

Strukturbildungsprozesse in Nickel-Superlegierungen und Rasterelektronenmikroskopie

Betreuer: M.Sc. B. Ruttart, M.Sc. F. Scholz

1. Strukturbildungsprozesse in Nickel-Superlegierungen

1.1 Kurzbeschreibung

Es gibt in allen Bereichen der Energieerzeugung und Triebwerktechnik das Ziel, die thermischen Wirkungsgrade zu verbessern. Zum einen, um die Leistung der Anlagen zu erhöhen, und zum anderen, um Ressourcen effektiver auszunutzen. Dies erfordert, die ständige Erhöhung der Gaseintrittstemperatur (zweiter Hauptsatz der Thermodynamik, Carnot-Wirkungsgrad). Dazu benötigt man Hochtemperaturwerkstoffe, die mechanischen Belastungen bei sehr hohen Temperaturen standhalten können. Aus dem Bereich der Gasturbinen, die sowohl für die Energieerzeugung als auch als Flugtriebwerke eingesetzt werden, wurde die einkristalline Nickel-Basis-Superlegierung CMSX-4 ausgewählt. Einkristalline Nickel-Basis-Superlegierungen werden heute bei Temperaturen bis zu 1100°C eingesetzt.

Die Eigenschaften von Werkstoffen hängen von ihrem Aufbau (Gefüge, Mikrostruktur) ab. Dieser wiederum hängt von der Art des Herstellungsverfahrens ab. Dabei spielt insbesondere die Wärmebehandlung eine besondere Rolle. Diese wurde mit dem Ziel optimiert, bestmögliche Werkstoffeigenschaften einzustellen. Im Falle von Hochtemperaturwerkstoffen bleibt die Mikrostruktur im Verlauf des Hochtemperatureinsatzes nicht unverändert. Es finden Erweichungs- und Schädigungsprozesse statt. Das macht das Gebiet der Hochtemperaturwerkstoffe zu einem interessanten Werkstoffthema.

Einkristalline Superlegierungen sind Höchstleistungswerkstoffe, die in den letzten Jahrzehnten zu hoher Reife entwickelt wurden. Ihre Hochtemperaturfestigkeit ist derart hoch, dass an eine Umformbehandlung kaum zu denken ist. Deshalb muss endkonturnah urgeformt werden. Die Vakuum-Feingussstechnik gestattet es, endkonturnah zu gießen. Einkristalline Bauteile werden industriell mittels Vakuum-Feinguss nach dem Wachsausschmelzverfahren hergestellt. Über einen Einkristall-Selektor gelingt es, einen Einkristall in die Formschale einwachsen zu lassen. Dieser besteht aus einem primären Dendriten, der aber auch sekundäre und tertiäre Dendritenarme aufweist.

Zwischen den Dendritenarmen erstarrt ein Rest-Eutektikum. Innerhalb des Dendriten scheiden sich grobe γ' -Teilchen aus, welche noch nicht mit der gewünschten hohen Festigkeit verbunden sind. Sie müssen daher durch Wärmebehandlung wieder aufgelöst werden. Das Problem ist, dass der Schmelzpunkt des Rest-Eutektikums niedriger liegen kann als die Auflösungsgrenze der groben γ' -Teilchen. Deshalb führt man eine mehrstufige Wärmebehandlung durch und hält das Material zunächst bei einer Temperatur knapp unterhalb des Schmelzpunkts des Rest-Eutektikums. Dabei findet ein Diffusionsausgleich zwischen Eutektikum und Dendrit statt, was

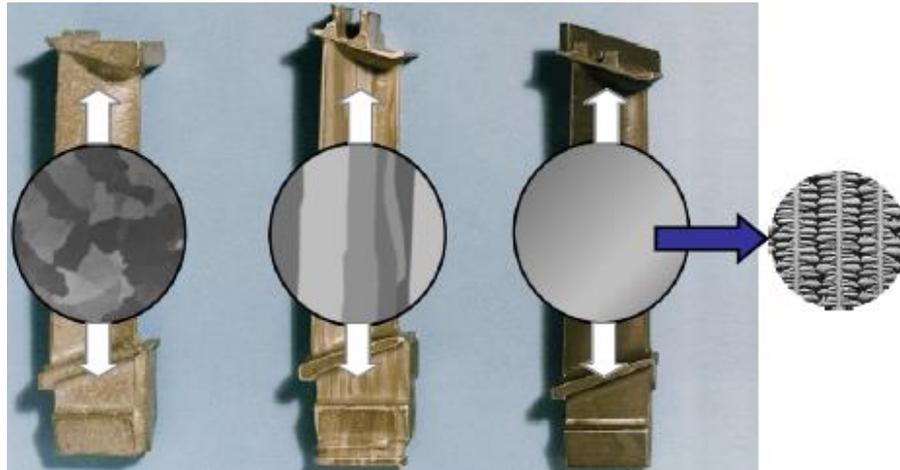
zu einem Anstieg des Schmelzpunkts führt. In einem nächsten Wärmebehandlungsschritt wird die Temperatur erhöht, wobei man aber wiederum unter dem neuen Schmelzpunkt des Eutektikums bleiben muss. So tastet man sich schrittweise von unten an die Auflösungsgrenze der γ' -Teilchen heran. Anschließend erzeugt man durch geeignete Auslagerungen die feine γ/γ' -Struktur, die für die hohe Hochtemperaturfestigkeit von Nickelbasis-Superlegierung-Einkristallen verantwortlich ist.

1.2 Grundlagen und Hintergrundinformation

Für kritische Bauteile, die bei hohen Temperaturen ($T/T_M > 0,6$) zum Beispiel als Komponenten in Turbinen, Raketen und Wärmetauschern eingesetzt werden, haben sich die sogenannten Superlegierungen bewährt. In diesen Anwendungsbereichen bestimmen die Werkstoffeigenschaften die maximalen Anwendungstemperaturen maßgeblich [1]. Mit Blick auf die Erhöhung des Carnot-Wirkungsgrades η_C ist es erstrebenswert, möglichst hohe Eintrittstemperaturen in einer Turbine zu realisieren. Für η_C gilt mit der Eintrittstemperatur T_E und der Austrittstemperatur T_A Gleichung 1 [2]:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_A}{T_E} \quad (1)$$

Während in den 1940er Jahre noch Schmiedeprozesse zur Herstellung von Turbinenschaufeln Anwendung fanden, änderten sich die Herstellungsverfahren und die erzielbaren Werkstoffeigenschaften seither stetig [3]. Ein Grund dafür waren die steigenden Legierungszusätze, welche die Duktilität der Turbinenschaufelwerkstoffe herabsetzten und somit die Herstellung über Schmiedeverfahren immer weiter erschwerten. Deshalb wurden höherfeste Turbinenschaufeln im Feingussverfahren hergestellt [3]. Die Kriechbeständigkeit dieser zunächst konventionell gegossenen Turbinenschaufeln wird begrenzt durch die Bildung von Kriechporen auf den Korngrenzen senkrecht zur Hauptbelastungsrichtung (siehe linke Turbinenschaufel auf Abbildung 1: Korngrenzen senkrecht zur Hauptbelastungsrichtung), die sich negativ auf die Lebensdauer auswirken [1]. Genau wie die geschmiedeten Turbinenschaufeln zeichnen sich konventionell gegossene Turbinenschaufeln durch ein einfaches Herstellungsverfahren und somit günstige Produktionskosten aus und finden somit immer noch Anwendung in weniger temperatur- und druckbelasteten Bauteilen. Mit der Entwicklung der gerichtet erstarrten Turbinenschaufel (siehe mittlere Turbinenschaufel auf Abbildung 1) konnte die risikoreiche Bildung von Kriechporen auf den Korngrenzen senkrecht zur Belastungsrichtung vermieden werden [4]. Die durch das Verfahren zusätzlichen Kosten zahlen sich durch die Möglichkeit aus, höhere Anwendungstemperaturen nutzen zu können. Die Entwicklung der einkristallin erstarrten Superlegierungen (siehe rechte Turbinenschaufel auf Abbildung 1) zu Beginn der 1980er Jahre ermöglichte nochmals eine höhere Anwendungstemperatur aufgrund vollständig eliminierter Korngrenzen. Mit dem Wegfall von Korngrenzen bei der einkristallinen Erstarrung ist das Zulegieren der Elemente Hf, C, Zr und B zur Stabilisierung der Korngrenzen nicht mehr notwendig [5]. Aufbauend auf dieser Entwicklung konnten die Superlegierungen, wie sie heute bekannt sind, weiter verbessert werden.



Konventionell erstarrt

Gerichtet erstarrt

Einkristallin erstarrt

Abbildung 1: Darstellung der Erstarrungsmöglichkeiten von Turbinenschaufeln mit den zugehörigen Gefügen für die konventionelle Erstarrung (CC), gerichtete Erstarrung (DS) und einkristalline Erstarrung (SX).

1.2.1 Entwicklung von Superlegierungen

Nickelbasis-Superlegierungen können abhängig vom Herstellungsprozess in die nachfolgenden drei Kategorien eingeteilt werden: Knetlegierungen, pulvermetallurgische Legierungen und Gusswerkstoffe [6]. Für den Einsatz von Werkstoffen mit exzellenten mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen wurden in den letzten Jahrzehnten signifikante Fortschritte in der Vakuum-Feinguss-technologie sowie der Erstarrungstechnologie gemacht. Die Gusslegierungen wurden von der konventionellen Erstarrung (engl. conventional casting, CC) mit polykristallinen Gefüge, über die gerichtete Erstarrung (engl. direct solidification, DS) mit Körnern gleicher Orientierung, bis hin zur einkristallinen Erstarrung (engl. single crystal solidification, SX auch SC) entwickelt [7]. Bei letztgenannter Erstarrung kommt es zum Wachstum eines einzigen Korns. Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften wird bei einkristalliner Erstarrung der Volumenbruchteil der γ' -Phase auf über 70 % angehoben (CC: ~ 45%, DC: ~ 60%) [8]. Insbesondere nimmt dadurch die Kriechbeständigkeit zu. Dadurch ist es möglich, diese Legierungen höheren Einsatztemperaturen auszusetzen [9]. Mit zunehmender Erhöhung des Volumenbruchteils der γ' -Phase wurden Superlegierungen der zweiten und dritten Generation entwickelt. Abbildung 2 zeigt hierzu die γ/γ' Gefügebildungen der zweiten Generation der einkristallinen Erstarrungsform. Diese Legierungen werden nach dem Rheniumgehalt unterschieden. Rhenium trägt am meisten zur Stabilisierung der Mikrostruktur bei hohen Temperaturen bei [10]. Während die Legierungen der ersten Generation kein Rhenium besitzen (z.B. PWA 1484), beträgt der Rheniumgehalt für die zweite Generation bis zu 3 Ma.-% (z.B. CMSX-4) und für die dritte Generation bis zu 6 Ma.-% (z.B. CMSX-10) [10]. Fortlaufende Forschung der letzten Jahre führte zu einer vierten Generation. Diese Legierungen

zeichnen sich dadurch aus, dass im Vergleich zur dritten Generation der Rheniumgehalt auf etwa 4 Ma.-% gesenkt und durch Ruthenium substituiert wird (z.B. THS-162) [11]. Obwohl der exakte physikalische Grund für die Wirkungsweise von Ruthenium gegenwärtig noch nicht eindeutig erklärbar ist, ist dennoch bekannt, dass dieses Element ebenfalls zur Hochtemperaturstabilität der γ/γ' -Mikrostruktur beiträgt [12].

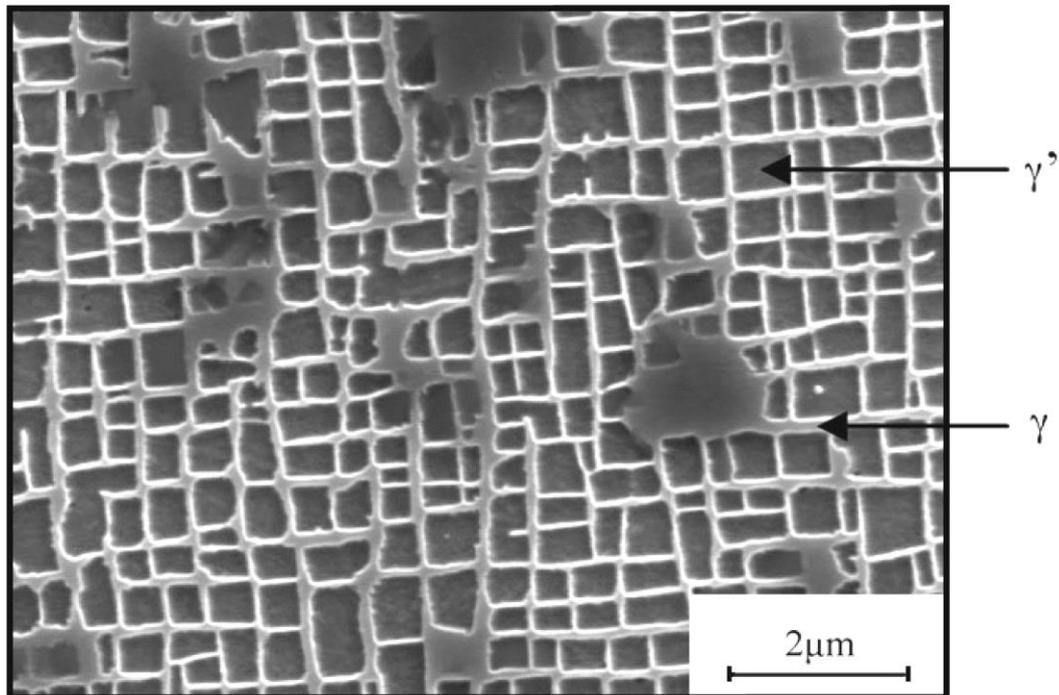


Abbildung 2: Typische γ/γ' - Gefügestruktur der Nickelbasis-Superlegierung LEK94 nach abgeschlossener Wärmebehandlung. Gefüge mit den typischen Phasen γ -Kanälen und kubischen γ' -Partikeln

1.2.2 Aufbau und Mikrostruktur von Superlegierungen

Die γ/γ' - Mikrostruktur:

Nickelbasis-Superlegierungen zeichnen sich hauptsächlich durch ein zweiphasiges Gefüge bestehend aus der γ - und γ' -Phase, welche in Abbildung 2 leicht zu unterscheiden sind [1]. Die ungeordnete γ -Phase - ein Mischkristall mit einer A1-Kristallstruktur (siehe Abbildung 3, links) – bildet die Matrix [13]. Das Basiselement der Phase ist Nickel. Zur Verfestigung des Mischkristalls tragen gelöste Legierungselemente bei, im Wesentlichen die Refraktärmetalle Cr, Re, Mo und W. Der Mechanismus der Mischkristallhärtung lässt sich anschaulich durch unterschiedliche Atomradien der Legierungsatome und dem Wirtsatom Nickel erklären. Es kommt zur Wechselwirkungen zwischen dem Spannungsfeld einer Versetzung und der Gitterverzerrung durch das jeweilige Legierungselement [14]. Des Weiteren wird die Stapelfehlerenergie verringert, wodurch das Quergleiten von Versetzungen beeinflusst wird

[14]. Infolgedessen kommt es zu einer Erhöhung der Fließspannung, also einer Verbesserung der Festigkeit.

Die vorherrschende festigkeitssteigernde Ausscheidung in Nickelbasis-Superlegierungen ist die γ' -Phase. Diese Phase scheidet sich kohärent zur Matrix aus [13]. Sie ist gekennzeichnet durch die intermetallische Bindung zwischen Nickel und vorwiegend Aluminium, Titan oder Tantal $[\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti},\text{Ta})]$ [13]. Die γ' -Phase kristallisiert in der geordneten Gitterstruktur vom Typ $L1_2$ (siehe Abbildung 3, rechts) [13]. Die γ' -Phase weist zur γ -Matrix eine höhere Festigkeit auf [5]. Diese resultiert durch Schneidvorgänge von Versetzungen, die zu Stapelfehlern im Kristallgitter führen. Der Volumenbruchteil der γ' -Phase beträgt in modernen Nickelbasis-Superlegierungen über 70% [8].

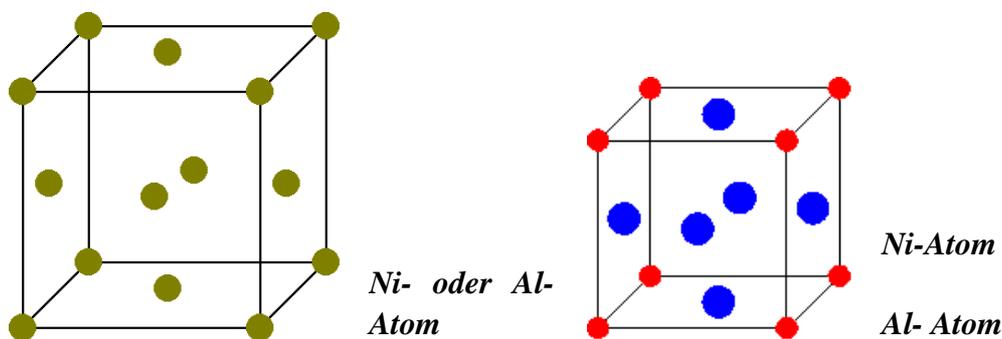


Abbildung 3: Kristalliner Aufbau der ungeordneten γ -Phase mit einer FCC -Gitterstruktur für das binäre System Ni-Al (links) und der geordneten γ' -Phase mit einer $L1_2$ -Gitterstruktur für das binäre System Ni-Al vom Typ Ni_3Al (rechts). Die γ -Matrix weist in Nickelbasis-Superlegierungen der zweiten Generation ein größeres Elementarzellenvolumen auf [1].

Durch die kohärente Ausscheidung der γ' -Phase in der γ -Matrix entstehen Spannungen, die als Kohärenzspannungen bezeichnet werden [15]. Sie resultieren aus den unterschiedlichen Gitterparametern zwischen den beiden Phasen. Die Kohärenzspannungen werden durch die Gitterfehlpassung δ bestimmt, die gemäß Gleichung 2 definiert ist [15]:

$$\delta = \frac{2 \cdot (a_0(\gamma') - a_0(\gamma))}{a_0(\gamma') + a_0(\gamma)} \quad (2)$$

Die Gitterparameter der γ - und γ' -Phase werden durch die Symbole $a_0(\gamma')$ und $a_0(\gamma)$ ausgedrückt. Die Gitterfehlpassung kann einen positiven oder negativen Wert besitzen [15]. Aufgrund des größeren Gitterparameters für die γ -Matrix weisen moderne einkristalline Nickelbasis-Superlegierungen der zweiten Generation einen negativen δ -Wert auf (CMSX-4: $\delta = -0.03\%$). Mit steigender Temperatur wird die Gitterfehlpassung schrittweise negativer. Das hängt mit einem niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten der γ' -Phase im Vergleich zur γ -Matrix zusammen [1].

Weitere Phasen:

Neben den oben angesprochenen Phasen können in Nickel-Superlegierungen noch weitere Phasen auftreten, die als topologisch dichtest gepackte Phasen (engl. topologically close packed, TCP) bezeichnet werden [16]. Diese unerwünschten Phasen können während des Erstarrungsprozesses, einer ungeeigneten Wärmebehandlung oder der Anwendung entstehen. Ihr Erscheinen hängt mit einem zu hohen Anteil an bestimmten Legierungselementen zusammen, die eine Phaseninstabilität hervorrufen [17]. Zu den TCP-Phasen zählen σ , P, μ und Laves [16].

Diese Phasen weisen einen komplizierten Aufbau der Elementarzelle auf (σ : Tetragonal, P: orthorhombisch, μ : rhomboedrisch, Laves: kubisch oder hexagonal). Aufgrund ihrer Sprödigkeit werden die mechanischen Eigenschaften nachteilig beeinträchtigt [18]. Desweiteren werden Legierungselementen wie Mo, Co, W und Re in den TCP-Phasen (z.B. σ -Phase: $(Cr,Mo,W)_x(Ni,Co)_y$; $x,y=1,7$) [19] abgebunden. Dadurch stehen diese für die Mischkristallverfestigung und die Ausscheidungshärtung nicht mehr im vollen Umfang zur Verfügung.

1.2.3 Erstarrung

Wie bereits beschrieben werden heutige einkristalline Turbinenschaufeln auf Nickelbasis im Vakuum-Feingussverfahren hergestellt [1]. Die Erstarrung erfolgt gerichtet, wobei es zum Wachsen eines einzigen Kornes kommt. Es wird angestrebt, dass die $\langle 001 \rangle$ Richtung möglichst parallel zur Längsachse der Turbinenschaufel verläuft, da dies mit guten mechanischen Eigenschaften verbunden ist. Aufgrund sauerstoffaffiner Elemente in Nickelbasis-Superlegierungen wird das Gießen im Hochvakuum durchgeführt. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit werden Turbinenschaufeln mit der größtmöglichen Erstarrungsgeschwindigkeit erstarrt, was mit der Flüssigmetallkühlung (engl. liquid metal cooling, LMC) ermöglicht wird, sowie mit dem konventionellen Bridgman-Verfahren (siehe Abbildung 4), womit eine langsamere gerichtete Erstarrung erfolgt [1]. Mit dem LMC-Verfahren ergeben sich höhere Temperaturgradienten und Abkühlgeschwindigkeiten, wodurch die Erstarrungsgeschwindigkeit angehoben werden kann.

Die Erstarrung einkristallin gegossener Nickel-Superlegierung erfolgt dendritisch. Das Gefüge zeichnet sich durch Dendritenstämme und sekundären Dendritenarme aus, die senkrecht zu den Stämmen wachsen [1].

Bei Erstarrungsprozessen spielen allgemein vier wesentliche Faktoren eine Rolle: 1) Der Temperatur-Gradient G , 2) die Erstarrungsgeschwindigkeit v , 3) die chemische Zusammensetzung c und 4) die Gravitation g . Die Gravitation kann von Bedeutung sein, da sie zu einer makroskopischen Entmischung führen kann, wenn die Legierung z.B. sowohl aus sehr leichten als auch aus sehr schweren chemischen Elementen besteht. Die anderen drei beeinflussen direkt die mögliche Ausbildung der Fest/Flüssig-Phasengrenze. Diese kann grundsätzlich z.B. glattwandig oder dendritisch sein. Industriell spielt die glattwandige Erstarrung bei der Herstellung von Superlegierungen keine Rolle. Bei zu hohen

Erstarrungsgeschwindigkeiten und niedrigen Temperaturgradienten erfolgt die Erstarrung globular dendritisch, d.h. polykristallin.

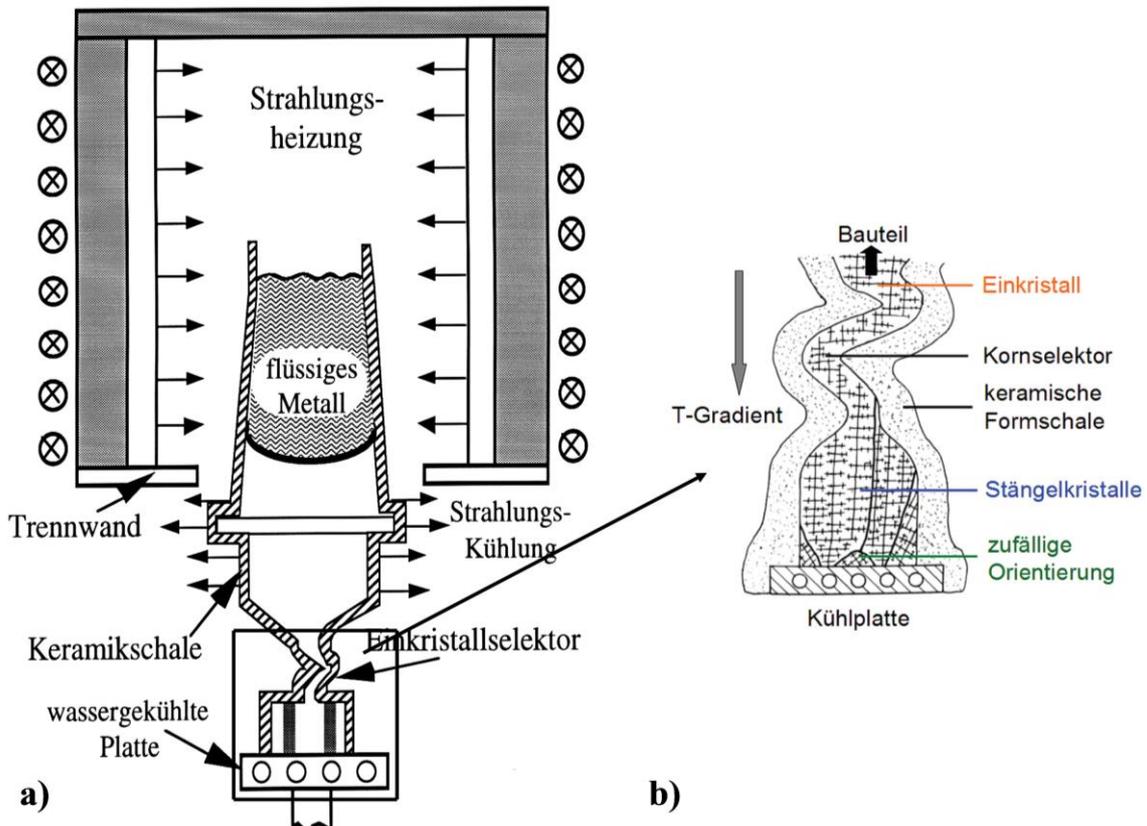


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Bridgman-Verfahrens: Aufheizen des Werkstückes im Strahlungsofen und Erstarren der Probe per Strahlungskühlung: a) Erstarrung einkristalliner Bauteile, Prinzipskizze des Bridgman-Verfahrens und b) Schematische Darstellung der Funktionsweise des Einkristallselektors. Nach [1]

Der Temperatur-Gradient wird im Wesentlichen durch den Ofen vorgegeben und kann nicht einfach variiert werden. Allgemein ist er beim LMC-Verfahren höher als beim klassischen Bridgman-Verfahren. Die Erstarrungsgeschwindigkeit kann in einem Bridgman-Ofen kontrolliert werden, so dass unterschiedliche Erstarrungsbedingungen realisiert werden können.

Die zeitliche Temperaturänderung im Bridgman-Verfahren kann wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} = G \cdot v \quad (3)$$

G ist die Temperaturgradient im Festkörper an der Erstarrungsfront (K/mm), und v ist die Erstarrungsgeschwindigkeit (mm/min). Für eine fehlerfreie einkristalline Erstarrung ist es erforderlich, dass ein bestimmtes Verhältnis von G/v eingestellt wird. In der Literatur sind Schaubilder, aus denen sinnvolle Werte für G/v entnommen werden können, für verschiedene Materialien zugänglich. Zum Beispiel stellt Abbildung 5 den Grenzbereich für die gerichtete Erstarrung sowie den Dendritenstammabstand in Abhängigkeit von G und v für die Einkristalllegierung SRR 99 dar [29]. Ein großer Temperatur-Gradient ist dabei wünschenswert, da dieser mit einem geringen Dendriten-Armabstand verbunden ist. Dies kann

Vorteile in Bezug auf mechanische Eigenschaften haben; es verkürzt darüberhinaus aber auch die Diffusionswege, die bei einem Konzentrationsausgleich zurückgelegt werden müssen. Im Fall eines niedrigen Dendriten-Armabstands kann die Dauer der Wärmebehandlung (Homogenisierung) reduziert werden. Bei der gießtechnischen Herstellung von Turbinenschaufeln beträgt der Dendritenabstand im Erstarrungszustand zwischen 300 und 500 μm [1].

Durch ein einkristallines Gefüge lassen sich Korngrenzen vermeiden, es können aber trotzdem Fehler auftreten. Zu den vermeidbaren Fehlern gehören neben Großwinkelkorngrenzen und Abweichungen von der $\langle 001 \rangle$ -Erstarrungsrichtung auch noch sogenannten Freckles, welche die Kornneubildung beschreiben, die durch abbrechende Dendritenarme in der Konvektion der Schmelze geschieht.

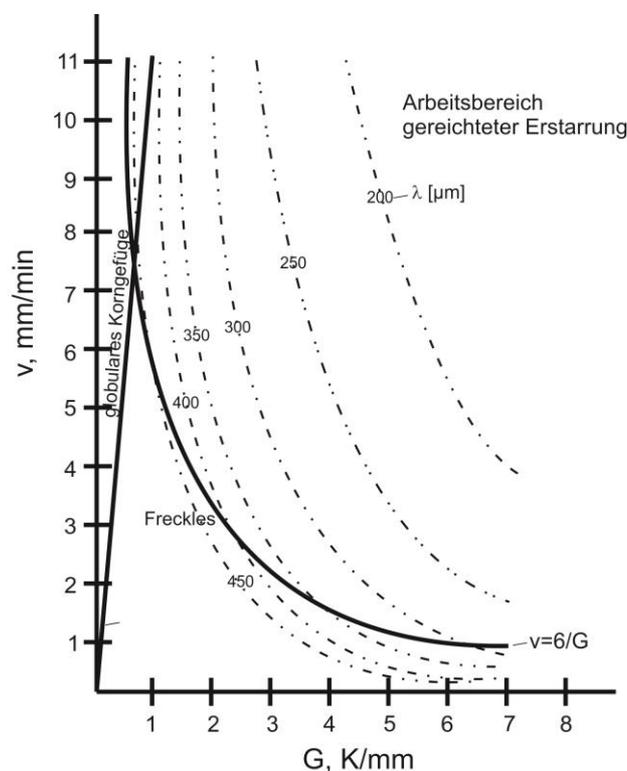


Abbildung 5: Einfluss von Erstarrungsgeschwindigkeit (v) und Temperaturgradienten (G) auf den Dendritenarmabstand (λ) der Legierung SRR 99 [29]

Für ein Temperaturintervall zwischen der Liquidustemperatur T_L und der Solidustemperatur T_S , und die kritische lokale Erstarrungszeit Δt^* kann eine Grenzkurve bestimmt werden zur Vermeidung von Freckles:

$$v = \dot{T} \cdot \frac{1}{G} = \frac{T_L - T_S}{\Delta t^*} \cdot \frac{1}{G} \quad (4)$$

Unvermeidbar dagegen sind Seigerungen und Mikroporen, außerdem Versetzungen und geringfügige Abweichungen der Kristallorientierung [21].

Mikroporen bilden sich durch Volumenkontraktion bei der Erstarrung vor Allem im interdendritischen Bereich. Sie reduzieren vor Allem die Ermüdungsbeständigkeit und können durch nachträgliches heiß-isostatisches Pressen (HIP) verkleinert bzw. entfernt werden [22].

Seigerungen führen zu einer mikrostrukturellen und chemischen Heterogenität [20]. Die chemische Heterogenität wird dadurch hervorgerufen, dass während der Erstarrung, einige Legierungselemente aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten in der flüssigen Phase verbleiben, während andere in der festen Phase gelöst werden [20]. Des Weiteren lagern sich die Legierungselemente, abhängig von ihrer Löslichkeit in den Phasen, entweder im dendritischen Bereich oder zwischen den Dendriten an [23]. Die bevorzugte Anreicherung der Elemente i wird mit dem Seigerungs-Verteilungskoeffizienten k_i ausgedrückt. Der Koeffizient wird empirisch ermittelt und ist wie folgt definiert [1]:

$$k_i = \frac{C_D}{C_{ID}} \quad (5)$$

Die Symbole C_D und C_{ID} bezeichnen die Konzentrationen der Elemente i im dendritischen und interdendritischen Bereich. Für Elemente mit $k_i > 1$ findet die Anreicherung im Dendritenkern statt (z.B. Re und Cr). Ist dagegen $k_i < 1$ lagern die Elemente sich im interdendritischen Bereich an (z.B. Al, Ti, und Ta). Da die γ' -bildenden Elemente vermehrt im interdendritischen Bereich auftreten, ist hier der γ' -Anteil höher. Durch diese bevorzugte Anreicherung von Elementen entsteht also auch eine mikrostrukturelle Heterogenität. Grundsätzlich sind die γ' -Ausscheidungen im interdendritischen Raum größer als im Dendritenkern und ihre Form weicht stark von der gewünschten Würfelform ab. Es können bilden sich zudem lamellare γ/γ' -Gebilde, die an Eutektika erinnern und üblicherweise auch so bezeichnet werden, obwohl in der Literatur durchaus umstritten ist, ob sie tatsächlich durch eine eutektische Reaktion entstehen. Wie andere Eutektika erstarren sie zuletzt und haben auch die geringste lokale Solidustemperatur.

In ihrem mechanischen Verhalten, besonders bei ihren elastischen Eigenschaften, zeigen einkristalline Nickelbasis-Superlegierungen hohe Anisotropien [21]. Zahlreiche Untersuchungen haben ergeben, dass der E-Modul in $\langle 111 \rangle$ -Richtung am höchsten ist, was aber auch zur Folge hat, dass die thermischen Spannungen in dieser Richtung am höchsten sind und es somit zu einer schnelleren thermischen Ermüdung kommt [4]. Es hat sich durchgesetzt, Turbinenschaufeln mit der $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur Richtung der mechanischen Last herzustellen. In $\langle 001 \rangle$ -Richtung werden zwar nicht ganz die Eigenschaften wie in $\langle 111 \rangle$ -Richtung erreicht (E-Modul, Hochtemperaturbeständigkeit), jedoch bietet sie günstigere Gießeigenschaften und somit einen Kostenvorteil [4, 21].

1.2.4 Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung bei Superlegierungen dient zum Einstellen der γ/γ' -Mikrostruktur. Sie lässt sich nach der Erstarrung in zwei Stufen unterteilen, wie in der Abbildung 6 dargestellt. Das Material wird nach der Erstarrung zuerst lösungsgeglüht, anschließend erfolgt eine ein- oder mehrstufige Auslagerung.

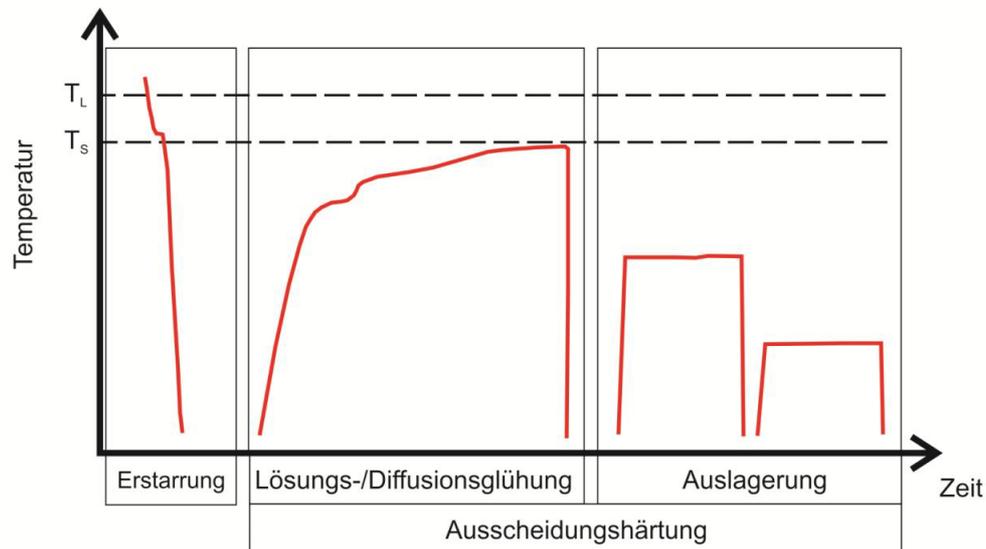


Abbildung 6: Schematischer Verlauf der Wärmebehandlung einer Nickelbasis-Superlegierung, Erstarrungszustand: Gefügestand des Bauteils nach dem Abguss, Lösungsglühung: Auflösen der Ausscheidungen und Homogenisierung des Gefüges, Auslagerung: Einstellung der Ausscheidungsgröße.

Lösungsglühn:

Nachdem die Nickelbasis-Superlegierung abgegossen wurde, liegt das Gefüge mit Blick auf eine gewünschte homogene Legierungsverteilung und angestrebte Form der auftretenden Phasen (feine γ' -Ausscheidungen, schmale γ -Kanäle) nicht im optimalen Zustand vor. Daher wird das Gefüge über eine Wärmebehandlung, die schematisch in Abbildung 4 dargestellt ist, verändert [21]. Der erste Prozess ist das Lösungs- bzw. Diffusionsglühen mit den Zielen, die Seigerung über den Probenquerschnitt zu minimieren, Eutektika und intermetallische Phasen in der Matrix und die grobe γ' -Phase aufzulösen, um sie danach als feine Ausscheidung im Gefüge entstehen zu lassen.

Für den Abbau der starken Seigerungen spielen die unterschiedlichen Diffusionsbestrebungen der einzelnen Elemente, die gemäß Formel 4 in Abhängigkeit von Druck (p) und Temperatur (T) stehen, eine Rolle [24].

$$D^*(T, p) = D_0 \cdot \exp \left[\frac{-(\Delta E + p \cdot \Delta V)}{k_B \cdot T} \right] \quad (6)$$

mit D^* als Diffusionskoeffizient für Festkörper, D_0 als Diffusionskonstante bei Atmosphärendruck, ΔE als Aktivierungsenergie, k_B als Boltzmann-Konstante und ΔV als Molvolumen.

Die Diffusionswege sind verbunden mit dem Dendritenarmabstand. Der Konzentrationsausgleich erfolgt bei Diffusionsprozessen, die nach dem 1. und 2. Fick'sche Gesetze beschrieben werden:

$$j_D = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

Hier die Stofftransportstrom j_D ist proportional zu dem Konzentrationsgradient, und die Diffusionskoeffizient ist die Proportionalitätsfaktor. Die 2. Fick'sche Gesetz beschreibt die Diffusion in Abhängigkeit von Zeit und Raum:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (8)$$

Die Dauer des Diffusionsprozesses ist direkt verbunden mit dem Konzentrationsgradienten in Material, der bei der Erstarrung entstanden ist.

Die Temperatur für das Lösungsglühen muss oberhalb der Lösungstemperatur der γ' -Ausscheidungen, aber unterhalb der Solidustemperatur liegen. Da letztere aufgrund von Seigerungen lokal unterschiedlich ist, muss bei der Temperaturführung darauf geachtet werden, dass es nicht zum Aufschmelzen des Resteutektikums kommt (engl.: incipient melting). Aus diesem Grund hat sich eine mehrstufige Wärmebehandlung bewährt, bei der die Temperatur stufenweise angehoben wird, um über Diffusionsprozesse den Schmelzpunkt des Resteutektikums etappenweise zu erhöhen. So wird sich nach und nach an die Auflösungsgrenze der γ' -Ausscheidungen herangetastet [21]. Für das Lösungsglühen sind Temperaturen im Bereich von 980 - 1230°C für polykristalline Legierungen üblich, bei einkristallinen Legierungen sogar bis zu 1315°C. Nach einer gewissen Haltezeit (4 bis 32 Stunden) wird die Probe schnell abgekühlt, um die Bildung von TCP-Phasen zu vermeiden [1,3]. Mit zunehmender Menge an Legierungselementen wie z.B. Rhenium oder Ruthenium steigen die Haltezeiten aufgrund der hinzugefügten langsam diffundierenden Elemente. Da die Haltezeiten unter Umständen sehr lang sind, können die Kosten für die Wärmebehandlung sehr hoch werden.

Auslagerung:

Nach dem Lösungsglühen findet ein Auslagern statt (siehe Abbildung 4). Dabei wird eine optimale γ/γ' -Mikrostruktur eingestellt (siehe Abbildung 2) [25]. Ziel ist es, feinverteilte gleichmäßige γ' -Ausscheidungen innerhalb der γ -Matrix zu erhalten [20]. Dabei stellt sich für einkristalline Nickelbasis-Superlegierungen ein Volumenbruchteil von über 70% ein [8]. Die Auslagerungstemperaturen variieren zwischen 620°C – 1040°C mit Haltezeiten zwischen 4 - 32 Stunden. An die erste Wärmestufe kann sich eine zweite bei niedrigerer Temperatur anschließen um unterschiedliche Größen und Verteilungen der γ' -Phase einzustellen [20]. Bei

Nickelbasis-Superlegierungen, die für den Einsatz als Turbinenschaufeln gedacht sind, sind der Kriechwiderstand und die Zeitstandfestigkeit von größter Wichtigkeit. Die Auslagerungsstufen für Nickelbasis-Superlegierungen der zweiten Generation können wie folgt aussehen: Erste Auslagerung (1140°C - 6 Std), zweite Auslagerung (870°C - 16 Std), gefolgt von einer Luftabkühlung.

Nach der Wärmebehandlung sind die Bauteile bereit für den Einsatz. Die eingestellte γ' -Phase kann sich während der Anwendung z.B. durch Vergrößerung und Rafting verändern [4].

HIP:

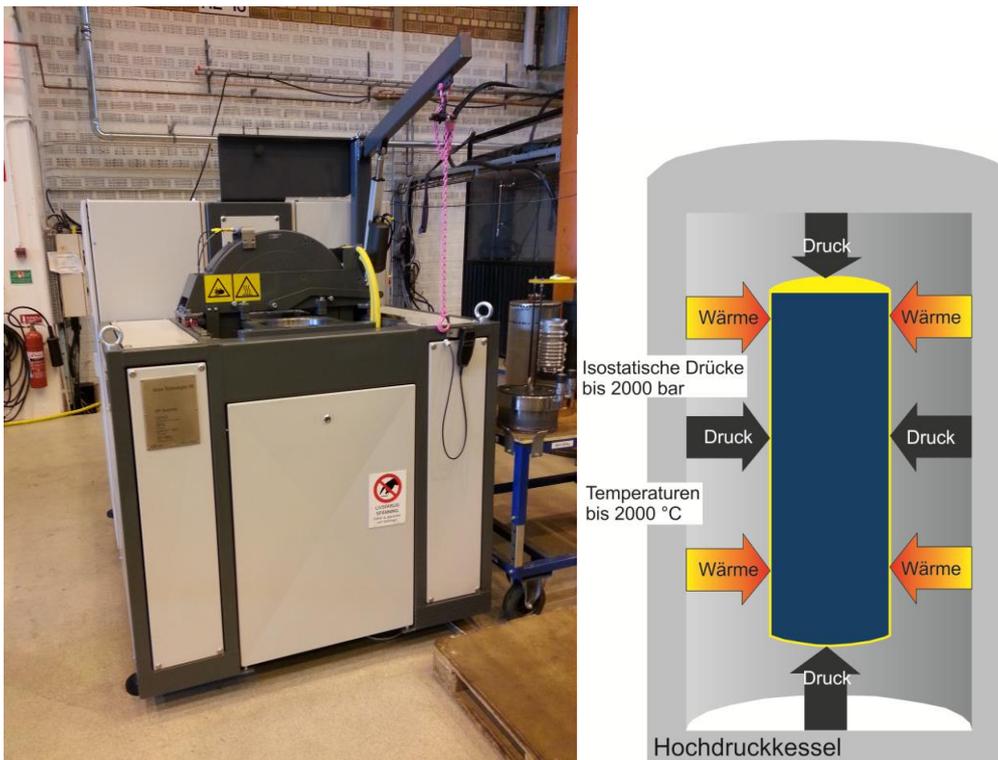


Abbildung 7: Heiß isostatische Presse und schematischer Aufbau einer HIP: evakuierte Probe wird hohem, isostatischem Druck und Temperatur ausgesetzt.

Poren besitzen ein hohes Gefahrenpotential für die Anwendung eines Bauteils. Sie sind in den interdendritischen Räumen aufgrund des Volumenschwundes während der Erstarrung zu finden. Über das heiß-isostatische Pressen (HIP) besteht jedoch die Möglichkeit, die Anzahl von Mikroporen zu senken bzw. deren Größe zu reduzieren [26-28].

Für das heiß-isostatische Pressen wird ein Bauteil, welches Poren besitzt, in einen Hochdruckkessel (siehe Abbildung 7) eingebracht. In diesem Kessel wird das Bauteil einem hohen isostatischen Druck (typisch 1000-2000 bar bzw. 100-200 MPa), und einer hohen Temperatur, (technisch oft bis zu 2000°C möglich jedoch immer unterhalb der Solidustemperatur) ausgesetzt. Während bei niedrigem Druck nur Diffusionsprozesse auftreten, kommt es bei Belastung durch den deviatorischem Druck zu Kriechprozessen und damit zu plastischem Fließen. Die Oberflächenenergie, die durch das Schließen von Poren erzeugt wird,

wird durch den hohen isostatischen Druck aufgebracht [28]. Je nach Druck und Temperatur des HIP-Zyklus können unterschiedlich lange Zeiten für eine vollständige Verdichtung benötigt werden [28].

Des Weiteren bietet sich das heiß-isostatische Pressen zur Reparatur bzw. Nachverdichtung von Turbinenschaufeln, die schon im Einsatz waren und Defekte aufgrund von Belastung und Umgebungstemperatur entwickelt haben, an [27]. Das Bauteil kann durch eine HIP-Behandlung die ursprünglichen Gefügeeigenschaften zurückerhalten und somit weiter eingesetzt werden [26].

Während des HIP-Prozesses ist zu beachten, dass es aufgrund der hohen Temperatur zwar zum einen zu Homogenisierung aber zum anderen auch zu Vergrößerungseffekten kommen kann, die dem gewünschten feinen Gefüge entgegenstehen. Das heiß-isostatische Pressen zur Porenausheilung kann in der Wärmebehandlung des Bauteils zu verschiedenen Zeitpunkten, z.B. im erstarrten Zustand oder im lösungs-/diffusionsgeglühten Zustand, angewandt werden.

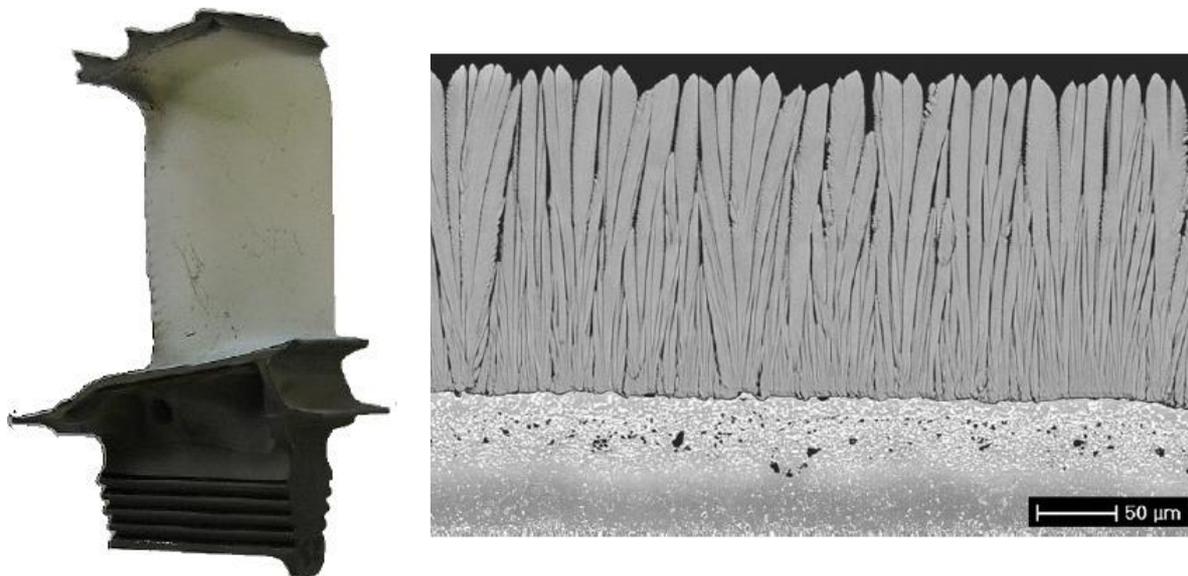


Abbildung 8. Typisches Beschichtens Schichtsystem auf eine Nickelbasis-Superlegierung. TBC durch physikalische Elektronenstrahl-Dampfabcheidung (EBPVD) erhalten

1.2.5 Beschichtung

Die Schutzschichten, welche auf Turbinenschaufeln aufgetragen werden, sorgen zum einen für einen zusätzlichen Korrosionsschutz (Aliterschichten), und zum anderen für eine Verminderung der Oberflächentemperatur (Thermal Barrier Coatings, TBC), was höhere Anwendungstemperaturen gestattet. Thermal Barrier Coatings sind, wie in Abbildung 8, gezeigt aufgebaut. Sie sind thermisch und chemisch bis ca. 1200°C stabil und haben eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Sie bestehen typischerweise aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) [22]. Die Übergangsschicht, z.B. NiCrAlY, zwischen TBC und dem Grundwerkstoff der Turbinenschaufel steigert die Haftung und wird als Bondcoat bezeichnet [3]. Auf der NiCrAlY-Schicht befindet sich eine thermisch gewachsene Oxidschicht (TGO- α -Al₂O₃), die vor Oxidation schützt und das Aufwachsen der YSZ-Schicht erleichtert.

2. Rasterelektronenmikroskopie

2.1 Kurzbeschreibung

Das Ziel dieses Teiles ist, einen Überblick über die unterschiedlichen Methoden des Rasterelektronenmikroskops zur Untersuchung von Mikrostrukturen zu geben. Bei den vorgestellten Methoden handelt es sich um:

- Sekundärelektronenkontrast
- Rückstreuelektronenkontrast
- Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)
- Electron Backscatter Diffraction (EBSD)

Die Untersuchungs- und Analysemöglichkeiten des Rasterelektronenmikroskops (REM) werden anhand der einkristallinen Ni-Superlegierung CMSX-4 dargestellt. Anhand dieses Beispiels werden Vor- und Nachteile jeder Methode diskutiert.

2.2 Grundlagen und Hintergrundinformation

2.2.1 Einführung

Beim Rasterelektronenmikroskop (REM) wird die zu untersuchende Probe mit Hilfe eines Elektronenstrahls dargestellt. Der Elektronenstrahl wird von einer Kathode emittiert, der mit einer Spannung von 1 bis 50 kV beschleunigt und über die Oberfläche der zu untersuchenden Probe geführt wird. Die Wellenlänge des Elektronenstrahls sinkt mit steigender Spannung. So liegt sie bei 1 kV bei ca. 0,039 nm und bei 20 kV bei ca. 0,0086 nm. Durch das gute Auflösungsvermögen und die hohen möglichen Vergrößerungen eignet sich das REM zur Untersuchung kleinster Strukturen und Probenbereiche. Alle leitenden Materialien können direkt untersucht werden. Nicht-leitende Materialien müssen z.B. mit Gold- oder Kohlenstoff beschichtet werden, um eine leitfähige Oberfläche zu erhalten.

2.2.2 Interaktion von Elektronenstrahl mit Proben

Die in der Kathode beschleunigten Elektronen dringen in die Probe ein und regen ein birnenförmiges Volumen unterhalb der Oberfläche an (Abbildung 9). Hier kommt es je nach Tiefe des Bereiches zu unterschiedlichen Reaktionen des Primärelektronenstrahls mit dem Werkstoff. Aus einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche werden Augerelektronen, aus einem darunterliegenden größeren Volumen Sekundärelektronen und aus einem noch tiefer liegenden großen Volumen Rückstreuelektronen emittiert. Prinzipiell wäre auch eine Emission von Auger- oder Sekundärelektronen aus tieferen Bereichen möglich, jedoch reicht ihre Energie nicht mehr aus, um an die Oberfläche zu gelangen. Aus dem weitaus größten Volumen der Birne, das am tiefsten unter der Oberfläche liegt, treten gar keine Elektronen mehr aus, sondern Röntgenstrahlen. Für jede dieser Wechselwirkungen gibt es verschiedene Detektoren, die die für sie spezifischen Elektronen aufnehmen. Die Detektoren für niederenergetische Elektronen (z.B. Sekundärelektronen) benötigen eine Spannung um diese zusätzlich anzusaugen.

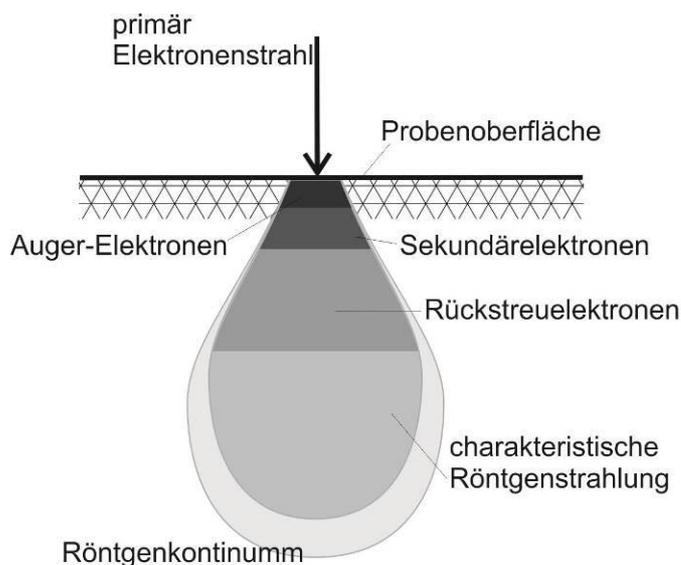


Abbildung 9. Birnenförmiger Anregungsbereich und Wechselwirkungsgebiete

Die Größe und die Form der Birne hängen von der Beschleunigungsspannung, Ordnungszahl und Dichte ab. Für alle Wechselwirkungen gilt, dass sie schwächer werden, je geringer die Beschleunigungsspannung des Primärstrahls ist, da dadurch auch die Energie der emittierten Elektronen bzw. Strahlung sinkt.

2.2.3 Aufbau und Funktion eines REM

Das Rasterelektronenmikroskop besteht grundsätzlich aus einer Säule und einer Probenkammer (Abbildung 10). In der Säule wird der Elektronenstrahl erzeugt und fokussiert. Die Probenkammer dient als Schleuse, durch die Proben in das REM eingebracht werden können. In ihr befinden sich Detektoren, die die unterschiedlichen Signale, die beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche entstehen, verarbeiten (Abbildung 11). Hochvakuum ist notwendig um die Elektronenstreuung an Gasmolekülen zu vermeiden.

In der Säule befinden sich die Kathode, die Anode, die Kondensorlinse, die Objektivlinse (Apertur), der Stigmator und die Ablenkspulen (Abbildung 10). Konventionelle Kathoden bestehen entweder aus Wolfram oder LaB₆ (Lanthanhexaborid). Außerdem ist die Verwendung einer Feldemissionskathode möglich. Diese besteht aus einem Wolfram Einkristall. Damit können sowohl höhere Vergrößerungen als auch niedrigere Beschleunigungsspannungen realisiert werden. Der Elektronenstrahl wird von der Kathode emittiert und mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 1 bis 50 kV beschleunigt.

Der entstehende Elektronenstrahl wird durch die Anode divergiert. Deshalb wird der Elektronenstrahl in der Säule ausgehend von einem Durchmesser von ca. 50 µm auf einen Strahldurchmesser von 1-100 nm fokussiert. Der Strahl wird mit Hilfe der magnetischen Kondensorlinse konvergiert und parallel gerichtet. Die Objektivlinse fokussiert den Elektronenstrahl auf einen Punkt der Probenoberfläche. Der Durchmesser des Strahles wird so reduziert, um eine höhere Bildauflösung zu erreichen. Der Stigmator korrigiert die Querschnittsform des Strahls, die keine perfekte Kreisform sondern eine elliptische Form aufweist.

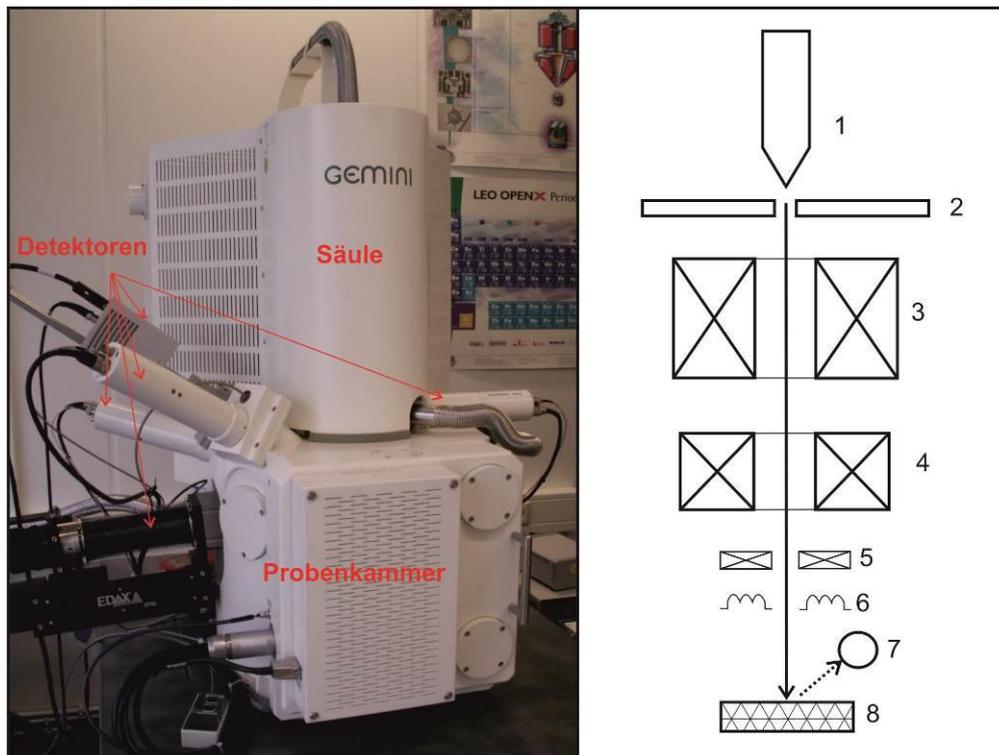


Abbildung 10: Hauptkomponenten des REM und schematische Darstellung. (1) Kathode, (2) Anode, (3) Kondensorlinse, (4) Objektivlinse (Apertur), (5) Stigmator, (6) Ablenkspulen, (7) Detektoren, (8) Probe.

Die Ablenkspulen führen den fokussierten Strahl über die Probe. Damit wird die Oberfläche zeilenförmig abgerastert. An der momentanen Probenstelle wird das Signal der verschiedenen Detektoren aufgenommen. Dieser Signalaustausch wird per Computer gesteuert.

2.2.4 Detektoren

In diesem Abschnitt werden die Prinzipien und entsprechende Detektoren der wichtigsten analytischen REM-Methoden (Sekundärelektronen, Rückstreuielektronen, EDX, EBSD) erläutert.

Sekundärelektronen (SE):

Sekundärelektronen stammen aus der Ionisierung der Atome durch den Elektronenstrahl. Die Energie dieser Elektronen ist mit 3 bis 5 eV sehr gering. Die Sekundärelektronen stammen aus sehr geringen Probentiefen (weniger als 10 nm). Dadurch ist die erzielbare Auflösungsgrenze praktisch vom Durchmesser des Elektronenstrahls bestimmt.

Die Intensität des SE-Signals ist vom Neigungswinkel zwischen der Richtung des primären Elektronenstrahls und der Probenoberfläche abhängig. Das führt zu einem Topographiekontrast der Oberfläche. Der Detektor nimmt zugeneigte Stellen im Bild hell auf, abgeneigte hingegen dunkel (Abbildung 12).



Abbildung 11. Probenkammer. (1) Objektivlinse, (2) VPSE Detektor, (3) EDX Detektor, (4) SE Detektor, (5) BSE Detektor, (6) EBSD Kamera.

Rückstreuelektronen (Backscattered Electrons, BSE):

Die Rückstreuelektronen sind elastisch gestreute Elektronen, die aus den tieferen Bereichen der Anregungsbirne so umgelenkt werden, dass sie die Probe an der Oberfläche wieder verlassen können. Ihre Energie liegt nahe der des primären Elektronenstrahls und ist abhängig von der Ordnungszahl der Elemente, aus denen die Probe besteht. Somit entsteht ein Ordnungszahlenkontrast, bei dem schwere Elemente heller und leichte Elemente dunkler erscheinen (Abbildung 12). Die Auflösungsgrenze von BSE-Bildern ist geringer als die von SE-Bildern ($0,1 - 1 \mu\text{m}$).

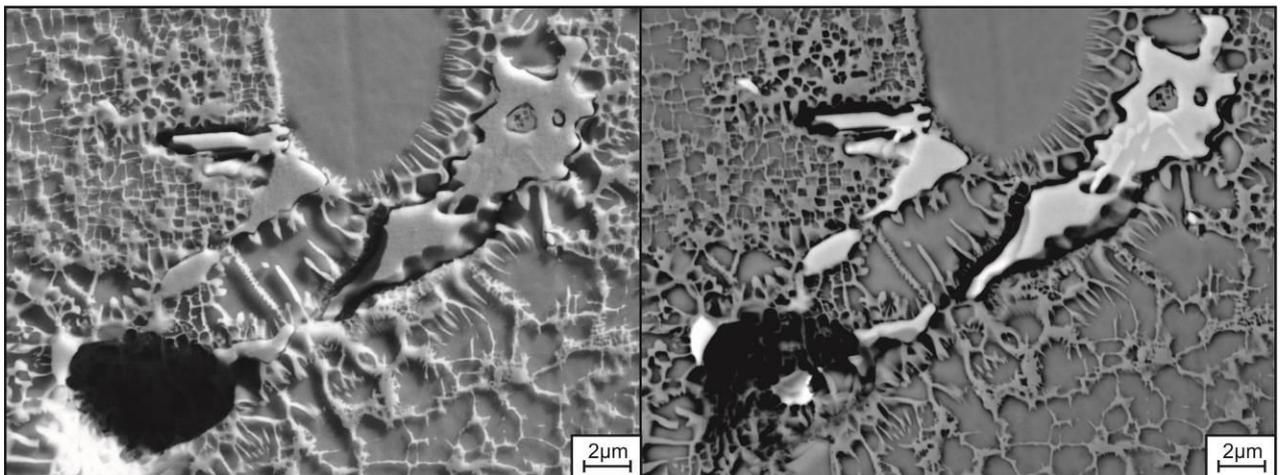


Abbildung 12. Kontrast Unterschied zwischen SE-Detektor (links) und BSE-Detektor (rechts). TCP Phasen in einem CMSX-4 Superlegierungseinkristall, Gusszustand.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray spectroscopy - EDX):

Aus dem tiefsten Bereich der Anregungsbirne können keine Elektronen mehr an die Oberfläche zurückkehren. Dafür wird hier die charakteristische Röntgenstrahlung freigesetzt.

Die Abbildung 13 gibt das Prinzip der Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung wieder. Die Elektronen des einfallenden Strahls schießen Elektronen aus der innersten Schale (k-Schale) der Atome der Probe. Dadurch entsteht eine Leerstelle, die von Elektronen der nächsten Schale (l-Schale) aufgefüllt wird. Die Energiedifferenz zwischen k- und l-Schale wird als Röntgenquant emittiert. Diese Energie ist für jedes Element charakteristisch. Somit kann die energiedispersive Röntgenuntersuchung (EDX) Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der Probe geben.

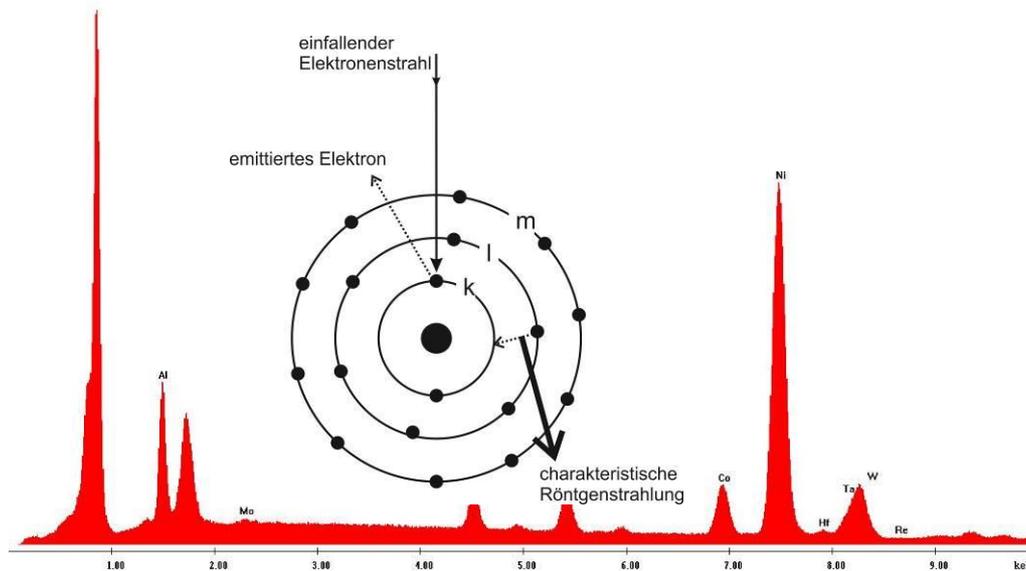


Abbildung 13. Schematische Darstellung der Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung und Beispiel von einem EDS Spektrum

Die emittierte Röntgenstrahlung wird auf einen Si(Li)-Kristall geleitet und ruft dort Ionisierung hervor, deren Niveau proportional zur Energie des einfallenden Röntgenquants und damit repräsentativ für die verschiedenen emittierenden Atome ist. Die entstandenen Ladungen werden in Spannungsimpulse umgesetzt, digitalisiert und nach Energien getrennt und nach ihrer Intensität aufsummiert. Die Intensität ist ein Maß für die Konzentration der jeweils emittierenden Atome im angeregten Volumen.

Elemente, die schwerer als Bor sind, können qualitative detektiert werden, jedoch können erst die Elemente ab Fluor quantifiziert werden (B, O, N, C können nur qualitativ betrachtet werden). Für schwere Elemente (z.B. Übergangsmetalle), kann die charakteristische Röntgenstrahlung der Schalen k und l (oder m für Ordnungszahl > 56) detektiert werden. Allgemein sollte die Beschleunigungsspannung ca. 2x so hoch sein wie die maximale Energie der zu untersuchenden Röntgenquanten. Auf diese Weise werden die Zählimpulse pro Sekunde von der emittierten Röntgenstrahlung unterscheidbar vom Untergrundrauschen. Gleichzeitig soll die Beschleunigungsspannung maximal 10x höher als die minimale Energie sein. Damit werden statistische Fehler in der Untergrundkorrektur vermieden.

Der EDS-Detektor hat eine feste geometrische Sichtlinie, an der die Röntgenstrahlung detektiert werden kann. Somit hat der Detektor eine optimale Kombination von Arbeitsabstand und Probewinkel, die der maximalen Anzahl an Zählimpulsen pro Sekunde (counts per second, CPS) entspricht.

Parameter wie Totzeit (Aufnahme/Bearbeitung Zeit), Zählimpulse pro Sekunde und Amplifikationszeit interagieren miteinander und sind wichtig für die Qualität der Ergebnisse. Die Totzeit soll zwischen 20-40% liegen.

Rückstreuelektronenbeugung - Electron Backscatter Diffraction – EBSD:

EBSD ermöglicht die Ermittlung kristallographischer Informationen durch die sog. Kikuchi-Linien. Das Prinzip der Entstehung von Kikuchi-Linien ist die elastische Streuung des Elektronenstrahls an der Gitterebene nach der Bragg-Bedingung (Abbildung 14). Normalerweise soll dafür der Einfallswinkel des Elektronenstrahls 20° betragen, dafür wird die Probe um 70° gekippt. Zwei Strahlenkegel werden symmetrisch zur Beugungsebene gebildet, die sogenannten Kossel-Kegel, mit einem Winkel q von ca. 1° bei 15 kV. Diese Kegel projizieren ein paralleles Linienpaar auf einen Auffangschirm (Phosphorschirm), die Kikuchi-Linien.

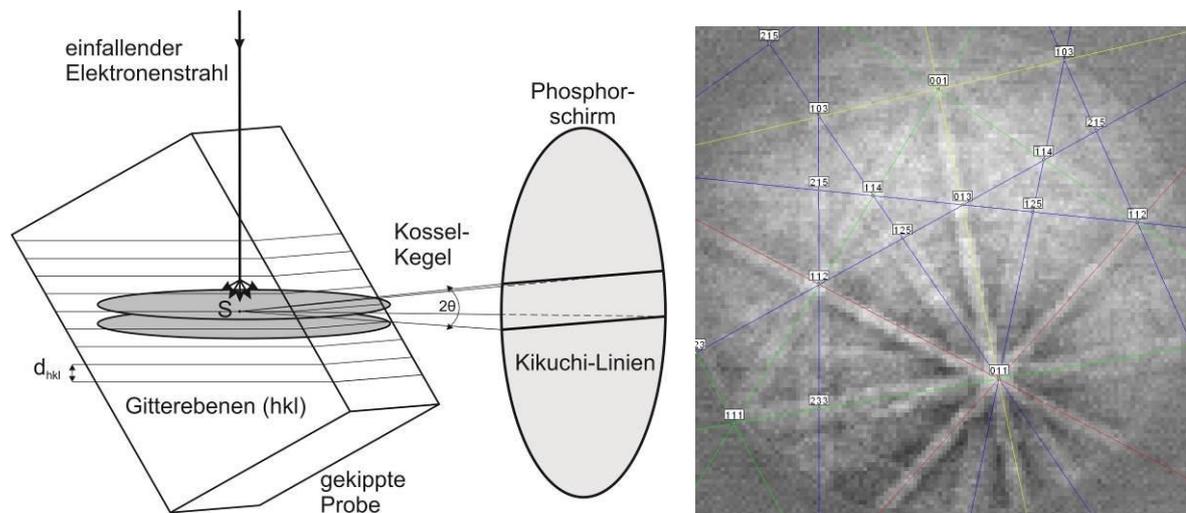


Abbildung 14. Schematische Darstellung der Erzeugung von Kikuchi Linien und Beispiel von einem Kikuchi-Beugungsmuster.

In einem Kikuchi-Beugungsmuster, bezieht sich jede Linie auf eine Gitterebene. Das Muster ist charakteristisch für eine Phase und beschreibt die Kristallstruktur und deren Orientierung.

Die automatische Indizierung von Kikuchi-Beugungsmustern erlaubt es relativ große Fläche zu scannen (Abbildung 15). Dadurch werden wertvolle Information über die Mikrostruktur wie Z.B. Korngröße, Korngrenzen, Kornorientierung, Texturen, unterschiedliche Kristallstrukturen bzw. Phasen gewonnen.



Abbildung 15. Beispiel eines EBSD Scans einer polykristallinen Ni-Superlegierung nach Dingley [1]. Inverse Pole Figure Map. Die $[111]$ Orientierung ist in blau, die $[001]$ in rot und die $[101]$ in grün dargestellt.

3. Versuchsbeschreibung

Im ersten Fachlaborversuch werden wichtige Stationen bei der Herstellung von einkristallinen Ni-Basis Superlegierungen vorgestellt. Dabei werden die unterschiedlichen Anlagen, die zur Herstellung von Einkristallen (Bridgman-Ofen) und für spezielle Wärmebehandlungen von Superlegierungen (Vakuum-Ofen und Heiß-isostatische Presse, HIP) notwendig sind, vorgestellt. Anschließend, wird der Gefüge von einkristallinen Ni-Basis Superlegierungen mittels Rasterelektronmikroskopie näher betrachtet. Ziel dieses Versuches ist es, durch unterschiedliche Herstellungs- und Wärmebehandlungsverfahren unterschiedliche Gefügeausbildungen zu untersuchen und zu verstehen, mit Blick auf ihre spezifischen Eigenschaften.

Im ersten Teil wird die Funktionsweise des Bridgman-Ofens vorgestellt und der vorhandene Temperaturgradient gemessen. Dazu wird ein Thermoelement aus der Heizkammer des Ofens durch das Baffle herausgefahren, wobei die Messdaten kontinuierlich gespeichert werden. Das Thermoelement darf nur relativ langsam verfahren werden, da es sonst aufgrund des dynamischen Temperatur-Fehlers zu Messungenauigkeiten kommt, da der Wärmetransport zeitabhängig ist. Hierbei muss auch die thermische Masse des Thermoelementes ($m \cdot c_p$) berücksichtigt und ausreichend Zeit zur Verfügung gestellt werden, um einen Temperatúrausgleich realisieren zu können. Die Messdaten werden von der Steuersoftware des Ofens kontinuierlich als Funktion der Zeit gespeichert. Diese zeitabhängigen Daten müssen in ortsabhängige Daten konvertiert werden.

Im zweiten Teil wird das Gefüge der einkristallinen Ni-Basis Superlegierung ERBO/1 nach der Erstarrung, der HIP-Lösungsglühbehandlung und der Auslagerung anhand von Probenschliffen im Rasterelektronenmikroskop vom Typ LEO Gemini 1530 VP der Firma Zeiss untersucht:

- Sekundärelektronenbild (SE): Die dendritische Struktur und das γ/γ' Gefüge werden beobachtet. Mikrostrukturelle Unterschiede zwischen den verschiedenen Wärmebehandlungszustände werden erläutert.
- Rückstreuelektronenbild (Backscattered Electrons, BSE): Seigerungen, γ , γ' und TCP Phasen werden mit Hilfe des Ordnungszahlkontrast identifiziert.
- Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray spectroscopy – EDX): Die chemischen Unterschiede zwischen dendritischen und interdendritischen Bereichen werden mit EDX an der Legierung ERBO/1 im Gusszustand gemessen.

4. Literatur

Pflichtliteratur (vor dem Versuch zu lesen)

- A. Parsa, P. Wollgramm, H. Buck, C. Somsen, A. Kostka, I. Povstugar, P. Choi, D. Raabe, A. Dlouhy, J. Müller, E. Spiecker, K. Demtröder, J. Schreuer, K. Neuking and G. Eggeler. Advanced Scale Bridging Microstructure Analysis of Single Crystal Ni-Base Superalloys. Advanced Engineering Materials (2014)
- I. Lopez-Galilea, J. Koßmann, A. Kostka, R. Drautz, L. Mujica Roncery, T. Hammerschmidt, S. Huth, W. Theisen. The thermal stability of topologically close packed phases in the single-crystal Ni-base superalloy ERBO/1. J Mater Sci (2015) DOI 10.1007/s10853-015-9579-7
- S.R. Hegde, R.M. Kearsey, J. C. Beddoes. Designing homogenization-solution heat treatments for single crystal superalloys. Materials Science and Engineering A 527 S. 5528–5538 (2010)

Weiterführende Literatur

[1] R.C. Reed. The Superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press (2006).

[2] Lehrstuhl für Thermodynamik. Skriptum zur Vorlesung: Thermodynamik. Ruhr-Universität Bochum (2008)

[3] F. C. Campbell. Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials. Elsevier Science & Technology (2006)

[4] G. Göbenli. Dissertation. Werkstoffwissenschaftliche Untersuchungen zum ein- und mehrachsigen Kriechverhalten der Nickelbasis-Superlegierungen CMSX-4 und LEK94 oberhalb 1000 °C. Ruhr-Universität Bochum (2005).

- [5] D.L. Anton. Ni₃Al in Nickel-based superalloys. *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*. J.H. Westbrook (1994)
- [6] J.H. Weber. Nickel-based Superalloys: Alloying Methods and Thermomechanical Processing. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2011)
- [7] H. Harada. High Temperature Materials for Gas Turbines: The Present and Future. *Proceeding of the International Gas Turbine Congress Tokyo* (2003)
- [8] J. Rüsing. Rhenium distribution in the matrix and near the particle-matrix in a model Ni-Al-Ta-Re superalloy. *Scripta Materialia* 46 (3) S. 235–240 (2002)
- [9] J. Graverend. Effect of fine γ' precipitation on non-isothermal creep and creep-fatigue behavior of nickel base superalloy MC2. *Materials Science and Engineering A*. Vol 527 (20) S. 5295-5302 (2010)
- [10] K. Durst, M. Göken. Micromechanical characterization of the influence of rhenium on mechanical properties in nickel-base superalloys. *Materials Science and Engineering A* 387, S. 312–316 (2004)
- [11] Y. Koizumi: Development of Next Generation Ni-base Single Crystal Superalloys Containing Ruthenium. *Journal of the Japan Institute of Metals* 67, S. 468–471 (2003).
- [12] A.C. Yeh. Effects of Ru and Re Additions on the High Temperature Flow Stresses of Ni-Base Single Crystal Superalloys. *Scripta Materialia* 52, S. 519–524 (2005)
- [13] A.C. Yeh. On the creep and phase stability of advanced Ni-base single crystal superalloys. *Materials Science and Engineering A* 490, S. 445–451(2008)
- [14] Y. Mishima et al.. Solid Solution Hardening of Nickel - Role of Transition Metal and B-Subgroup Solutes. *Transactions of the Japan Institute of Metals* 27 (9), S. 656–664 (1986)
- [15] M.V. Nathal. Temperature Dependence of γ - γ' Lattice Mismatch in Nickel-base Superalloys. *Materials Science and Engineering* 75, S. 195–205 (1985)
- [16] T. Sugui, W. Minggang, L. Tang, Q. Benjiang, X. Jun. Influence of TCP phase and its morphology on creep properties of single crystal nickel-based superalloys. *Materials Science and Engineering A* 527, S. 5444–5451 (2010)
- [17] R.D Field, R. Darolia, D.F. Lahrman. Formation of topologically closed packed phases in nickel base single crystal superalloys. *Superalloys* (1988)
- [18] J.J. Klabbers. Anwendungsgrenzen von modernen Nickelbasis-Superlegierungen in effusionsgekühlten Bauteilen zukünftiger Gasturbinen (2002)
- [19] C.Y. Jo S.M. Seo et al. F. Long, Y.S. Yoo: Phase transformation of γ and γ' phases in an experimental nickel-based superalloy. *Journal of Alloys and Compounds* 478, S. 181–187 (2009)
- [20] S.R. Hegde, R.M. Kearsey, J. C. Beddoes. Designing homogenization-solution heat treatments for single crystal superalloys. *Materials Science and Engineering A* 527 S. 5528–5538 (2010)
- [21] G. Eggeler. Skriptum zu Vorlesung: Werkstoffe der Energietechnik. Ruhr-Universität Bochum (1998)
- [22] R. Vaßen. Skriptum zur Vorlesung: Ingenieurskeramik und Beschichtungstechnik. Ruhr-Universität Bochum.
- [23] E.C. Caldwell, F.J. Fela, G.E. Fuchs. Segregation of Elements in High Refractory Content Single Crystal Nickel Based Superalloys. *JOM*, S. 44–48 (2004)
- [24] Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaften. Skriptum zur Vorlesung: Werkstoffe. Ruhr-Universität Bochum.

- [25] A. Vattré, B. Devincere, A. Roos. Dislocation dynamics simulations of precipitation hardening in Ni-based superalloys with high γ' volume fraction. *Intermetallics*, Vol 17 (12) S. 988-994 (2009)
- [26] M.T. Kim, O.Y. Oh. Effect of high pressure in the solid-liquid phase change of a nickel base superalloy during hot isostatic pressing. *Journal of Alloys and Compounds* 477(1-2), S.224-232 (2009)
- [27] I. Razumovskii, A. Tikhonov, S.F. Marinin, A.V. Logunov, A.G. Beresnew. Hot Isostatic Pressing Improves the Quality of the Blades from Nickel Base Superalloys for Turbine Engines. *Advanced Materials Research*, Volume 278, S.295-300 (2011)
- [28] H.V. Atkinson, S. Davies. *Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing: An Overview*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Volume 31 A, S. 2981-3000 (2000)
- [29] R. Bürgel, H.J. Maier, T. Niendorf. *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik. Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und –beschichtungen*. Vieweg+Teubner Verlag. 4. Auflage. 2011
- [30] D. Dingley. Progressive steps in the development of electron backscatter diffraction and orientation imaging microscopy. *Journal of Microscopy*, Vol. 213, 214–224, 2004.
- [31] S. Zaefferer. The electron backscatter diffraction technique – A powerful tool to study microstructures by SEM. *JEOLnews* Vol. 39, 10-15, 2004
- [32] W. Zhuo, Z.L. Wang. *Scanning microscopy for nanotechnology, Techniques and applications*. Springer: New York, 2007. (Kapitel 1 und 3)
- [33] N. Hussein, D. Kumah, J. Yi, C. Torbet, D. Arms, E. Dufresne, T. Pollock, J. Jones, R. Clarke. Mapping single-crystal dendritic microstructure and defects in nickel-base superalloys with synchrotron radiation. *Acta Materialia*, Vol. 56, 4715–4723, 2008.
- [34] C. Rae, R Reed. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys. *Acta Materialia*, Vol. 49, 4113–4125, 2001.
- [35] L. Matysik. *Wachstumskinetik der γ' -Ausscheidungen in der einkristallinen Ni-Superlegierung LEK94 bei verschiedenen Abkühlbedingungen*. Diplomarbeit 2012.
- [36] C. Schwarze. *Einfluss des heiß-isostatischen Pressens auf das Gefüge einer einkristallinen Nickel-Superlegierung*. Bachelorarbeit 2012.