. In [250] konnten wir allerdings zeigen, dass auch in ERBOCo-Reo und -Re1 nur selten γ' -Ausscheidungen geschnitten werden, was diesen Punkt als mögliche Erklärung ausschließt.

b) Die Wechselwirkung zwischen Re und Versetzungen ist in Co geringer.

b) Versetzungsbewegung – egal ob durch Klettern oder konventionelles Gleiten – kann stark durch Mischkristallatome beeinflusst werden. Es besteht die Möglichkeit, dass diese Wechselwirkung zwischen Versetzungen und den Re-Atomen in Co weniger stark ausgeprägt ist, als in Ni und so der Einfluss auf die Versetzungsbewegung und damit die Kriechfestigkeit geringer ist.

c) Das Verteilungsverhalten ist weniger stark ausgeprägt, der Einfluss auf Diffusivität und Mischkristallhärtung in γ somit geringer.

c) Das Verteilungsverhalten von Re in Co- ist weniger stark ausgeprägt als in Ni-Basis Superlegierungen, d.h. eine wesentlich niedrigere Re-Konzentration liegt in der Matrix vor. Wird nach Gl. 2.15 aus den APT-Messungen der effektive Diffusionskoeffizient der γ -Matrix berechnet³⁶, ergibt sich für ERBOCo-Reo ein um den Faktor 2.1 höherer Wert als für ERBOCo-Re1 [250]. Das gleiche Verfahren³⁷ – angewandt auf entsprechende rheniumhaltige und -freie Ni-Basis Superlegierungen aus [253] – führt aufgrund des stärker ausgeprägten Verteilungsverhaltens zu einem Unterschied von D^{eff} um einen Faktor > 60 . Hier sollte allerdings ergänzt werden, dass die Versuchstemperatur um 50 °C höher lag, sodass Diffusion noch stärker ins Gewicht fällt³⁸ und dass in der Re-haltigen Legierung auch andere Elemente – wie Cr, Ti, Ta und insbesondere Mo – höhere Konzentrationen aufweisen und dadurch die Diffusion zusätzlich verlangsamt wird. Die beiden Faktoren (~ 2.1 und ~ 60) liegen auch jeweils in der gleichen Größenordnung wie der Unterschied, der in den Kriechraten der Re-haltigen und -freien Legierungsvarianten beobachtet wurde, was diesen Punkt plausibel erscheinen lässt.

³⁶ Zur Berechnung von D^{eff} in Co wurden die experimentell ermittelten Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien aus [152] und [256] verwendet.

³⁷ Die γ -Zusammensetzung stammt für die Ni-Basis Legierungen aus [257], Q und D_0 der einzelnen Elemente wurden den Quellen [150, 258–262] entnommen.

³⁸ Wie bereits in Abb. 4.47 ersichtlich, hat Re in den polykristallinen Co-Basis Superlegierungen bei 1100 °C ebenfalls einen größerer Unterschied in den Kriechraten zur Folge.

d) Die Diffusion von Re in der Matrix kann außerdem von Spannungsfeldern beeinflusst werden. Wie unter [Abschnitt 2.3.2](#) erläutert, führt eine positive Gitterfehlpassung, wie sie in den vorliegenden Legierung vorhanden ist, zu Zugspannungen in den Matrixkanälen. Diese würden Diffusionsvorgänge großer Atome wie Re wahrscheinlich beschleunigen, während die Druckspannungen, wie sie in Legierungen mit negativem δ auftreten, diese vielleicht eher verzögern würden. Da jedoch Grenzflächenversetzungen die Kohärenzspannungen bei hohen Temperaturen schon nach geringer plastischer Verformung abgebaut haben, würde dieser Effekt, wenn er denn überhaupt existiert, nur zu Beginn des Kriechens eine Rolle spielen. Die Grenzflächenversetzungen könnten jedoch ihrerseits die Re-Diffusion beschleunigen:

e) Die insgesamt langsamere Diffusion von Re in Co wird hauptsächlich durch eine gegenüber Ni höhere Leerstellenbildungsenthalpie verursacht [152, 263]. Allerdings ist die Energiebarriere für Diffusion in Co niedriger. Es ist also denkbar, dass Re sich schneller entlang von Versetzungskernen bewegen kann, wenn *pipe diffusion* stattfindet und Grenzflächenversetzungsnetzwerke vorhanden sind, da für diesen Prozess eine Bildung von Leerstellen nicht notwendig ist.

Die Abwesenheit des Re-Effekts in Co-Basis Superlegierungen kann also durch das Zusammenspiel einer Vielzahl von Einflussfaktoren verursacht werden. Die extrem ausgeprägte Anreicherung von Re in der γ -Matrix von Ni-Basis Superlegierungen und die damit verbundene reduzierte effektive Diffusivität scheinen jedoch die Hauptursache für die Verbesserung der Kriech Eigenschaften in diesen Legierungen bei hohen Temperaturen darzustellen. Bei gleichem nominellen Re-Gehalt und einem typischen γ' -Volumenanteil von 70 % wäre die Re-Konzentration in der Matrix einer Ni-Basis Superlegierung fast doppelt so hoch wie in einer entsprechenden Legierung auf Co-Basis unter Annahme des hier bestimmten Verteilungskoeffizienten von Re. Da der effektive Diffusionskoeffizient nicht linear mit der Konzentration skaliert, wird der Unterschied noch deutlicher. Dies ist in [Abb. 4.51](#) dargestellt. Jeweils verglichen mit den Selbstdiffusionskoeffizienten von Ni [259] und Co [256], beeinflusst die Erhöhung des nominellen Re-Gehaltes auf 1 at.% in [Abb. 4.51a](#) die beiden Elemente unterschiedlich: während sich ein großer Teil des Re im Fall von Ni in γ anreichern würde (ca. 2.7 at.%), wenn ein Verteilungskoeffizient von 0.1 angenommen wird, würde

d) Positive Werte von δ führen zu Zugspannungen in den Matrixkanälen, welche die Diffusion von Re dort erleichtern könnten.

e) Re kann in Co schneller entlang von Versetzungen diffundieren.

die gleiche Menge Re in Co nur zu einer γ -Konzentration von ca. 1.7 at.% führen. Dies reduziert die effektive Diffusion im Fall von Ni um einen Faktor 13, während bei Co nur ein Faktor 1.7 gefunden wird.

Doch selbst wenn die Anreicherung von Re in γ stärker ausgeprägt wäre, wäre nach dem Modell der effektiven Diffusion von Zhu et al.[73], unter Verwendung der experimentell ermittelten Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien aus [150, 152, 256, 259], der verlangsamende Effekt von Re längst nicht so ausgeprägt. Wie in Abb. 4.51b zu sehen, ändern sich die Faktoren nicht, wenn statt den Rein-Elementen die Matrixzusammensetzungen zweier Re-haltiger Superlegierungen betrachtet werden: wenn in der Matrixzusammensetzung der Co-Basis Legierung ERBOCo-Re1 das vorhandene Re mit Co substituiert wird, sagt das Modell wiederum eine Erhöhung von D^{eff} um den Faktor 1.7 voraus. Analog dazu resultiert das Substituieren von Re durch Ni in der Matrix Ni-Basis Superlegierung AlloyRe zu einer Beschleunigung der Diffusivität um einen Faktor 13.

Offensichtlich spielt die Kombination aus starker Anreicherung von Re in γ und einem insgesamt großen Einfluss von Re auf die γ Diffusivität – wesentlich größer als in Co – eine Hauptrolle für die Erklärung des *Re-Effekts* in Ni-Basis Superlegierungen bzw. dessen Ausbleiben im Falle von Co. Ein Faktor 13 in der effektiven Diffusivität kann allerdings keine Verlangsamung der Kriechrate um einen Faktor ~ 100 erklären⁴⁰. Das vorliegende Modell unterschätzt also entweder den Einfluss von Re auf die Diffusivität – z.B. weil keine Koeffizienten zur Beschreibung der Wechselwirkung von Mischkristallatomen untereinander eingeführt werden – oder zusätzliche Effekte, die über konventionelle Diffusion hinausgehen, wie sie beispielsweise oben aufgeführt sind, sorgen für eine weitere Erhöhung der Kriechfestigkeit.

Re hat in Ni-Mischkristallen einen größeren Einfluss auf die Diffusivität als in Co, ...

...zudem ist bei gleichem c_0 , die Re-Konzentration in γ für Ni-Basis Superlegierungen größer.

39 Dabei handelt es sich nicht um die Matrixzusammensetzungen der Re-freien Legierungspendants ERBOCo-Re0 bzw. Alloy0 [253]. Da in diesen Legierungen auch die Gehalte der übrigen Legierungselemente nicht (im Allgemeinen) identisch mit denjenigen von ERBOCo-Re1 bzw. AlloyRe, wäre es schwieriger den Einfluss von Re zu isolieren, wenn diese zum Vergleich verwendet würden.

40 Der oben erwähnte Faktor 60 für die Verlangsamung der Diffusion in Alloy Re im Vergleich zu Alloy 0 [253] resultiert aus einer Kombination des Einflusses von Re und demjenigen der übrigen Legierungselemente.

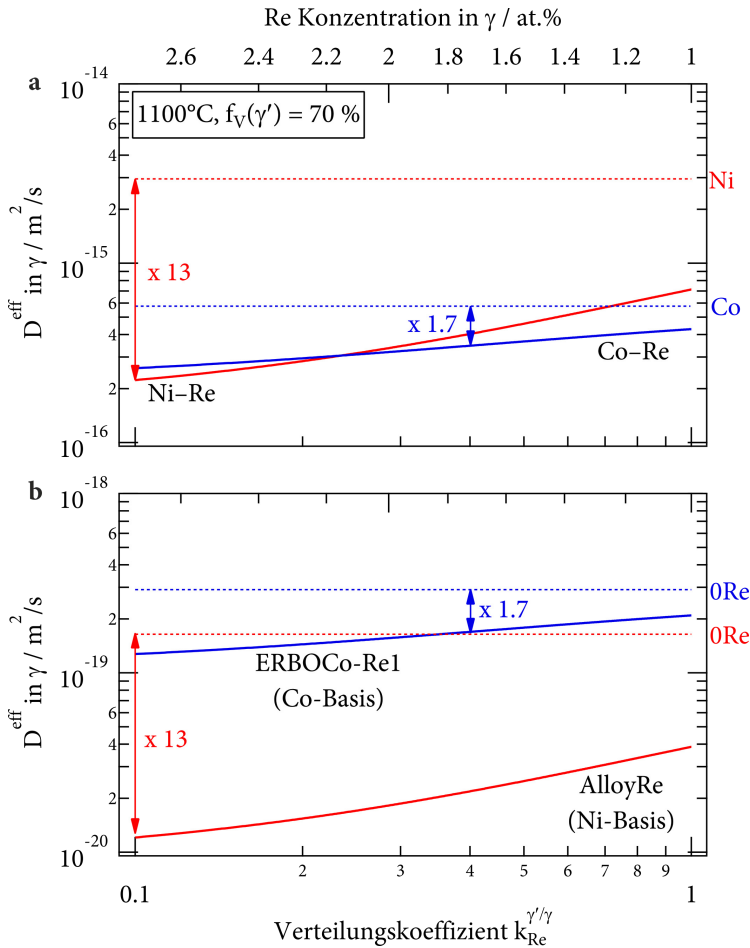


Abbildung 4.51: Einfluss von Re auf den effektiven Diffusionskoeffizienten bei 1100 °C von a) Co und Ni und b) der γ -Matrix, wie sie in der Co-Basis Legierung ERBOCo-1 und der Ni-Basis Legierung AlloyRe [253] bestimmt wurden. Die gestrichelten Linien geben im Fall a) die Selbstdiffusion der Elemente und in b) die effektive Diffusion der Matrix der angegebenen Legierungen an, wenn Re in diesen komplett durch das Basiselement substituiert würde³⁹. Die Umrechnung des Verteilungskoeffizienten (Gl. 2.5) in eine Konzentration erfolgte durch Annahme eines nominellen Re-Gehalts von 1 at.% und eines γ' -Volumenanteils von 70 %. Die Daten zur Berechnung von D^{eff} stammen aus [150, 250, 253, 258–262].

4.5 DIE ROLLE DER BASELEMENTE CO UND NI

In den vorangegangenen Abschnitten wurde bereits des Öfteren auf Unterschiede zwischen Ni- und Co-Basis Superlegierungen eingegangen. Jedoch ist ein Vergleich oft dadurch erschwert, dass sich Legierungen auch in den Gehalten vieler, wenn nicht sogar aller, enthaltenen Legierungselemente unterscheiden. Um wirklich systematisch den Einfluss des Baseelementes zu ermitteln, wurden daher im Rahmen dieser Arbeit Modelllegierungsreihen mit der Bezeichnung NCX entworfen, die sich nur im Ni/Co-Gehalt unterscheiden (siehe [Tabelle 3.1](#)).

Außerdem werden im folgenden Abschnitt auch die multinären Legierungen ERBOCo-0, -1 und -1X diskutiert, da sich auch diese nur im Ni/Co-Gehalt unterscheiden. Der Großteil der vorgestellten Ergebnisse beschränkt sich allerdings auf die Ni/Co-Modelllegierungen.

Es wird zunächst auf die Mikrostruktur und Seigerungen im Gusszustand eingegangen. Daraufhin wird dargestellt welchen Einfluss der Co-Gehalt in Superlegierungen auf die Phasenumwandlungstemperaturen hat und wie sich die Mikrostruktur der Legierungen nach den verschiedenen Wärmebehandlungen unterscheidet. Nachfolgend wird auf die Zusammensetzungen der γ - und γ' -Phasen eingegangen und gezeigt, dass diese eine sehr starke Abhängigkeit des Co-Gehaltes aufweisen. Die Änderung der Gitterfehlpassung wird anhand von Neutronenbeugungsexperimenten diskutiert. Zuletzt werden die mechanischen Eigenschaften der Legierungen vorgestellt, woraufhin der Versuch erfolgt, auftretende Unterschiede unter Zuhilfenahme beobachteter Planarfehler und Versetzungskonfigurationen zu erklären.

Auszüge der hier vorgestellten und diskutierten Ergebnisse sind bereits in [194, 217, 264, 265] veröffentlicht.

4.5.1 Segregationsneigung & Gießbarkeit

Die Ergebnisse der ESMA-Analyse an den Cr-haltigen, einkristallinen Legierungen NCX_{8Cr} sind in Form der Elementverteilungskarten von W in [Abb. 4.52](#) dargestellt.

Deutliche Änderungen des Segregationsverhaltens von W sind auf den ersten Blick zu erkennen. Während das Element auf der Ni-reichen Seite der Legierungsreihe, d.h. NC0_{8Cr} und NC25_{8Cr}

W ist in den Co-reichen Legierungen gleichmäßiger auf DC und IR verteilt.

stark in den Dendritenkernen angereichert ist, verteilt es sich mit zunehmendem Co-Gehalt gleichmäßiger im Gussgefüge, was konsistent ist mit den Beobachtungen von Tsunekane et al. [19]. In der Ni-freien Co-Basis Superlegierung NC100_{8Cr} reichert sich W sogar leicht in den interdendritischen Bereichen an. Dies ist in sofern erstaunlich, da W mit 3422 °C bei weitem die höchste Erstarrungstemperatur in diesem Legierungssystem besitzt. Es wäre also zu erwarten, dass es sich entsprechend stark im zuerst erstarrenden Festkörper, also den Dendritenkernen, anreichert—so wie es auch für Ni-Basis Legierungen beobachtet wird. Was die physikalische Ursache für die W-Anreicherung in der Schmelze ist, bleibt an dieser Stelle ungeklärt.

Die Segregationskoeffizienten k_s aller Legierungen wurden gemäß Abschnitt 3.4.2 ermittelt und sind in Abb. 4.53 zusammengefasst. Es sind bei allen Elementen relativ klare Trends auszumachen. Neben W ist Co das einzige Element, welches im DC angereichert ist. Es verteilt sich mit steigendem nominellen Co-Gehalt ebenfalls gleichmäßiger auf Festkörper und Schmelze. Die verbleibenden Elemente Ni, Al und Cr haben durchwegs Werte von $k_s < 1$, d.h. reichern sich in den interdendritischen Bereichen an. Diese Segregationstendenzen ändern sich mit steigendem Co-Gehalt jedoch auf unterschiedliche Weise: Ni reichert sich mit steigendem Co-Gehalt stärker in der Schmelze an, Cr verhält sich dem entgegengesetzt – zeigt also bei der Co-freien Legierung die höchste Anreicherung – und Al weist die deutlichste Anreicherung auf, wenn die Ni- und Co-Gehalte in der Legierung gleich sind (NC50_{8Cr}).

Insgesamt lässt sich also eine weit weniger ausgeprägte Segregationsneigung – insbesondere des kritischen Elementes W – in den Co-reichen Legierungen nachweisen. Erwartungsgemäß

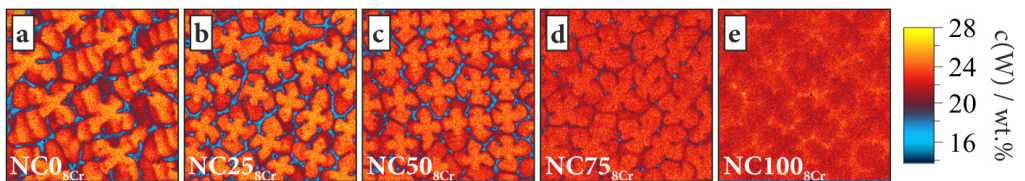


Abbildung 4.52: Durch ESMA bestimmte W-Segregation auf der Dendritenskala im Gusszustand der Legierungen a) ERBOCo-NC0_{8Cr}, b) -NC25_{8Cr}, c) -NC50_{8Cr}, d) -NC75_{8Cr} und e) -NC100_{8Cr}.

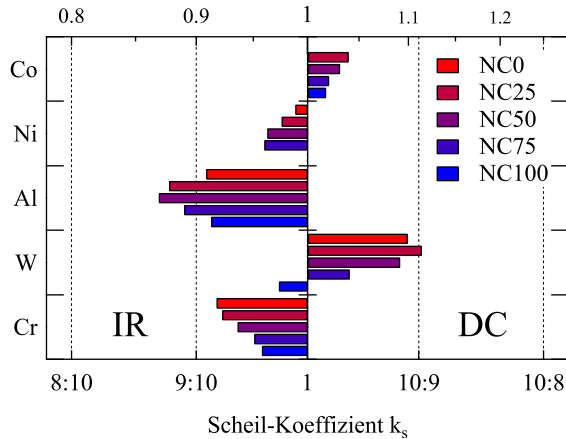


Abbildung 4.53: Anhand der Scheil-Gleichung ermittelte Segregationskoeffizienten der Legierungselemente in den Cr-haltigen Ni/Co-Basis Superlegierungen NCX_{8Cr} .

(vgl. [Abschnitt 2.2.2](#)) sollte dies zu einer besseren Gießbarkeit im Hinblick auf fehlorientierte Körner und *freckle*-Bildung führen. Dies wiederum würde das (einkristalline) Gießen großer Bauteile ermöglichen, was die Konstruktion größerer – und damit effizienterer – industrieller Gasturbinen ermöglichen würde. Versuche die vorliegende Legierungsserie auf ihre Anfälligkeit für *freckles* zu untersuchen, waren jedoch nicht erfolgreich [266]. Die Bedingungen konnten in der zur Verfügung stehenden Labor Bridgman-Anlage des WTM nicht ungünstig genug gewählt werden. Selbst in Legierungen, die für eine Anfälligkeit für *freckle*-Bildung bekannt sind, wie z.B. CMSX-4, konnten keine solchen Defekte erzeugt werden. Dies liegt hauptsächlich daran, dass nur einzelne Proben abgegossen werden konnten (im Vergleich zu den Gießtrauben, wie sie in der Industrie zum Einsatz kommen) und dadurch der sog. *Abschattungseffekt* fehlt und daran, dass die Geometrie dieser Proben – Stäbe oder Platten – weit weniger komplex ist, als diejenige realer Bauteile, die oft Gießkerne, Hinterschneidungen, *etc.* enthalten. Nichtsdestoweniger ist die Segregationsneigung der Co-reichen Legierungen geringer, sodass eine bessere Gießbarkeit weiterhin zu erwarten ist.

Dass dieses weniger ausgeprägte Seigerungsverhalten in komplexeren Legierungen nicht zwangsläufig erhalten bleibt, wurde bereits in [Abschnitt 4.4.1](#) gezeigt. Im Falle der multinären Co-Basis Superlegierung ERBoco-o wird dies besonders deutlich:

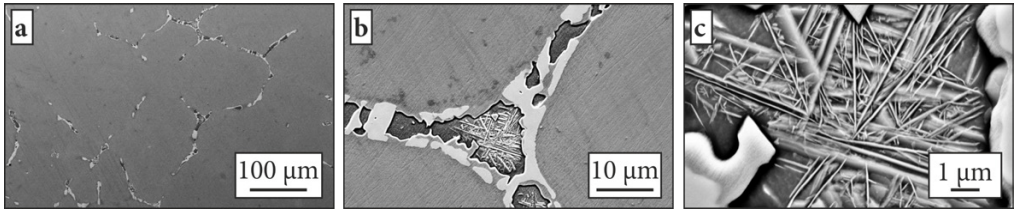


Abbildung 4.54: Intermetallische Phasen in den interdendritischen Bereichen der multinären Co-Basis Superlegierung ERBOCo-o (BSD).

In dieser bilden sich, wie in Abb. 4.54 dargestellt, gegen Ende der Erstarrung in den interdendritischen Bereichen zusätzliche IPs. Es können drei verschiedene Typen ausgemacht werden: eher blockartige und helle Phasen an der Grenze zwischen den Dendritenarmen und den IRs sowie eine ebenfalls helle, nadelige Phase, die ihrerseits eingebettet ist in eine dunkle Matrixphase.

Eine Möglichkeit Zusammensetzungsbereiche zu identifizieren, in denen sich IPs bilden – insbesondere TCPs – wurde von Seiser et al. [267] in Form von sog. *Strukturkarten* eingeführt. Sie basieren darauf, dass sich manche IPs – wie z.B. die Hume-Rothery Phasen [268] – beim Auftreten bestimmter Valenzelektronenverhältnisse der beteiligten Elemente bilden, während andere – wie z.B. die Laves-Phasen [269] – entstehen, wenn bestimmte Atomgrößenunterschiede vorliegen. Abhängig von diesen beiden Größen existieren also gewisse Stabilitätsbereiche verschiedener IPs. Die durchschnittliche Valenzelektronenzahl \bar{N} und der relative Atomvolumenunterschied $\frac{\Delta V}{\bar{V}}$ in einer Verbindung sind dabei wie folgt definiert:

$$\bar{N} = \sum_i c_i N_i \quad (4.1)$$

$$\frac{\Delta V}{\bar{V}} = \sum_{ij} c_i c_j \frac{\Delta V_{ij}}{\bar{V}_{ij}} = \sum_{ij} c_i c_j \frac{|V_i - V_j|}{0.5(V_i + V_j)} \quad (4.2)$$

Dabei ist c_i der Stoffmengenanteil des Elements i , N_i dessen effektive Anzahl an Valenzelektronen, und V_i das Atomvolumen, welches unter Verwendung der metallischen Atomradien aus [270–273] berechnet wurde. Werden diese beiden Größen – relativer Volumenunterschied der Atome und durchschnittliche Valenzelektronenzahl – gegeneinander aufgetragen, so ergibt sich die *Strukturkarte* oder *Phasenstabilitätskarte*. Abb. 4.55 zeigt

In komplexen Co-Basis Superlegierungen bilden sich verschiedene IPs während der Erstarrung.

Strukturkarten zeigen Stabilitätsfenster von TCP-Phasen an.

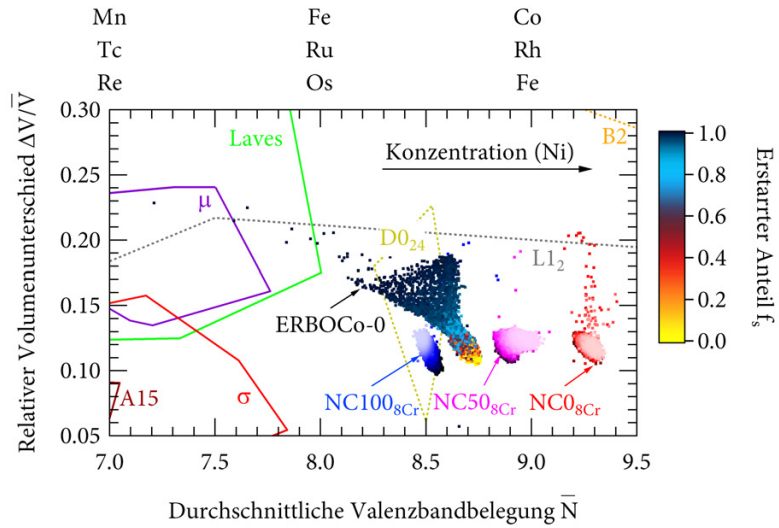


Abbildung 4.55: Phasenstabilitätskarte nach [267]. Eingetragen sind die mittels WDX bestimmten und rekonstruierten Zusammensetzungsänderungen während der Erstarrung von ERBOCo-0, NC0_{8Cr}, NC50_{8Cr} und NC100_{8Cr}. Der erstarrte Anteil ist im Fall von ERBOCo-0 durch die angegebene Skala farblich kodiert, für die NCX_{8Cr} Legierungen stehen heller werdende Datenpunkte für die fortschreitende Erstarrung.

einen Ausschnitt aus einer solchen Strukturkarte. Es sind farblich voneinander abgegrenzte Fenster zu erkennen, die die Stabilitätsbereiche von TCP-Phasen klar voneinander trennen. Alle Zusammensetzungen, die eine gewisse Struktur formen können, liegen innerhalb dieser Fenster. Manche Stabilitätsbereiche überlappen allerdings—für Zusammensetzungen, die in solche Fenster fallen, kommen mehrere Strukturen in Frage. Die $L1_2$ - und $B2$ -Strukturen füllen einen großen Teil der Zeichnungsfläche aus. Dies liegt darin begründet, dass die Stabilität dieser nicht topologisch dicht gepackten Kristallstrukturen kaum von \bar{N} und $\Delta V/\bar{V}$ abhängt.

Bei der Erstarrung von ERBOCo-0 bewegt sich c_s auf die TCP-Stabilität zu.

In diese Karte wurden nun die einzelnen Messpunkte aus den ESMA mappings der Legierungen ERBOCo-0, NC0_{8Cr}, NC50_{8Cr} und NC100_{8Cr} im Gusszustand eingetragen—pro Legierung also 40 000 Datenpunkte. Die einzelnen Messpunkte liefern in dieser Darstellung eine Aussage darüber, ob sich bei einer gewissen Zusammensetzung eine bestimmte Phase bilden kann. Die Segregationen, die während der Erstarrung auftreten, bewirken nun, dass sich die Position der Zusammensetzung des erstarrenden

Festkörpers während der Erstarrung in dieser Auftragung verändert. Der ermittelte Festphasenanteil während der Erstarrung (vgl. [Abschnitt 3.4.2](#)) ist für die Legierung ERBOCo-o in Form einer Farbskala dargestellt. Es ist zu beobachten, dass \bar{N} während der Erstarrung zunächst abnimmt, während $\Delta V/\bar{V}$ zunimmt. Gegen Ende der Erstarrung kommt es zu einer deutlichen Spaltung des Erstarrungsverlaufes, wobei der linke Arm den Stabilitätsbereich der Do₂₄-Phase durchläuft und einige Datenpunkte in das Fenster der Laves-Phasen fallen.

Durch TEM Untersuchungen konnten wir in [217] zeigen, dass es sich bei den blockartigen, hellen Ausscheidungen, die in [Abb. 4.54](#) zu sehen sind, tatsächlich, um C₁₄ Laves-Phasen handelt—die Vorhersage aus der Strukturkarte trifft also für diese TCP-Phase zu. Die dunkle Matrix-Phase, in welche die nadeligen Ausscheidungen eingebettet sind, konnte als B₂ identifiziert werden. Die Nadeln selbst waren zwar zu klein für eine Identifizierung der Kristallstruktur, allerdings stützen CALPHAD Rechnungen die aus der Strukturkarte gewonnenen Erkenntnisse, nämlich dass es sich bei dieser Phase um Do₂₄ handelt. Allerdings kommt auch die Do₁₉-Phase in Betracht, die allerdings hier nicht dargestellt ist [264].

Nicht alle dieser in ERBOCo-o auftretenden Phasen konnten im Versuch einer Lösungsglühung bei 1300 °C aufgelöst werden [274]. Generell ist eine Ausbildung von *Fremdphasen* in Superlegierungen – egal ob während Erstarrung, Wärmebehandlung oder im Einsatz – nicht wünschenswert. In der Strukturkarte gilt es also Zusammensetzungen in der Nähe der TCP Stabilität zu vermeiden. Die Datenpunkte der NCX_{8Cr} Legierungen, die ebenfalls in [Abb. 4.55](#) dargestellt sind, liefern bereits eine Möglichkeit, wie dies zu erreichen ist. Die zu diesen Legierungen gehörigen Punkte sind ebenfalls mit einer Farbkodierung versehen, die den bereits erstarrten Anteil mit heller werdenden Punkten angibt. Es ist zum einen zu erkennen, dass die Datenpunkte aller drei Legierungen, aufgrund ihrer weniger komplexen Zusammensetzung und ihrer weniger ausgeprägten Segregationsneigung, einen wesentlich engeren Bereich der Karte einnehmen als dies für ERBOCo-o der Fall war. Zum anderen ist aber auch der Einfluss des Ni-Gehaltes in der jeweiligen Legierung deutlich zu erkennen: Je mehr Ni in der Legierung vorhanden ist, desto weiter rechts liegen die Datenpunkte in der Karte, da Ni im Vergleich zu Co ein Elektron mehr besitzt. Zudem ändert sich auch die Richtung,

Durch die Erhöhung des Ni-Gehaltes kann die TCP-Bildung vermieden werden.

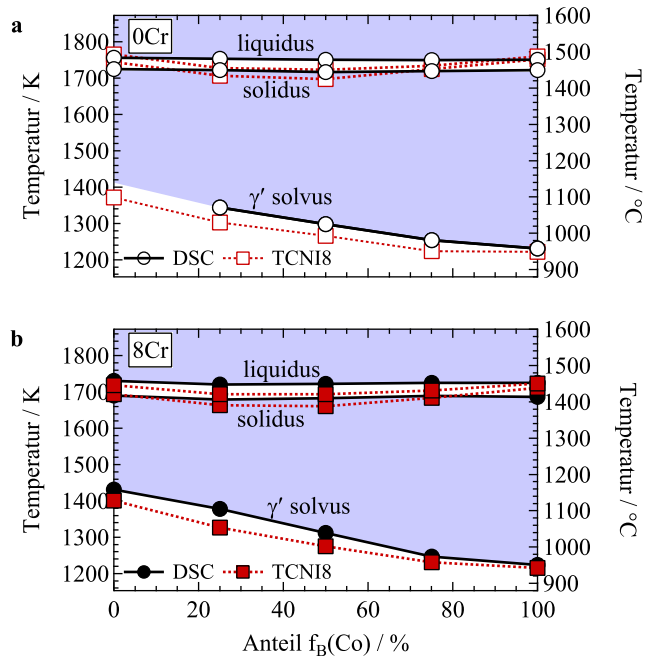


Abbildung 4.56: Vergleich der experimentell bestimmten (DSC) und mittels CALPHAD errechneten Umwandlungstemperaturen der NCX Legierungen a) ohne und b) mit Cr in Abhängigkeit des Co-Gehalts.

in die sich die Zusammensetzung während der Erstarrung in der Karte bewegt. Während in den Co-reichen Legierungen $\text{NC100}_{8\text{Cr}}$ und ERBOCo-o die Zusammensetzungen in Richtung der TCP Stabilität streben, entfernen sich die beiden anderen Legierungen davon. Ein gewisser Anteil von Ni scheint also in Co-Basis Superlegierungen allein zur Vermeidung der Bildung von TCP-Phasen notwendig zu sein. Dies ist im Falle von Legierung ERBOCo-1 geglückt, indem der Ni-Gehalt von 20 auf 32 at.% erhöht wurde. Wie bereits in Abb. 2.1 zu sehen, treten zwar auch in dieser Legierung im Gusszustand noch vereinzelt IPs auf, diese lassen sich jedoch während der Wärmebehandlung vollständig auflösen.

4.5.2 Phasenumwandlungen & Mikrostruktur

Die Umwandlungstemperaturen der NCX Modellegierungen, wie sie aus den DSC-Messungen bestimmt und mittels

CALPHAD unter Verwendung der TCNI8 Datenbank berechnet wurden, sind in [Abb. 4.56a](#) und [4.56b](#) dargestellt. Die DSC-Messungen zeigen für beide Legierungsserien (mit und ohne Cr), dass die γ' -Solvustemperaturen mit steigendem Co-Gehalt abnehmen, während sich die Solidus- und Liquidustemperaturen kaum verändern. Die Zugabe von 8 at.% Cr erniedrigt die Schmelztemperaturen über den gesamten Zusammensetzungsbereich um etwa 40 °C. Der Cr-Gehalt hat kaum Einfluss auf die γ' -Solvustemperatur der Co-reichen Legierung, erhöht allerdings die Solvustemperatur in den Ni-reichen Legierungen um etwa 30 °C.

Die experimentellen Trends werden auch durch die thermodynamischen Rechnungen richtig wiedergegeben, jedoch treten Abweichungen der Umwandlungstemperaturen von bis zu 50 °C auf. Außerdem werden bei 900 °C zusätzlich andere intermetallische Phasen im Gleichgewicht mit γ/γ' vorhergesagt (z.B. $\mu/D8_5$ & $\beta/B2$), die experimentell allerdings nicht beobachtet wurden.

Die Mikrostruktur aller (polykristallinen) Legierungen nach der Standardwärmebehandlung von 1250 °C / 24 h + 900 °C / 100 h ist in [Abb. 4.57](#) dargestellt. Alle Legierungen zeigen die typische γ/γ' -Mikrostruktur, allerdings erscheinen die γ' -Ausscheidungen in den Cr-haltigen Legierungen in [Abb. 4.57b](#) etwas runder. Wie in [Abschnitt 4.3](#) bereits gezeigt, reduziert das Legieren mit Cr die γ/γ' -Gitterfehlpassung, was die wahrscheinliche Ursache des Unterschieds in der Teilchenmorphologie ist. Hierauf wird später noch genauer eingegangen.

Der Kontrast in den BSD Mikrostrukturaufnahmen invertiert sich in beiden Legierungsserien mit steigendem Co-Gehalt von dunklen zu hellen γ' -Ausscheidungen. Dies wird verursacht durch eine Änderung des Verteilungsverhaltens der Elemente – insbesondere W – und wird ebenfalls weiter unten adressiert. Alle Legierungen weisen eher niedrige γ' -Volumenanteile von 35 bis 55 % auf, beide Serien zeigen jedoch ein Maximum im mittleren Zusammensetzungsbereich, wie es in [Abb. 4.58](#) ersichtlich ist.

Der maximale Volumenanteil tritt im Falle der Cr-freien Legierungen in NC50_{oCr} mit etwa 56 % auf, für die Cr-haltigen Legierung liegt NC75_{8Cr} mit 50 % am höchsten. Die – unter Verwendung der APT Daten über das unter [Gl. 2.3.1](#) erläuterte Hebelgesetz bestimmten – Phasenanteile stimmen gut mit den aus der Mikrostrukturanalyse ermittelten Werten überein. Die

Das Verhältnis von Ni und Co hat kaum Einfluss auf die Solidus- und Liquidustemperaturen, jedoch haben Ni-reiche Legierungen eine höhere γ' -Solvustemperatur.

Aktuelle Datenbanken beschreiben die Phasenumwandlungstemperaturen gut.

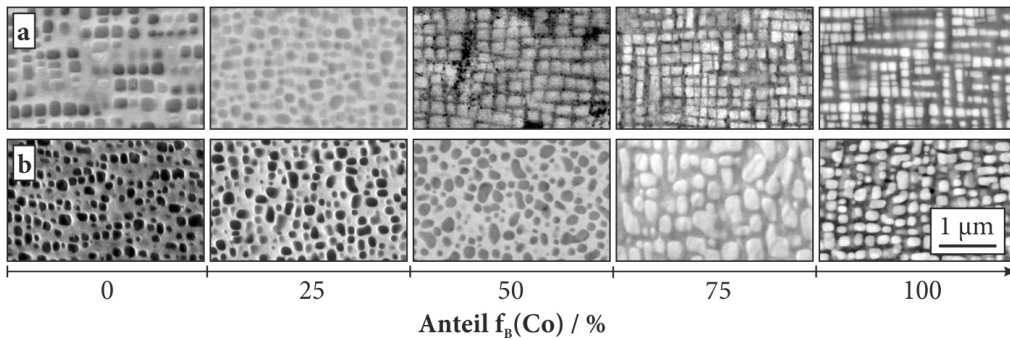


Abbildung 4.57: Mikrostrukturaufnahmen (BSD) der Legierungen a) $\text{NCX}_{o\text{Cr}}$ ohne und b) mit Cr $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$ nach Wärmebehandlung bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ für 100 h.

Der γ' -Volumenanteil der Co/Ni-Basis Legierungen wird im mittleren Zusammensetzungsbereich maximal.

Abweichung dieser beiden Methoden im Fall von $\text{NC100}_{8\text{Cr}}$ wird aller Wahrscheinlichkeit nach von tertiären γ' -Ausscheidungen verursacht, welche in der Rekonstruktion der APT Daten gefunden wurden. Diese erschweren die Ermittlung der Phasenzusammensetzungen, wie sie bei der Auslagerungstemperatur vorlagen und führen so zu dem größeren Fehlerbalken des Phasenanteils für diese Legierung (vgl. Gl. 2.3.1). Die in Abb. 4.58 enthaltene Trendlinie orientiert sich daher an den Datenpunkten der Bildanalyse.

Um die Stabilität der Mikrostruktur zu untersuchen, wurden die Legierungen für zusätzliche 1000 h bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ ausgelagert. Das Ergebnis ist in Abb. 4.59 dargestellt. In fast allen Legierungen sind die Ausscheidungen nur leicht vergrößert, während sich ihre Morphologie hin zu einer etwas kubischeren Erscheinung verändert hat. In $\text{NC50}_{8\text{Cr}}$ sind die γ' -Ausscheidungen allerdings noch immer fast vollständig rund—ein Hinweis darauf, dass in dieser Legierung eine besonders niedrige γ/γ' -Gitterfehlpassung vorliegt. In der Ni-freien Legierung $\text{NC100}_{8\text{Cr}}$, ist die γ/γ' -Mikrostruktur teilweise zugunsten von anderen Phasen zersetzt. Konsistent mit den Untersuchungen von Bauer *et al.* [176] ist also in Cr-haltigen Legierungen ein kritischer Ni-Gehalt notwendig, um die γ/γ' -Mikrostruktur zu stabilisieren. In keiner anderen Legierung wurden zusätzliche IPs gefunden—auch nicht in der ternären Co–9Al–8W Legierung $\text{NC100}_{o\text{Cr}}$. Wenn die γ' -Phase im ternären Co–Al–W System also tatsächlich *nur* metastabil sein sollte, wie es manche Forschergruppen für wahrscheinlich

In der Ni-freien Legierung bilden sich andere Phasen auf Kosten von γ/γ' .

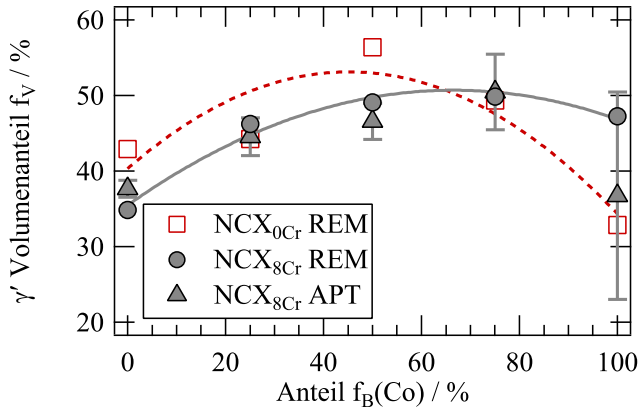


Abbildung 4.58: Mittels REM-Bildanalyse bzw. über das Hebelgesetz aus APT-Messungen errechnete γ' -Volumenanteile der NCX Legierungen mit und ohne Cr.

halten [27, 136–140], so ist die Umwandlungskinetik bei 900 °C zumindest hinreichend langsam.

Die Mikrostrukturen der beiden komplexeren Legierungen ERBOCo-1 und -1X sind in Abb. 4.60 dargestellt. TEM-Aufnahmen dieser beiden Legierungen wurden außerdem bereits in den wissenschaftlichen Grundlagen in Abb. 2.4 gezeigt. Für ERBOCo-1 sind die relevanten Mikrostrukturparameter unter Abschnitt 4.4.2 diskutiert worden. Werden nun in dieser Legierung die Co- und Ni-Gehalte von 44,5 bzw. 32 at.% vertauscht, entsteht die Ni-Basis Legierung ERBOCo-1X. Wie in den Mikrostrukturaufnahmen ersichtlich, hat diese vermeintlich kleine Änderung enormen Einfluss auf die Morphologie der Ausscheidungen. Während ERBOCo-1 noch eckige Ausscheidungen aufweist, sind die Ausscheidungen in ERBOCo-1X rundlich und haben keine offensichtliche Vorzugsorientierung, was auf eine Gitterfehlpassung nahe null schließen lässt. Außerdem ist auch im Falle dieser komplexen Legierungen der Kontrast in den BSD-Aufnahmen invers, sodass γ' in ERBOCo-1 heller und in ERBOCo-1X dunkler als die Matrix erscheint. In den TEM-Aufnahmen (Abb. 2.4) sind bei genauerer Betrachtung außerdem für beide Legierungen sehr kleine γ' -Ausscheidungen zu erkennen. Bei diesen handelt es sich um tertiäre γ' -Ausscheidungen, die sich während der Abkühlung von der letzten Auslagerungstemperatur

Das Vertauschen der Ni- und Co-Gehalte in ERBOCo-1 führt zu einer deutlichen Änderung der γ' -Morphologie.

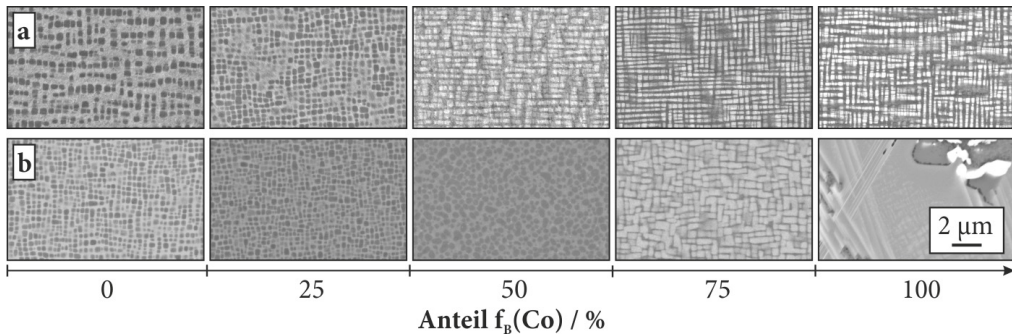


Abbildung 4.59: Mikrostrukturaufnahmen (BSD) der Legierungen mit variierendem Co-Gehalt nach Langzeitauslagerung bei 900 °C für 1100 h: a) $\text{NCX}_{0\text{Cr}}$ ohne und b) $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$ mit Cr.

bilden und über 900 °C nicht stabil. Folglich beeinflussen sie die mechanischen Eigenschaften bei diesen Temperaturen nicht.

Die Ursachen für die veränderte Teilchenmorphologie sowie die Kontrastumkehr in den Mikrostrukturaufnahmen bei Erhöhung des Co-Gehalts werden im folgenden Abschnitt eingehend erläutert.

4.5.3 Gitterfehlpassung & Verteilungsverhalten

Da die im vorherigen Abschnitt erläuterten Unterschiede in der Ausscheidungsmorphologie üblicherweise mit der Änderung der Gitterfehlpassung assoziiert werden, wurden Beugungsexperimente – in diesem Fall Neutronenbeugung – durchgeführt, um die Gitterparameter von γ und γ' zu bestimmen. Die Diffraktogramme der Cr-haltigen Legierungen sind in Abb. 4.61 dargestellt.

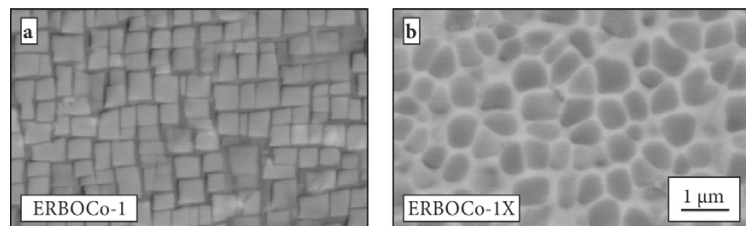


Abbildung 4.60: Mikrostrukturaufnahmen (BSD) der Legierungen a) ERBOCo-1 und b) ERBOCo-1X im standardausgelagerten Zustand (1050 °C/5 h + 900 °C/16 h).

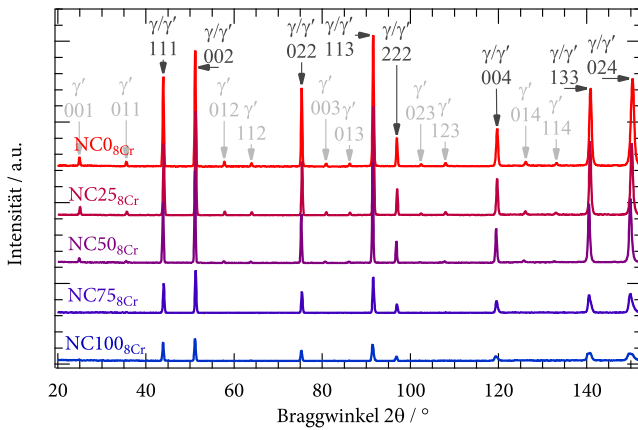


Abbildung 4.61: Diffraktogramme aus den Neutronenbeugungsexperimenten an den Cr-haltigen Ni/Co-Basis Superlegierungen $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$. Alle Kurven haben die gleiche Skalierung.

Es treten nur Reflexe der γ - und γ' -Phasen auf. Die Intensität aller Reflexe nimmt mit zunehmendem Co-Gehalt deutlich ab. Dies wird durch eine geringere Neutronenstreuungslänge von Co im Vergleich zu Ni verursacht. Die Intensität der Überstrukturreflexe nimmt jedoch noch deutlicher mit dem Co-Gehalt ab und verschwindet bei $\text{NC75}_{8\text{Cr}}$ und $\text{NC100}_{8\text{Cr}}$ nahezu vollständig. Abgesehen von der niedrigen Neutronenstreuungslänge des Co, kommen noch andere Gründe für die Erklärung dieses Phänomens in Frage: Zum einen könnte die Ordnung der L_{12} -Phase abnehmen, zum anderen könnte die durchschnittliche Neutronenstreuungslänge der B-Atome in der A_3B -Struktur, derjenigen der Atome auf dem A-Untergitter gleichen. So wäre selbst bei perfekter Ordnung⁴¹ kein Überstrukturreflex sichtbar. Da die Überstrukturreflexe in TEM und XRD sehr deutlich sichtbar sind, erscheint letzteres tatsächlich der Grund für die abnehmende Intensität der Überstrukturreflexe in den Co-reichen Legierungen zu sein.

Die Fundamentalreflexe aller Legierungen – auch derjenigen, die kaum Überstrukturreflexe zeigen – sind mehr oder minder asymmetrisch. Die 004-Reflexe der Legierungen $\text{NC25}_{8\text{Cr}}$ und $\text{NC75}_{8\text{Cr}}$ sind exemplarisch in Abb. 4.62 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Reflex von $\text{NC25}_{8\text{Cr}}$ eher symmetrisch ist

Die Intensität aller Reflexe in der Neutronenbeugung wird mit zunehmendem Co-Gehalt schwächer.

⁴¹ Perfekte Ordnung hieße in diesem Fall, dass alle Co und Ni Atome auf den A Plätzen sitzen und alle Al, W und Cr Atome auf dem B Untergitter.

Tabelle 4.6: Gitterparameter und -fehlpassung in den chromhaltigen Ni/Co-Basis Superlegierungen $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$.

	$\text{NC0}_{8\text{Cr}}$	$\text{NC25}_{8\text{Cr}}$	$\text{NC50}_{8\text{Cr}}$	$\text{NC75}_{8\text{Cr}}$	$\text{NC100}_{8\text{Cr}}$
$a_\gamma / \text{\AA}$	3.5834	3.5833	3.5837	3.5808	3.5817
$a_{\gamma'} / \text{\AA}$	3.5793	3.5808	3.5852	3.5848	3.5884
$\delta / \%$	-0.11	-0.07	+0.04	+0.11	+0.19

und linksseitig nur eine sehr kleine Schulter aufweist, während $\text{NC75}_{8\text{Cr}}$ eine ausgeprägtere Asymmetrie hin zu größeren Beugungswinkeln zeigt. Dies wird jeweils durch die etwas kleinere bzw. größere Gitterkonstante der γ' -Phase verursacht. Die Position des γ' -Peaks wurde jeweils unter Zuhilfenahme der Überstrukturreflexe ermittelt.

Es ist also bereits an dieser Stelle zu erkennen, dass δ für die Ni-reichen Legierungen negativ und für die Co-reichen Legierungen positiv ist. Die Resultate der Auswertung aller auftretenden Reflexe sind [Tabelle 4.6](#) zu entnehmen; [Abb. 4.63](#) stellt diese Ergebnisse in Form der Gitterfehlpassung graphisch dar.

Mit zunehmendem Co-Gehalt ändert sich δ linear von -0.11% in der Ni-Basis Legierung $\text{NC0}_{8\text{Cr}}$ hin zu 0.19% in $\text{NC100}_{8\text{Cr}}$. Dabei ist zu beachten, dass die Neutronenbeugungsexperimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Allerdings ist die runde Form der Ausscheidungen im mittleren Zusammensetzungsbereich ein starkes Indiz dafür, dass der Trend auch bei

Die Gitterfehlpassung ändert sich linear zwischen der Ni- und der Co-Basis Superlegierung.

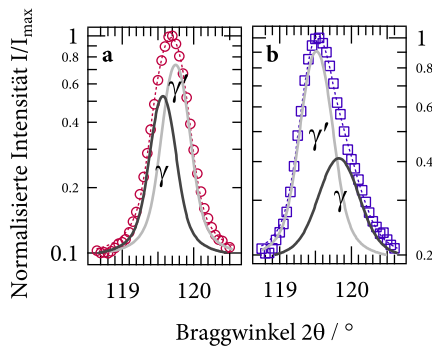


Abbildung 4.62: Vergrößerte 004-Beugungsreflexe der Legierungen a) $\text{NC25}_{8\text{Cr}}$ und b) $\text{NC75}_{8\text{Cr}}$.

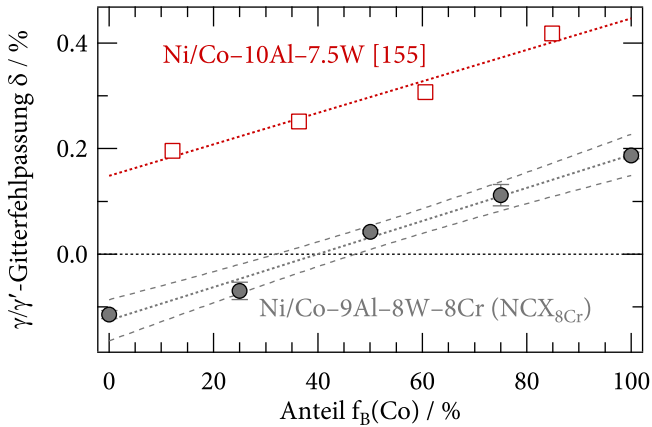


Abbildung 4.63: Gitterfehlpassung δ der Cr-haltigen Legierungen $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$ im Vergleich mit den Cr-freien Legierungen aus [155] in Abhängigkeit des Co-Anteils.

der Auslagerungstemperatur von 900 °C erhalten bleibt. Erwartungsgemäß würde die Gitterfehlpassung aller Legierungen mit steigender Temperatur zu etwas negativen Werten verschoben werden, wie dies auch für Co–Al–W und Co–Al–W–Ta Legierungen in Abb. 4.20 gezeigt wurde.

Dass δ mit zunehmendem Co-Gehalt größer wird, wurde bereits von Shinagawa *et al.* beobachtet, deren Daten ebenfalls in Abb. 4.63 aufgenommen sind. Ihre Cr-freie Legierungsserie der Zusammensetzung Co-xNi-10Al-7.5W, zeigt jedoch keinen Nulldurchgang von δ , sondern weist durchwegs positive Werte auf, die über den gesamten Zusammensetzungsbereich um etwa 0.26 Prozentpunkte höher liegen als diejenigen von $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$. Da sich diese Cr-freien Legierungen kaum von den in dieser Arbeit untersuchten Legierungen der Serie $\text{NCX}_{0\text{Cr}}$ unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass δ auch in letzteren durchweg positiv ist. Dass die Zugabe von Cr die Gitterfehlpassung reduziert – genauer: zu negativeren Werten verschiebt – ist konsistent mit den Ergebnissen, die in Abschnitt 4.3 diskutiert wurden. Auch in dort beschriebenen Legierungen sorgt die Zugabe von 8 at.% Cr zu einer Änderung von δ um 0.18 bis 0.26 Prozentpunkte (vgl. Abb. 4.32).

Für ERBOCo-1 und -1X liegen keine Messungen der Gitterfehlpassung vor. Im Vergleich mit anderen Mikrostrukturen ist

Nur die Gitterfehlpassung der Cr-haltigen und Ni-reichen Legierungen ist negativ.

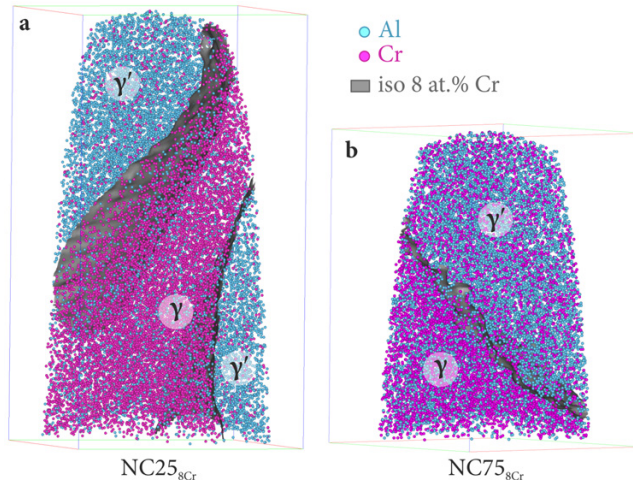


Abbildung 4.64: Elementverteilungskarten (APT) der Legierungen a) NC25_{8Cr} und b) NC75_{8Cr}

allerdings davon auszugehen, dass in dieser Legierung mit zwar würfelförmigen, an den Ecken aber bereits etwas abgerundeten, Ausscheidungen eine vergleichsweise niedrige positive Gitterfehlpassung vorliegt ($\sim 0.2\%$). In ERBOCo-1X mit fast vollständig runden Ausscheidungen ohne klare Vorzugsorientierung liegt δ dagegen erwartungsgemäß sehr nahe bei null.

Um Änderungen von Phasenzusammensetzungen zu identifizieren, die für die Variation der Gitterparameter verantwortlich sein könnten, wurde APT durchgeführt. Die Rekonstruktion zweier Proben der NCX_{8Cr} Legierungsserie ist in Form von Elementverteilungskarten von Cr und Al in Abb. 4.64 dargestellt. Die γ/γ' -Grenzfläche ist durch eine 8 at.% Cr-Isokonzentrationsfläche gekennzeichnet. Qualitativ ist bereits zu erkennen, dass sich sowohl Al als auch Cr in der Co-reicheren Legierung NC75_{8Cr} gleichmäßiger auf die beiden Phasen γ und γ' verteilen.

Das Verteilungsverhalten der Elemente ist in Form des Verteilungskoeffizienten $k_i^{\gamma'/\gamma}$ in Abb. 4.65 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich Al in den Ni-reichen Legierungen stark in γ' anreichert ($k_i^{\gamma'/\gamma} > 4$), während es in der reinen Co-Basis Legierung NC100_{8Cr} nahezu gleichmäßig verteilt ist. Cr zeigt mit $k_i^{\gamma'/\gamma} \approx 0.2$ ebenfalls das ausgeprägteste Verteilungsverhalten auf der Ni-reichen Seite der Legierungsserie, wobei es sich im Gegensatz zu Al in γ anreichert. Die deutlichste Änderung ist

Cr und Al sind in Co-Basis Superlegierungen gleichmäßiger verteilt.

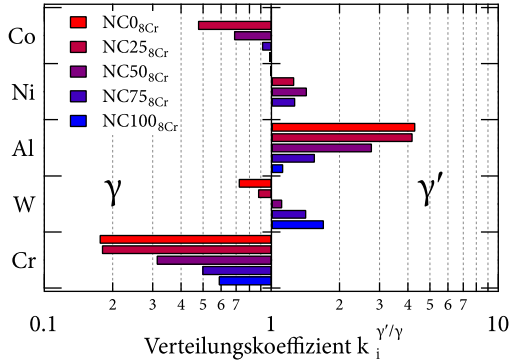


Abbildung 4.65: γ'/γ -Verteilungskoeffizienten $k_i^{\gamma'/\gamma}$ der Legierungselemente i in den Cr-haltigen NCX_{8Cr} Legierungen.

allerdings bei dem Element W zu beobachten: Es ist auf der Ni-reichen Seite des Legierungssystems in γ angereichert ($k_i^{\gamma'/\gamma} \approx 0.7$), segregiert jedoch in den Co-Basis Legierungen stark in γ' ($k_i^{\gamma'/\gamma} \approx 1.7$). Im mittleren Zusammensetzungsbereich ist es dagegen einigermaßen gleichmäßig auf γ und γ' verteilt. Diese Umkehrung des bevorzugten Verteilungsverhaltens von W ist wahrscheinlich der Hauptgrund für die Änderung der Gitterfehlpassung mit zunehmendem Co-Gehalt, da es in beiden Phasen den höchsten Vegardschen Koeffizienten aller beteiligten Elemente aufweist [161].

In Abb. 4.66 werden die Verteilungskoeffizienten der Elemente in den Cr-haltigen Legierungen in einer anderen Darstellung mit denjenigen der Cr-freien Legierungen aus [155] verglichen. Die Trends aller Elemente, die in beiden Legierungsserien vorkommen, sind identisch. Jedoch scheint die Anreicherung in den jeweiligen Phasen stärker ausgeprägt zu sein, wenn Cr in der Legierung vorhanden ist. In Übereinstimmung mit den Erkenntnissen, die anhand der Cr-haltigen Legierungen gewonnen wurden (vgl. Abb. 4.34) bzw. den veröffentlichten Daten aus [135, 195], bildet W hiervon die einzige Ausnahme—es ist in Anwesenheit von Cr weniger stark in γ' angereichert. Die sehr deutliche Anreicherung von Cr in γ ist aller Wahrscheinlichkeit nach der Hauptgrund für die niedrigere, teilweise sogar negative, γ/γ' -Gitterfehlpassung dieser Legierungen im Gegensatz zu den Cr-freien Legierungen aus [155] mit ähnlichem Ni/Co-Verhältnis. Insgesamt ist in dieser Darstellung sehr gut ersichtlich, dass sich alle Elemente – wieder

W ist in Ni-Basis in γ und in Co-Basis Superlegierungen in γ' angereichert

Cr verstärkt die Anreicherung der Elemente in ihren bevorzugten Phasen.

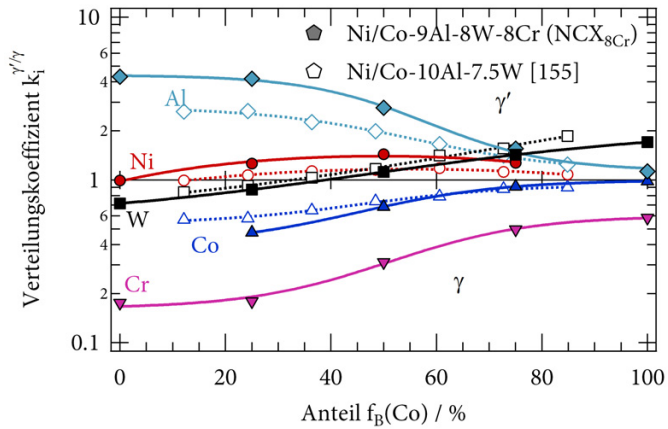


Abbildung 4.66: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom Co-Gehalt in den $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$ Legierungen im Vergleich mit den mit den Cr-freien Legierungen aus [155].

mit Ausnahme von W – mit steigendem Co-Gehalt gleichmäßiger auf die beiden Phasen verteilen.

Die gleichen Tendenzen bleiben auch bei Betrachtung der komplexeren Legierungen ERBOCo-1 und -1X erhalten, deren rekonstruierte Elementverteilungskarten in Abb. 4.67 anhand der Elemente Cr und Al und von 5 at.% Cr-Isokonzentrationsflächen dargestellt sind. Wie in den TEM-Aufnahmen der Legierungen Abb. 2.4 sind kleine γ' -Ausscheidungen zu erkennen, die aus der Abkühlung von der Wärmebehandlungstemperatur stammen. Bereits in dieser Darstellung ist qualitativ zu erkennen, dass sowohl Cr als auch Al in der Ni-reichen Legierung ERBOCo-1X stärker in den jeweiligen Phasen angereichert sind.

Das bevorzugte Verteilungsverhalten der Elemente bleibt auch in den multinären Legierungen erhalten.

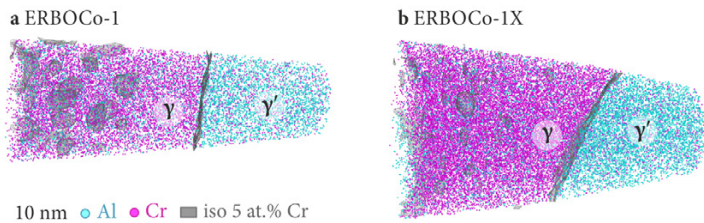


Abbildung 4.67: APT Elementverteilungskarten von Al und Cr in den Legierungen ERBOCo-1 und -1X. Die γ/γ' -Grenzflächen sind durch 5 at.% Cr-Isokonzentrationsflächen dargestellt..

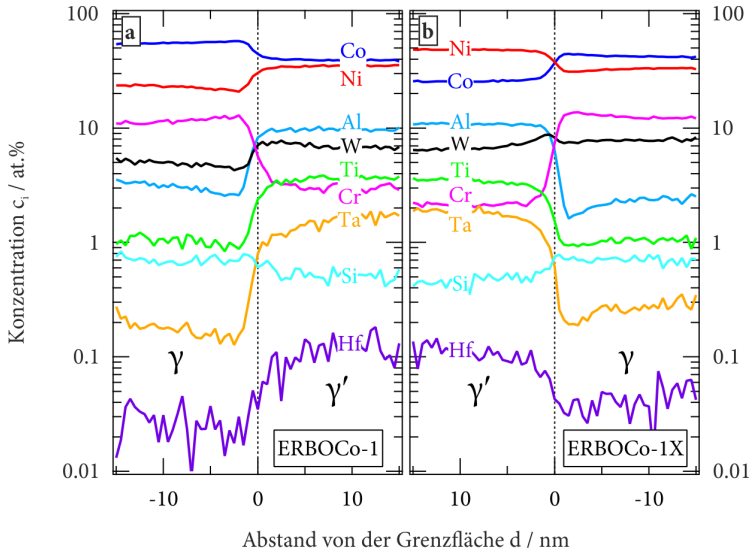


Abbildung 4.68: Proxigramm aus der APT über eine γ/γ' -Grenzfläche in den Legierungen a) ERBOCo-1 und b) ERBOCo-1X.

Das dazugehörige Proxigramm aller Legierungselemente über die γ/γ' -Grenzfläche der jeweils großen Ausscheidung, Abb. 4.68, zeigt dies auch quantitativ. Auffällig ist wiederum insbesondere W: während es in ERBOCo-1 in γ' angereichert ist, liegt in ERBOCo-1X eine etwas höhere W-Konzentration in der γ -Phase vor. Die Legierungselemente Ti, Ta und Hf verhalten sich in beiden Legierungen sehr ähnlich, wobei sie alle in der Co-reichen Legierung ERBOCo-1 etwas stärker in γ' angereichert sind. Auch bei Co und Ni bleibt die jeweilige Tendenz erhalten: Co hat in beiden Legierungen höhere Konzentrationen in γ , Ni in γ' . Erwähnenswert ist jedoch, dass der Co-Gehalt beider Phasen in der Co-reichen Legierung ERBOCo-1 den Ni-Gehalt übertrifft, während die γ -Matrix in der Ni-reichen Legierung ERBOCo-1X ärmer an ihrem Basiselement Ni ist—d.h. gewissermaßen liegt in ERBOCo-1X eine nickelbasierte Ausscheidungsphase in einer Co-Basis Matrix vor.

In ERBOCo-1X basiert γ hauptsächlich auf Co und γ' auf Ni.

Eine Bestimmung des γ' -Volumenanteils f_v aus diesen APT-Messungen mittels Gl. 2.4 ergibt für ERBOCo-1 69.6(24) % und für ERBOCo-1X 67.5(34) %. Im Rahmen der Messgenauigkeit weisen diese Legierungen also in etwa den gleichen γ' -Volumenanteil auf. Der so bestimmte Wert für ERBOCo-1 ist etwas höher, als der in Abschnitt 4.4.2 genannte Volumenanteil von 60 % aus der

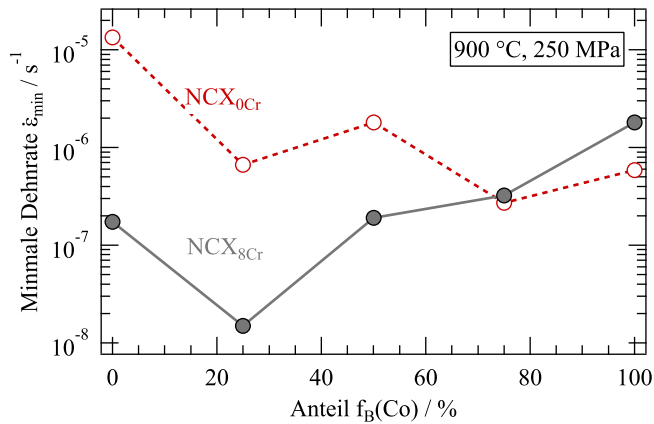


Abbildung 4.69: Minimale Kriechrate der Legierungen NCX₀Cr und NCX₈Cr in Abhängigkeit des Co-Gehaltes.

Bildanalyse. Dem APT Wert ist hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach mehr zu vertrauen, da bei der Mikrostrukturanalyse Annahmen über die Teilchenmorphologie getroffen werden müssen, um den bestimmten γ' Flächenanteil in einen Volumenanteil zu konvertieren.

4.5.4 Kriecheigenschaften

Zum Vergleich der mechanischen Eigenschaften wurden Druckkriechversuche an den polykristallinen Legierungsserien durchgeführt. Ein Vergleich der Legierungen ist in Form der minimalen Dehnrate bei 900 °C und 250 MPa in Abb. 4.69 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Kriecheigenschaften beider Legierungsserien stark vom Co-Gehalt abhängen. In der Legierungsserie ohne Cr zeigt die Ni-Basis Superlegierung NC0₀Cr bei weitem das schlechteste Kriechverhalten, während die Co-reiche Legierung NC75₀Cr die höchste Kriechfestigkeit erreicht.

Im Falle der Cr-haltigen Legierungen kehrt sich dieser Trend fast vollständig um: die Co-Basis Legierung NC100₈Cr schneidet am schlechtesten ab, während die Ni-reiche Legierung NC25₈Cr die niedrigste Kriechrate aufweist.

Für die Cr-freien Legierungen gibt es also einen Trend zu besseren Kriecheigenschaften bei hohem Co-Gehalt. Dies kann nicht durch den γ' -Volumenanteil erklärt werden, da dieser bei einem

Co-Basis Superlegierungen zeigen die besseren Kriecheigenschaften...

Co-Anteil von 50 % ein Maximum erreicht – vgl. [Abb. 4.58](#) – und zu den Rändern des Zusammensetzungsbereiches hin abnimmt. Ein Grund für die niedrigeren Kriechraten könnte der Co–Ni Interdiffusionskoeffizient sein, welcher zur Co-reichen Seite des binären Co–Ni Systems abnimmt [[149](#)]. Es wurde außerdem bereits gezeigt, dass die Diffusivität der Übergangsmetalle in Co etwas niedriger ist als in Ni [[152](#)]. Darüber hinaus würde die niedrigere Stapelfehlerenergie von Co die Rekombination und damit das Quergleiten und Klettern von Partialversetzungen erschweren. Davies et al. haben bereits 1965 gezeigt, dass die Zugabe von Co zu Ni zu einer deutlichen Erhöhung der Kriechfestigkeit führt [[146](#)]. Die größere Gitterfehlpassung der Co-reichen Legierungen und die damit verbundenen Kohärenzspannungen würden außerdem zu einem dichteren Versetzungsnetzwerk an den γ/γ' -Grenzflächen führen und ebenfalls eine effektivere Barriere für die Bewegung nachfolgender Versetzungen darstellen. In Übereinstimmung mit dem Experiment, sprechen all diese Gründe dafür, dass Co-Basis Legierungen unter den gegebenen Bedingungen niedrigere Kriechraten aufweisen würden.

Schwieriger ist allerdings, den umgekehrten Trend zu erklären, der in den Cr-haltigen Legierungen beobachtet wird, in denen sich die Co-Basis Legierung $\text{Ni}_{100-8\text{Cr}}$ bei den gleichen Bedingungen um mehr als zwei Größenordnungen schneller verformt, als die Ni-reiche Legierung $\text{Ni}_{25-8\text{Cr}}$. Anders formuliert führt das Legieren mit Cr also zu einer enormen Zunahme der Kriechfestigkeit im Falle der Ni-reichen Legierungen, während es diejenige der Co-Basis Legierungen – konsistent mit den Beobachtungen aus [Abschnitt 4.3.2](#) – verschlechtert. Basierend auf den relativ ähnlichen γ' -Volumenanteilen (vgl. [Abb. 4.58](#)), wäre eine so drastische Änderung der Kriecheigenschaften nicht zu erwarten – im Gegenteil *verringert* Cr in den Ni-reichen Legierungen den γ' -Volumenanteil sogar und *erhöht* ihn in den Co-Basis Legierungen. Wird allein von Mikrostrukturparametern ausgegangen, wäre demnach hinsichtlich der Kriecheigenschaften eher von einem *negativen* Einfluss von Cr auf Ni-Basis und von einem *positiven* Einfluss auf Co-Basis Superlegierungen auszugehen – das Gegenteil von den experimentellen Beobachtungen. Offensichtlich existieren also noch andere Einflussfaktoren.

Einer dieser Faktoren ist die Mischkristallhärtung MKH der γ -Matrix: wie anhand von [Abb. 4.65](#) und [4.66](#) bereits diskutiert wurde, reichert sich Cr dort in Ni stärker an und würde dadurch

...solange kein Cr in den Legierungen enthalten ist.

Cr verschlechtert die Kriechfestigkeit der Co-Basis Legierungen drastisch, obwohl es den γ' -Volumenanteil erhöht.

die Kriechfestigkeit erhöhen. Wird nun Co zulegiert kommt es zunächst zu einer weiteren MKH, da auch dieses Element in γ segregiert ($\text{NC}_{25\text{Cr}}$). Bei weiterer Erhöhung des Co-Gehalts hingegen, würde es wieder zu einem Absinken der MKH kommen, da sich Cr, Co und W zunehmend in γ' anreichern.

Die gleiche Argumentation – insbesondere für W – könnte auch für die Diffusivität der Matrixphase herangezogen werden. Eine Abschätzung der effektiven Diffusion nach [73], wie sie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben und im vorangegangenen Abschnitt angewandt wurde, ist im vorliegenden Fall allerdings nicht ohne weiteres möglich. Für die Ränder des Zusammensetzungsbereichs, also für die reine Co- und die reine Ni-Basis Legierung funktioniert dies natürlich—es können die Aktivierungsenergien Q und Frequenzfaktoren D_0 für die Selbstdiffusion von Co(Ni) und die entsprechenden Werte für die Legierungselemente in Co(Ni) eingesetzt werden. Für die intermediären Legierungen können jedoch weder die einen, noch die anderen Werte verwendet werden. Daher wurden zur Ermittlung der effektiven Diffusion in diesen Legierungen nach dem Co-Anteil $f_B(\text{Co})$ gewichtete Mittelwerte verwendet: für D_0 waren dies die harmonischen Mittel aus den Frequenzfaktoren der Legierungselemente in Co und dem entsprechenden Wert in Ni, also

$$\overline{D_0}^{i,\text{Co}/\text{Ni}} = \left(\frac{1-f_B}{D_0^{i,\text{Ni}}} + \frac{f_B}{D_0^{i,\text{Co}}} \right)^{-1}. \quad (4.3)$$

Für die Werte der Aktivierungsenergien der Legierungselemente wurde das gewichtete arithmetische Mittel der jeweiligen Q Werte in Ni bzw. Co verwendet:

$$\overline{Q}^{i,\text{Co}/\text{Ni}} = (1-f_B)Q^{i,\text{Ni}} + f_B Q^{i,\text{Co}} \quad (4.4)$$

Für die Ermittlung der Aktivierungsenergie des Basiselements gestaltet sich eine faire Mittelung schwieriger, da für die beiden Elemente insgesamt vier Terme in diese eingehen müssten—die Aktivierungsenergien für die Diffusion von Co in Co, Ni in Ni, Ni in Co und Co in Ni. Daher wurde analog zu Gl. 4.4 zunächst ein gewichteter Mittelwert für die Selbstdiffusion und die Diffusion des jeweils anderen Elements gebildet:

$$\overline{Q}^{\text{Co},\text{Co}/\text{Ni}} = (1-f_B)Q^{\text{Co},\text{Ni}} + f_B Q^{\text{Co},\text{Co}} \quad (4.5)$$

$$\overline{Q}^{\text{Ni},\text{Co}/\text{Ni}} = (1-f_B)Q^{\text{Ni},\text{Ni}} + f_B Q^{\text{Ni},\text{Co}} \quad (4.6)$$

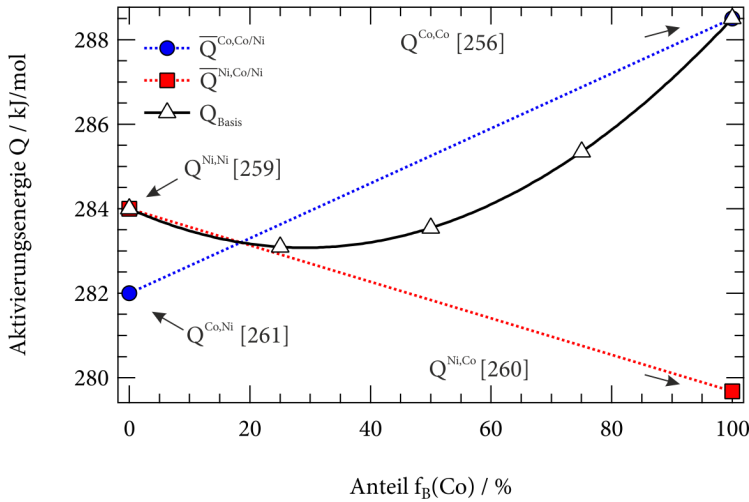


Abbildung 4.70: Literaturwerte für die Aktivierungsenergien der Diffusion für Co in Co von Bussmann *et al.* [256], für Ni in Co von Wazzan [260], für Co in Ni von Jung *et al.* [261] und für Ni in Ni von Monma *et al.* [259] an den Rändern des Zusammensetzungsbereichs und nach Gleichungen 4.5, 4.6 und 4.8 errechnete Werte für intermediäre Co/Ni Legierungen.

Um aus diesen beiden Größen *einen* Wert für Q_{Basis} in Gl. 2.17 zur ermitteln wurde daraus nochmals ein gewichteter, arithmetischer Mittelwert ermittelt:

$$Q_{\text{Basis}} = (1 - f_B) \overline{Q}^{\text{Ni,Co/Ni}} + f_B \overline{Q}^{\text{Co,Co/Ni}} \quad (4.7)$$

Damit ergibt sich

$$Q_{\text{Basis}} = (1 - f_B)^2 Q^{\text{Ni,Ni}} + (f_B - f_B^2)(Q^{\text{Ni,Co}} + Q^{\text{Co,Ni}}) + f_B^2 Q^{\text{Co,Co}}. \quad (4.8)$$

Das Ergebnis dieser Gewichtung ist in Abb. 4.70 dargestellt. Gl. 4.8 liefert für die Ränder des Zusammensetzungsbereichs, d.h. für $f_B = 0$ oder 1, $Q^{\text{Ni,Ni}}$ bzw. $Q^{\text{Co,Co}}$, und gewichtet im intermediären Zusammensetzungsbereich die Aktivierungsenergien für Fremddiffusion und Selbstdiffusion der Elemente entsprechend, sodass beispielsweise bei $f_B = 0.5$ alle vier Energien zu gleichen Teilen eingehen.

Um zu der gesamten effektiven Aktivierungsenergie der Diffusion zu gelangen, gehen hinter dem Summenzeichen in Gl. 2.17 dann nur noch die $\overline{Q}^{\text{i,Co/Ni}}$ aller Legierungselemente außer Ni und Co ein. Unter Verwendung obiger Gleichungen und

Durch die Verwendung gewichteter Mittelwerte kann die Diffusion der Elemente in Co/Ni-Basis Legierungen abgeschätzt werden.

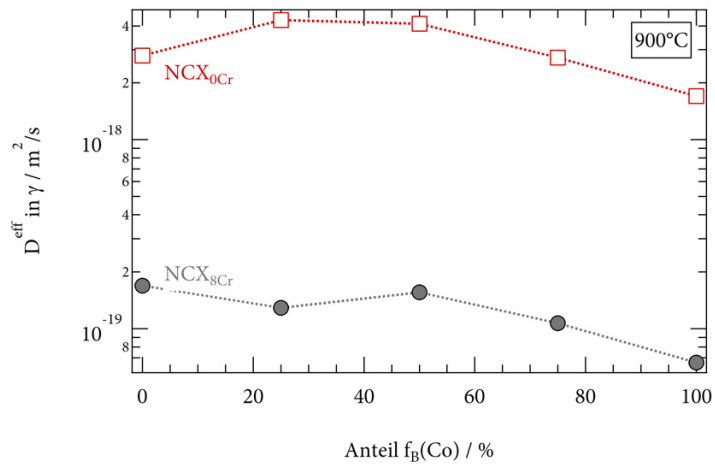


Abbildung 4.71: Nach dem Modell von Zhu et al. [73] errechnete effektive Diffusionskoeffizienten der Matrixzusammensetzungen in den Legierungen $\text{NCX}_{0\text{Cr}}$ (aus den Verteilungskoeffizienten der Elemente errechnet) und $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$ (aus APT-Messungen) bei 900 °C.

der durch APT bestimmten γ -Zusammensetzungen wurde der effektive Diffusionskoeffizient in der Matrix der $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$ Legierungen errechnet. Da für die Cr-freien Legierungen $\text{NCX}_{0\text{Cr}}$ keine Phasenzusammensetzungen vorlagen, wurden die theoretischen Matrixzusammensetzungen unter Verwendung der Verteilungskoeffizienten aus [155], die in Abb. 4.66 ebenfalls dargestellt sind, unter Annahme eines γ' -Volumenanteils von 50 %, errechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 4.71 dargestellt.

Für die Cr-freien Legierungen ist, ausgehend von der Ni-Basis Legierung $\text{NC0}_{0\text{Cr}}$, ein leichter Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten zu verzeichnen, woraufhin er – in Übereinstimmung mit dem in den Kriechraten beobachteten Trend – zur kobaltreichen Seite hin wieder absinkt und den niedrigsten Wert bei $\text{NC100}_{0\text{Cr}}$ einnimmt. Der Unterschied in den Diffusionskoeffizienten beträgt jedoch weniger als einen Faktor zwei und kann damit den Unterschied zwischen den Ni-Basis und den Co-Basis Legierungen nicht allein erklären.

Das Legieren mit 8 at.% Cr führt über den gesamten Zusammensetzungsbereich nach dem Modell von Zhu et al. [73] zu einer Verlangsamung der effektiven Diffusion um mehr als eine Größenordnung. Der Vergleich mit Abb. 4.69 zeigt, dass dies auf der Ni-reichen Seite bis hin zur Mitte des Legierungssystems auch

Nach dem Modell von Zhu et al. [73] verlangsamt Cr die Diffusion in allen Legierungen...

in etwa der beobachteten Verbesserung der Kriechrate entspricht. Es zeigt sich zudem ein schwach ausgeprägtes lokales Minimum von D^{eff} bei $NC25_{8Cr}$ —die Legierung mit der höchsten Kriechfestigkeit. Dieses Minimum wird durch eine etwas stärkere Anreicherung von Cr in γ verursacht – 13.4 versus 12.0 at.% – was sich positiv auf Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor auswirkt. Bei weiterer Erhöhung des Co-Anteils sagt das Modell weiter absinkende Diffusionskoeffizienten in der Matrix voraus, obwohl die Konzentration der Legierungselemente in der Matrix, mit Ausnahme von Al, immer weiter abnimmt. Dies zeigt, dass die Basiselemente Ni und Co hinsichtlich der Diffusivität die anderen Legierungselemente aufgrund ihres höheren Gehaltes dominieren. Co als Basiselement ist hier also im Vorteil, da $D_0^{Co,Co}$ kleiner und $Q^{Co,Co}$ größer ist, als die entsprechenden Werte in Ni—unabhängig davon welche Annahmen für Aktivierungsenergien und Vorfaktoren im intermediären Bereich zwischen diesen Basiselementen getroffen werden. Zusätzlich ist, wie weiter oben bereits erläutert, die Diffusivität der Legierungselemente in Co etwas geringer als in Ni [152].

Experimentell wird jedoch bei Erhöhung des Co-Anteils $f_B(Co)$ über 25 % ein drastisches Ansteigen der Kriechrate über zwei Größenordnungen hinweg beobachtet. Der vorherigen Diskussion zufolge kann dies nicht durch die Diffusionskoeffizienten erklärt werden. Da eine so ausgeprägte Änderung der Eigenschaften einen Wechsel der Verformungsmechanismen nahelegt, wurden die Kriechversuche an einkristallinen Abgüssen der Cr-haltigen Legierungen wiederholt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 4.72 in Form der Dehnraten gegen die plastische Dehnung aufgetragen.

Der Trend der Legierungseigenschaften ist unverändert. Die minimale Dehnraten zeigt $NC25_{8Cr}$ insgesamt die besten Kriechleistungen der NCX_{8Cr} Legierungsserie; die Co-reicheren Legierungen schneiden sukzessive schlechter ab. Zudem ändert sich auch die Form der Kriechkurven. Während die Ni-Basis Legierung $NC0_{8Cr}$ nach Erreichen des Kriechminimums einen ausgeprägten stationären Bereich aufweist, steigt die Kriechrate in den Legierungen $NC25_{8Cr}$ und $NC50_{8Cr}$ nach dessen Erreichen kontinuierlich an. In den Co-Basis Legierungen $NC75_{8Cr}$ und $NC100_{8Cr}$ ist nach Erreichen der minimalen Dehnraten hingegen

...kann also die schlechteren Kriechleistungen der NCX_{8Cr} Legierungen nicht erklären.

Die einkristallinen NCX_{8Cr} Legierungen zeigen in ihren Kriechleistungen die gleichen Tendenzen.

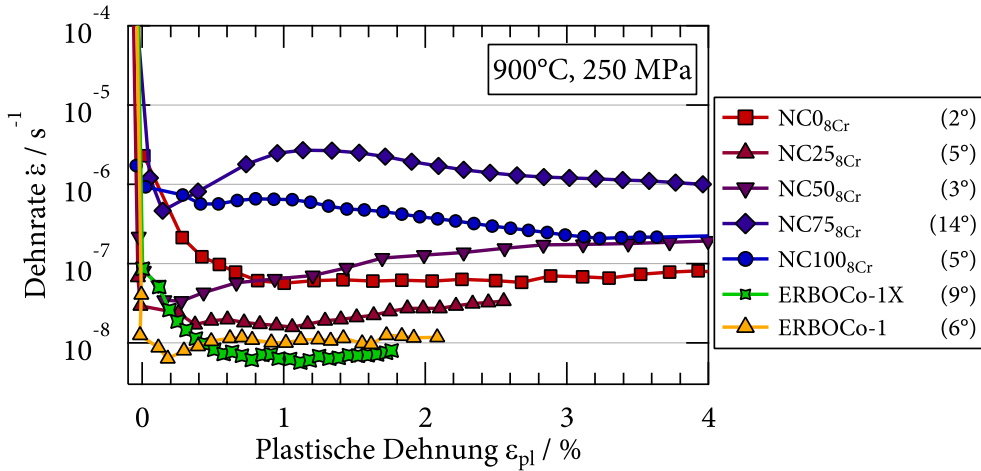


Abbildung 4.72: Kriechkurven der einkristallinen Legierungen NCX_{8Cr} , ERBOCo-1 und ERBOCo-1X bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 250 MPa . Die Winkelangaben in der Legende geben die Misorientierung der jeweiligen Probe von der $\langle 100 \rangle$ Kristallrichtung an.

ein lokales Maximum zu verzeichnen, woraufhin sie im weiteren Verlauf bis zum Beenden der Tests stetig abfällt⁴².

ERBOCo-1 und -1X sind kriechnester als die NCX_{8Cr} Legierungen und weisen ähnliche Kriechraten auf.

Die beiden komplexeren Legierungen ERBOCo-1 und -1X weisen unter den gleichen Bedingungen noch etwas höhere Kriechfestigkeiten als die Legierungen der NCX_{8Cr} Serie auf. Die Kriechrate der Co-reichen Legierung ERBOCo-1 zeigt ein lokales Minimum, bevor sie auf ein stationäres Niveau ansteigt. Der Kurvenverlauf der Ni-reichen Legierung ERBOCo-1X ist dagegen ähnlich wie derjenige der Ni-Basis $NC0_{8Cr}$: das Minimum der Dehnrate wird erst bei einer höheren plastischen Dehnung erreicht, woraufhin die Verformung langsam beschleunigt. Das Niveau der stationären Kriechraten unterscheidet nur leicht: ERBOCo-1 kriecht um einen Faktor zwei schneller. Da sich der γ' -Volumenanteil der beiden Legierung gemäß den APT-Messungen nicht wesentlich unterscheidet und die Mikrostruktur mit würfelförmigen γ' -Ausscheidungen und engen γ -Kanälen in ERBOCo-1 günstiger erscheint (vgl. Abb. 2.4), ist die erhöhte Mischkristallhärtung und die verlangsamte Diffusivität durch die höhere W-Konzentration in γ (vgl. Abb. 4.68) wahrscheinlich der

Trotz der runden γ' -Ausscheidungen ist die sekundäre Kriechrate von ERBOCo-1X etwas niedriger.

⁴² Wie auch der Legende zu entnehmen, wiesen die Proben verschiedene Misorientierungen auf. Unter Umständen kann dies auch sehr starken Einfluss auf die Kriechrate und die Form der Kriechkurve haben.

Hauptgrund für die etwas höhere Kriechfestigkeit der Ni-reichen Legierung ERBOCo-1X.

Da Mischkristallhärtung und Diffusivität, wie zuvor diskutiert, aber nicht zur Erklärung der großen Unterschiede in den Kriechfestigkeiten der $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$ Legierungsserie ausreichen, wurden zur Charakterisierung der Verformungsmechanismen im TEM die Kriechversuche an diesen Legierungen erneut durchgeführt und bei einer plastischen Dehnung von $\sim 0.2\%$ abgebrochen. Die ersten Ergebnisse dieser Charakterisierung, die im Rahmen der Masterarbeit von Nicklas Volz [275] entstanden, sind anhand von Dunkelfeldaufnahmen in Abb. 4.73 dargestellt.

Die beobachteten Defektstrukturen unterscheiden sich stark voneinander: In $\text{NC0}_{8\text{Cr}}$ (vgl. Abb. 4.73a) ist ein Aufstau von Versetzungen an den γ/γ' -Grenzflächen zu beobachten. Nur selten werden Versetzungen in γ' beobachtet. In solchen Fällen sind die Versetzungen eng gepaart und hinterlassen keine ausgedehnten Planarfehler. Scheinbar werden die Ausscheidungen hauptsächlich durch den Orowan-Mechanismus umgangen, wodurch Versetzungsringe um die Ausscheidungen zurückbleiben.

Die in den Druckkriechversuchen beste Legierung $\text{NC25}_{8\text{Cr}}$ zeigt ein komplett anderes Bild. Wie in Abb. 4.73b exemplarisch gezeigt, werden SISFs beobachtet, die in APBs eingebettet sind. Eine solche Anordnung von Planarfehlern wurde bereits von Y. M. Eggeler *et al.* [117] an einer Co-Basis Legierung beobachtet. Der Mechanismus, der diese ASA-Konfiguration erzeugt, wurde bereits unter Abschnitt 2.4.2.2 erläutert. Es erscheint wahrscheinlich, dass die gleichen Vorgänge auch im hier vorliegenden Fall für das Zustandekommen der Defekte verantwortlich sind. Auch das in [117] geschilderte Abknicken der APBs auf die $\{100\}$ Ebenen ist in Abb. 4.73b oben zu erkennen. Für ERBOCo-1 wurde der beschriebene Mechanismus ebenfalls bereits im Rahmen der Masterarbeit von Malte Lenz [276] nach Zugkriechversuchen bei 850°C beobachtet, während im Fall von Druckkriechversuchen unter gleichen Bedingungen gewöhnliche SISFs- und SESFs-Strukturen, die sich über mehrere Ausscheidungen und Kanäle hinweg erstrecken, dominieren.

Im Gegensatz zu den Quellen [117, 276], wird die ASA-Konfiguration jedoch hier – dem Kenntnisstand des Autors nach zum ersten Mal – an einer Ni-Basis Superlegierung beobachtet. Neben der Grundvoraussetzung für das Auftreten von SISFs und APBs, nämlich, ein geringer Unterschied der

Die Verformungsmechanismen in den $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$ Legierungen unterscheiden sich stark: $\text{NC0}_{8\text{Cr}}$ zeigt eng gepaarte Versetzungen,...

..., $\text{NC25}_{8\text{Cr}}$ weist SISF-Ringe auf, die in APBs eingebettet sind und...

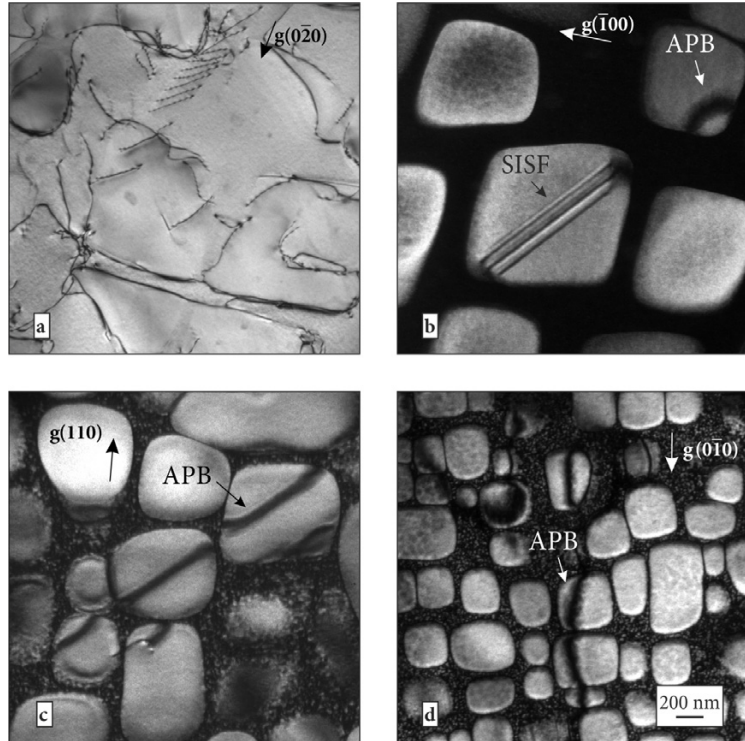


Abbildung 4.73: TEM Aufnahmen von Versetzungen und Planarfehlern in den Legierungen a) $\text{NC0}_{8\text{Cr}}$, b) $\text{NC25}_{8\text{Cr}}$, c) $\text{NC75}_{8\text{Cr}}$ und d) $\text{NC100}_{8\text{Cr}}$ nach Druckkriechverformung bei 950°C und 250 MPa bis zu $\sim 0.2\%$ plastischer Dehnung. Dunkelfeldaufnahmen, aufgenommen im Zweistrahlfall in der Nähe einer $\langle 001 \rangle$ Zonenachse.

Defektenergien, ist eine mögliche Ursache für das Auftreten der Konfiguration der stark unterschiedliche Spannungszustand im vorliegenden Fall: während in [117, 276] die Gitterfehlpassung positiv ist, was zu planaren Zugspannungen in den Matrixkanälen führt, liegen in $\text{NC25}_{8\text{Cr}}$ eine negative Gitterfehlpassung und damit Druckspannungen vor. Zudem sind diese Spannungen während des Versuchs durch Zugspannungen überlagert und in letzterem mit Druckspannungen. Der daraus resultierende Spannungszustand beeinflusst die Aufspaltungsweite von Partialversetzungen und ermöglicht oder verhindert Versetzungsreaktionen, die notwendig sind um die ASA-Konfiguration zu erzeugen. Die meisten Literaturdaten zu Verformungsmechanismen in Ni-Basis Superlegierungen stammen aus Zugkriechversuchen. Es ist wahrscheinlich,

dass dieser *neue* Verformungsmechanismus in einigen dieser Legierungen aufträte, würden sie in Druckkriechversuchen verformt.

Die vorherrschenden Defekte in den druckkriechverformten Legierungen $\text{NC75}_{8\text{Cr}}$ und $\text{NC100}_{8\text{Cr}}$ (siehe Abb. 4.73c und 4.73d) sind über viele Ausscheidungen hinweg ausgedehnte APBs. Solche ausgedehnten APBs wurden von Titus *et al.* [116], sowie Eggeler *et al.* [277] auch in intermediären Co/Ni-Basis Superlegierungen nach Zugkriechverformung bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Nach [116] ist in solchen Legierungen die APB-Energie besonders gering, was die Entstehung dieser ausgedehnten Planarfehler verursacht. Dies ist wahrscheinlich auch in den vorliegenden Legierungen $\text{NC75}_{8\text{Cr}}$ und $\text{NC100}_{8\text{Cr}}$ der Grund für deren auftreten. In reinen Co-Basis Legierungen finden die Autoren in [116] allerdings hauptsächlich SISFs und SESFs. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass der hohe Cr-Gehalt im vorliegenden Legierungssystem, die APB-Energie der Co-reichen Legierungen stark herabsetzt und damit das Schneiden der Ausscheidungen durch Superpartialversetzungen erleichtert. In einer Legierung in [116] ist zwar ebenfalls Cr enthalten, allerdings ist dessen Gehalt mit 4,5 at.% wesentlich niedriger, jedoch ist zudem Ta enthalten—ein Element, welches großen Einfluss auf die Stabilität von γ' $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ hat und damit seinerseits die Planarfehlerenergien beeinflusst, z.B. die SISF-Energie erhöht [278].

...in $\text{NC75}_{8\text{Cr}}$ und $\text{NC100}_{8\text{Cr}}$ treten ausgedehnte APBs auf.

Die Ergebnisse aus den TEM-Untersuchungen bestätigen also die Vermutung, dass in den $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$ Legierungen die Änderung der Verformungsmechanismen für die starke Änderung der Kriechfestigkeit verantwortlich ist. Hauptgrund hierfür wiederum ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Änderung der Planarfehlerenergien und damit des Widerstands gegen ein Einschneiden von Versetzungen. In $\text{NC25}_{8\text{Cr}}$ scheinen Diffusivität und Mischkristallhärtung in der Matrix, sowie der Scherwiderstand der Ausscheidungen insgesamt am besten ausbalanciert zu sein, was in der vorliegenden Legierungsserie zur niedrigsten Kriechrate führt.

Um zu adressieren, warum sich der Trend der Kriechfestigkeit – „Co-Basis Superlegierungen haben eine höhere Kriechfestigkeit als Ni-Basis Superlegierungen“ – bei Zugabe von Cr umkehrt, sind zukünftig die Untersuchung der Verformungsmechanismen auch in einkristallinen Varianten der Cr-freien Legierungsserie, sowie

eine detaillierte Charakterisierung der Versetzungsreaktionen notwendig.

DI E INTENTION der folgenden Abschnitte ist es, die im vorangegangenen Kapitel gewonnenen Erkenntnisse zu den verschiedenen Legierungen und systematisch untersuchten Legierungsserien zu diskutieren und in einen größeren Zusammenhang zu stellen. Dabei erfolgt der Versuch, allgemeine Aussagen über den Stellenwert verschiedener Legierungseigenschaften für mögliche, zukünftige Anwendungen zu treffen.

5.1 PROZESSIERBARKEIT

Für Gusslegierungen ist die Gießbarkeit ein wichtiges Kriterium, die im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich anhand der auftretenden Segregation abgeschätzt wurde. In [Abschnitt 4.5.1](#) wurde für quinäre Co–Ni–Al–W–Cr ($\text{NCX}_{8\text{Cr}}$) Legierungen gezeigt, dass die Elemente nach der einkristallinen Erstarrung in Co-Basis Legierungen tatsächlich gleichmäßiger verteilt sind, was die Neigung solcher Legierungen zur *freckle*-Bildung reduzieren sollte. Allerdings wird in [Abb. 4.55](#) auch deutlich, dass Co-Basis Superlegierungen komplexerer Zusammensetzung schon während des Gießens zur Bildung von TCP-Phasen neigen können. In [Abschnitt 4.4.1](#) wird außerdem deutlich, dass die gleichmäßigere Verteilung der Elemente in solchen Legierungen nicht erhalten bleibt und die kritischen Elemente Re und W teilweise sogar stärker segregieren als in Ni-Basis Superlegierungen. Die stärkere Segregation von Ta könnte dies jedoch wiederum ausgleichen.

Wie in [Abschnitt 2.2.2](#) kurz adressiert, kann es während der Erstarrung oder der nachfolgenden Wärmebehandlung zu unerwünschter, schädlicher Rekristallisation kommen. Im Rahmen der Bachelorarbeit von B. Böhnlein [279] konnte gezeigt werden, dass die Co-Basis Superlegierungen ERBOCo-1 und ERBOCo-9W aufgrund ihrer niedrigeren Stapelfehlerenergie anfälliger für Rekristallisation sind, als die Ni-Basis Superlegierung ERBO/1 (CMSX-4). Dieser Trend konnte in der Masterarbeit von T. Halvaci [266], in der die $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$ Legierungen untersucht

In einfachen Co-Basis Legierungen sind die Segregationen während des Gießens weniger stark ausgeprägt als in solchen auf Ni-Basis.

Komplexere Co-Basis Superlegierungen zeigen jedoch ein ähnlich stark ausgeprägtes wie ihre Ni-basierten Pendant.

wurden, nicht in gleichem Maße bestätigt werden. Es konnte kein klarer Trend ausgemacht werden. Allerdings ist in den Co-reichen Legierungen dieser Serie nach [275] die Fließspannung wesentlich niedriger, sodass es schon bei niedrigeren thermischen Spannungen, wie sie beim Abkühlen in der Formschale auftreten können, zu plastischer Verformung kommt, was wiederum Rekristallisation auslösen kann. Hinsichtlich der Gießbarkeit kann also abschließend keine klare Tendenz ausgemacht werden.

Das größere Schmiedefenster der Co-Basis Superlegierungen ist ein Vorteil hinsichtlich der Umformbarkeit.

Für die Eignung als Schmiedelegerung ist bezüglich der Prozessierbarkeit das *Schmiedefenster* relevant, in dem eine Legierung einphasig vorliegt. In Abb. 4.56b wurde deutlich, dass dieses Schmiedefenster in der $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$ Serie bei den Co-reichen Legierungen deutlich größer ist—bei gleichzeitig höherem γ' -Volumenanteil bei 900 °C (vgl. Abb. 4.58). In [106] wird außerdem gezeigt, dass dieses Prozessfenster auch bei komplexeren Legierungen erhalten bleibt und diese problemlos warmwalzbar sind. Wie in Abschnitt 4.1 ersichtlich, darf in solchen Legierungen allerdings der Ti-Gehalt nicht zu groß werden, da dadurch die γ' -Solvustemperatur erhöht und die Solidus- und Liquidustemperaturen erniedrigt werden.

5.2 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

Wohl das wichtigste Bewertungskriterium einer Superlegierung sind ihre mechanischen Eigenschaften. Soweit möglich sollen im Folgenden die untersuchten Legierungen dahingehend miteinander verglichen werden, wobei versucht wird, den Einfluss von Gitterfehlpassung, Volumenanteil und dem Verteilungsverhalten der Elemente zu erörtern.

5.2.1 Gitterfehlpassung

Die gerichtete Vergrößerung parallel zu Zugspannungen könnte sich vorteilhaft bei hohen T auswirken.

Der Einfluss der Gitterfehlpassung auf die mechanischen Eigenschaften einer γ' -gehärteten Superlegierung ist ein kontrovers diskutiertes Thema [124, 280, 281]. Die Frage nach einem optimalen Misfit bleibt unbeantwortet bzw. ist für hohe und niedrige Temperaturen unterschiedlich zu beantworten. Hobbs *et al.* [282] finden z.B., dass sich eine große (negative) Gitterfehlpassung positiv auf die Kriecheigenschaften von Superlegierungen bei niedrigen Temperaturen auswirkt, während bei hohen Temperatu-

ren eine kleinere Gitterfehlpassung vorteilhaft ist. Auch Mughrabi [283] folgert in Übereinstimmung mit einem Modell von Svoboda und Lukáš [284], dass der Betrag der Gitterfehlpassung $|\delta|$ bei niedrigen Temperaturen größer und bei hohen Temperaturen kleiner sein sollte. Bei den etablierten Legierungen ist es nicht möglich beide Bedingungen zugleich zu erfüllen, da die Gitterfehlpassung mit steigender Temperatur größer (negativer) wird. Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen zeigen allerdings dieses Verhalten: wie in Abb. 4.20 gezeigt wurde, nimmt die positive Gitterfehlpassung mit steigender Temperatur ab. Die Ausrichtung der sich entwickelnden Floßstruktur parallel zu der Zugspannungsachse wäre zudem zuträglich, da die Stufenkomponenten der Grenzflächenversetzungen an vertikalen γ/γ' -Grenzflächen aus geometrischen Gründen eine kleinere Peach-Köhler Kraft erfahren und so Kletterprozesse verlangsamt ablaufen würden [128, 283, 285]. Ob sich die vorhergesagte positive Auswirkung im Experiment – d.h. in Zugkriechversuchen – bestätigen lässt, ist Gegenstand zukünftiger Arbeiten.

In den untersuchten Legierungen und Legierungsserien konnte kein eindeutiger Einfluss der Gitterfehlpassung ausgemacht werden:

In den Co-Al-W-Ti Legierungen WX_B , die in Abschnitt 4.1 vorgestellt wurden, steigt die Fließspannung unterhalb 1050 °C mit steigender Gitterfehlpassung erst an und fällt bei den Legierungen mit noch größerem δ wieder ab (vgl. [32]). Die Zunahme der Festigkeit könnte aus einer Zunahme der mit dem Misfit verbundenen Kohärenzspannungen resultieren, wie es beispielsweise auch in [34, 286] beobachtet wird. Sobald allerdings ein gewisser Betrag der Gitterfehlpassung überschritten wird, würden die Kohärenzspannungen wieder abnehmen, da sich semi- oder inkohärente Ausscheidungen ausbilden. Allerdings ist dieser Trend in dieser Legierungsserie von anderen Einflussfaktoren überlagert – hauptsächlich dem mit steigendem δ kontinuierlich sinkenden γ' -Volumenanteil – sodass der Effekt nicht allein der Gitterfehlpassung zugeschrieben werden kann.

Die Kriecheigenschaften der Co-Basis Legierungen mit veränderlichem Ni- und Cr-Gehalten (Abschnitt 4.3) zeigen bei 850 °C keine klare Abhängigkeit von der Gitterfehlpassung. Die Legierungen ERBOCo-9W und -18Ni, welche die größten Gitterfehlpassungen aufweisen, zeigen zwar die besten Kriecheigenschaften, dagegen steigen die Kriechfestigkeiten in den Legierungen

ERBOCo-8Cr, -9Ni8Cr und -18NiCr in dieser Reihenfolge aber, während δ abnimmt.

Auch für die NCX Legierungsserien mit unterschiedlichen Co- und Ni-Anteilen aus [Abschnitt 4.5](#) scheint die Gitterfehlpassung nicht die ausschlaggebende Rolle für die Kriecheigenschaften bei 900 °C zu spielen. Die Gitterfehlpassung von Cr-freien Legierungen dieses Legierungssystems (Co-Ni-Al-W) ist nach [155] positiv und nimmt mit zunehmendem Co-Gehalt zu. Die Kriechfestigkeiten von NCX_{oCr} nehmen tendenziell in der gleichen Reihenfolge zu (vgl. [Abb. 4.69](#)). In den Cr-haltigen Legierungen hingegen, erhöht sich die ebenfalls positive Gitterfehlpassung in der Reihenfolge NC50_{8Cr}, NC75_{8Cr}, NC100_{8Cr} ebenfalls, während die Kriechfestigkeit deutlich *abnimmt*. Die mit Abstand besten Kriecheigenschaften in diesem System zeigt NC25_{8Cr}, die eine kleine negative Gitterfehlpassung aufweist.

Wie in [Abschnitt 4.3.3](#) gezeigt wurde, liegen die Ausscheidungen in einer Co-Ti-Cr Legierung bei einer Gitterfehlpassung von 0.54 % noch kohärent vor—einem Wert der für Ni-Basis Legierungen wahrscheinlich als zu hoch erachtet werden würde. Dass trotzdem noch kohärente Grenzflächen vorliegen, könnte aus folgenden Umständen resultieren:

- a) Legierungen mit positiver Gitterfehlpassung zeigen typischerweise eine Abnahme von δ mit der Temperatur. Bei der Auslagerungstemperatur ist der Wert also aller Wahrscheinlichkeit nach kleiner als dieser bei Raumtemperatur bestimmte.
- b) *kfz*-Co [238] weist in allen Kristallrichtungen eine geringere elastische Steifigkeit auf als *kfz*-Ni [287]. Daraus folgt, dass die Kohärenzspannungen, die aus einer gewissen Gitterfehlpassung resultieren, in einer Co-Basis Legierung geringer sind, als in einer Legierung auf der Basis von Ni.

Punkt b) wird anhand konkreter Werte deutlicher: Nach [Gl. 2.13](#) gehen Kohärenzspannungen von 625 MPa mit der tetragonalen Verzerrung einher, die in [Abschnitt 4.3.3.1](#) bestimmt wurde. Dieselbe elastische Verformung der Matrix würde unter Verwendung der elastischen Konstanten von Ni mit ~50 % höheren Kohärenzspannungen von 955 MPa einhergehen. Unter diesen Annahmen können Co-Basis Legierungen also größere Gitterfehlpassungen „tolerieren“ ohne inkohärente Grenzflächen

Co-Basis Superlegierungen können größere Gitterfehlpassungen tolerieren.

auszubilden. Aber nicht nur die maximale, sondern auch die optimale Gitterfehlpassung wäre demnach anders. Falls eine *optimale* Gitterfehlpassung existiert, so ist deren Wert in Co-Basis Superlegierungen mit großer Wahrscheinlichkeit ein anderer: da σ_{\parallel} die Ausscheidungsmorphologie bestimmt, sind in Co-Basis Superlegierungen größere Fehlpassungen notwendig, um die in [288] vorgeschlagene „optimale Ausscheidungsform“ zu erreichen.

5.2.2 Verteilungsverhalten

In Ni-Basis Superlegierungen ist es eine beliebte Strategie der Legierungsentwickler, das Verteilungsverhalten so zu beeinflussen, dass stark mischkristallhärtende und langsam diffundierende Elemente in der γ -Matrix angereichert sind, z.B. [133]. Dies ist insbesondere bei hohen Temperaturen effektiv, wenn die γ' -Ausscheidungen nicht geschnitten werden.

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, ist das Verteilungsverhalten der Legierungselemente zwischen γ und γ' einer der größten Unterschiede zwischen Ni- und Co-Basis Superlegierungen. [Abb. 4.66](#) zeigt z.B. sehr anschaulich, dass sich die meisten Legierungselemente in den Co-Basis Legierungen sehr viel gleichmäßiger auf die beiden Phasen verteilen. Wolfram bildet hiervon die einzige Ausnahme—es ist in den Co-Basis Legierungen vergleichsweise stark in γ' angereichert, während es in Ni-Basis Legierungen als Mischkristallhärter in γ fungiert. Tatsächlich bevorzugen in Co-Basis Superlegierungen nahezu alle Legierungselemente die γ' -Phase und verarmen dementsprechend in der Matrix. Co, Cr und Re sind die einzigen⁴³ in dieser Arbeit untersuchten Elemente, die in γ höhere Konzentrationen aufweisen, als in γ' . Aber auch Re, welches in Ni-Basis Legierungen extrem stark in γ segregiert, ist dort in Co nur leicht angereichert. Wie in [Abschnitt 4.4.2](#) diskutiert, ist die gleichmäßigere Verteilung neben einer Reihe anderer Gründe die wahrscheinlichste Ursache für das Ausbleiben des *Re-Effekts* in Co-Basis Superlegierungen.

Die gleichmäßigere Verteilung der Elemente stellt demnach eine große Herausforderung für die Legierungsentwicklung zukünftiger Co-Basis Superlegierungen dar. Allerdings wurde

Das Verteilungsverhalten der Elemente ist einer der Hauptunterschiede zwischen Co- und Ni-Basis Superlegierungen

Die γ -MKH in ist in Co-basierten Legierungen gering, da außer Cr kein Element dort stark angereichert ist.

⁴³ In der Legierung ERBOCo-1 ist das nur in sehr geringen Mengen enthaltene Si, ebenfalls leicht in γ angereichert.

in [Abschnitt 4.3](#) auch gezeigt, dass nicht zwangsläufig bessere Kriecheigenschaften beobachtet werden, wenn das Verteilungsverhalten von mischkristallhärtenden Elementen in Richtung γ verschoben wird: Das Legieren einer Co–Al–W Legierung mit Cr führt zu einer *Erhöhung* des γ' -Volumenanteils, zu einer *Erhöhung* der MKH in γ (durch eine stärkere Anreicherung von W und des Cr selbst) und weist trotzdem um mehr als eine Größenordnung *schlechtere* Kriecheigenschaften auf. Eine Erklärung dafür wäre, dass sich die Verformung eben nicht auf die γ -Matrix konzentriert, sondern die γ' -Ausscheidungen geschnitten werden. Im folgenden Abschnitt wird hierauf noch etwas näher eingegangen.

5.2.3 Planarfehlerenergien

Die Ausscheidungen der Co-Basis Superlegierungen sind leichter zu schneiden.

Die größte Änderung der mechanischen Eigenschaften verursacht im Rahmen dieser Arbeit das Legieren mit Cr (vgl. [Abschnitt 4.3](#)) und das Substituieren von Co durch Ni (vgl. [Abschnitt 4.5](#)). Da, wie zuvor diskutiert, die Gitterfehlpassung und das Verteilungsverhalten alleine nicht für die Erklärung des Kriechverhaltens in Frage kommen und in beiden Fällen (NC25_{8Cr} vs. NC75_{8Cr} und ERBOCo-9W vs. ERBOCo-8Cr) die Legierung mit dem *höheren* Volumenanteil die *schlechteren* Kriecheigenschaften zeigt, kommt nur noch der Härtungsbeitrag der Ausscheidungen bzw. deren Widerstand gegen das Schneiden durch Versetzungen als Erklärungsversuch für die beobachteten Kriecheigenschaften in Frage.

Die TEM-Untersuchungen an den verformten NCX_{8Cr} Legierungen (vgl. [Abb. 4.73](#)) liefern Indizien für diese These: die ausgedehnten Planarfehler, die in NC75_{8Cr} und NC100_{8Cr} beobachtet wurden, deuten auf eine besonders niedrige APB Energie hin. Folglich wird das Einschneiden von $a/2\langle 110 \rangle$ Matrixversetzungen, die diesen Defekt erzeugen, deutlich erleichtert. Da der Trend der Kriecheigenschaften mit steigendem Co-Gehalt in den Cr-freien Legierungen jedoch umgekehrt ist, wird allerdings vermutet, dass diese niedrige APB Energie nicht nur durch das Co selbst verursacht wird, sondern durch die Anwesenheit von Cr in Co-Basis Legierungen verstärkt wird—dies würde auch die drastische Verschlechterung durch Cr erklären, die in [Abb. 4.33](#) gezeigt wurde.

Cr scheint die Planarfehlerenergien der γ' -Phase in Co-Basis Legierungen deutlich zu erniedrigen.

Damit scheinen die Planarfehlerenergien in γ' und damit der Härtungsbeitrag der Ausscheidungen die zentrale Rolle für die Kriecheigenschaften der Superlegierungen zu spielen. Nahezu alle Phänomene, die für Ni-Basis Superlegierungen untersucht und „verstanden“ wurden, basieren auf der Grundannahme, dass die γ' -Ausscheidungen schwer zu schneiden sind. Wenn diese Annahme allerdings für Co-Basis Superlegierungen nicht zutrifft, gelten für solche Legierungen andere Regeln. Wenn die Legierungen nicht den Ni-Basis Superlegierungen angeglichen werden sollen, müssten bisherige *optimale* Volumenanteile, Ausscheidungsgrößen und -formen, Gitterfehlpasungen, etc. für Co-Basis Legierungen systematisch neu aufgestellt werden. Dass für Co tatsächlich andere Grundsätze zu gelten scheinen, wurde in der Literatur bereits beobachtet: Im Gegensatz zu den Ni-Basis Legierungen [101–105] scheint Mikroverzwilligung in Co-Basis Superlegierungen bei niedrigen Temperaturen zu extrem guten Kriecheigenschaften zu führen [100, 106] und optimale Volumenanteile an γ' für hohe Temperaturen scheinen sich eher bei 85 % einzupendeln [129], statt der 55 bis 60 % [132], die für Ni-Basis Legierungen als optimal gelten.

Für Co-Basis Superlegierungen sind neue Strategien der Legierungsentwicklung notwendig.

5.3 AUSBLICK

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse wurden genutzt, um oxidationsbeständige Legierungen komplexer Zusammensetzung mit der Bezeichnung ERBOCo-X zu schaffen, die in zukünftigen Arbeiten als Basis für die weitere Legierungsentwicklung dienen sollen.

Die zuletzt entwickelte Legierung dieser Serie ist ERBOCo-4, die gegenüber ERBOCo-1 erhöhte Anteile an γ' -bildenden Elementen enthält und dementsprechend einen höheren γ' -Volumenanteil bei hohen Temperaturen aufweist. Anhand dieser Legierung soll zukünftig u.a. erörtert werden, wie sich die Ausrichtung der Floßstruktur parallel zu den Zugspannung auf das Ermüdungsrisswachstum auswirkt.

Neben diesen „anwendungsnahen“ Legierungen sind allerdings auch weitere Legierungsserien entworfen worden, um verbliebene und neu aufgekommen Fragestellungen in einer systematischen Weise zu adressieren:

Die Legierungen ERBOCo-VFX mit variablen γ' -Volumenanteil und gleicher γ/γ' -Zusammensetzung sind ein Beispiel hierfür, welches in dieser Arbeit bereits kurz vorgestellt wurde. Anhand dieser Serie soll zukünftig der Härtingsbeitrag der γ' -Ausscheidungen, sowie der optimale Volumenanteil in Co-Basis Superlegierungen ermittelt werden und die Frage geklärt werden, ob sich eine parallel Floßstruktur tatsächlich besser auf die Zugkriecheigenschaften auswirkt.

Ein weiteres Beispiel für offene Fragestellungen ergibt sich aus den NCX Legierungen mit variablen Co/Ni-Gehalt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass Cr die Kriecheigenschaften der Ni-Basis Legierung deutlich verbessert, während sie in Co-Basis Legierungen verschlechtert werden. Eine Veränderung der mit den Verformungsdefekten assoziierten Planarfehlerenergien wurde als wahrscheinlichste Ursache hierfür ausgemacht. Um den Einfluss der Planarfehlerenergien auf diese Weise weiter zu charakterisieren, soll in Zukunft eine ähnliche Legierungsserie untersucht werden, die allerdings zusätzlich Ti enthält. Erwartungsgemäß stabilisiert Ti die γ' -Phase auf der Co-reichen Seite eines solchen Systems, da Co_3Ti eine stabile L_{12} -Phase ist. Hingegen würde Ti die γ' -Ausscheidungen auf der Ni-reichen Seite wahrscheinlich destabilisieren, da die stabile Ni_3Ti -Phase die Do_{24} -Struktur aufweist. Es ist zu erwarten, dass die Kriecheigenschaften wiederum stark von denen der beiden bereits untersuchten Legierungsserien $\text{NCX}_{0\text{Cr}}$ und $\text{NCX}_{8\text{Cr}}$ abweichen.

Der Einsatz von Co-Basis Superlegierungen als einkristalline Turbinenschaukeln scheint nach jetzigen Stand unwahrscheinlich,...

Es bleibt die Frage, wie es um die zukünftige Anwendbarkeit der Co-Basis Superlegierungen bestellt ist: Es erscheint unwahrscheinlich, dass die γ' -Solvustemperatur sowie der γ' -Volumenanteil bei hohen Temperaturen im Bereich von 1000 bis 1150 °C soweit erhöht werden können, dass Co-Basis Legierungen zu den etablierten, einkristallinen Ni-Basis Superlegierungen konkurrenzfähig werden. Es hat sich außerdem gezeigt, dass der Vorteil von Co durch seine höhere Schmelztemperatur im Vergleich zu Nickel bereits in den relativ simplen Modelllegierungsserien, die in dieser Arbeit untersucht wurden, nicht aufrecht erhalten bleibt—so entfällt die ursprüngliche Motivation der Steigerung von Betriebstemperatur und Energieeffizienz.

Was den Einsatz in mittleren Temperaturbereichen angeht, zeigen die Legierungen allerdings großes Potential. Wie zuvor bereits diskutiert wurde, kann in Co-Basis Legierungen ein größeres, einphasiges Prozessfenster zur Umformung erreicht

werden, während gleichzeitig der Volumenanteil bei den potentiellen Einsatztemperaturen $\leq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ höher liegt als in den Ni-reichen Legierungen. Diese Vorteile können auch in anwendungsnäheren Legierungen beibehalten werden, während gleichzeitig die Kriecheigenschaften bei $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ bereits besser sind, als diejenigen von *state-of-the-art* Ni-Basis Schmiedelegerungen [106]. Es erscheint daher sinnvoll, die Legierungsentwicklung in diese Richtung mit dem Ziel voranzutreiben, Co-Basis Superlegierungen beispielsweise in Form von Turbinenscheiben in die Anwendung zu bringen. Eine der größten Herausforderungen in dieser Hinsicht ist wahrscheinlich die hohe Dichte dieser W-haltigen Legierungen. Ein Ziel der Legierungsentwicklung sollte es also sein, ihre Dichte durch Substitution von W zu verringern. Denkbar ist alternativ auch, den Kern der Turbinenscheibe weiterhin aus den etablierten Ni-Basis Superlegierungen zu fertigen und diesen dann durch ein *Cladding*-Verfahren mit einer Co-Basis Superlegierung zu ummanteln. So könnte die Temperaturverträglichkeit einer Turbinenscheibe erhöht werden – nur an ihrem äußeren Rand treten die höchsten Temperaturen auf – während die Zunahme der Dichte weniger stark ausgeprägt wäre.

...wohingegen ihr Eigenschaftsprofil zur Verwendung als polykristalline Schmiedelegerungen vielversprechend ist.

Teil III

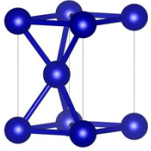
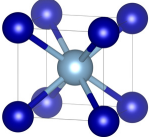
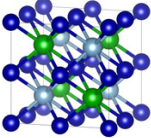
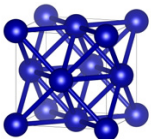
ANHANG

A

KRISTALLSTRUKTUREN

Tabelle A.1 zeigt eine Zusammenfassung von Kristallstrukturen, die typischerweise in Superlegierungen auftreten oder auftreten können. In dieser Arbeit werden hauptsächlich griechische Buchstaben für die Bezeichnung dieser Phasen verwendet. Andere gängige Bezeichnungsformen wie die Nomenklatur nach den Strukturberichten, das Pearson-Symbol oder die Nennung der Stöchiometrie sind ebenfalls in dieser Liste aufgeführt. Die Abbildungen in der rechten Spalte zeigen die Einheitszellen der jeweiligen Kristallstrukturen anhand von Phasen, die in Superlegierungen vorkommen.

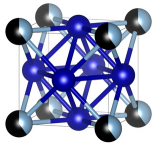
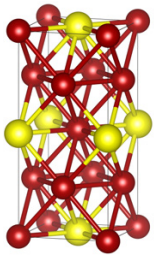
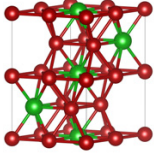
Tabelle A.1: Nomenklatur in Superlegierungen auftretender Kristallstrukturen. Co–blau, Ni–rot, Al–cyan, Ti–grün, Ta–gold, W–schwarz, Nb–gelb.

KÜRZEL	STRUKTURBERICHT	PEARSON-SYMBOL	PROTOTYP	BEISPIELE	ELEMENTARZELLE
α , hdp, hcp	A ₃	hP ₂	Mg	Co (< 422 °C)	
β'^{44}	B ₂	cP ₂	CsCl	CoAl, NiAl	
β''^{45} , Heusler	L ₂₁	cF ₁₆	Cu ₂ AlMn	Ni ₂ AlTi, Co ₂ AlTi	
γ , fcc, kfz	A ₁	cF ₄	Cu	Ni, Co (> 422 °C)	

44 Für diese Phase wird in den meisten Fällen nur β verwendet. Hier wurde die Bezeichnung β' gewählt, um analog zu γ/γ' zu signalisieren, dass es sich dabei um eine auf dem kubisch raumzentrierten Gitter basierende Kristallstruktur handelt, die eine zusätzliche Überstruktur aufweist.

45 In Analogie zu γ'/γ'' stellt die β'' eine Überstruktur der β' -Phase dar.

Tabelle A.1: Nomenklatur in Superlegierungen auftretender Kristallstrukturen. (Fortsetzung)

KÜRZEL	STRUKTURBERICHT	PEARSON-SYMBOL	PROTOTYP	BEISPIELE	ELEMENTARZELLE
γ'	L_{12}	cP4	Cu_3Au	Ni_3Al , Co_3Ti , $\text{Co}_3(\text{Al,W})$	
γ''	D_{022}	tI8	Al_3Ti	Ni_3Nb	
η^{46}	D_{024}	hP16	Ni_3Ti	Ni_3Ti	

46 The hidden enemy [4].

Tabelle A.1: Nomenklatur in Superlegierungen auftretender Kristallstrukturen. (Fortsetzung)

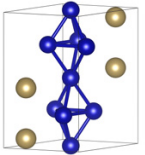
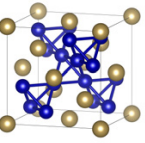
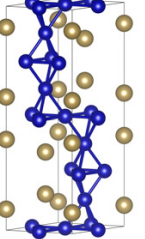
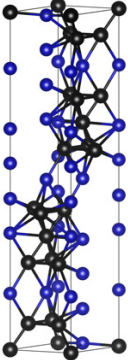
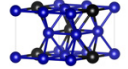
KÜRZEL	STRUKTURBERICHT	PEARSON-SYMBOL	PROTOTYP	BEISPIELE	ELEMENTARZELLE
λ_1 (Laves-Phase)	C14	hP12	MgZn ₂	Co ₂ Nb, α -Co ₂ Ta	
λ_2 (Laves-Phase)	C15	cF24	MgCu ₂	Cr ₂ Ti, β -Co ₂ Ti, β -Co ₂ Ta	
λ_3 (Laves-Phase)	C36	hP24	MgNi ₂	γ -Co ₂ Ta	

Tabelle A.1: Nomenklatur in Superlegierungen auftretender Kristallstrukturen. (Fortsetzung)

KÜRZEL	STRUKTURBERICHT	PEARSON-SYMBOL	PROTOTYP	BEISPIELE	ELEMENTARZELLE
μ	D8 ₅	hR13	Fe ₇ W ₆	Ta ₇ Co ₆ ,Co ₇ W ₆	
χ	Do ₁₉	hP8	Ni ₃ Sn	Co ₃ W	

B

VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN

Abb. B.1 zeigt die Verteilungskoeffizienten der Elemente in allen Legierungen. Die Daten sind absteigend nach dem Verteilungsverhalten von W in den Legierungen sortiert. Da, wie im Rahmen der Arbeit erläutert, Ni und Cr dieses Verteilungsverhalten stark beeinflussen, führt dies dazu, dass die Ni- und Cr-reiche Legierungen weiter unten vorzufinden sind.

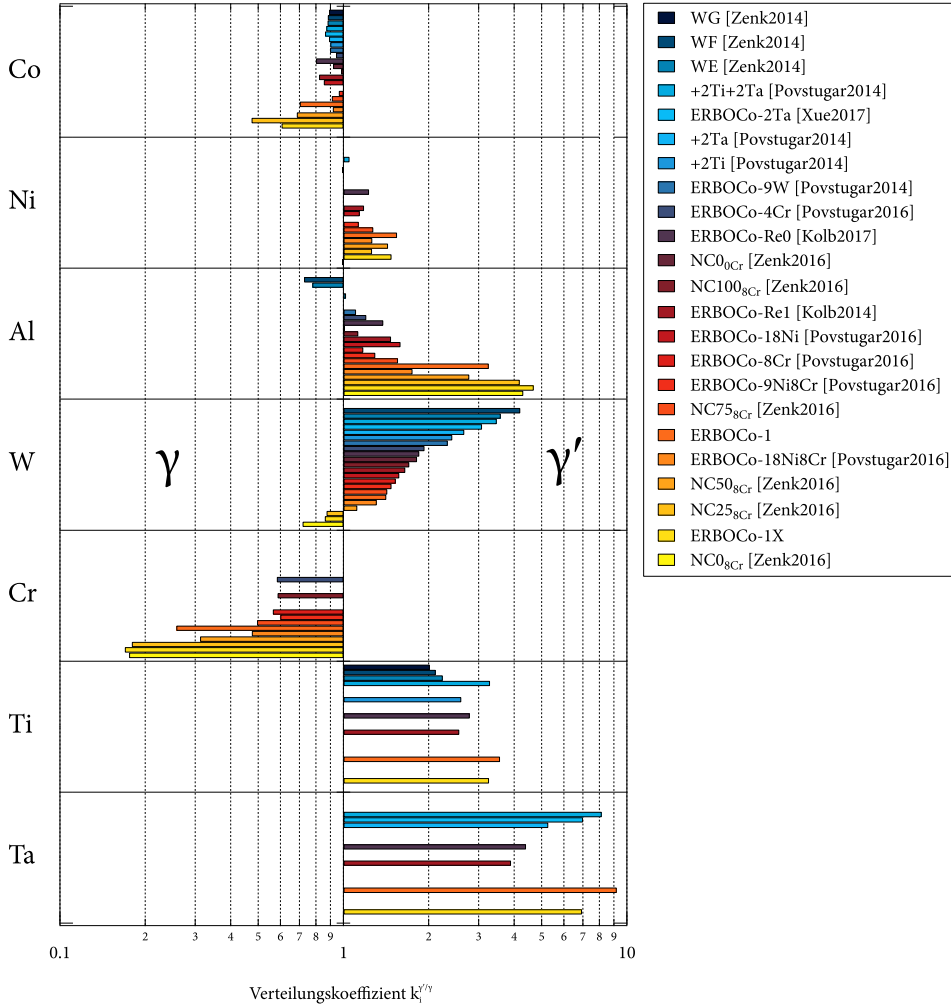


Abbildung B.1: Verteilungskoeffizienten $k_i^{\gamma/\gamma'}$ der Legierungselemente i in allen untersuchten Legierungen, an denen diese bestimmt wurden. Der Großteil der Daten ist veröffentlicht in [32, 135, 194, 195, 250, 289].

LITERATUR

- [1] H. W. G. Hignett. „High temperature alloys in British jet engines“. *Int. Nickel Co., New York* (1951).
(Siehe S. 3)
- [2] N. B. Pilling und P. D. Merica. US Patent 2048163. 1936.
(Siehe S. 3)
- [3] L. Payne. „The Great Jet Engine Race—and How We Lost“. *Air Force Magazine* (1982), S. 57–64.
(Siehe S. 4)
- [4] C. T. Sims. „A History of Superalloy Metallurgy for Superalloy Metallurgists“. In: *Superalloys 1984: Proceedings of the 5th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von M. Gell, C. S. Kortovich, R. H. Bricknell, W. B. Kent und J. F. Radavich. Metallurgical Society USA – High Temperature Alloys Committee. Warrendale, PA: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1984, S. 399–419.
doi: [10.7449/1984/superalloys_1984_399_419](https://doi.org/10.7449/1984/superalloys_1984_399_419).
(Siehe S. 4, 181)
- [5] R. L. Fleischer. „High-Temperature, High-Strength Materials — An Overview“. *JOM* 37.12 (1985), S. 16–20. ISSN: 1543-1851.
doi: [10.1007/bf03259961](https://doi.org/10.1007/bf03259961).
(Siehe S. 4)
- [6] J. H. Perepezko. „The Hotter the Engine, the Better“. *Science* 326.5956 (2009), S. 1068–1069.
doi: [10.1126/science.1179327](https://doi.org/10.1126/science.1179327).
(Siehe S. 4, 41)
- [7] J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma und K. Ishida. „Cobalt-Base High-Temperature Alloys“. *Science* 312.5770 (2006), S. 90–91.
doi: [10.1126/science.1121738](https://doi.org/10.1126/science.1121738).
(Siehe S. 4, 17, 21, 40, 118)
- [8] C. S. Lee. *Precipitation-Hardening Characteristics of Ternary Cobalt - Aluminum - X Alloys*. The University of Arizona, 1971.
(Siehe S. 4)
- [9] C. T. Sims und W. C. Hagel, Hrsg. *The Superalloys*. John Wiley & Sons Inc, 1972. ISBN: 0471792071.
(Siehe S. 7)
- [10] C. T. Sims, N. S. Stoloff und W. C. Hagel, Hrsg. *Superalloys II*. John Wiley & Sons, 1987. 640 S. ISBN: 0471011479.
(Siehe S. 7, 8, 41, 43, 44)
- [11] J. R. Davis, Hrsg. *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. Materials Park, OH 44073: ASM International, 2000. ISBN: 0-87170-685-7.
(Siehe S. 7, 8, 16, 41, 42)
- [12] R. C. Reed. *The Superalloys*. Cambridge University Press (CUP), 2006.
doi: [10.1017/cbo9780511541285](https://doi.org/10.1017/cbo9780511541285).
(Siehe S. 7, 8, 45)

- [13] H. Monajati, A. K. Taheri, M. Jahazi und S. Yue. „Deformation characteristics of isothermally forged UDIMET 720 nickel-base superalloy“. *Metallurgical and Materials Transactions A* 36.4 (2005), S. 895–905.
DOI: [10.1007/s11661-005-0284-z](https://doi.org/10.1007/s11661-005-0284-z).
(Siehe S. 9)
- [14] W. H. Miller. *A Treatise on Crystallography*. Cambridge University Press, 1839.
(Siehe S. 11)
- [15] F. L. Bauer. „Historische Notizen zur Informatik“. In: Springer Science & Business Media, 2009. Kap. Punkt und Komma, S. 104–108.
DOI: [10.1007/978-3-540-85790-7](https://doi.org/10.1007/978-3-540-85790-7).
(Siehe S. 14)
- [16] G. Gulliver. „The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys“. *J. Inst. Met* 9.1 (1913), S. 120–157.
(Siehe S. 14)
- [17] E. Scheil. „Bemerkungen zur Schichtkristallbildung“. *Zeitschrift für Metallkunde* 34.3 (1942), S. 70–72.
(Siehe S. 14)
- [18] W. Kurz und D. J. Fisher. *Fundamentals of Solidification*. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1984. Kap. Chapter 6. Solute Redistribution, S. 121–137. ISBN: 0-87849-522-3.
(Siehe S. 14)
- [19] M. Tsunekane, A. Suzuki und T. M. Pollock. „Single-crystal solidification of new Co–Al–W-base alloys“. *Intermetallics* 19.5 (2011), S. 636–643.
DOI: [10.1016/j.intermet.2010.12.018](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.12.018).
(Siehe S. 15, 62, 122, 124, 139)
- [20] A. F. Giamei und B. H. Kear. „On the Nature of Freckles in Nickel Base Superalloys“. *Metallurgical Transactions* 1.8 (1970), S. 2185–2192.
DOI: [10.1007/BF02643434](https://doi.org/10.1007/BF02643434).
(Siehe S. 15)
- [21] T. M. Pollock und W. H. Murphy. „The breakdown of single-crystal solidification in high refractory nickel-base alloys“. *Metallurgical and Materials Transactions A* 27.4 (1996), S. 1081–1094.
DOI: [10.1007/bf02649777](https://doi.org/10.1007/bf02649777).
(Siehe S. 15, 124)
- [22] J. K. Tien. *Superalloys, Supercomposites, and Superceramics (Materials Science and Technology Series)*. Hrsg. von T. Caulfield. New York: Academic Press, 1989. ISBN: 0126908451.
(Siehe S. 15)
- [23] T. M. Pollock und S. Tin. „Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties“. *Journal of Propulsion and Power* 22.2 (2006), S. 361–374.
DOI: [10.2514/1.18239](https://doi.org/10.2514/1.18239).
(Siehe S. 15)

- [24] D. Goldschmidt, U. Paul und P. R. Sahn. „Porosity clusters and recrystallization in single-crystal components (of nickel-base superalloys)“. In: *Superalloys 1992: Proceedings of the 7th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von S. D. Antolovich, R. W. Stusrud, R. A. MacKay, D. L. Anton, T. Khan, R. D. Kissinger und D. L. Klarstrom. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1992, S. 155–164.
doi: 10.7449/1992/Superalloys_1992_155_164.
(Siehe S. 15)
- [25] D. C. Cox, B. Roebuck, C. M. F. Rae und R. C. Reed. „Recrystallisation of Single Crystal Superalloy CMSX-4“. *Materials Science and Technology* 19.4 (2003), S. 440–446.
doi: 10.1179/026708303225010731.
(Siehe S. 16)
- [26] M. Durand-Charre. *The Microstructure of Superalloys*. CRC Press, 1998. ISBN: 90-5699-097-7.
(Siehe S. 18)
- [27] A. Suzuki, H. Inui und T. M. Pollock. „L₁₂-Strengthened Cobalt-Base Superalloys“. *Annual Review of Materials Research* 45.1 (2015), S. 345–368. ISSN: 1531-7331.
doi: 10.1146/annurev-matsci-070214-021043.
(Siehe S. 20, 30, 41, 75, 147)
- [28] M. Nathal, R. Mackay und R. Garlick. „Temperature dependence of γ - γ' lattice mismatch in Nickel-base superalloys“. *Materials Science and Engineering* 75.1-2 (1985), S. 195–205.
doi: 10.1016/0025-5416(85)90189-2.
(Siehe S. 21, 36)
- [29] L. Müller, T. Link und M. Feller-Kniepmeier. „Temperature dependence of the thermal lattice mismatch in a single crystal nickel-base superalloy measured by neutron diffraction“. *Scripta Metallurgica et Materialia* 26.8 (1992), S. 1297–1302.
doi: 10.1016/0956-716x(92)90580-8.
(Siehe S. 21)
- [30] S. Neumeier. „Auswirkungen von Rhenium und Ruthenium auf die Mikrostruktur und das Verformungsverhalten von Nickelbasis-Superlegierung der 4. Generation“. Diss. FAU Erlangen-Nürnberg, 2010.
(Siehe S. 21, 129)
- [31] H.-A. Kuhn, H. Biermann, T. Ungár und H. Mughrabi. „An X-ray study of creep-deformation induced changes of the lattice mismatch in the γ' -hardened monocrystalline nickel-base superalloy SRR 99“. *Acta Metallurgica et Materialia* 39.11 (1991), S. 2783–2794.
doi: 10.1016/0956-7151(91)90095-i.
(Siehe S. 22)
- [32] C. H. Zenk, S. Neumeier, H. J. Stone und M. Göken. „Mechanical properties and lattice misfit of γ/γ' strengthened Co-base superalloys in the Co-W-Al-Ti quaternary system“. *Intermetallics* 55 (2014), S. 28–39.
doi: 10.1016/j.intermet.2014.07.006.
(Siehe S. 22, 72, 86, 116, 118, 169, 185)
- [33] C. H. Zenk, I. Povstugar, R. Liu, F. Rinaldi, S. Neumeier, D. Raabe und M. Göken. „A Novel Type of Co-Ti-Cr-Base γ/γ' Superalloys With Low Mass Density“. *Acta Materialia* 135 (2017), S. 244–251.
doi: 10.1016/j.actamat.2017.06.024.
(Siehe S. 22)

- [34] D. A. Grose und G. S. Ansell. „The influence of coherency strain on the elevated temperature tensile behavior of Ni-15Cr-Al-Ti-Mo alloys“. *Metallurgical Transactions A* 12.9 (1981), S. 1631–1645.
doi: 10.1007/bf02643569.
(Siehe S. 23, 87, 169)
- [35] G. C. Weatherly und R. B. Nicholson. „An electron microscope investigation of the interfacial structure of semi-coherent precipitates“. *Philosophical Magazine* 17.148 (1968), S. 801–831.
doi: 10.1080/14786436808223031.
(Siehe S. 23)
- [36] A. Lasalmonie und J. L. Strudel. „Interfacial dislocation networks around γ' precipitates in nickel-base alloys“. *Philosophical Magazine* 32.5 (1975), S. 937–949.
doi: 10.1080/14786437508221665.
(Siehe S. 23)
- [37] T. G. Ference und S. M. Allen. „Dislocation/precipitate interactions during coarsening of a plastically strained high-misfit nickel-base superalloy“. *Metallurgical Transactions A* 17.12 (1986), S. 2239–2247.
doi: 10.1007/bf02645921.
(Siehe S. 23)
- [38] A. K. Singh, N. Louat und K. Sadananda. „Dislocation network formation and coherency loss around gamma- prime precipitates in a nickel- base superalloy“. *Metallurgical Transactions A* 19.12 (1988), S. 2965–2973.
doi: 10.1007/bf02647723.
(Siehe S. 23)
- [39] F. R. Nabarro und M. Duesbery, Hrsg. *L₁ Ordered Alloys*. Bd. 10. Dislocations in Solids. North Holland, 1996. ISBN: 978-0-444-82370-0.
(Siehe S. 24)
- [40] D. Hull und D. J. Bacon. *Introduction to Dislocations*. Elsevier Science & Technology, 2011. 272 S. ISBN: 0080966721.
(Siehe S. 24)
- [41] B. Ilchner. *Hochtemperatur-Plastizität*. Springer, 1973. 328 S. ISBN: 978-3-642-80709-1.
doi: 10.1007/978-3-642-80708-4.
(Siehe S. 24, 32)
- [42] R. Bürgel, H. J. Maier und T. Niendorf. *Handbuch Hochtemperatur- Werkstofftechnik*. Vieweg+Teubner, 2011.
doi: 10.1007/978-3-8348-9907-1.
(Siehe S. 24)
- [43] J. S. Koehler und F. Seitz. „Proposed experiments for further study of the mechanism of plastic deformation“. *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the ASME* 14.3 (1947), A217–A224.
(Siehe S. 25)
- [44] M. J. Marcinkowski, R. M. Fisher und N. Brown. „Direct Observation of Superdislocations in a Superlattice“. *Journal of Applied Physics* 31.7 (1960), S. 1303–1303.
doi: 10.1063/1.1735830.
(Siehe S. 25)

LITERATUR

- [45] D. P. Pope und S. S. Ezz. „Mechanical properties of Ni₃Al and nickel-base alloys with high volume fraction of γ' “. *International Metals Reviews* 29.1 (1984), S. 136–167.
DOI: [10.1179/imtr.1984.29.1.136](https://doi.org/10.1179/imtr.1984.29.1.136).
(Siehe S. 26)
- [46] B. H. Kear, A. F. Giamei, J. M. Silcock und R. K. Ham. „Slip and climb processes in γ' precipitation hardened nickel-base alloys“. *Scripta Metallurgica* 2.5 (1968), S. 287–293.
DOI: [10.1016/0036-9748\(68\)90123-3](https://doi.org/10.1016/0036-9748(68)90123-3).
(Siehe S. 26)
- [47] B. H. Kear, A. F. Giamei, G. R. Leverant und J. M. Oblak. „On intrinsic/extrinsic stacking fault pairs in the L₁₂ lattice“. *Scripta Metallurgica* 3.2 (1969), S. 123–129.
DOI: [10.1016/0036-9748\(69\)90214-2](https://doi.org/10.1016/0036-9748(69)90214-2).
(Siehe S. 26)
- [48] B. H. Kear und H. G. F. Wilsdorf. „Dislocation configurations in plastically deformed Cu₃Au alloys“. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 224 (1962), S. 382–386.
(Siehe S. 27)
- [49] B. H. Kear. „Dislocation Configurations and Work Hardening in Cu₃Au Crystals“. *Acta Metallurgica* 12 (1964), S. 555–569.
(Siehe S. 27)
- [50] P. Veyssi re und G. Saada. „L₁₂ Ordered Alloys“. In: Bd. 10. Dislocations in Solids. Elsevier, 1996. Kap. Chapter 53 – Microscopy and plasticity of the L₁₂ γ' phase, S. 253–441.
(Siehe S. 27, 28)
- [51] R. W. Guard und J. H. Westbrook. „Alloying behavior of Ni₃Al (γ' Phase)“. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 215 (1959), S. 807.
(Siehe S. 29)
- [52] R. G. Davies und N. S. Stoloff. „On the Yield Stress of Aged Ni-Al Alloys“. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 223 (1965).
(Siehe S. 29)
- [53] D.-M. Wee, O. Noguchi, Y. Oya und T. Suzuki. „New L₁₂ Ordered Alloys having the Positive Temperature Dependence of Strength“. *Transactions of the Japan Institute of Metals* 21.4 (1980), S. 237–247.
DOI: [10.2320/matertrans1960.21.237](https://doi.org/10.2320/matertrans1960.21.237).
(Siehe S. 29, 43)
- [54] Y. Mishima, S. Ochiai, M. Yodogawa und T. Suzuki. „Mechanical Properties of Ni₃Al with Ternary Addition of Transition Metal Elements“. *Transactions of the Japan Institute of Metals* 27.1 (1986), S. 41–50.
DOI: [10.2320/matertrans1960.27.41](https://doi.org/10.2320/matertrans1960.27.41).
(Siehe S. 29)
- [55] Y. Oya-Seimiya, T. Shinoda und T. Suzuki. „Low Temperature Strength Anomaly of L₁₂ Type Intermetallic Compounds Co₃Ti and Pt₃Al“. *Materials Transactions, JIM* 37.9 (1996), S. 1464–1470.
DOI: [10.2320/matertrans1989.37.1464](https://doi.org/10.2320/matertrans1989.37.1464).
(Siehe S. 29)
- [56] N. L. Okamoto, T. Oohashi, H. Adachi, K. Kishida, H. Inui und P. Veyssi re. „Plastic deformation of polycrystals of Co₃(Al,W) with the L₁₂ structure“. *Philosophical Magazine* 91.28 (2011), S. 3667–3684.
DOI: [10.1080/14786435.2011.586158](https://doi.org/10.1080/14786435.2011.586158).
(Siehe S. 29, 30)

- [57] T. Takasugi, S. Hirakawa, O. Izumi, S. Ono und S. Watanabe. „Plastic flow of Co₃Ti single crystals“. *Acta Metallurgica* 35.8 (1987), S. 2015–2026.
doi: 10.1016/0001-6160(87)90030-7.
(Siehe S. 29)
- [58] Y. Liu, T. Takasugi, O. Izumi und H. Suenaga. „Mechanical properties of Co₃Ti polycrystals alloyed with various additions“. *Journal of Materials Science* 24.12 (1989), S. 4458–4466.
doi: 10.1007/bf00544530.
(Siehe S. 29)
- [59] V. Vitek und V. Paidar. „Dislocation in Solids“. In: Hrsg. von J. P. Hirth. Bd. 14. North Holland, 2008. Kap. Chapter 87 – Non-planar Dislocation Cores: A Ubiquitous Phenomenon Affecting Mechanical Properties of Crystalline Materials, S. 439–514.
(Siehe S. 29)
- [60] Y. Liu, T. Takasugi, O. Izumi und T. Takahashi. „TEM investigation of dislocation dissociation in L1₂-type Co₇₄Ni₃Ti₂₃ single crystals II. The influence of the deformation temperature“. *Philosophical Magazine A* 59.2 (1989), S. 437–454.
doi: 10.1080/01418618908205068.
(Siehe S. 29)
- [61] A. Suzuki und T. M. Pollock. „High-temperature strength and deformation of γ/γ' two-phase Co-Al-W-base alloys“. *Acta Materialia* 56.6 (2008), S. 1288–1297. ISSN: 13596454.
doi: 10.1016/j.actamat.2007.11.014.
(Siehe S. 30, 45, 103)
- [62] K. Vamsi und S. Karthikeyan. „Yield anomaly in L1₂ Co₃Al_xW_{1-x} vis-à-vis Ni₃Al“. *Scripta Materialia* 130 (2017), S. 269–273.
doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.11.039.
(Siehe S. 30)
- [63] H. Inui und N. L. Okamoto. „Mechanical Properties of Co-based Superalloys with FCC+L1₂ Two-phase Microstructures“. In: *TMS Annual Meeting & Exhibition*. 2017.
(Siehe S. 30)
- [64] M. V. Nathal, J. O. Diaz und R. V. Miner. „High Temperature Creep Behavior of Single Crystal Gammpraim and Gamm Laloys“. In: *MRS Proceedings*. Bd. 133. Cambridge Univ Press. 1988, S. 269.
(Siehe S. 31)
- [65] P. Wollgramm, D. Bürger, A. B. Parsa, K. Neuking und G. Eggeler. „The effect of stress, temperature and loading direction on the creep behaviour of Ni-base single crystal superalloy miniature tensile specimens“. *Materials at High Temperatures* 33.4-5 (2016), S. 346–360.
doi: 10.1080/09603409.2016.1186414.
(Siehe S. 31, 36)
- [66] C. Carry und J. Strudel. „Apparent and effective creep parameters in single crystals of a nickel base superalloy—II. Secondary creep“. *Acta Metallurgica* 26.5 (1978), S. 859–870.
doi: 10.1016/0001-6160(78)90035-4.
(Siehe S. 31, 36)
- [67] T. Pollock und A. Argon. „Creep resistance of CMSX-3 nickel base superalloy single crystals“. *Acta Metallurgica et Materialia* 40.1 (1992), S. 1–30.
doi: 10.1016/0956-7151(92)90195-k.
(Siehe S. 31, 34–36, 47)

- [68] M. Probst-Hein, A. Dlouhy und G. Eggeler. „Interface dislocations in superalloy single crystals“. *Acta Materialia* 47.8 (1999), S. 2497–2510.
doi: 10.1016/s1359-6454(99)00092-0.
(Siehe S. 31)
- [69] L. A. Jácome, P. Nörtershäuser, J.-K. Heyer, A. Lahni, J. Frenzel, A. Dlouhy, C. Somsen und G. Eggeler. „High-temperature and low-stress creep anisotropy of single-crystal superalloys“. *Acta Materialia* 61.8 (2013), S. 2926–2943.
doi: 10.1016/j.actamat.2013.01.052.
(Siehe S. 31)
- [70] A. B. Parsa, P. Wollgramm, H. Buck, A. Kostka, C. Somsen, A. Dlouhy und G. Eggeler. „Ledges and grooves at γ/γ' interfaces of single crystal superalloys“. *Acta Materialia* 90 (2015), S. 105–117.
doi: 10.1016/j.actamat.2015.02.005.
(Siehe S. 31)
- [71] G. Eggeler und A. Dlouhy. „On the formation of (010)-dislocations in the γ' -phase of superalloy single crystals during high temperature low stress creep“. *Acta Materialia* 45.10 (1997), S. 4251–4262.
doi: 10.1016/s1359-6454(97)00084-0.
(Siehe S. 31)
- [72] R. Srinivasan, G. Eggeler und M. Mills. „ γ' -cutting as rate-controlling recovery process during high-temperature and low-stress creep of superalloy single crystals“. *Acta Materialia* 48.20 (2000), S. 4867–4878.
doi: 10.1016/s1359-6454(00)00292-5.
(Siehe S. 31)
- [73] Z. Zhu, H. Basoalto, N. Warnken und R. C. Reed. „A model for the creep deformation behaviour of nickel-based single crystal superalloys“. *Acta Materialia* 60.12 (2012), S. 4888–4900.
doi: 10.1016/j.actamat.2012.05.023.
(Siehe S. 31, 38, 47, 136, 158, 160)
- [74] S. H. Haghighat, G. Eggeler und D. Raabe. „Effect of climb on dislocation mechanisms and creep rates in γ' -strengthened Ni base superalloy single crystals: A discrete dislocation dynamics study“. *Acta Materialia* 61.10 (2013), S. 3709–3723.
doi: 10.1016/j.actamat.2013.03.003.
(Siehe S. 31)
- [75] Z. Peng, U. Glatzel, T. Link und M. Feller-Kniepmeier. „Change of phase morphologies during creep of CMSX-4 at 1253K“. *Scripta Materialia* 34.2 (1996), S. 221–226.
doi: 10.1016/1359-6462(95)00510-2.
(Siehe S. 31, 36)
- [76] T. Link, A. Epishin, M. Klaus, U. Brückner und A. Reznicek. „ $\{100\}$ Dislocations in nickel-base superalloys: Formation and role in creep deformation“. *Materials Science and Engineering: A* 405.1-2 (2005), S. 254–265.
doi: 10.1016/j.msea.2005.06.001.
(Siehe S. 31)

- [77] A. Kostka, G. Mälzer, G. Eggeler, A. Dlouhy, S. Reese und T. Mack. „L₁₂-phase cutting during high temperature and low stress creep of a Re-containing Ni-base single crystal superalloy“. *Journal of Materials Science* 42.11 (2007), S. 3951–3957.
doi: 10.1007/s10853-006-0166-9.
(Siehe S. 31)
- [78] P. M. Sarosi, R. Srinivasan, G. F. Eggeler, M. V. Nathal und M. J. Mills. „Observations of a(010) dislocations during the high-temperature creep of Ni-based superalloy single crystals deformed along the [001] orientation“. *Acta Materialia* 55.7 (2007), S. 2509–2518.
doi: 10.1016/j.actamat.2006.11.045.
(Siehe S. 31)
- [79] L. A. Jácome, P. Nörtershäuser, C. Somsen, A. Dlouhý und G. Eggeler. „On the nature of γ' phase cutting and its effect on high temperature and low stress creep anisotropy of Ni-base single crystal superalloys“. *Acta Materialia* 69 (2014), S. 246–264.
doi: 10.1016/j.actamat.2014.01.021.
(Siehe S. 31)
- [80] J. K. Tien und S. M. Copley. „The effect of uniaxial stress on the periodic morphology of coherent gamma prime precipitates in nickel-base superalloy crystals“. *Metallurgical Transactions* 2.1 (1971), S. 215–219.
doi: 10.1007/bf02662660.
(Siehe S. 31, 36)
- [81] J. K. Tien und S. M. Copley. „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“. *Metallurgical Transactions* 2.2 (1971), S. 543–553.
doi: 10.1007/bf02663347.
(Siehe S. 31, 36)
- [82] M. Feller-Kniepmeier und T. Link. „Shape change in gamma-prime precipitates in a single-crystal Ni superalloy under the influence of temperature and tensile stress“. *Zeitschrift fuer Metallkunde* 76 (1985), S. 283–287.
(Siehe S. 31, 36)
- [83] M. Véron, Y. Bréchet und F. Louchet. „Directional coarsening of Ni-based superalloys: Computer simulation at the mesoscopic level“. *Acta Materialia* 44.9 (1996), S. 3633–3641.
doi: 10.1016/1359-6454(96)00011-0.
(Siehe S. 31, 36, 37)
- [84] M. Kamaraj, C. Mayr, M. Kolbe und G. Eggeler. „On the influence of stress state on rafting in the single crystal superalloy CMSX-6 under conditions of high temperature and low stress creep“. *Scripta Materialia* 38.4 (1998), S. 589–594.
doi: 10.1016/s1359-6462(97)00520-4.
(Siehe S. 31, 36)
- [85] R. Reed, N. Matan, D. Cox, M. Rist und C. Rae. „Creep of CMSX-4 superalloy single crystals: effects of rafting at high temperature“. *Acta Materialia* 47.12 (1999), S. 3367–3381.
doi: 10.1016/s1359-6454(99)00217-7.
(Siehe S. 31, 36)
- [86] N. Matan, D. C. Cox, P. Carter, M. Rist, C. M. F. Rae und R. C. Reed. „Creep of CMSX-4 superalloy single crystals: effects of misorientation and temperature“. *Acta Materialia* 47.5 (1999), S. 1549–1563.
doi: 10.1016/s1359-6454(99)00029-4.
(Siehe S. 31, 36, 47)

LITERATUR

- [87] M. Kolbe, A. Dlouhy und G. Eggeler. „Dislocation reactions at γ/γ' -interfaces during shear creep deformation in the macroscopic crystallographic shear system (001)[110] of CMSX6 superalloy single crystals at 1025 °C“. *Materials Science and Engineering: A* 246.1-2 (1998), S. 133–142.
DOI: [10.1016/s0921-5093\(97\)00733-8](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(97)00733-8).
(Siehe S. 31, 36)
- [88] P. Nörtershäuser, J. Frenzel, A. Ludwig, K. Neuking und G. Eggeler. „The effect of cast microstructure and crystallography on rafting, dislocation plasticity and creep anisotropy of single crystal Ni-base superalloys“. *Materials Science and Engineering: A* 626 (2015), S. 305–312.
DOI: [10.1016/j.msea.2014.12.030](https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.030).
(Siehe S. 31, 36)
- [89] M. Feller-Kniepmeier und T. Link. „Correlation of microstructure and creep stages in the $\langle 100 \rangle$ oriented superalloy SRR 99 at 1253 K“. *Metallurgical Transactions A* 20.7 (1989), S. 1233–1238.
DOI: [10.1007/bf02647405](https://doi.org/10.1007/bf02647405).
(Siehe S. 31)
- [90] R. Field, T. Pollock und W. Murphy. „The Development of γ/γ' Interfacial Dislocation Networks During Creep in Ni-Base Superalloys“. In: *Superalloys 1992: Proceedings of the 7th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von S. D. Antolovich, R. W. Stusrud, R. A. MacKay, D. L. Anton, T. Khan, R. D. Kissinger und D. L. Klarstrom. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1992.
DOI: [10.7449/1992/superalloys_1992_557_566](https://doi.org/10.7449/1992/superalloys_1992_557_566).
(Siehe S. 31)
- [91] R. Keller, H. Maier und H. Mughrabi. „Characterization of interfacial dislocation networks in a creep-deformed nickel-base superalloy“. *Scripta Metallurgica et Materialia* 28.1 (1993), S. 23–28.
DOI: [10.1016/0956-716x\(93\)90531-v](https://doi.org/10.1016/0956-716x(93)90531-v).
(Siehe S. 31)
- [92] C. Mayr, G. Eggeler und A. Dlouhy. „Analysis of dislocation structures after double shear creep deformation of CMSX6-superalloy single crystals at temperatures above 1000 °C“. *Materials Science and Engineering: A* 207.1 (1996), S. 51–63.
DOI: [10.1016/0921-5093\(96\)80002-5](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)80002-5).
(Siehe S. 31)
- [93] J. X. Zhang, T. Murakumo, Y. Koizumi, T. Kobayashi, H. Harada und S. Masaki. „Interfacial dislocation networks strengthening a fourth-generation single-crystal TMS-138 superalloy“. *Metallurgical and Materials Transactions A* 33.12 (2002), S. 3741–3746.
DOI: [10.1007/s11661-002-0246-7](https://doi.org/10.1007/s11661-002-0246-7).
(Siehe S. 31)
- [94] J.-P. Poirier. *Creep of crystals: high-temperature deformation processes in metals, ceramics and minerals*. Cambridge University Press, 1985.
(Siehe S. 32)
- [95] R. W. Evans und B. Wilshire. *Creep of metals and alloys*. IMM North American Pub. Center, Brookfield, VT, 1985.
(Siehe S. 32)
- [96] J. Cadek. *Creep in metallic materials*. Elsevier, 1988.
(Siehe S. 32)

- [97] F. R. N. Nabarro und H. L. de Villiers. *Physics of creep and creep-resistant alloys*. CRC Press, 1995. ISBN: 0850668522.
(Siehe S. 32)
- [98] T. M. Pollock und R. D. Field. „Dislocation in Solids“. In: Bd. 11. Elsevier, 1996. Kap. Chapter 63 – Dislocations and High-Temperature Plastic Deformation of Superalloy Single Crystals, S. 547–618.
(Siehe S. 32, 35, 38)
- [99] T. M. Smith, R. R. Unocic, H. Deutchman und M. J. Mills. „Creep deformation mechanism mapping in nickel base disk superalloys“. *Materials at High Temperatures* 33.4-5 (2016), S. 372–383.
doi: 10.1080/09603409.2016.1180858.
(Siehe S. 32, 33)
- [100] L. P. Freund, O. M. Messé, J. S. Barnard, M. Göken, S. Neumeier und C. M. Rae. „Segregation assisted microtwinning during creep of a polycrystalline L1₂-hardened Co-base superalloy“. *Acta Materialia* 123 (2017), S. 295–304.
doi: 10.1016/j.actamat.2016.10.048.
(Siehe S. 33, 173)
- [101] K. Kakehi. „Tension/compression asymmetry in creep behavior of a Ni-based superalloy“. *Scripta Materialia* 41.5 (1999), S. 461–465.
doi: 10.1016/s1359-6462(99)00191-8.
(Siehe S. 33, 173)
- [102] K. Kakehi. „Effect of primary and secondary precipitates on creep strength of Ni-base superalloy single crystals“. *Materials Science and Engineering: A* 278.1-2 (2000), S. 135–141.
doi: 10.1016/s0921-5093(99)00579-1.
(Siehe S. 33, 173)
- [103] D. Knowles und S. Gunturi. „The role of $\langle 112 \rangle \{111\}$ slip in the asymmetric nature of creep of single crystal superalloy CMSX-4“. *Materials Science and Engineering: A* 328.1-2 (2002), S. 223–237.
doi: 10.1016/s0921-5093(01)01688-4.
(Siehe S. 33, 173)
- [104] T. M. Smith u. a. „Phase transformation strengthening of high-temperature superalloys“. *Nature Communications* 7 (2016), S. 13434.
doi: 10.1038/ncomms13434.
(Siehe S. 33, 173)
- [105] B. Décamps, A. J. Morton und M. Condat. „On the mechanism of shear of γ' precipitates by single $(a/2)\langle 110 \rangle$ dissociated matrix dislocations in Ni-based superalloys“. *Philosophical Magazine A* 64.3 (1991), S. 641–668.
doi: 10.1080/01418619108204866.
(Siehe S. 33, 173)
- [106] S. Neumeier, L. Freund und M. Göken. „Novel wrought γ/γ' cobalt base superalloys with high strength and improved oxidation resistance“. *Scripta Materialia* 109 (2015), S. 104–107.
doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.030.
(Siehe S. 33, 168, 173, 175)

- [107] G. R. Leverant und B. H. Kear. „The mechanism of creep in gamma prime precipitation-hardened nickel-base alloys at intermediate temperatures“. *Metallurgical and Materials Transactions B* 1.2 (1970), S. 491–498.
DOI: [10.1007/bf02811560](https://doi.org/10.1007/bf02811560).
(Siehe S. 34)
- [108] P. Caron, Y. Ohta, Y. Nakagawa und T. Khan. „Creep Deformation Anisotropy in Single Crystal Superalloys“. In: *Superalloys 1988: Proceedings of the 6th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von S. Reichman, D. N. Duhl, G. Maurer, S. Antolovich und C. Lund. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1988.
DOI: [10.7449/1988/superalloys_1988_215_224](https://doi.org/10.7449/1988/superalloys_1988_215_224).
(Siehe S. 34)
- [109] X. Wu, P. Wollgramm, C. Somsen, A. Dlouhy, A. Kostka und G. Eggeler. „Double minimum creep of single crystal Ni-base superalloys“. *Acta Materialia* 112 (2016), S. 242–260. ISSN: 1359-6454.
DOI: [10.1016/j.actamat.2016.04.012](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.012).
(Siehe S. 34, 91)
- [110] W. Schneider, J. Hammer und H. Mughrabi. „Creep Deformation and Rupture Behaviour of the Monocrystalline Superalloy CMSX-4 - A Comparison with the Alloy SRR99“. In: *Superalloys 1992: Proceedings of the 7th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von S. D. Antolovich, R. W. Stusrud, R. A. MacKay, D. L. Anton, T. Khan, R. D. Kissinger und D. L. Klarstrom. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1992.
DOI: [10.7449/1992/superalloys_1992_589_598](https://doi.org/10.7449/1992/superalloys_1992_589_598).
(Siehe S. 34)
- [111] W. Schneider. „Hochtemperaturkriechverhalten und Mikrostruktur der einkristallinen Nickelbasis-Superlegierung CMSX-4 bei Temperaturen von 800 °C und 1100 °C“. Dissertation. FAU Erlangen-Nürnberg, 1993.
(Siehe S. 34, 37, 91, 92)
- [112] T. Link und M. Feller-Kniepmeier. „Shear mechanisms of the γ' phase in single-crystal superalloys and their relation to creep“. *Metallurgical Transactions A* 23.1 (1992), S. 99–105.
DOI: [10.1007/bf02660857](https://doi.org/10.1007/bf02660857).
(Siehe S. 34)
- [113] V. Sass, U. Glatzel und M. Feller-Kniepmeier. „Anisotropic creep properties of the nickel-base superalloy CMSX-4“. *Acta Materialia* 44.5 (1996), S. 1967–1977.
DOI: [10.1016/1359-6454\(95\)00315-0](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00315-0).
(Siehe S. 34)
- [114] T. Pollock und A. Argon. „Directional coarsening in nickel-base single crystals with high volume fractions of coherent precipitates“. *Acta Metallurgica et Materialia* 42.6 (1994), S. 1859–1874.
DOI: [10.1016/0956-7151\(94\)90011-6](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90011-6).
(Siehe S. 35)
- [115] G. R. Leverant, B. H. Kear und J. M. Oblak. „Creep of precipitation-hardened nickel-base alloy single crystals at high temperatures“. *Metallurgical Transactions* 4.1 (1973), S. 355–362.
DOI: [10.1007/bf02649637](https://doi.org/10.1007/bf02649637).
(Siehe S. 35)

- [116] M. S. Titus, Y. M. Eggeler, A. Suzuki und T. M. Pollock. „Creep-induced planar defects in L_{12} -containing Co- and CoNi-base single-crystal superalloys“. *Acta Materialia* 82 (2015), S. 530–539.
doi: 10.1016/j.actamat.2014.08.033.
(Siehe S. 35, 113, 165)
- [117] Y. M. Eggeler, J. Müller, M. S. Titus, A. Suzuki, T. M. Pollock und E. Spiecker. „Planar defect formation in the γ' phase during high temperature creep in single crystal CoNi-base superalloys“. *Acta Materialia* 113 (2016), S. 335–349. ISSN: 1359-6454.
doi: 10.1016/j.actamat.2016.03.077.
(Siehe S. 35, 103, 163, 164)
- [118] D. Goldschmidt. „Einkristalline Gasturbinenschaufeln aus Nickelbasis-Legierungen. Teil II: Wärmebehandlung und Eigenschaften“. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 25,9 (1994), S. 373–382.
doi: 10.1002/mawe.19940250905.
(Siehe S. 36)
- [119] M. Feller-Kniepmeier und T. Link. „Dislocation structures in γ - γ' interfaces of the single-crystal superalloy SRR 99 after annealing and high temperature creep“. *Materials Science and Engineering: A* 113 (1989), S. 191–195.
doi: 10.1016/0921-5093(89)90306-7.
(Siehe S. 36)
- [120] M. Feller-Kniepmeier, T. Link, V. Catena und J. Wortmann. „Analysis of high temperature creep in the single crystal nickel-base alloy SRR 99 in $\langle 100 \rangle$ orientation“. *Zeitschrift fuer Metallkunde* 80,3 (1989), S. 152–156.
(Siehe S. 36, 37)
- [121] A. Pineau. „Influence of uniaxial stress on the morphology of coherent precipitates during coarsening—elastic energy considerations“. *Acta Metallurgica* 24,6 (1976), S. 559–564.
doi: 10.1016/0001-6160(76)90101-2.
(Siehe S. 36)
- [122] R. A. MacKay und L. J. Ebert. „The development of γ - γ' lamellar structures in a nickel-base superalloy during elevated temperature mechanical testing“. *Metallurgical Transactions A* 16,11 (1985), S. 1969–1982.
doi: 10.1007/bf02662398.
(Siehe S. 36)
- [123] C. Carry und J. L. Strudel. „Apparent and effective creep parameters in single crystals of a nickel base superalloy—I Incubation period“. *Acta Metallurgica* 25,7 (1977), S. 767–777.
doi: 10.1016/0001-6160(77)90092-x.
(Siehe S. 36)
- [124] H. Mughrabi. „Microstructural aspects of high temperature deformation of monocrystalline nickel base superalloys: some open problems“. *Materials Science and Technology* 25,2 (2009), S. 191–204.
doi: 10.1179/174328408x361436.
(Siehe S. 36, 37, 168)
- [125] E. Fleischmann, C. Konrad, J. Preußner, R. Völkl, E. Affeldt und U. Glatzel. „Influence of Solid Solution Hardening on Creep Properties of Single-Crystal Nickel-Based Superalloys“. *Metallurgical and Materials Transactions A* 46,3 (2015), S. 1125–1130.
doi: 10.1007/s11661-014-2727-x.
(Siehe S. 37)

LITERATUR

- [126] M. Ott und H. Mughrabi. „Dependence of the high-temperature low-cycle fatigue behaviour of the monocrystalline nickel-base superalloys CMSX-4 and CMSX-6 on the γ/γ' -morphology“. *Materials Science and Engineering: A* 272.1 (1999), S. 24–30.
DOI: [10.1016/S0921-5093\(99\)00453-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00453-0).
(Siehe S. 37)
- [127] H. Mughrabi und U. Tetzlaff. „Microstructure and High-Temperature Strength of Monocrystalline Nickel-Base Superalloys“. *Advanced Engineering Materials* 2.6 (2000), S. 319–326.
DOI: [10/fhcgzg](https://doi.org/10/fhcgzg).
(Siehe S. 37)
- [128] U. Tetzlaff und H. Mughrabi. „Enhancement of the High-Temperature Tensile Creep Strength of Monocrystalline Nickel-Base Superalloys by Pre-rafting in Compression“. In: *Superalloys 2000: Proceedings of the 9th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von T. M. Pollock, R. D. Kissinger, R. R. Bowman, K. A. Green, M. McLean, S. Olson und J. J. Schirra. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2000.
DOI: [10.7449/2000/superalloys_2000_273_282](https://doi.org/10.7449/2000/superalloys_2000_273_282).
(Siehe S. 37, 169)
- [129] K. Tanaka, M. Ooshima, N. Tsuno, A. Sato und H. Inui. „Creep deformation of single crystals of new Co–Al–W-based alloys with fcc/L1₂ two-phase microstructures“. *Philosophical Magazine* 92.32 (2012), S. 4011–4027.
DOI: [10.1080/14786435.2012.700416](https://doi.org/10.1080/14786435.2012.700416).
(Siehe S. 37, 38, 173)
- [130] F. Xue, H. J. Zhou und Q. Feng. „Improved High-Temperature Microstructural Stability and Creep Property of Novel Co-Base Single-Crystal Alloys Containing Ta and Ti“. *JOM* 66.12 (2014), S. 2486–2494.
DOI: [10.1007/s11837-014-1181-y](https://doi.org/10.1007/s11837-014-1181-y).
(Siehe S. 37, 45)
- [131] F. Xue, H. Zhou, Q. Y. Shi, X. H. Chen, H. Chang, M. L. Wang und Q. Feng. „Creep behavior in a γ' strengthened Co–Al–W–Ta–Ti single-crystal alloy at 1000 °C“. *Scripta Materialia* 97 (2015), S. 37–40.
DOI: [10.1016/j.scriptamat.2014.10.015](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.10.015).
(Siehe S. 37, 38)
- [132] T. Murakumo, T. Kobayashi, Y. Koizumi und H. Harada. „Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various γ' volume fraction“. *Acta Materialia* 52.12 (2004), S. 3737–3744.
DOI: [10.1016/j.actamat.2004.04.028](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.04.028).
(Siehe S. 38, 173)
- [133] M. Pröbstle, S. Neumeier, P. Feldner, R. Rettig, H. E. Helmer, R. F. Singer und M. Göken. „Improved creep strength of nickel-base superalloys by optimized γ/γ' partitioning behavior of solid solution strengthening elements“. *Materials Science and Engineering: A* 676 (2016), S. 411–420.
DOI: [10.1016/j.msea.2016.08.121](https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.121).
(Siehe S. 39, 78, 111, 171)
- [134] J. Sato, K. Oikawa, R. Kainuma und K. Ishida. „Experimental Verification of Magnetically Induced Phase Separation in a Co Phase and Thermodynamic Calculations of Phase Equilibria in the Co–W System“. *Materials Transactions* 46.6 (2005), S. 1199–1207.
DOI: [10.2320/matertrans.46.1199](https://doi.org/10.2320/matertrans.46.1199).
(Siehe S. 40)

- [135] I. Povstugar, P.-P. Choi, S. Neumeier, A. Bauer, C. H. Zenk, M. Göken und D. Raabe. „Elemental partitioning and mechanical properties of Ti- and Ta-containing Co–Al–W-base superalloys studied by atom probe tomography and nanoindentation“. *Acta Materialia* 78 (2014), S. 78–85.
doi: [10.1016/j.actamat.2014.06.020](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.020).
(Siehe S. 40, 42–45, 65, 77, 78, 89, 90, 118, 153, 185)
- [136] S. Kobayashi, Y. Tsukamoto, T. Takasugi, H. Chinen, T. Omori, K. Ishida und S. Zaeferrer. „Determination of phase equilibria in the Co-rich Co–Al–W ternary system with a diffusion-couple technique“. *Intermetallics* 17.12 (2009), S. 1085–1089.
doi: [10.1016/j.intermet.2009.05.009](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.05.009).
(Siehe S. 41, 75, 147)
- [137] T. Omori, K. Oikawa, J. Sato, I. Ohnuma, U. R. Kattner, R. Kainuma und K. Ishida. „Partition behavior of alloying elements and phase transformation temperatures in Co–Al–W-base quaternary systems“. *Intermetallics* 32 (2013), S. 274–283.
doi: [10.1016/j.intermet.2012.07.033](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.07.033).
(Siehe S. 41, 147)
- [138] E. A. Lass, M. E. Williams, C. E. Campbell, K.-W. Moon und U. R. Kattner. „ γ' Phase Stability and Phase Equilibrium in Ternary Co-Al-W at 900 °C“. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 35.6 (2014), S. 711–723.
doi: [10.1007/s11669-014-0346-2](https://doi.org/10.1007/s11669-014-0346-2).
(Siehe S. 41, 147)
- [139] E. A. Lass, R. D. Grist und M. E. Williams. „Phase Equilibria and Microstructural Evolution in Ternary Co-Al-W Between 750 and 1100 °C“. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 37.4 (2016), S. 387–401.
doi: [10.1007/s11669-016-0461-3](https://doi.org/10.1007/s11669-016-0461-3).
(Siehe S. 41, 147)
- [140] L. Zhu, C. Wei, H. Qi, L. Jiang, Z. Jin und J.-C. Zhao. „Experimental investigation of phase equilibria in the Co-rich part of the Co-Al-X (X = W, Mo, Nb, Ni, Ta) ternary systems using diffusion multiples“. *Journal of Alloys and Compounds* 691 (2017), S. 110–118.
doi: [10.1016/j.jallcom.2016.08.210](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.210).
(Siehe S. 41, 147)
- [141] O. D. Sherby und P. M. Burke. „Mechanical behavior of crystalline solids at elevated temperature“. *Progress in Materials Science* 13 (1968), S. 323–390.
doi: [10.1016/0079-6425\(68\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0079-6425(68)90024-8).
(Siehe S. 41)
- [142] A. Mukherjee, J. Bird und J. Dorn. „Experimental Correlations for High-Temperature Creep“. *Transactions of the ASM* 62 (1969), S. 155.
(Siehe S. 41)
- [143] F. A. Mohamed und T. G. Langdon. „The transition from dislocation climb to viscous glide in creep of solid solution alloys“. *Acta Metallurgica* 22.6 (1974), S. 779–788.
doi: [10.1016/0001-6160\(74\)90088-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90088-1).
(Siehe S. 41)
- [144] W. Betteridge. „The properties of metallic cobalt“. *Progress in Materials Science* 24 (1980), S. 51–142.
doi: [10.1016/0079-6425\(79\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0079-6425(79)90004-5).
(Siehe S. 41)

LITERATUR

- [145] P. C. J. Gallagher. „The influence of alloying, temperature, and related effects on the stacking fault energy“. *Metallurgical Transactions* 1.9 (1970), S. 2429–2461. ISSN: 1543-1916.
DOI: [10.1007/BF03038370](https://doi.org/10.1007/BF03038370).
(Siehe S. 41)
- [146] C. K. L. Davies, P. W. Davies und B. Wilshire. „The effect of variations in stacking-fault energy on the creep of nickel-cobalt alloys“. *Philosophical Magazine* 12.118 (1965), S. 827–839.
DOI: [10.1080/14786436508218920](https://doi.org/10.1080/14786436508218920).
(Siehe S. 41, 157)
- [147] H. P. Myers und W. Sucksmith. „The Spontaneous Magnetization of Cobalt“. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 207.1091 (1951), S. 427–446.
DOI: [10.1098/rspa.1951.0132](https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0132).
(Siehe S. 41)
- [148] F. R. Morral. „The Metallurgy of Cobalt Alloys—A 1968 Review“. *JOM* 20.7 (1968), S. 52–59.
DOI: [10.1007/bf03378733](https://doi.org/10.1007/bf03378733).
(Siehe S. 41)
- [149] Y.-W. Cui, M. Jiang, I. Ohnuma, K. Oikawa, R. Kainuma und K. Ishida. „Computational Study of Atomic Mobility for fcc Phase of Co-Fe and Co-Ni Binaries“. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 29.1 (2008), S. 2–10.
DOI: [10.1007/s11669-007-9238-z](https://doi.org/10.1007/s11669-007-9238-z).
(Siehe S. 41, 157)
- [150] M. S. A. Karunaratne, P. Carter und R. C. Reed. „Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni-Re, Ni-Ta and Ni-W systems between 900 and 1300°C“. *Materials Science and Engineering: A* 281.1-2 (2000), S. 229–233.
DOI: [10.1016/s0921-5093\(99\)00705-4](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(99)00705-4).
(Siehe S. 42, 46, 134, 136, 137)
- [151] M. Karunaratne und R. Reed. „Interdiffusion of the platinum-group metals in nickel at elevated temperatures“. *Acta Materialia* 51.10 (2003), S. 2905–2919.
DOI: [10.1016/s1359-6454\(03\)00105-8](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(03)00105-8).
(Siehe S. 42, 43)
- [152] S. Neumeier, H. U. Rehman, J. Neuner, C. H. Zenk, S. Michel, S. Schuwalow, J. Rogal, R. Drautz und M. Göken. „Diffusion of solutes in fcc Cobalt investigated by diffusion couples and first principles kinetic Monte Carlo“. *Acta Materialia* 106 (2016), S. 304–312.
DOI: [10.1016/j.actamat.2016.01.028](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.028).
(Siehe S. 42, 87, 133–136, 157, 161)
- [153] G. Choi, T. Shinoda, Y. Mishima und T. Suzuki. „Solid-solution hardening in the Ni-40at%Co-X ternary alloys.“ *ISIJ International* 30.3 (1990), S. 248–254.
DOI: [10.2355/isijinternational.30.248](https://doi.org/10.2355/isijinternational.30.248).
(Siehe S. 42)
- [154] M. V. Nathal und L. J. Ebert. „The influence of cobalt, tantalum, and tungsten on the elevated temperature mechanical properties of single crystal nickel-base superalloys“. *Metallurgical Transactions A* 16.10 (1985), S. 1863–1870.
DOI: [10.1007/bf02670373](https://doi.org/10.1007/bf02670373).
(Siehe S. 42)

- [155] K. Shinagawa, T. Omori, J. Sato, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma und K. Ishida. „Phase Equilibria and Microstructure on γ' Phase in Co-Ni-Al-W System“. *Materials Transactions* 49.6 (2008), S. 1474–1479.
doi: [10.2320/matertrans.mer2008073](https://doi.org/10.2320/matertrans.mer2008073).
(Siehe S. 42, 151, 153, 154, 160, 170)
- [156] F. Pyczak, B. Devirent und H. Mughrabi. „The Effects of Different Alloying Elements on the Thermal Expansion Coefficients, Lattice Constants and Misfit of Nickel-Based Superalloys Investigated by X-Ray Diffraction“. In: *Superalloys 2004: Proceedings of the 10th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von K. A. Green, T. M. Pollock, H. Harada, T. E. Howson, R. C. Reed, J. J. Schirra und S. Walston. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2004, S. 827–836.
doi: [10.7449/2004/superalloys_2004_827_836](https://doi.org/10.7449/2004/superalloys_2004_827_836).
(Siehe S. 42–44, 46, 91)
- [157] G. Y. Lai. „High Temperature Corrosion Problems in the Process Industries“. *JOM* 37.7 (1985), S. 14–19.
doi: [10.1007/bf03259690](https://doi.org/10.1007/bf03259690).
(Siehe S. 42)
- [158] L. Klein, A. Bauer, S. Neumeier, M. Göken und S. Virtanen. „High temperature oxidation of γ'/ϵ -strengthened Co-base superalloys“. *Corrosion Science* 53.5 (2011), S. 2027–2034.
doi: [10.1016/j.corsci.2011.02.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.02.033).
(Siehe S. 42)
- [159] H. ur Rehman. „Solid Solution Strengthening and Diffusion in Nickel- and Cobalt-based Superalloys“. Diss. FAU Erlangen-Nürnberg, 2016.
(Siehe S. 43, 44, 87)
- [160] F. Pyczak u. a. „The effect of tungsten content on the properties of L_{12} -hardened Co–Al–W alloys“. *Journal of Alloys and Compounds* 632 (2015), S. 110–115.
doi: [10.1016/j.jallcom.2015.01.031](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.031).
(Siehe S. 43, 85)
- [161] Y. Mishima, S. Ochiai und T. Suzuki. „Lattice parameters of Ni(γ), Ni₃Al(γ') and Ni₃Ga(γ') solid solutions with additions of transition and B-subgroup elements“. *Acta Metallurgica* 33.6 (1985), S. 1161–1169.
doi: [10.1016/0001-6160\(85\)90211-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90211-1).
(Siehe S. 43, 44, 46, 153)
- [162] P. Willemin und M. Durand-Charre. „Phase Equilibria in Multicomponent Alloy Systems“. In: *Superalloys 1988: Proceedings of the 6th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von S. Reichman, D. N. Duhl, G. Maurer, S. Antolovich und C. Lund. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1988.
doi: [10.7449/1988/superalloys_1988_723_732](https://doi.org/10.7449/1988/superalloys_1988_723_732).
(Siehe S. 43)
- [163] M. N. Thompson und J. W. Edington. „High Temperature Mechanical Properties And Deformation Modes in a Precipitation Hardened Co-Ti Alloy“. In: *Proc. 2nd Int. Conf. Strength of Metals and Alloys*. Bd. 3. 1970, S. 1150–1154.
(Siehe S. 44)
- [164] J. L. Murray. „The Co-Ti (Cobalt-Titanium) system“. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 3.1 (1982), S. 74–85.
doi: [10.1007/BF02873414](https://doi.org/10.1007/BF02873414).
(Siehe S. 44, 80, 85)

LITERATUR

- [165] J. L. Murray. *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*. Materials Park, OH: ASM International, 1987.
(Siehe S. 44, 85)
- [166] P. Viatour, J. M. Drapier, D. Coutsouradis und L. Habraken. „Gefüge und Eigenschaften von CM-7, einer schmied- und aushärtbaren Kobaltlegierung“. *Kobalt* 51 (1971), S. 61–68.
(Siehe S. 44)
- [167] P. Viatour, J. M. Drapier und D. Coutsouradis. „Stability of the γ' -Co₃Ti compound in simple and complex cobalt alloys“. *Cobalt* 3 (1973), S. 67–74.
(Siehe S. 44, 85, 114, 116, 120, 121)
- [168] C. Cui, D. Ping, Y. Gu und H. Harada. „A New Co-Base Superalloy Strengthened by γ' Phase“. *Materials Transactions* 47.8 (2006), S. 2099–2102.
DOI: [10.2320/matertrans.47.2099](https://doi.org/10.2320/matertrans.47.2099).
(Siehe S. 44)
- [169] C. Rogister, D. Coutsouradis und L. Habraken. „Verbesserung hitzebeständiger Kobaltlegierungen durch Aushärtung“. *Kobalt* 34 (1967), S. 3–8.
(Siehe S. 44)
- [170] A. Bhowmik, S. Neumeier, S. Rhode und H. J. Stone. „Allotropic transformation induced stacking faults and discontinuous coarsening in a γ - γ' Co-base alloy“. *Intermetallics* 59 (2015), S. 95–101.
DOI: [10.1016/j.intermet.2014.12.013](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.12.013).
(Siehe S. 44, 115, 121)
- [171] J. Blaise, P. Viatour und J. M. Drapier. „Über Stabilität und Ausscheidung der Co₃Ti-Phase in Kobalt-Titan-Legierungen“. *Kobalt* 49 (1970).
(Siehe S. 44)
- [172] A. Bauer, S. Neumeier, F. Pyczak und M. Göken. „Microstructure and creep strength of different γ/γ' -strengthened Co-base superalloy variants“. *Scripta Materialia* 63.12 (2010), S. 1197–1200.
DOI: [10.1016/j.scriptamat.2010.08.036](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.036).
(Siehe S. 44)
- [173] M. Ooshima, K. Tanaka, N. L. Okamoto, K. Kishida und H. Inui. „Effects of quaternary alloying elements on the γ' solvus temperature of Co–Al–W based alloys with fcc/L1₂ two-phase microstructures“. *Journal of Alloys and Compounds* 508.1 (2010), S. 71–78.
DOI: [10.1016/j.jallcom.2010.08.050](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.050).
(Siehe S. 44, 45)
- [174] S. Kobayashi, Y. Tsukamoto und T. Takasugi. „Phase equilibria in the Co-rich Co-Al-W-Ti quaternary system“. *Intermetallics* 19.12 (2011), S. 1908–1912.
DOI: [10.1016/j.intermet.2011.08.004](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.08.004).
(Siehe S. 44, 73, 75)
- [175] A. Bauer, S. Neumeier, F. Pyczak, R. F. Singer und M. Göken. „Creep properties of different γ' -strengthened Co-base superalloys“. *Materials Science and Engineering: A* 550 (2012), S. 333–341.
DOI: [10.1016/j.msea.2012.04.083](https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.083).
(Siehe S. 44, 59, 86, 106)

- [176] A. Bauer, S. Neumeier, F. Pyczak und M. Göken. „Creep Strength and Microstructure of Polycrystalline γ' - Strengthened Cobalt-Base Superalloys“. English. In: *Superalloys 2012: Proceedings of the 12th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von E. S. Huron, R. C. Reed, M. C. Hardy, M. J. Mills, R. E. Montero, P. D. Portella und J. Telesman. John Wiley & Sons, 2012, S. 695–703. ISBN: 9780470943205.
doi: [10.1002/9781118516430.ch77](https://doi.org/10.1002/9781118516430.ch77).
(Siehe S. 44, 46, 146)
- [177] Y. Mishima, S. Ochiai, N. Hamao, M. Yodogawa und T. Suzuki. „Solid Solution Hardening of Ni₃Al with Ternary Additions“. *Transactions of the Japan Institute of Metals* 27.9 (1986), S. 648–655.
doi: [10.2320/matertrans1960.27.648](https://doi.org/10.2320/matertrans1960.27.648).
(Siehe S. 44)
- [178] S. M. Copley, A. F. Giamei, S. M. Johnson und M. F. Hornbecker. „The origin of freckles in unidirectionally solidified castings“. *Metallurgical Transactions* 1.8 (1970), S. 2193.
doi: [10.1007/bf02643435](https://doi.org/10.1007/bf02643435).
(Siehe S. 44)
- [179] M. Gell, D. N. Duhl und A. F. Giamei. „The Development of Single Crystal Superalloy Turbine Blades“. In: *Superalloys 1980 (Fourth International Symposium)*. TMS, 1980.
doi: [10.7449/1980/superalloys_1980_205_214](https://doi.org/10.7449/1980/superalloys_1980_205_214).
(Siehe S. 44)
- [180] M. Korchynsky und R. Fountain. „Precipitation phenomena in cobalt-tantalum alloys“. *Trans. Met. Soc. AIME* 215 (1959).
(Siehe S. 45, 94)
- [181] R. D. Dragsdorf und W. D. Forgeng. „The Intermetallic Phases in the Cobalt–Tantalum System“. *Acta Crystallographica* 15.6 (1962), S. 531–536.
doi: [10.1107/s0365110x62001371](https://doi.org/10.1107/s0365110x62001371).
(Siehe S. 45, 94)
- [182] K. Shinagawa, H. Chinen, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, K. Ishida und R. Kainuma. „Phase equilibria and thermodynamic calculation of the Co–Ta binary system“. *Intermetallics* 49 (2014), S. 87–97. ISSN: 0966-9795.
doi: [10.1016/j.intermet.2014.01.015](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.01.015).
(Siehe S. 45, 93, 94, 96)
- [183] J. M. Drapier, J. L. de Brouwer und D. Coutsouradis. „Hochschmelzende Legierungselemente und Ausscheidungen intermetallischer Verbindungen in Kobalt-Chrom-Legierung“. *Kobalt* 27 (1965), S. 55–66.
(Siehe S. 45)
- [184] J. M. Drapier und D. Coutsouradis. „Aushärtung von Kobalt-Chrom-Tantal-Legierungen“. *Kobalt* 39 (1968), S. 55–64.
(Siehe S. 45)
- [185] S. Kobayashi, Y. Tsukamoto und T. Takasugi. „The effects of alloying elements (Ta, Hf) on the thermodynamic stability of γ' -Co₃(Al,W) phase“. *Intermetallics* 31 (2012), S. 94–98.
doi: [10.1016/j.intermet.2012.06.006](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.06.006).
(Siehe S. 45, 75, 122)
- [186] A. Suzuki, G. C. DeNolf und T. M. Pollock. „Flow stress anomalies in γ/γ' two-phase Co–Al–W-base alloys“. *Scripta Materialia* 56.5 (2007), S. 385–388.
doi: [10.1016/j.scriptamat.2006.10.039](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.10.039).
(Siehe S. 45)

LITERATUR

- [187] F. H. Stott, G. C. Wood und J. Stringer. „The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales“. *Oxidation of Metals* 44.1-2 (1995), S. 113–145.
DOI: [10.1007/BF01046725](https://doi.org/10.1007/BF01046725).
(Siehe S. 45)
- [188] C. Wagner. „Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures“. *Corrosion Science* 5.11 (1965), S. 751–764.
DOI: [10.1016/s0010-938x\(65\)80003-8](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(65)80003-8).
(Siehe S. 45)
- [189] C. S. Giggins und F. S. Pettit. „Oxidation of Ni-Cr-Al Alloys Between 1000° and 1200°C“. *Journal of The Electrochemical Society* 118.11 (1971), S. 1782.
DOI: [10.1149/1.2407837](https://doi.org/10.1149/1.2407837).
(Siehe S. 45)
- [190] D. J. Young. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Elsevier Science & Technology, 2008. ISBN: 978-0-08-100101-1.
DOI: [10.1016/c2014-0-00259-6](https://doi.org/10.1016/c2014-0-00259-6).
(Siehe S. 45)
- [191] G. C. Wood, I. G. Wright, T. Hodgkiess und D. P. Whittle. „A Comparison of the Oxidation of Fe-Cr, Ni-Cr and Co-Cr alloys in oxygen and water vapour“. *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* 21.11 (1970), S. 900–910.
DOI: [10.1002/mac0.19700211105](https://doi.org/10.1002/mac0.19700211105).
(Siehe S. 45)
- [192] A. F. Giamei und D. L. Anton. „Rhenium additions to a Ni-base superalloy: Effects on microstructure“. *Metallurgical Transactions A* 16.11 (1985), S. 1997–2005.
DOI: [10.1007/bf02662400](https://doi.org/10.1007/bf02662400).
(Siehe S. 46, 125)
- [193] L. Klein, Y. Shen, M. S. Killian und S. Virtanen. „Effect of B and Cr on the high temperature oxidation behaviour of novel γ/γ' -strengthened Co-base superalloys“. *Corrosion Science* 53.9 (2011), S. 2713–2720.
DOI: [10.1016/j.corsci.2011.04.020](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.04.020).
(Siehe S. 46, 55)
- [194] C. H. Zenk, S. Neumeier, N. M. Engl, S. G. Fries, O. Dolotko, M. Weiser, S. Virtanen und M. Göken. „Intermediate Co/Ni-base model superalloys — Thermophysical properties, creep and oxidation“. *Scripta Materialia* 112 (2016), S. 83–86.
DOI: [10.1016/j.scriptamat.2015.09.018](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.09.018).
(Siehe S. 46, 138, 185)
- [195] I. Povstugar, C. H. Zenk, R. Li, P.-P. Choi, S. Neumeier, O. Dolotko, M. Hoelzel, M. Göken und D. Raabe. „Elemental partitioning, lattice misfit and creep behaviour of Cr containing γ' strengthened Co base superalloys“. *Materials Science and Technology* 32.3 (2016), S. 220–225.
DOI: [10.1179/1743284715y.0000000112](https://doi.org/10.1179/1743284715y.0000000112).
(Siehe S. 46, 106, 112, 118, 153, 185)
- [196] R. W. Smashey. „Composite eutectic alloy and article“. US Patent 3904402. 1975.
(Siehe S. 46)

- [197] D. Anton und F. Lemkey. „Quinary Alloy Modifications of the Eutectic Superalloy $\gamma/\gamma' + Cr_3C_2$ “. In: *Superalloys 1984: Proceedings of the 5th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von M. Gell, C. S. Kortovich, R. H. Bricknell, W. B. Kent und J. F. Radavich. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1984, S. 601–610.
doi: [10.7449/1984/superalloys_1984_601_610](https://doi.org/10.7449/1984/superalloys_1984_601_610).
(Siehe S. 46)
- [198] D. Blavette, P. Caron und T. Khan. „An Atom-Probe Study of Some Fine-Scale Microstructural Features in Ni-Based Single Crystal Superalloys“. In: *Superalloys 1988: Proceedings of the 6th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von S. Reichman, D. N. Duhl, G. Maurer, S. Antolovich und C. Lund. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1988.
doi: [10.7449/1988/superalloys_1988_305_314](https://doi.org/10.7449/1988/superalloys_1988_305_314).
(Siehe S. 46)
- [199] N. Wanderka und U. Glatzel. „Chemical composition measurements of a nickel-base superalloy by atom probe field ion microscopy“. *Materials Science and Engineering: A* 203.1-2 (1995), S. 69–74.
doi: [10.1016/0921-5093\(95\)09825-9](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09825-9).
(Siehe S. 46)
- [200] J. Rüsing, N. Wanderka, U. Czubayko, V. Naundorf, D. Mukherji und J. Rösler. „Rhenium distribution in the matrix and near the particle–matrix interface in a model Ni–Al–Ta–Re superalloy“. *Scripta Materialia* 46.3 (2002), S. 235–240.
doi: [10.1016/s1359-6462\(01\)01231-3](https://doi.org/10.1016/s1359-6462(01)01231-3).
(Siehe S. 46)
- [201] A. Mottura, R. Wu, M. Finnis und R. Reed. „A critique of rhenium clustering in Ni–Re alloys using extended X-ray absorption spectroscopy“. *Acta Materialia* 56.11 (2008), S. 2669–2675.
doi: [10.1016/j.actamat.2008.01.032](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.01.032).
(Siehe S. 46)
- [202] A. Mottura, N. Warnken, M. K. Miller, M. W. Finnis und R. C. Reed. „Atom probe tomography analysis of the distribution of rhenium in nickel alloys“. *Acta Materialia* 58.3 (2010), S. 931–942.
doi: [10.1016/j.actamat.2009.10.008](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.008).
(Siehe S. 46)
- [203] C. L. Fu, M. Krčmar, R. Reed und A. Janotti. „On the Diffusion of Alloying Elements in the Nickel-Base Superalloys“. In: *Superalloys 2004: Proceedings of the 10th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von K. A. Green, T. M. Pollock, H. Harada, T. E. Howson, R. C. Reed, J. J. Schirra und S. Walston. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2004, S. 867–876.
doi: [10.7449/2004/superalloys_2004_867_876](https://doi.org/10.7449/2004/superalloys_2004_867_876).
(Siehe S. 46)
- [204] A. Janotti, M. Krčmar, C. L. Fu und R. C. Reed. „Solute Diffusion in Metals: Larger Atoms Can Move Faster“. *Physical Review Letters* 92.8 (2004).
doi: [10.1103/physrevlett.92.085901](https://doi.org/10.1103/physrevlett.92.085901).
(Siehe S. 46)
- [205] U. Hemmersmeier und M. Feller-Kniepmeier. „Element distribution in the macro- and microstructure of nickel base superalloy CMSX-4“. *Materials Science and Engineering: A* 248.1-2 (1998), S. 87–97.
doi: [10.1016/s0921-5093\(98\)00516-4](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(98)00516-4).
(Siehe S. 46)

LITERATUR

- [206] A. Volek, F. Pyczak, R. Singer und H. Mughrabi. „Partitioning of Re between γ and γ' phase in nickel-base superalloys“. *Scripta Materialia* 52.2 (2005), S. 141–145.
doi: [10.1016/j.scriptamat.2004.09.013](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.09.013).
(Siehe S. 46)
- [207] P. Wollgramm, H. Buck, K. Neuking, A. Parsa, S. Schuwalow, J. Rogal, R. Drautz und G. Eggeler. „On the role of Re in the stress and temperature dependence of creep of Ni-base single crystal superalloys“. *Materials Science and Engineering: A* 628 (2015), S. 382–395.
doi: [10.1016/j.msea.2015.01.010](https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.010).
(Siehe S. 47)
- [208] O. Ajaja, T. E. Howson, S. Purushothaman und J. K. Tien. „The role of the alloy matrix in the creep behavior of particle-strengthened alloys“. *Materials Science and Engineering* 44.2 (1980), S. 165–172.
doi: [10.1016/0025-5416\(80\)90117-2](https://doi.org/10.1016/0025-5416(80)90117-2).
(Siehe S. 47)
- [209] J. Y. Buffiere und M. Ignat. „A dislocation based criterion for the raft formation in nickel-based superalloys single crystals“. *Acta Metallurgica et Materialia* 43.5 (1995), S. 1791–1797.
doi: [10.1016/0956-7151\(94\)00432-h](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)00432-h).
(Siehe S. 47)
- [210] A. Bauer. „Hochtemperatureigenschaften polykristalliner γ' -gehärteter Kobaltbasis-Superlegierungen“. Dissertation. FAU Erlangen-Nürnberg, 2016. ISBN: 978-3-944057-46-0.
(Siehe S. 54, 91, 94, 106, 112)
- [211] J. Zhang und R. F. Singer. „Einfluss von Hafnium auf die Gießbarkeit von gerichtet erstarrten Nickel-Basis-Superlegierungen“. *Zeitschrift für Metallkunde* 93.8 (2002), S. 806–811.
doi: [10.3139/146.020806](https://doi.org/10.3139/146.020806).
(Siehe S. 55)
- [212] K. Shinagawa, T. Omori, K. Oikawa, R. Kainuma und K. Ishida. „Ductility enhancement by boron addition in Co–Al–W high-temperature alloys“. *Scripta Materialia* 61.6 (2009), S. 612–615.
doi: [10.1016/j.scriptamat.2009.05.037](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.05.037).
(Siehe S. 59, 86)
- [213] M. Ganesan, D. Dye und P. Lee. „A Technique for Characterizing Microsegregation in Multicomponent Alloys and its Application to Single-Crystal Superalloy Castings“. *Metallurgical and Materials Transactions A* 36.8 (2005), S. 2191–2204.
doi: [10.1007/s11661-005-0338-2](https://doi.org/10.1007/s11661-005-0338-2).
(Siehe S. 61–63)
- [214] M. N. Gungor. „A statistically significant experimental technique for investigating microsegregation in cast alloys“. *Metallurgical Transactions A* 20.11 (1989), S. 2529–2533.
doi: [10.1007/bf02666687](https://doi.org/10.1007/bf02666687).
(Siehe S. 62)
- [215] M. S. A. Karunaratne, D. C. Cox, P. Carter und R. C. Reed. „Modelling of the Microsegregation in CMSX-4 Superalloy and its Homogenisation During Heat Treatment“. In: *Superalloys 2000: Proceedings of the 9th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von T. M. Pollock, R. D. Kissinger, R. R. Bowman, K. A. Green, M. McLean, S. Olson und J. J. Schirra. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2000.
doi: [10.7449/2000/superalloys_2000_263_272](https://doi.org/10.7449/2000/superalloys_2000_263_272).
(Siehe S. 62, 123)

- [216] K. Zeisler-Mashl und B. Pletka. „Segregation During Solidification in the MAR-M247 System“. In: *Superalloys 1992: Proceedings of the 7th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von S. D. Antolovich, R. W. Stusrud, R. A. MacKay, D. L. Anton, T. Khan, R. D. Kissinger und D. L. Klarstrom. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1992. doi: [10.7449/1992/superalloys_1992_175_184](https://doi.org/10.7449/1992/superalloys_1992_175_184). (Siehe S. 63)
- [217] J. Koßmann, C. H. Zenk, I. Lopez-Galilea, S. Neumeier, S. Huth, W. Theisen, M. Göken, R. Drautz und T. Hammerschmidt. „Microsegregation and Precipitates of an as-cast Co-Based Superalloy — Microstructural Characterization and Phase Stability Modelling“. *Journal of Materials Science* 50 (2015), S. 6329–6338. doi: [10.1007/s10853-015-9177-8](https://doi.org/10.1007/s10853-015-9177-8). (Siehe S. 63, 124, 125, 138, 143)
- [218] A. R. P. Singh, S. Nag, S. Chattopadhyay, Y. Ren, J. Tiley, G. B. Viswanathan, H. L. Fraser und R. Banerjee. „Mechanisms related to different generations of γ' precipitation during continuous cooling of a nickel base superalloy“. *Acta Materialia* 61.1 (2013), S. 280–293. doi: [10.1016/j.actamat.2012.09.058](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.058). (Siehe S. 65)
- [219] S. Meher, S. Nag, J. Tiley, A. Goel und R. Banerjee. „Coarsening kinetics of γ' precipitates in cobalt-base alloys“. *Acta Materialia* 61.11 (2013), S. 4266–4276. doi: [10.1016/j.actamat.2013.03.052](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.052). (Siehe S. 65)
- [220] W. H. Bragg und W. L. Bragg. „The Reflexion of X-rays by Crystals“. *Proceedings of the Royal Society of London A* 88.605 (1913), S. 428–438. doi: [10.1098/rspa.1913.0040](https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040). (Siehe S. 65)
- [221] M. Hoelzel, A. Senyshyn, N. Juenke, H. Boysen, W. Schmahl und H. Fuess. „High-resolution neutron powder diffractometer SPODI at research reactor FRM II“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 667 (2012), S. 32–37. doi: [10.1016/j.nima.2011.11.070](https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.11.070). (Siehe S. 66)
- [222] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch und D. Hausermann. „Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan“. *High Pressure Research* 14.4-6 (1996), S. 235–248. doi: [10.1080/08957959608201408](https://doi.org/10.1080/08957959608201408). (Siehe S. 68)
- [223] A. Hammersley. *FIT2D: an introduction and overview*. Internal Report ESRF97HA02T. European Synchrotron Radiation Facility, 1997. (Siehe S. 68)
- [224] D. K. Bowen und B. K. Tanner. *High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography*. Taylor & Francis Ltd, 1998. 264 S. ISBN: 0850667585. (Siehe S. 68)
- [225] E. K. Zakharov und B. G. Livshitz. „Phase Diagram of the System Cobalt-Chromium-Titanium“. *Izv. Akad. Nauk SSSR OTN.5* (1962). In russischer Sprache, S. 143–150. (Siehe S. 80)

LITERATUR

- [226] Y. Aoki. „Magnetic properties of the intermetallic compound with the Cu_3Au -type structure in cobalt-titanium alloy system“. *Journal of the Physical Society of Japan* 28.6 (1970), S. 1451–1456.
DOI: [10.1143/jpsj.28.1451](https://doi.org/10.1143/jpsj.28.1451).
(Siehe S. 80)
- [227] T. Takayama, M. Y. Wey und T. Nishizawa. „Effect of magnetic transition on the solubility of alloying elements in bcc iron and fcc Cobalt“. *Transactions of the Japan Institute of Metals* 22.5 (1981), S. 315–325. ISSN: 00214434.
(Siehe S. 80)
- [228] J. Hammer. „Kriech- und Zeitstandverhalten der einkristallinen Nickelbasis Superlegierung SRR 99 unter besonderer Berücksichtigung der mikrostrukturellen Vorgänge und der Materialfehler“. Dissertation. FAU Erlangen-Nürnberg, 1990.
(Siehe S. 91)
- [229] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan und L. Marton. *Electron microscopy of thin crystals*. Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., 1966.
(Siehe S. 100)
- [230] M. S. Titus, A. Mottura, G. B. Viswanathan, A. Suzuki, M. J. Mills und T. M. Pollock. „High resolution energy dispersive spectroscopy mapping of planar defects in L_{12} -containing Co-base superalloys“. *Acta Materialia* 89 (2015), S. 423–437. ISSN: 1359-6454.
DOI: [10.1016/j.actamat.2015.01.050](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.050).
(Siehe S. 103)
- [231] A. Magneli und A. Westgren. „Röntgenuntersuchung von Kobalt-Wolframlegierungen“. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 238.2-3 (1938), S. 268–272.
DOI: [10.1002/zaac.19382380211](https://doi.org/10.1002/zaac.19382380211).
(Siehe S. 104)
- [232] H. F. Merrick. „Precipitation within γ' particles in nickel-base superalloys“. *Metallurgical Transactions* 4.3 (1973), S. 885–887.
DOI: [10.1007/bf02643103](https://doi.org/10.1007/bf02643103).
(Siehe S. 106)
- [233] J. M. Oblak, J. E. Doherty, A. F. Giamei und B. H. Kear. „Precipitation of γ in the γ' of nickel-base superalloys“. *Metallurgical Transactions* 5.5 (1974), S. 1252–1255.
DOI: [10.1007/BF02644342](https://doi.org/10.1007/BF02644342).
(Siehe S. 106)
- [234] F. Vogel, N. Wanderka, Z. Balogh, M. Ibrahim, P. Stender, G. Schmitz und J. Banhart. „Mapping the evolution of hierarchical microstructures in a Ni-based superalloy“. *Nature Communications* 4 (2013).
DOI: [10.1038/ncomms3955](https://doi.org/10.1038/ncomms3955).
(Siehe S. 106)
- [235] Y. Yamaguchi, J. Takahashi und K. Kawakami. „The study of quantitiveness in atom probe analysis of alloying elements in steel“. *Ultramicroscopy* 109.5 (2009), S. 541–544.
DOI: [10.1016/j.ultramicro.2008.11.017](https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2008.11.017).
(Siehe S. 110)

- [236] T. L. Achmad, W. Fu, H. Chen, C. Zhang und Z.-G. Yang. „Effects of Alloying Elements Concentrations and Temperatures on the Stacking Fault Energies of Co-Based Alloys by Computational Thermodynamic Approach and First-Principles Calculations“. *Journal of Alloys and Compounds* 694 (2017), S. 1265–1279.
doi: [10.1016/j.jallcom.2016.10.113](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.113).
(Siehe S. 112, 113)
- [237] F. Pyczak, A. Bauer, M. Göken, S. Neumeier, U. Lorenz, M. Oehring, N. Schell, A. Schreyer, A. Stark und F. Symanzik. „Plastic deformation mechanisms in a crept L₁₂ hardened Co-base superalloy“. *Materials Science and Engineering: A* 571 (2013), S. 13–18.
doi: [10.1016/j.msea.2013.02.007](https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.02.007).
(Siehe S. 113)
- [238] J. Gump, H. Xia, M. Chirita, R. Sooryakumar, M. A. Tomaz und G. R. Harp. „Elastic Constants of Face-Centered-Cubic Cobalt“. *Journal of Applied Physics* 86.11 (1999), S. 6005–6009.
doi: [10.1063/1.371647](https://doi.org/10.1063/1.371647).
(Siehe S. 116, 170)
- [239] C. H. Zenk, A. Bauer, P. Goik, S. Neumeier, H. J. Stone und M. Göken. „Microstructure, Lattice Misfit and High-Temperature Strength of γ' -Strengthened Co-Al-W-Ge Model Superalloys“. *Metallurgical and Materials Transactions A* 47.5 (2016), S. 2141–2149.
doi: [10.1007/s11661-016-3408-8](https://doi.org/10.1007/s11661-016-3408-8).
(Siehe S. 118)
- [240] M. K. Dinkel, P. Heinz, F. Pyczak, A. Volek, M. Ott, E. Affeldt, A. Vossberg, M. Göken und R. F. Singer. „New Boron and Silicon Free Single Crystal-Diffusion Brazing Alloys“. In: *Superalloys 2004: Proceedings of the 10th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von R. C. Reed, K. A. Green, P. Caron, T. P. Gabb, M. G. Fahrmann, E. S. Huron und S. A. Woodard. Warrendale, PA: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2008, S. 211–220.
doi: [10.7449/2008/Superalloys_2008_211_220](https://doi.org/10.7449/2008/Superalloys_2008_211_220).
(Siehe S. 118)
- [241] K. P. Gupta. „The Co-Cr-Ti System (Cobalt-Chromium-Titanium)“. *Journal of Phase Equilibria* 22.1 (2001), S. 52–60.
doi: [10.1361/105497101770339292](https://doi.org/10.1361/105497101770339292).
(Siehe S. 118)
- [242] P. Zhou, Y. Peng, B. Hu, S. Liu, Y. Du, S. Wang, G. Wen und W. Xie. „A thermodynamic description of the Co–Cr–Ti ternary system over the entire composition and temperature range“. *Calphad* 41 (2013), S. 42–49. ISSN: 0364-5916.
doi: [10.1016/j.calphad.2013.02.001](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.02.001).
(Siehe S. 118)
- [243] B. G. Livshits und Y. D. Khorin. „Issledovanie diagrammy fazovogo ravnovesiya sistemy Co–Cr–Ti (equilibrium phase diagram for the Cobalt–Chromium–Titanium system)“. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii (Journal of Inorganic Chemistry)* 3 (1958), S. 193–205.
(Siehe S. 118)
- [244] E. K. Zakharov und B. G. Livshits. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Chern. Met.* 11 (1960), S. 105–112.
(Siehe S. 118)

- [245] Y. Liu, T. Takasugi und O. Izumi. „Alloying behavior of Co₃Ti“. *Metallurgical Transactions A* 17A.8 (1986), S. 1433–1439.
doi: 10.1007/bf02650125.
(Siehe S. 119)
- [246] L. Klein, M. S. Killian und S. Virtanen. „The effect of nickel and silicon addition on some oxidation properties of novel Co-based high temperature alloys“. *Corrosion Science* 69 (2013), S. 43–49.
doi: 10.1016/j.corsci.2012.09.046.
(Siehe S. 122)
- [247] A.-C. Yeh, I.-T. Ho, S.-C. Wang und C.-F. Cheng. „Effects of Si Addition on the High Temperature Strength and Oxidation Behavior of γ' -Bearing Co-Based Superalloys“. In: *Superalloys 2016: Proceedings of the 13th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von M. Hardy, E. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seetharaman und S. Tin. John Wiley & Sons, 2016, S. 149–157.
doi: 10.1002/9781119075646.ch17.
(Siehe S. 122)
- [248] A.-C. Yeh, S.-C. Wang, C.-F. Cheng, Y.-J. Chang und S.-C. Chang. „Oxidation Behaviour of Si-Bearing Co-Based Alloys“. *Oxidation of Metals* 86.1-2 (2016), S. 99–112.
doi: 10.1007/s11085-016-9623-2.
(Siehe S. 122)
- [249] K. Harris, G. L. Erickson und R. E. Schwer. „MAR-M247 Derivations—CM247 LC DS Alloy, CMSX Single Crystal Alloys, Properties and Performance“. In: *Superalloys 1984: Proceedings of the 5th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von M. Gell, C. S. Kortovich, R. H. Bricknell, W. B. Kent und J. F. Radavich. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1984, S. 221–230.
doi: 10.7449/1984/superalloys_1984_221_230.
(Siehe S. 122)
- [250] M. Kolb, C. H. Zenk, A. Kirzinger, I. Povstugar, D. Raabe, S. Neumeier und M. Göken. „Influence of Rhenium on γ' Strengthened Cobalt-Base superalloys“. *Journal of Materials Research* 32 (2017), S. 2551–2559.
doi: 10.1557/jmr.2017.242.
(Siehe S. 122, 127, 134, 137, 185)
- [251] T. Pollock, W. Murphy, E. Goldman, D. Uram und J. Tu. „Grain Defect Formation During Directional Solidification of Nickel Base Single Crystals“. In: *Superalloys 1992: Proceedings of the 7th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von S. D. Antolovich, R. W. Stusrud, R. A. MacKay, D. L. Anton, T. Khan, R. D. Kissinger und D. L. Klarstrom. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1992.
doi: 10.7449/1992/superalloys_1992_125_134.
(Siehe S. 124)
- [252] T. M. Pollock. „The growth and elevated temperature stability of high refractory nickel-base single crystals“. *Materials Science and Engineering: B* 32.3 (1995), S. 255–266.
doi: 10.1016/0921-5107(95)03016-6.
(Siehe S. 124)
- [253] F. Pyczak, S. Neumeier und M. Göken. „Influence of lattice misfit on the internal stress and strain states before and after creep investigated in nickel-base superalloys containing rhenium and ruthenium“. *Materials Science and Engineering: A* 510-511 (2009), S. 295–300.
doi: 10.1016/j.msea.2008.08.052.
(Siehe S. 125, 133, 134, 136, 137)

- [254] H. Rammensee. „Einfluss von Rhenium auf Mikrostruktur und Kriechfestigkeit von γ/γ' Co-Basis-Superlegierungen“. Masterarbeit. FAU Erlangen-Nürnberg, 2013.
(Siehe S. 127, 131, 132)
- [255] A. Kirzinger. „Einkristalline rheniumhaltiger Kobaltbasissuperlegierungen - Segregationsverhalten, Kriecheigenschaften und Mikrostrukturevolution“. Bachelorarbeit. FAU Erlangen-Nürnberg, 2015.
(Siehe S. 131)
- [256] W. Bussmann, C. Herzig, W. Rempp, K. Maier und H. Mehrer. „Isotope effect and self-diffusion in face-centred cubic cobalt“. *Physica Status Solidi (a)* 56.1 (1979), S. 87–97.
doi: 10.1002/pssa.2210560109.
(Siehe S. 134–136, 159)
- [257] F. Pyczak, S. Neumeier und M. Göken. „Temperature dependence of element partitioning in rhenium and ruthenium bearing nickel-base superalloys“. *Materials Science and Engineering: A* 527.29-30 (2010), S. 7939–7943.
doi: 10.1016/j.msea.2010.08.091.
(Siehe S. 134)
- [258] A. Davin, V. Leroy, D. Coutouradis und L. Habraken. „Diffusion de quelques éléments de substitution dans le fer, le nickel et le cobalt“. *Memoires Scientifiques Rev Metall* 60 (1963), S. 275–83.
(Siehe S. 134, 137)
- [259] K. Monma, H. Suto und H. Oikawa. „Diffusion of Ni⁶³ and Cr⁵¹ in Nickel-Chromium Alloys (On the Relation between High-Temperature Creep and Diffusion in Nickel Base Solid Solutions. I)“. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials* 28.4 (1964), S. 188–192.
ISSN: 1880-6880.
(Siehe S. 134–137, 159)
- [260] A. R. Wazzan. „Lattice and Grain Boundary Self-Diffusion in Nickel“. *Journal of Applied Physics* 36.11 (1965), S. 3596–3599.
doi: 10.1063/1.1703047.
(Siehe S. 134, 137, 159)
- [261] S. B. Jung, T. Yamane, Y. Minamino, K. Hirao, H. Araki und S. Saji. „Interdiffusion and its size effect in nickel solid solutions of Ni-Co, Ni-Cr and Ni-Ti systems“. *Journal of Materials Science Letters* 11.20 (1992), S. 1333–1337.
doi: 10.1007/bf00729354.
(Siehe S. 134, 137, 159)
- [262] M. Karunaratne und R. Reed. „Interdiffusion of Niobium and Molybdenum in Nickel between 900–1300 °C“. *Defect and Diffusion Forum* 237-240 (2005), S. 420–425.
doi: 10.4028/www.scientific.net/ddf.237-240.420.
(Siehe S. 134, 137)
- [263] S. Schuwalow, J. Rogal und R. Drautz. „Vacancy mobility and interaction with transition metal solutes in Ni“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 26.48 (2014), S. 485014.
doi: 10.1088/0953-8984/26/48/485014.
(Siehe S. 135)
- [264] I. Lopez-Galilea, C. H. Zenk, S. Neumeier, S. Huth, W. Theisen und M. Göken. „The Thermal Stability of Intermetallic Compounds in an As-Cast SX Co-Base Superalloy“. *Advanced Engineering Materials* 17.6 (2015), S. 741–747.
doi: 10.1002/adem.201400249.
(Siehe S. 138, 143)

LITERATUR

- [265] C. H. Zenk, S. Neumeier, M. Kolb, N. Volz, S. G. Fries, O. Dolotko, I. Povstugar, D. Raabe und M. Göken. „The role of the base element in γ' strengthened Cobalt/Nickel-base superalloys“. In: *Superalloys 2016: Proceedings of the 13th International Symposium on Superalloys*. Hrsg. von M. Hardy, E. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seetharaman und S. Tin. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). Warrendale, PA: John Wiley & Sons, 2016, S. 969–980.
DOI: [10.1002/9781119075646.ch103](https://doi.org/10.1002/9781119075646.ch103).
(Siehe S. 138)
- [266] T. Halvaci. „Gießbarkeit gerichtet erstarrter γ/γ' -Kobaltbasis-Superlegierungen“. Masterarbeit. FAU Erlangen-Nürnberg, 2016.
(Siehe S. 140, 167)
- [267] B. Seiser, R. Drautz und D. G. Pettifor. „TCP phase predictions in Ni-based superalloys: Structure maps revisited“. *Acta Materialia* 59.2 (2011), S. 749–763.
DOI: [10.1016/j.actamat.2010.10.013](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.013).
(Siehe S. 141, 142)
- [268] W. Hume-Rothery. *The Metallic State: Electrical Properties and Theories*. Calderon Press, 1931.
(Siehe S. 141)
- [269] F. Laves und H. J. Wallbaum. „Über den Einfluß geometrischer Faktoren auf die stöchiometrische Formel metallischer Verbindungen, gezeigt an der Kristallstruktur des KNa_2 “. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 250.1 (1942), S. 110–120.
DOI: [10.1002/zaac.19422500110](https://doi.org/10.1002/zaac.19422500110).
(Siehe S. 141)
- [270] L. Pauling. „Atomic radii and interatomic distances in metals“. *Journal of the American Chemical Society* 69.3 (1947), S. 542–553.
(Siehe S. 141)
- [271] R. J. D. Tilley. *Understanding Solids: The Science of Materials*. JOHN WILEY & SONS INC, 2013, 584 S. ISBN: 1118423283.
(Siehe S. 141)
- [272] G. W. C. Kaye und T. Laby. *Tables of physical and chemical constants*. 15th edition. Longman, London, UK, 1993.
(Siehe S. 141)
- [273] W. W. Porterfield. *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*. Longman Higher Education, 1983. ISBN: 0201056607.
(Siehe S. 141)
- [274] W. Förtsch. „Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von einkristallinen Kobaltbasis-Superlegierungen und der Nickelbasis-Superlegierung SRR99“. Masterarbeit. FAU Erlangen-Nürnberg, 2013.
(Siehe S. 143)
- [275] N. Volz. „Verformungsmechanismen in ausscheidungsgehärteten Superlegierungen in Abhängigkeit des Kobalt- und Nickelgehalts“. Masterarbeit. FAU Erlangen-Nürnberg, 2017.
(Siehe S. 163, 168)
- [276] M. Lenz. „Analysing the Tension/Compression Asymetry in Creep Deformed Single Crystal Co-Base Superalloys Using Electron Microscopy“. Magisterarb. FAU Erlangen-Nürnberg, 2016.
(Siehe S. 163, 164)

- [277] Y. M. Eggeler, M. S. Titus, A. Suzuki und T. M. Pollock. „Creep deformation-induced antiphase boundaries in L_{12} -containing single-crystal cobalt-base superalloys“. *Acta Materialia* 77 (2014), S. 352–359.
doi: 10.1016/j.actamat.2014.04.037.
(Siehe S. 165)
- [278] A. Mottura, A. Janotti und T. M. Pollock. „A first-principles study of the effect of Ta on the superlattice intrinsic stacking fault energy of L_{12} - $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ “. *Intermetallics* 28 (2012), S. 138–143.
doi: 10.1016/j.intermet.2012.04.020.
(Siehe S. 165)
- [279] B. Böhnlein. „Vergleich des Rekristallisationsverhaltens von γ/γ' -Kobalt und -Nickel-Basis Superlegierungen“. Magisterarb. FAU Erlangen-Nürnberg, 2013.
(Siehe S. 167)
- [280] R. A. MacKay, M. V. Nathal und D. D. Pearson. „Influence of molybdenum on the creep properties of nickel-base superalloy single crystals“. *Metallurgical Transactions A* 21.1 (1990), S. 381–388.
doi: 10.1007/bf02782418.
(Siehe S. 168)
- [281] R. MacKay und M. Nathal. „ γ' coarsening in high volume fraction nickel-base alloys“. *Acta Metallurgica et Materialia* 38.6 (1990), S. 993–1005.
doi: 10.1016/0956-7151(90)90171-c.
(Siehe S. 168)
- [282] R. A. Hobbs, G. J. Brewster, C. M. F. Rae und S. Tin. „Evaluation of Ruthenium-Bearing Single Crystal Superalloys: A Design of Experiments“. In: *Superalloys 2008 (Eleventh International Symposium)*. TMS, 2008.
doi: 10.7449/2008/superalloys_2008_171_180.
(Siehe S. 168)
- [283] H. Mughrabi. „The importance of sign and magnitude of γ/γ' lattice misfit in superalloys—with special reference to the new γ' -hardened cobalt-base superalloys“. *Acta Materialia* 81 (2014), S. 21–29.
doi: 10.1016/j.actamat.2014.08.005.
(Siehe S. 169)
- [284] J. Svoboda und P. Lukáš. „Model of creep in $\langle 001 \rangle$ -oriented superalloy single crystals“. *Acta Materialia* 46.10 (1998), S. 3421–3431.
doi: 10.1016/s1359-6454(98)00043-3.
(Siehe S. 169)
- [285] U. Tetzlaff. „Gezielte gerichtete Vergrößerung (Floßbildung) des γ/γ' -Gefüges und Auswirkungen auf die mechanischen Hochtemperatureigenschaften einer einkristallinen Nickelbasis-Superlegierung“. Diss. FAU Erlangen-Nürnberg, 2000.
(Siehe S. 169)
- [286] K. Christofidou, N. Jones, E. Pickering, R. Flacau, M. Hardy und H. Stone. „The microstructure and hardness of Ni-Co-Al-Ti-Cr quinary alloys“. *Journal of Alloys and Compounds* 688 (2016), S. 542–552.
doi: 10.1016/j.jallcom.2016.07.159.
(Siehe S. 169)

LITERATUR

- [287] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. 8th ed. Wiley, 2005.
doi: [10.1119/1.1933590](https://doi.org/10.1119/1.1933590).
(Siehe S. 170)
- [288] J. S. Van Sluytman und T. M. Pollock. „Optimal precipitate shapes in nickel-base γ - γ' alloys“. *Acta Materialia* 60.4 (2012), S. 1771–1783.
doi: [10.1016/j.actamat.2011.12.008](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.12.008).
(Siehe S. 171)
- [289] F. Xue, C. H. Zenk, L. P. Freund, S. Neumeier, I. Povstugar, M. Hoelzel, D. Raabe und M. Göken. „Double minimum creep in the rafting regime of a single-crystal Co-base superalloy“. *Scripta Materialia* 142 (2018), S. 129–132.
doi: [10.1016/j.scriptamat.2017.08.039](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.039).
(Siehe S. 185)

Entdeckt erst im Jahr 2006, stellen γ' -gehärtete Co-Basis Superlegierungen eine relativ junge Klasse unter den Strukturmaterialien dar. Durch den höheren Schmelzpunkt von Co im Vergleich zum traditionell verwendeten Basiselement Ni bergen sie das Potential, die maximale Betriebstemperatur und damit die Energieeffizienz moderner Gasturbinen zu erhöhen. Um Co-Basis Superlegierungen der Einsatzreife näher zu bringen, ist ein detailliertes Verständnis des Einflusses einzelner Legierungselemente auf das Eigenschaftsprofil dieser Legierungen unerlässlich.

Unter Verwendung von systematischen Modelllegierungsreihen werden die Auswirkungen wichtiger Legierungselemente auf die Ausscheidungsanteile, Phasenstabilität und -zusammensetzungen, Umwandlungstemperaturen, Gitterfehlpassung sowie letztlich die mechanischen Eigenschaften von Co- und Co/Ni-Basis Superlegierungen untersucht. Unter anderem zeigt sich dabei, dass sich Ni-Basis und Co-Basis Superlegierungen in vielen Eigenschaften stark unterscheiden, obwohl sie den gleichen strukturellen Aufbau besitzen und die beiden Basiselemente hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften generell sehr ähnlich sind.

Die anhand der Modelllegierungsreihen gewonnenen Erkenntnisse konnten genutzt werden, um oxidationsbeständige, mehrkomponentige Co-Basis Superlegierungen mit verbesserten Kriecheneigenschaften zu entwickeln. Das Eigenschaftsprofil der Legierungen ist vielversprechend für eine Anwendung in mittleren Temperaturbereichen, z.B. als Turbinenscheiben in stationären Gasturbinen oder Triebwerken.

ISBN 978-3-96147-084-6



9 783961 470846