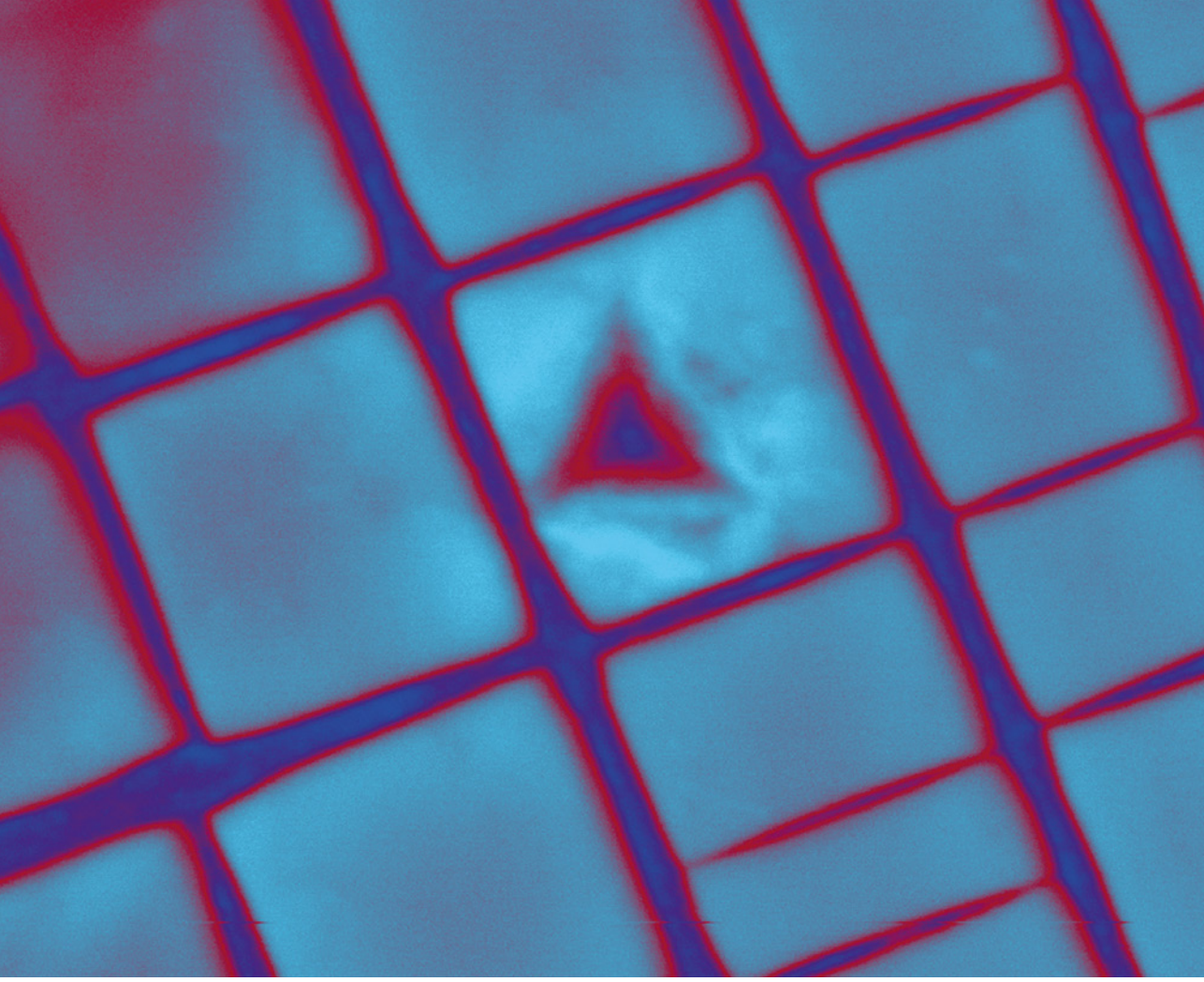

FAU Forschungen, Reihe B, Medizin, Naturwissenschaft, Technik 29

Markus Kolb

Mikromechanische Untersuchungen von Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen

FAU UNIVERSITY PRESS

Markus Kolb

Mikromechanische Untersuchungen von Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen

FAU Forschungen, Reihe B
Medizin, Naturwissenschaft, Technik
Band 29

Herausgeber der Reihe:
Wissenschaftlicher Beirat der FAU University Press

Markus Kolb

Mikromechanische Untersuchungen von Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen

Erlangen
FAU University Press
2019

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.

Bitte zitieren als
Kolb, Markus. 2019. *Mikromechanische Untersuchungen von Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen.* FAU Forschungen, Reihe B, Medizin, Naturwissenschaft, Technik Band 29. Erlangen: FAU University Press,
DOI: 10.25593/978-3-96147-249-9

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.

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: 978-3-96147-248-2 (Druckausgabe)
eISBN: 978-3-96147-249-9 (Online-Ausgabe)
ISSN: 2198-8102
DOI: 10.25593/978-3-96147-249-9

Mikromechanische Untersuchungen von Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen

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

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Markus Kolb
aus Fürth

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

Tag der mündlichen Prüfung:	05. Juli 2019
Vorsitzender des Promotionsorgans:	Prof. Dr. Reinhard Lerch
Gutachter:	Prof. Dr. Mathias Göken
	Dr. Johann Michler

Danksagung

Vielen Dank an alle Personen, die durch ihre vielfältige Unterstützung zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben!

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktovater, **Prof. Mathias Göken**, der mir eine Promotion am WWI ermöglichte, meine Arbeit durch wertvolle Ratschläge begleitete, mir aber trotzdem Freiheiten einräumte, um meine eigenen Ideen umzusetzen. Besonders seine Unterstützung, Untersuchungen an anderen Instituten durchzuführen, und die Möglichkeit meine Arbeit auf internationalen Konferenzen präsentieren zu dürfen, wusste ich sehr zu schätzen.

Dr. Johann Michler danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, und die Möglichkeit Versuche an der EMPA durchführen zu dürfen.

Ein großes Dankeschön geht an meinen Gruppenleiter **Dr. Steffen Neumeier**, der durch seine scheinbar nie ausgehenden Ideen und wertvollen Hinweise einen großen Beitrag zu meiner Arbeit leistete. Ich werde die schöne Zeit bei dir in der Arbeitsgruppe äußerst positiv in Erinnerung behalten!

Danken möchte ich außerdem **Dr. Dorothea Matschkal-Amberger** für die Unterstützung an der TMA und die anschließende Verfassung der Veröffentlichung.

Für die Ermöglichung von und Unterstützung bei experimentellen Versuchen innerhalb des SFB/Transregio 103 und externen Instituten danke ich **Dr. Johannes Ast** und **Dr. Gaurav Mohanty** von der EMPA/Thun, **Dr. Ivan Povstugar**, **Dr. Surendra Kumar Makineni**, **Dr. Baptiste Gault** und **Prof. Dierk Raabe** vom MPIE/Düsseldorf, **Dr. Siwen Gao** und **Prof. Alexander Hartmaier** vom ICAMS/Bochum, **Dr. Yolita Eggeler**, **Malte Lenz**, **Dr. Tadahiro Yokosawa**, **Dr. Julian Müller** und **Prof. Erdmann Spiecker** vom WW9/Erlangen sowie **Frédéric Houllé** und **Prof. Erik Bitzek** vom WWI/Erlangen.

Des Weiteren danke ich allen Studenten und Hiwis, die mit ihrer Hilfe zu meiner Arbeit beigetragen haben. Ganz besonders gilt mein Dank den Bachelor- und Masteranden **Vivien Gumbert**, **Laura Huber**, **Thomas Mohnlein**, **Johanna Schubert** und **Basti Zettl**.

Danke auch an das festangestellte Personal, **Kerstin Ebentheuer** und **Brigitte Saigge** in der Verwaltung, und den Technikern **Wolfgang Maier**, **Werner Langner** und **Jonas Harrer**, die mir viel Arbeit abgenommen haben.

Den Kollegen **Dr. Christopher Zenk**, **Nicklas Volz** und **Sebastian Hagen** danke ich für die schöne Zeit im SFB/Transregio 103, nicht zuletzt wegen unvergesslicher Runden im Bochumer Bermudadreieck.

Für die experimentelle Unterstützung, hilfreichen Diskussionen und die schöne Zeit am Lehrstuhl danke ich **Carolin Zenk**, **Dr. Lisa Freund, Jan Philipp Liebig**, **Sven Giese**, **Dr. Benoit Merle**, **Frank Kümmel**, **Lisa Benker**, **Daniel Hausmann**, **Lukas Haussmann**, **Benedikt Diepold**, **Stefan Gabel**, **Daniel Elitzer**, **Robin Müller**, **Dr. Daniel Schwimmer**, **Dr. Martin Pröbstle**, **Dr. Jochen Bach**, **Dr. Martin Kommer**, **Dr. Johannes Möller**, **Dr. Dominik Bösch** und **Dr. Johannes Bresler**.

Ein besesonderes Dankeschön gilt den Bürokollegen **Christina Hasenest**, **Felix Glöckel** und **Christopher Schunk**. Die aggressive Arbeitsatmosphäre, die vielen Tischtennismatches auf höchstem Niveau und die zahlreichen außeruniversitären Unternehmungen sorgten über die Jahre für beste Stimmung.

Dies ist auch eine gute Gelegenheit um meinen Eltern **Yvona** und **Hans**, meiner Schwester **Vanessa**, meinen Großeltern **Anna & Helmut** und **Marga & Rudolf** für Eure Förderung und Unterstützung bei all meinen Aktivitäten vielen vielen Dank zu sagen! Ohne Euren Rückhalt wären viele Dinge nicht möglich gewesen.

Nicht zuletzt ein herzliches Dankeschön an meine Freundin **Lena**, die in den letzten Jahren immer für mich da war und durch ihre fröhliche Art immer für die notwendige Abwechslung gesorgt hat. Du bist die Beste!

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Auswirkungen mikrostruktureller Inhomogenitäten und den Einfluss von Legierungselementen auf die mechanischen Eigenschaften von Superlegierungen besser zu verstehen. Dabei wurden verschiedene Fragestellungen an Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen untersucht. Es kamen hauptsächlich mikromechanische Charakterisierungsmethoden wie die Nanoindentierung, Mikrosäulen-Druckversuche und Druckversuche an freistehenden kubischen γ′-Ausscheidungen zum Einsatz. Um die Eigenschaften möglichst nahe an den Einsatztemperaturen charakterisieren zu können, wurden Mikrosäulen-Druckversuche durchgeführt, mit denen Messtemperaturen von 785 °C erreicht werden konnten. Außerdem wurde eine Indentierungskriechmethode mit einer zylindrischen Indentergeometrie entwickelt, welche es erlaubt, lokale Kriecheigenschaften bis zu Temperaturen von 750 °C zu ermitteln. Mit dieser neuen Methode konnten geringfügig bessere Kriecheigenschaften in dendritischen Bereichen verglichen mit dem interdendritischen Bereich festgestellt werden. Dieses Verhalten konnte auch durch Mikrosäulen-Druckversuche bestätigt werden.
Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Auswirkung von γ-Partikeln in γ′-Ausscheidungen auf die mechanischen Eigenschaften einer Modell-Nickelbasis-Superlegierung. γ-Partikel können die Festigkeit von γ′-Ausscheidungen erhöhen. Die Wechselwirkung von Versetzungen mit γ-Partikeln wurde mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und atomistischen Simulationen näher charakterisiert.
Fragestellungen an Kobaltbasis-Superlegierungen waren beispielsweise, ob Druckversuche an ursprünglich defektfreien γ′-Ausscheidungen Rückschlüsse auf ihre planaren Defektenergien zulassen. Durch Hochauflösende-Transmissionselektronenmikroskopie wurden komplexe und superextrinsische Stapelfehler in den γ′-Ausscheidungen nach der Verformung identifiziert. Zudem konnten keine Elementsegretationen an den Stapelfehlern nachgewiesen werden.
Zusätzlich wurde in dieser Arbeit das Verständnis der Wirkung des Elements B auf die Korngrenzfestigkeit in polykristallinen Kobaltbasis-Superlegierungen deutlich erweitert. Bereits sehr geringe Konzentrationen an B führen zu einem Anstieg der Fließspannung. Eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften stellt sich ein, wenn Boride mit einer angrenzenden ausscheidungsfreien Zone vorliegen. Atomsondentomographie zeigte eine Partitionierung von B in die γ′-Phase in der γ/γ′-Mikrostruktur.

Die Untersuchungen des Elements Re in Kobaltbasis-Superlegierungen ergaben lediglich einen geringfügig positiven Effekt auf die Kriecheigenschaften. Atomsondentomographie bestätigte ein moderates Verteilungsverhalten von Re in die γ-Phase. Durch die erhebliche Re-Konzentration in der γ′-Phase, ist die Härte und die aufgelöste Schubspannung der γ′-Phase der Re-haltigen Legierung erhöht. Eine derartig starke Verbesserung der Kriecheigenschaften durch Re wie in Nickelbasis-Superlegierungen kann bei Kobaltbasis-Superlegierungen also nicht erreicht werden.

Abstract

The aim of this work was the contribution to a deeper knowledge of the influence of microstructural inomogeneities and alloying elements on the mechanical properties of Co- and Ni-base superalloys. Micromechanical methods, such as nanoindentation, micropillar compression tests and compression tests of freestanding cubic γ′ precipitates were used to address the issues. To characterise the properties close to the operating temperatures, high temperature micropillar compression tests up to 785 °C were performed. Moreover, an indentation creep method with a cylindrical flat punch indenter was developed, which allows to investigate local creep properties up to 750 °C. By using this new method, slightly better creep properties of the dendritic areas compared to inderdendritic areas were obtained. This behaviour also accounts for the strength of the respective areas, as shown by micropillar compression tests.
Another focus was the influence of γ particles in γ′ precipitates on the mechanical properties of a model Ni-base superalloy. γ particles can increase the strength of γ′ precipitates. The interaction of dislocations with γ particles was analysed in more detail by high resolution transmission electron microscopy and atomistic simulations.
Questions for Co-base superalloys were, for example, if the strength of initially defect free γ′ cubes can be ascribed to the planar defect energies. High resolution transmission electron microscopy confirms the occurance of complex and superextrinsic stacking faults in the γ′ cubes after deformation. Moreover, no element segregations to the planar faults could be identified.
Additionally, investigations on the influence of the element B on the grain boundary strength in polycrystalline Co-base superalloys were conducted. Very small amounts of B lead to an increase of the yield strength. The presence of borides with an adjacent particle depleted zone results in detrimental mechanical properties. Atom probe microscopy confirms a partitioning of B to the γ′ phase in the γ/γ′ microstructure.
The element Re leads to a slightly positive effect on the creep properties in Co-base superalloys. The partitioning of Re to the γ phase is rather moderate as verified by atom probe microscopy. Due to the significant amount of Re in the γ′ phase, the hardness and the resolved shear stress of the γ′ phase of the Re-containing alloy is increased. In Co-base superalloys Re does not provide such a strong improvement of the creep properties like in Ni-base superalloys.

Veröffentlichungen

Aus dieser Promotion sind die unten aufgeführte Veröffentlichungen entstanden. Einige Publikationen resultieren aus Kooperationen im Rahmen des Sonderforschungsbereichs/Transregio 103.

[1] M. Kolb, J.M. Wheeler, H.M. Mathur, S. Neumeier, S. Korte-Kerzel, F. Pyczak, J. Michler, M. Göken. Local mechanical properties of the (β_o+ω_o) composite in multiphase titanium aluminides studied with nanoindentation at room and high temperatures. *Materials Science and Engineering: A*, 665:135-140, 2016.

[2] M. Kolb, C.H. Zenk, A. Kirzinger, I. Povstugar, D. Raabe, S. Neumeier, M. Göken. Influence of rhenium on γ′-strengthened cobalt-base superalloys. *Journal of Materials Research*, 32(13):2551-2559, 2017.

[3] M. Kolb, L.P. Freund, F. Fischer, I. Povstugar, S.K. Makineni, B. Gault, D. Raabe, J. Müller, E. Spiecker, S. Neumeier, M. Göken. On the grain boundary strengthening effect of boron in γ/γ′ Cobalt-base superalloys. *Acta Materialia*, 145:247-254, 2018.

[4] C.H. Zenk, S. Neumeier, M. Kolb, N. Volz, S.G. Fries, O. Dolotko, I. Povstugar, D. Raabe, M. Göken. The role of the base element in γ strengthened cobalt/nickel-base superalloys. In: E. Huron, U. Glatzel, C. Rae, S. Tin, B. Lewis, V. Seetharaman, M. Hardy und B. Griffin (Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 971-980, 2016.

[5] M. Cartón-Cordero, M. Campos, L.P. Freund, M. Kolb, S. Neumeier, M. Göken, J.M. Torralba. Mechanical behaviour of novel sintered Co-Al-W alloys at high temperatures. *Proceedings World PM 2016 Congress and Exhibition*, 2016.

[6] M. Cartón-Cordero, M. Campos, L.P. Freund, M. Kolb, S. Neumeier, M. Göken, J.M. Torralba. Microstructure and compression strength of Co-based superalloys hardened by γ′ and carbide precipitation. *Materials Science and Engineering: A*, 734:437-444, 2018.

[7] D. Matschkal-Amberger, M. Kolb, S. Neumeier, S. Gao, A. Hartmaier, K. Durst, M. Göken. New flat-punch indentation creep testing approach for characterizing the local creep properties at high temperatures. *Materials & Design*, 183, 2019.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole xv

1 Einleitung 1

2 Eine kurze Einführung in das Feld der Superlegierungen 5

2.1 Mikrostruktur und Verteilungsverhalten 5

2.2 Segregationen auf der Dendritenskala 8

2.3 Einfluss wichtiger Legierungselemente auf die mechanischen Eigenschaften 8

2.4 Ausscheidungshärtung durch die γ′-und γ-Phase 12

2.5 Versetzungen und planare Defekte in der $L1_2$-Phase 18

3 Materialien und Wärmebehandlungen 23

3.1 Legierungszusammensetzungen 23

3.2 Legierungsherstellung und Wärmebehandlung 23

3.2.1 Einkristallines Nickel und binäre Nickellegierungen 25

3.2.2 Nickelbasis-Superlegierungen 25

3.2.3 Kobaltbasis-Superlegierungen 26

4 Experimentelle Methoden 29

4.1 Mikrosäulen- und TEM-Lamellen-Präparation mittels FIB 29

4.2 Präparation von freistehenden γ′-Ausscheidungen 31

4.3 Mikrostrukturcharakterisierung 31

4.3.1 Rasterelektronenmikroskopie 31

4.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie 32

4.3.3 Atomsondentomographie 34

4.4 Mikromechanische Untersuchungen 35

4.4.1 Nanoindentierung 35

4.4.2 Druckversuche an Mikrosäulen und freistehenden γ′-Ausscheidungen 39

4.4.3 Indentierungskriechen 42

4.4.4 Experimentelle Herausforderungen für mikromechanische Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen 44

4.5 Druck- und Kriechversuche 45

5 Methodenentwicklung zur Bestimmung der lokalen Kriecheigenschaften 47
5.1 Aufbau und Optimierung der Indentierungskriechapparatur ... 47
5.2 Versuchsablauf und Einflussfaktoren 49
5.3 Verifizierung der Methode an Ni und den Ni-Mischkristallen Ni-2Ta, Ni-2Re und Ni-2W 52

6 Einfluss dendritischer Inhomogenitäten auf die lokalen mechanischen Eigenschaften in Nickelbasis-Superlegierungen 57
6.1 Mikrostruktur und Segregationsverhalten 57
6.2 Lokale mechanische Eigenschaften 59
6.3 Korrelation von Mikrostruktur und lokalen mechanischen Eigenschaften 62

7 Ausscheidungshärtung durch γ-Partikel in γ′-Ausscheidungen in einer NiAlTi-Superlegierung 69
7.1 γ-Partikel in einer geordneten γ′-Matrix 69
7.1.1 Mikrostruktur 69
7.1.2 Lokale mechanische Eigenschaften der γ'-Ausscheidungen mit γ-Partikeln bis 665 °C 74
7.2 γ-Partikel in einer γ/γ′-Mikrostruktur 77
7.2.1 Mikrostruktur 78
7.2.2 Mechanische Eigenschaften bis 750 °C 81
7.3 Versetzungsanalyse nach plastischer Verformung 84
7.4 Unterstützende atomistische Simulationen 87
7.5 Diskussion festigkeitssteigernder Mechanismen 89

8 Verformungsverhalten von γ′-Ausscheidungen aus Kobaltbasis-Superlegierungen 97
8.1 Mikrostruktur und Verteilungsverhalten 97
8.2 Mechanische Eigenschaften freistehender γ′-Ausscheidungen 98
8.3 Verformungsmechanismen und Korrelation mit mechanischen Versuchen 101

9 Der Einfluss von Bor auf die Korngrenzenfestigkeit in Kobaltbasis-Superlegierungen 109

9.1 Mikrostruktur, Verteilungs- und Segregationsverhalten 109

9.2 Lokale mechanische Eigenschaften des γ/γ′-Verbundes und der partikelfreien Zone 115

9.3 Mechanische Eigenschaften 117

10 Der Einfluss von Re in Kobaltbasis-Superlegierungen 121

10.1 Mikrostruktur und Verteilungsverhalten 121

10.2 Lokale mechanische Eigenschaften der γ′-Phase 125

10.3 Kriecheigenschaften und Vergleich zu Nickelbasis-Superlegierungen 127

11 Zusammenfassung 133

Literaturverzeichnis 137

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	*Bedeutung*
APB	Antiphasengrenze (engl. anti-phase boundary)
ADF-STEM	Annulare Dunkelfeld-Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. annular dark field scanning transmission electron microscope)
APT	Atomsondentomographie (engl. atom probe tomography)
BSE	Rückstreuelektronen (engl. backscattered electrons)
CPFE	Kristallplastizitätsbasierte Finite-Elemente Modellierung (engl. crystal plasticity finite-element modeling)
CRSS	Krtitische aufgelöste Schubspannung (engl. critical resolved shear stress)
CSF	Komplexer Stapelfehler (engl. complex stacking fault)
DB	Dendritischer Bereich
DIC	Digitale Bildkorrelation (engl. digital image correlation)
DK	Dendritenkern
DX	Gerichtet erstarrt
EDXS	energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive x-ray spectroscopy)
EPMA	Elektronenstrahlmikroanalyse (engl. electron-probe microanalysis)
FE	Finite Elemente
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. focused ion beam)
GDOES	Glimmentladungsspektroskopie (engl. glow discharge optical emmission spectroscopy)
HRTEM	Hochauflösende-Transmissionselektronenmikroskopie (engl. high resolution transmission electron microscopy)
IB	Interdendritischer Bereich
kfz	Kubisch flächenzentriert
PFZ	Partikelfreie Zone
PX	Polykristallin erstarrt

REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	Sekundärelektronen
SESF	Superextrinsischer Stapelfehler
SF	Stapelfehler
SISF	Superintrinsischer Stapelfehler
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. scanning transmission electron microscopy)
SX	Einkristallin erstarrt
TCP	Topologisch dichtest gepackte Phasen (engl. topologically close packed phase)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

Symbol	*Bedeutung*
$a_0/a_1/a_2/ a_{...}$	Fitparameter zur Beschreibung der realen Berkovich-Pyramide
A	Fläche
A_c	Kontaktfläche
A_i	Einheitsfläche
α_1/ α_2	Öffnungswinkel der Berkovich-Pyramide
b	Burgersvektor
β	Korrekturfaktor
c	Konzentration
c_0	Nominelle Zusammensetzung
c_γ	Zusammensetzung der γ-Phase
c_i^γ	Konzentration eines Elements i in der γ-Phase
$c_{\gamma'}$	Zusammensetzung der γ′-Phase
$c_i^{\gamma'}$	Konzentration eines Elements i in der γ′-Phase
c_1/c_2	Umrechnungsfaktoren beim Indentierungskriechen
C	Constraint-Faktor
Γ	Linienspannung
Γ_i	Gibb'scher Grenzflächenüberschuss eines Elements i
d	Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
D^{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient
D_0	Temperaturunabhängige Diffusionskonstante
e	Technische Dehnung

g	Vektor einer Gitterebene
G	Schubmodul
$\gamma_{APB/CSF/SF}$	APB/CSF/SF-Grenzflächenenergie
γ^{o}_{APB}	APB-Grenzflächenenergie von Ni_3Al
E_{cut}	Energie durch zusätzliche Oberfläche
E_r	Reduzierter Elastizitätsmodul
E_m	Elastizitätsmodul des Materials
E_i	Elastizitätsmodul des Indenters
ε	Geometriefaktor
ε	Wahre Dehnung
$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$	Dehnrate
$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{min}$	Minimale Dehnrate
f_s	Erstarrter Phasenanteil
f_v	γ′-Volumenanteil
F_m	Maximale Rückhaltekraft auf eine Versetzung
h	Eindringtiefe
h_c	Kontakttiefe
h_{el}	Elastische Eindringtiefe
h_f	Verbleibende Eindringtiefe
h_{max}	Maximale Eindringtiefe
$\dot{h}$	Eindringrate
H	Härte
k_B	Boltzmann-Konstante
$k_i^{\gamma'/\gamma}$	Verteilungskoeffizient eines Elements i zwischen γ′ und γ
K	Abstoßende Kraft zwischen zwei parallelen Partialversetzungen
K_i	Mischkristallhärtungskoeffizient eines Elements i
l	Länge eines Versetzungssegments im Teilchen
L	Effektiver Teilchenabstand
L_B	Teilchenabstand in atomistischen Simulationen
λ_1, Λ_1	Friedel-Abstand
Λ	Äußerer Radius eines Volumenelements zur Berechnung der Linienenergie
m	Masse eines Teilchens
M	Taylor-Faktor
n	Spannungsexponent
N_i^{GB}	Anzahl der Atome i an der Korngrenze
N_i^{o}	Anzahl der Atome i im Korninneren
ν_m	Querkontraktionszahl des Materials
ν_i	Querkontraktionszahl des Indenters

ξ	Winkel zwischen Burgersvektor und Linienvektor
P	Last
Q	Aktivierungsenergie
Q^{eff}	Effektive Aktivierungsenergie
r	Teilchenradius
r_o	Innerer Radius eines Volumenelements zur Berechnung der Linienenergie
r_l	Teilchenlänge
r_b	Teilchenbreite
r_m	Teilchenradius mit maximaler Rückhaltekraft auf eine Versetzung
$<r>$	Äquivalenter Radius
R	Universelle Gaskonstante
R	Technische Spannung
$R_{po,2}$	0,2%-Dehngrenze
S	Kontaktsteifigkeit
σ	Spannung
σ_f	Fließsspannung
σ_{ind}	Spannung unter dem Indenter
σ_{tot}	Gesamtspannung
σ_{MK}	Festigkeitsbeitrag durch Mischkristallhärtung
σ_P, τ_P	Festigkeitsbeitrag durch Ausscheidungen
t	Versuchsdauer
T	Temperatur
T_m	Schmelztemperatur
τ_{APP}	Angewandte Schubspannung bei Molekularstatischen-Simulationen
τ_C	Kritische Schubspannung bei Molekularstatischen-Simulationen
$\tau_C^{\gamma'}$	Kritische Schubspannung zur bewegung einer Superversetzung in der γ′-Phase
τ_{CRSS}	Kritische aufgelöste Schubspannung
τ_{RSS}	Aufgelöste Schubspannung
τ_{OR}	Schubspannung nach Orowan
τ_{WP}	Schubspannung durch schwach gekoppelte Partialversetzungen
τ_{SP}	Schubspannung durch stark gekoppelte Partialversetzungen
τ_{GN}	Schubspannung nach Galindo-Nava

τ_{FF}	Schubspannung nach Friedel, Fleischer und Hibbard
u_i	Koeffizient der Energieänderung der APB durch ein Element i
w	Elastische Abstoßung zwischen Partialversetzungen
W	Gleichgewichtsaufspaltungsweite
W_{APP}	Bei Molekularstatischen-Simulationen aufgebrachte Energie
$W_{APB/CSF/Misfit/Grenzfläche}$	Bei Molekularstatischen-Simulationen benötigten Energien zur Erzeugung einer APB und CSF, zur Überwindung der Gitterfehlpassung und zur Bildung einer zusätzlichen Grenzfläche
x	Distanz
z	Ladungszahl des Teilchens

1 Einleitung

Eine Reduzierung von 75 % CO_2 und sogar 90 % NO_x pro geflogenem Passagierkilometer sieht das Programm FlightPath 2050 des europäischen Luftfahrtforschungsbeirats ACARE (engl. Advisory Council for Aviation Research in Europe) bis zum Jahr 2050 vor. Als Berechnungsgrundlage dient der technische Stand von Flugturbinen aus dem Jahr 2000 [1]. Mit einer neuen Triebwerksgeneration sind die Hersteller bereits auf einem guten Weg, die gesteckten Ziele zu erreichen. Hinter der neuen Generation steht die Getriebefan-Technologie, die es erlaubt den Fan vom Niederdruckverdichter und der Niederdruckturbine zu entkoppeln, um einzelne Komponenten bei ihrer optimalen Drehzahl zu betreiben. Durch diese Technologie wird der größte Teil des Vorschubs durch den Nebenstrom, und nur ein sehr kleiner Teil durch die heiße verdichtete Luft, die durch das Kerntriebwerk strömt, erzeugt. Das erfolgreiche Konzept ist in Form der Triebwerksfamilie PW1000G von Pratt & Whitney am Airbus A320neo bereits im Einsatz. Laut Herstellerangaben konnte der Kraftstoffverbrauch und die CO_2-Emission bereits um je 16 % reduziert werden [2].
Die Getriebefan-Technologie erfordert aber auch eine höhere Effizienz des Kerntriebwerks, was in direktem Zusammenhang mit einer höheren Verbrennungstemperatur in der Turbine steht. Die einzige momentan bekannte Materialklasse, die den hohen thermischen und mechanischen Beanspruchungen in den heißesten Bereichen eines Triebwerks standhalten kann, sind Superlegierungen. Seit der Entdeckung von γ′-gehärteten Nickelbasis-Superlegierung im Jahr 1929 [3] wurden diese stetig hinsichtlich der Legierungszusammensetzung, Beschichtungs- und Kühltechnologie weiterentwickelt, sodass sie heute Temperaturen bis 1150 °C erfahren können [4]. Dass noch weiteres Potential in der Materialklasse steckt, zeigt die Entdeckung von γ′-gehärteten Superlegierungen auf der Basis von Kobalt. Der um etwa 40 °C höhere Schmelzpunkt von Kobalt gegenüber Nickel stellt eine gute Ausgangssituation dar, für zukünftige Anwendungen solcher Legierungen. Das Streben nach immer höheren Verbrennungstemperaturen ist das Kernthema eines von der Deutschen Forschungsgesellschaft geförderten Sonderforschungsbereiches/Transregio 103 (SFB/TR103), um weiter an den wissenschaftlichen Grundlagen einkristalliner Superlegierungen zu forschen. Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen dieses Forschungsprojekts durchgeführt. Das Ziel dieser Arbeit ist es, mithilfe von mikromechanischen Methoden ein besseres Verständnis über mikrostrukturelle Inhomogenitäten und den Auswirkungen von Legierungselementen

auf die mechanischen Eigenschaften von Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen zu erlangen. Gerade bei Superlegierungen sind mikrostrukturelle Inhomogenitäten auf unterschiedlichen Längenskalen zu finden. Somit bestimmen beispielsweise Gusssegregationen, Korngrenzen, die γ und γ′-Phasen, und auch weitere Phasen wie Boride maßgeblich die mechanischen Eigenschaften.
Moderne mikromechanische Methoden erlauben die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften auf den unterschiedlichsten Längenskalen von Superlegierungen. Mikrostrukturelle Bestandteile, wie etwa einzelne γ′-Ausscheidungen, können sogar bis in den Nanometerbereich mechanisch charakterisiert werden. Ein weiterer Fokus dieser Arbeit liegt auf der Charakterisierung von Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen, die möglichst nah an den Einsatztemperaturen liegen. In der vorliegenden Arbeit konnten bei Temperaturen von bis zu 785 °C zuverlässige Daten bestimmt werden. Eng gekoppelt mit den lokalen mechanischen Tests ist die mikrostrukturelle Charakterisierung, um Rückschlüsse auf das zugrunde liegende Verformungsverhalten zu ziehen.
Im ersten Teil beschäftigt sich diese Arbeit mit Untersuchungen zum Indentierungskriechen mit einer zylindrischen Indentergeometrie bis zu Temperaturen von 750 °C. Zunächst wird die Entwicklung der Methode vorgestellt, die dann zur Ermittlung lokaler Kriecheigenschaften von dendritischen Inhomogenitäten in Nickelbasis-Superlegierungen angewendet wird. Um Unterschiede der Festigkeit zwischen dendritischen und interdendritischen Bereichen herauszuarbeiten, werden zusätzlich Mikrosäulen-Druckversuche bei bis zu 750 °C durchgeführt.
Unter bestimmten thermischen Voraussetzungen kann es bei Superlegierungen zu einer Ausscheidung der γ-Matrixphase in Form von Partikeln in den γ′-Ausscheidungen kommen. Die Auswirkung solcher γ-Partikel in γ′-Ausscheidungen auf die mechanischen Eigenschaften einer Modell-Nickelbasis-Superlegierung ist ein weiteres Thema dieser Arbeit. Auch hier werden Mikrosäulen-Druckversuche bis 665 °C genutzt. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und atomistische Simulationen tragen zum Verständnis der mechanischen Versuchsergebnisse bei.
In der weiteren Arbeit werden Kobaltbasis-Superlegierungen untersucht. Eine Frage beschäftigt sich damit, ob Druckversuche an einzelnen freistehenden γ′-Ausscheidungen unterschiedlicher Zusammensetzungen Rückschlüsse auf ihre planare Defektenergien zulassen. Durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie können mögliche Verformungsmechanismen ursprünglich defektfreier γ′-Ausscheidungen identifiziert werden. Auch der Einfluss von Legierungselementen wird beleuchtet. Zum einen war bislang die Wirkung des Elements B auf die Korngrenzfestigkeit

in polykristallinen Legierungen nicht hinreichend geklärt. Unterschiedliche B-Konzentrationen mit folglich unterschiedlichen Mikrostrukturen stellen die Ausgangssituation für die Untersuchungen dar. Die Segregation von B an die Korngrenzen und die Verteilung auf die γ- und γ′-Phase wird näher betrachtet, sowie deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften dargelegt. Zum anderen wird untersucht, ob das Element Re in Kobaltbasis-Superlegierungen einen ähnlich gewinnbringenden Effekt auf die Hochtemperaturfestigkeit hat wie in Nickelbasis-Superlegierungen. Dazu wird das Verteilungsverhalten von Re auf die γ- und γ′-Phase untersucht, und wie sich dies wiederum auf die Festigkeit der γ′-Phase auswirkt. Druckkriechversuche sollen Aufschluss über die Hochtemperaturfestigkeit liefern. Die Ergebnisse können auch zu einem besseren Verständnis der herausragenden Wirkung von Re in Nickelbasis-Superlegierungen beitragen.
Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können daher für eine weitere Legierungsentwicklung und Optimierung dienen, um die Einsatztemperaturen von Nickelbasis-Superlegierungen weiter zu erhöhen, und Kobaltbasis-Superlegierungen einen Schritt weiter in Richtung Anwendung zu bringen.

2 Eine kurze Einführung in das Feld der Superlegierungen

In diesem Kapitel werden einige Grundlagen zu Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen kurz beleuchtet. Zunächst wird auf die Mikrostruktur und die auftretenden Phasen eingegangen. Da den Legierungselementen Cr, Re, Ti, Ta, Nb und B in dieser Arbeit eine besondere Rolle zukommt, werden das Verteilungsverhalten und der Einfluss dieser Legierungselemente auf die mechanischen Eigenschaften näher betrachtet. Auch die Mechanismen der Ausscheidungshärtung durch die γ und γ′-Phasen wird eingegangen. Planare Defekte in der $L1_2$-Kristallstruktur werden abschließend beleuchtet. In den jeweiligen Unterkapiteln wird versucht, Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen aufzuzeigen.

2.1 Mikrostruktur und Verteilungsverhalten

Als Basis für die Entwicklung von Nickelbasis-Superlegierungen dient das Legierungssystem Ni-Al. In diesem System kann sich die geordnete Ni_3Al γ′-Phase mit einer $L1_2$-Kristallstruktur in einer kubisch-flächenzentrierten (kfz) γ-Phase ausscheiden (siehe Abbildung 1). Ni besetzt in der kubischen γ′-Elementarzelle die Flächenmitten, während Al auf den Eckpositionen sitzt. In angewandten Legierungen, mit zum Teil mehr als zehn Legierungselementen, verteilen sich die Elemente zu bestimmten Anteilen in die γ′-Phase, in der sie wiederum bestimmte Untergitterplätze einnehmen.

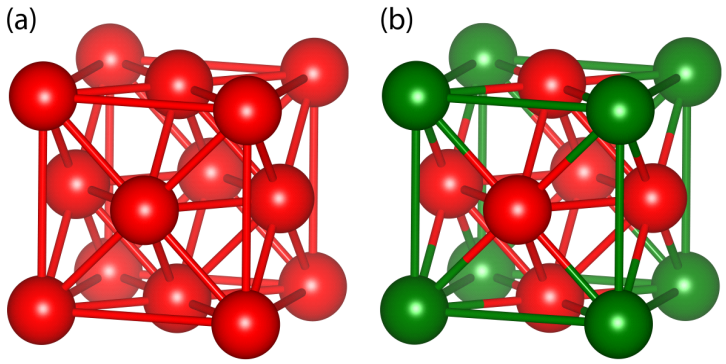

Abbildung 1: Einheitszellen der auftretenden Phasen im Legierungssystem Ni-Al; (a) Kubisch-flächenzentrierte Einheitszelle der γ-Phase mit einer $A1$-Kristallstruktur, (b) Einheitszelle der γ′-Phase mit einer $L1_2$-Kristallstruktur (rote Atome: Ni, grüne Atome: Al).

Wie bei Nickelbasis-Superlegierungen, tritt im ternären Legierungssystem Co-Al-W auch eine γ′-Phase mit einer $L1_2$-Kristallstruktur auf [5]. Diese Phase zeigt eine $Co_3(Al,W)$-Stöchiometrie, wobei die Co-Atome die Flächenmitten besetzen, und Al und W sich die Eckplätze der kubischen Einheitszelle teilen (siehe Abbildung 2(b)). Einige Veröffentlichungen deuten darauf hin, dass die γ′-Phase im System Co-Al-W metastabil ist, und im thermodynamischen Gleichgewicht die Phasen γ, CoAl und Co_3W vorliegen [6–11]. Eingebettet ist die γ′-Phase in die γ-Matrix, welche einen Co-Mischkristall darstellt und eine A1-Kristallstruktur aufweist (siehe Abbildung 2(a)). Sollte es im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht explizit erwähnt werden, sind mit Kobaltbasis-Superlegierungen solche basierend auf dem System Co-Al-W gemeint.

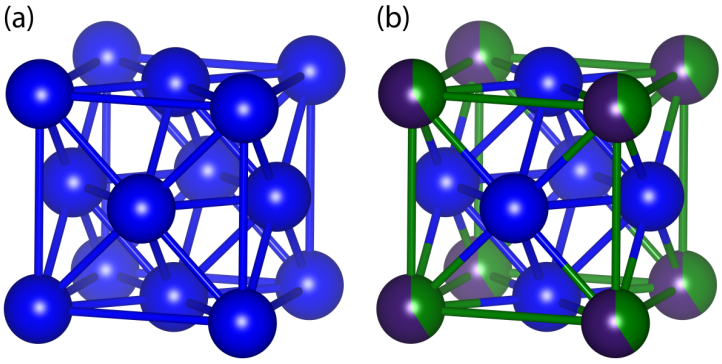

Abbildung 2: Einheitszellen der auftretenden Phasen im Legierungssystem Co-Al-W; (a) Kubisch-flächenzentrierte Einheitszelle der γ-Phase mit einer A1-Kristallstruktur, (b) Einheitszelle der γ′-Phase mit einer $L1_2$-Kristallstruktur (blaue Atome: Co, Grüne Atome: Al, violette Atome: W).

Die Zugabe weiterer Legierungselemente zum System Co-Al-W führt zu einer bevorzugten Verteilung der jeweiligen Legierungselemente in die γ- oder γ′-Phase. Das Verteilungsverhalten wird durch den Verteilungskoeffizienten $k_i^{\gamma'/\gamma}$ beschrieben:

$$k_i^{\gamma'/\gamma} = \frac{c_i^{\gamma'}}{c_i^{\gamma}} \tag{1}$$

Hierbei stellt $c_i^{\gamma'}$ bzw. c_i^{γ} die Konzentration eines Elements *i* in der γ′- bzw. γ-Phase dar. Ist der Verteilungskoeffizient $k_i^{\gamma'/\gamma} > 1$, reichert sich ein Element bevorzugt in der γ′-Phase an, wohingegen bei $k_i^{\gamma'/\gamma} < 1$ eine bevorzugte Partitionierung in γ vorliegt. Das Verteilungsverhalten eines bestimmten

Legierungselements kann jedoch durch die Zugabe eines oder mehrerer Legierungselemente deutlich beeinflusst werden, weshalb das Verteilungsverhalten der Elemente in unterschiedlichen Legierungen klar voneinander abweichen kann.

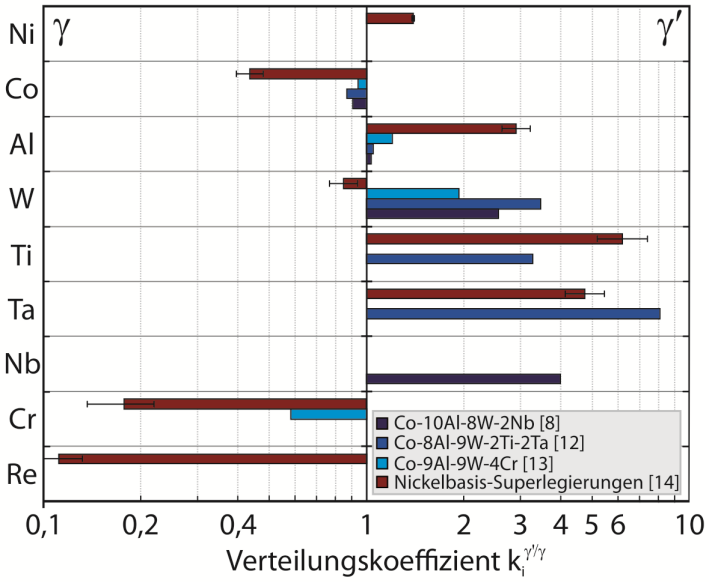

Abbildung 3: Verteilungskoeffizient $k_i^{\gamma'/\gamma}$der Legierungselemente i in Kobalt [8,12,13] - und Nickelbasis-Superlegierungen [14]. Die Verteilungskoeffizienten für Nickelbasis-Superlegierungen sind ein Mittelwert einiger Legierungen.

Im System Co-Al-W zählt Cr zu den γ-stabilisierenden Elementen, da es wie auch in Nickelbasis-Superlegierungen in die γ-Phase partitioniert [5,8,13,15,16]. Ta, Ti und Nb [5,8,12,17,18] hingegen zählen in Kobaltbasis-Superlegierungen zu den γ′-stabilisierenden Elementen. Ta zeigt von diesen drei Elementen mit $k_i^{\gamma'/\gamma} > 5$ eine sehr starke Anreicherung in γ′ [12,19]. Dieses Verhalten ist ebenso charakteristisch für Nickelbasis-Superlegierungen [14,16,20]. Das Verteilungsverhalten für W in Kobaltbasis-Superlegierungen [12,17,21,22] unterscheidet sich jedoch von dem in Nickelbasis-Superlegierungen, in welchen W typischerweise in die γ-Phase partitioniert [14,16,23]. Al zeigt eine ausgeglichene Verteilung auf beide Phasen, mit minimalem Überschuss in der γ′-Phase [8,12,17,21,22]. In Nickelbasis-Superlegierungen gilt Al als das wichtigste γ′-stabilisierende Element (Bildung von Ni_3Al), mit einer entsprechend starken Anreicherung in die γ′-Phase [14,16,23]. Abbildung 3 zeigt das typische Verteilungsverhalten der Elemente für ausgewählte Kobaltbasis- und Nickelbasis-Superlegierungen.

Die Verteilungskoeffizienten der Elemente in Nickelbasis-Superlegierungen sind ein Mittelwert aus mehreren Legierungen [14]. Gezeigt sind in Abbildung 3 nur die für diese Arbeit relevanten Legierungselemente.

2.2 Segregationen auf der Dendritenskala

Gerichtet erstarrte oder einkristalline Superlegierungen werden in der Regel nach dem Bridgman-Prinzip gegossen. Die keramische Formschale, in der die flüssige Schmelze erstarrt, besteht am unteren Teil aus einem Kornselektor, den nur Körner, die in <001>-Richtung wachsen, passieren können. Grund ist, dass die schnellste Erstarrungsrichtung die <001>-Richtung ist. Während der fortlaufenden Erstarrung stellen die Abzugsgeschwindigkeit und der Temperaturgradient zwischen heißer und kalter Zone Einflussfaktoren auf die erzielte Mikrostruktur dar. Um eine wirtschaftliche Herstellung zu gewährleisten, wird die Abzugsgeschwindigkeit bei gegebenem Temperaturgradienten so gewählt, dass die Erstarrung dendritisch abläuft. Die dendritische Mikrostruktur zeichnet sich im erstarrten Zustand durch primäre, sekundäre und tertiäre Dendritenarme aus. Die zuerst erstarrten Bereiche des Primärdendriten werden auch als Dendritenkern (DK) bezeichnet. Interdendritische Bereiche erstarren zuletzt. Jedes Legierungselement zeigt eine Tendenz, sich während der Erstarrung im Festkörper an- oder abzureichern. Deshalb ändert sich während der Erstarrung die Zusammensetzung von Festkörper und Schmelze ständig. Diese inhomogene Verteilung der Legierungselemente wird auch als Segregation bezeichnet. In einfachen Co-Al-W-basierten Superlegierungen wird ein gering ausgeprägtes Segregationsverhalten dokumentiert von [18,24]. Komplexere Kobaltbasis-Superlegierungen zeigen jedoch ein ausgeprägteres Segregationsverhalten und sind vergleichbar mit dem von Nickelbasis-Superlegierungen [24,25]. Auch die Segregationsneigung bestimmter Legierungselemente ist zwischen Nickelbasis- und Kobaltbasis-Superlegierungen ähnlich. Sowohl in CMSX-4 als auch in ERBOCo-3 [18] segregieren Co, W, Cr und Re in den Festkörper und Ni, Al, Ti, Ta in die Schmelze [26].

2.3 Einfluss wichtiger Legierungselemente auf die mechanischen Eigenschaften

Das Legieren von **Cr** in Nickelbasis-Superlegierungen dient in erster Linie der Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit [27]. Eine zu hohe Cr-Konzentration führt jedoch zur Bildung von Cr-haltigen unerwünschten topo-

logisch dichtest gepackten Phasen (TCP) [28–30]. Auch in Co-Al-W-basierten Superlegierungen konnte gezeigt werden, dass Cr die Oxidationsrate deutlich reduziert [31]. Zum Nachteil dieser Legierungen wirkt sich Cr aber negativ auf die Kriechfestigkeit bei 850 °C [13,32] und 950 °C [32] aus (siehe Abbildung 4(b)). Dieses Verhalten ist zunächst unerwartet, da Cr selbst in die γ-Phase partitioniert, und dort zur Mischkristallhärtung beitragen sollte. Außerdem bewirkt Cr eine Anreicherung von W in der γ-Phase, was ebenfalls die Mischkristallhärtung erhöhen, und zudem diffusionskontrollierte Prozesse verlangsamen sollte. Des Weiteren wird durch das Legieren von Cr der γ′-Volumenanteil erhöht, was normalerweise zusätzlich zu einer Verbesserung der Kriecheigenschaften führen sollte [13]. Da dies nicht der Fall ist, wird in der Literatur [13] vermutet, dass Cr die Energie planerer Defekte in der γ′ Phase verringert, und somit γ′-Ausscheidungen leichter von Versetzungen während des Kriechprozesses geschnitten werden können [13].

In Nickelbasis-Superlegierungen wird **Re** hinzugefügt, um insbesondere das Potenzial bei hohen Temperaturen, speziell die Kriecheigenschaften zu verbessern [33,34]. Re wirkt zudem als starkes mischkristallhärtendes Element in der γ-Phase [35,36], da es sehr stark in die Matrixphase partitioniert [14,16,37,38]. Weiterhin ist Re das am langsamsten diffundierende Element in Nickelbasis-Superlegierungen, und dadurch von enormer Bedeutung hinsichtlich der Verlangsamung diffusionskontrollierter Kriechprozesse, da das Versetzungsklettern an γ/γ′ Grenzflächen erschwert wird [39–42]. Sollten sich die aufgezählten Einflüsse auf Kobaltbasis-Superlegierungen übertragen lassen, wäre Re auch in diesem Legierungssystem ein sehr interessantes Element. In der Literatur liegen jedoch nur sehr wenige Veröffentlichungen zu diesem Thema vor. Neumeier et al. [43] konnten zeigen, dass Re, verglichen mit anderen Legierungselementen in Superlegierungen, das am langsamsten diffundierende Element in kfz Co ist. Typischerweise ist die Diffusivität von Übergangsmetallen in Kobalt sogar noch niedriger als die in Nickel. Der Einfluss von Re auf die mechanischen Eigenschaften einer Co-8.8Al-9.8W-2Re-Legierung wurde von Suzuki et al. [44] untersucht. Bis zu einer Temperatur von 800 °C zeigt Re keinen positiven Einfluss auf die 0,2 % Dehngrenze, verglichen mit Re-freien Legierungen, wobei in diesem Fall die verminderte Festigkeit auf die Bildung der Co_3W-Phase und einer ausscheidungsfreien Zone an den Korngrenzen zurückzuführen ist. Erste Untersuchungen zum Verteilungsverhalten, dem Einfluss von Re auf die lokalen mechanischen Eigenschaften der γ- und γ′-Phase und den Kriecheigenschaften sind in [18,45] durchgeführt worden, und werden in dieser Arbeit im Kapitel 10 näher beschrieben.

Ti und **Ta** haben in Nickelbasis-Superlegierungen sehr ähnliche Auswirkungen. Beide Elemente haben einen mischkristallhärtenden Effekt in der γ-Phase [46], wobei das festigkeitssteigernde Potential von Ta nochmal über dem von Ti liegt [46,47]. Wie ur Rehman et al. [47] zeigen konnten, ist Ta bis 1000 °C sogar ein wirksamerer Mischkristallhärter als Re. Durch die starke Anreicherung der beiden Elemente in die γ′-Phase bewirken sie auch hier eine härtende Wirkung. Nach Mishima et al. [48,49] hat Ta in der γ′-Phase allerdings einen deutlich stärkeren mischkristallhärtenden Einfluss als Ti. Auch in Co-Al-W-basierten Legierungen sind Ti und Ta von enormer Wichtigkeit, da sie die γ′-Solvustemperatur, die Phasenstabilität und den γ′-Volumenanteil erhöhen [50,51]. Auch die mechanischen Eigenschaften von quaternären Legierungssystemen mit Zusätzen von Ti [52] und Ta [44,53] zwischen 2-4 at.% übertreffen die ternärer Legierungen. Von Bauer et al. konnte nachgewiesen werden, dass eine Ti-haltige Legierung unter allen in [32,50] untersuchten Kobaltbasis-Superlegierungen die höchste Kriechfestigkeit bei 850 °C und 950 °C aufweist. Ein positiver Effekt von Ti auf die Kriecheigenschaften konnte von Zenk et al. [52] und Xue et al. [51] bestätigt werden. Auch durch Ta kann die Kriechbeständigkeit angehoben werden. Als besonders vorteilhaft für die Kriechfestigkeit stellten sich quinäre Co-Al-W-Ta-Ti Legierungen heraus, die bei 900 °C/248 MPa sogar die Zugkriechfestigkeit der Nickelbasis-Superlegierung CMSX-3 übertrifft [51].
Im binären System Co-Ti tritt eine Phase mit der Stöchiometrie Co_3Ti und der $L1_2$-Kristallstruktur auf [54]. Co kann jedoch nur 12 at.% Ti lösen, was sich durch einen kleinen γ′-Volumenanteil äußert. Zudem ist die Gitterfehlpassung hoch, welche aber, wie von Viatour et al. [55] gezeigt werden konnte, durch Cr verringert werden kann. Die Dehngrenze $R_{p0,2}$ einer ternären Co-11Ti-15Cr Legierung ist gegenüber einer binären Co-12Ti Legierung und sogar gegenüber einer Co-9Al-8W Legierung erhöht. Vor allem unter dem Gesichtspunkt der reduzierten Dichte (gegenüber Co-9Al-8W um 1,3 g/cm³ reduziert) ist dieses Legierungssystem sehr vielversprechend für Anwendungen bei erhöhten Temperaturen [56].

Auch **Nb** hat einen sehr großen mischkristallhärtenden Effekt, sowohl in Ni [46] als auch in Ni_3Al [48,49]. Ein wichtiges Legierungselement ist Nb vor allem in Schmiedelegierungen (z.B. IN718, Alvac 718 Plus) [57]. Hier wird teilweise neben der γ′-Phase noch eine Nb-haltige γ″-Phase zur Festigkeitssteigerung genutzt. Um Korngrenzen zu festigen, wird das Auftreten weiterer intermetallischer Nb-haltiger Phasen, z.B. δ (Do_a-Kristallstruktur) und η (Do_{24}-Kristallstruktur) genutzt. In Kobaltbasis-Superlegierungen ist bekannt, dass Nb die γ′-Phase stabilisiert. Erste Untersuchungen

von Bauer [58] an einer Nb-haltigen polykristallinen Legierung zeigen ein vergleichbares Verhalten der Druckkriecheigenschaften bei 850 °C zu der ternären Co-Al-W Variante (siehe Abbildung 4).

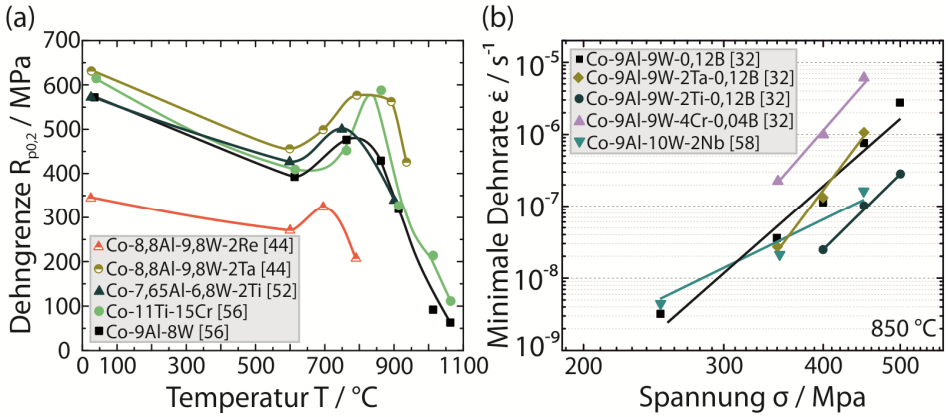

Abbildung 4: (a) Temperaturabhängigkeit der Dehngrenze $R_{p0,2}$ und (b) minimale Dehnrate $\dot{\varepsilon}$ bestimmt durch Druckkriechversuche bei 850 °C unterschiedlicher Kobaltbasis-Superlegierungen [32,44,52,56,58].

B gilt sowohl in polykristallinen Nickel-, als auch in Kobaltbasis-Superlegierungen als essentielles Element um die Korngrenzfestigkeit und die Korngrenzduktilität zu erhöhen. Untersuchungen an Nickelbasis-Superlegierungen haben ergeben, dass bereits minimale B-Konzentrationen zu einer Festigkeitssteigerung führen. Erklärt wird dieser Effekt durch die Ausbildung kovalenter Bindungen an den Korngrenzen, was demzufolge zu einer erhöhten Kohäsion der Korngrenzen führt [59–65]. Andere Studien schreiben B außerdem einen positiven Effekt durch die Bildung eines feinen γ-Bereichs an den Korngrenzen zu, was Versetzungsgleitprozesse über benachbarte Körner hinweg vereinfachen soll, um somit die Korngrenzduktilität zu steigern [66–69]. Untersuchungen zu polykristallinen Co-Al-W zeigen ebenfalls, dass bereits geringe Konzentrationen an B (0,02 at.% [66]) einen steigernden Einfluss auf die Festigkeit und Duktilität haben [66]. B-Gehalte über der Löslichkeitsgrenze führen zu einer Ausscheidung von W-reichen Boriden an den Korngrenzen, begleitet von einer partikelfreien Zone (PFZ) [50,70]. Ein negativer Effekt auf die mechanischen Eigenschaften durch das Vorhandensein einer PFZ wird von Bocchini et al. [71] an einer Co-Al-W-B Legierung berichtet. Im Bereich der PFZ liegt die γ-Phase vor, in welcher als weichere Phase bevorzugt Versetzungsbewegung stattfindet. Eine verringerte Festigkeit, hervorgerufen durch eine

PFZ an den Korngrenzen konnte auch an Nickelbasis-Superlegierungen beobachtet werden [72–75].
In Abbildung 4 sind die Auswirkungen der vorgestellten Legierungselemente auf die mechanischen Eigenschaften in Form der temperaturabhängigen Dehngrenze und der minimalen Dehnrate als Funktion der Spannung unterschiedlicher Kobaltbasis-Superlegierungen aufgezeigt.

2.4 Ausscheidungshärtung durch die γ′-und γ-Phase

Die hohe Festigkeit von Superlegierungen ist im Wesentlichen auf die Wechselwirkung zwischen Versetzungen und geordneten γ′-Ausscheidungen zurückzuführen. Umfassende Literaturübersichten über die zugrunde liegenden Mechanismen der Ausscheidungshärtung wurden von Reppich [76] und Ardell [77] zusammengefasst. In diesem Kapitel wird ausschließlich auf die Ausscheidungshärtung durch Teilchen mit kohärenten Phasengrenzen eingegangen.
Grundsätzlich beruht die Ausscheidungshärtung auf der Annahme, dass sich zwischen vorantreibender Peach-Köhler-Kraft auf eine Versetzung und rückhaltender Kraft durch die Ausscheidungen, welche die Linienenergie der sich ausbauchenden Versetzung erhöht, ein Kräftegleichgewicht einstellt. Ob ein Ausscheidungsteilchen nun geschnitten oder umgangen wird, hängt im Falle von Superlegierungen mit kohärent eingebetteten γ′-Ausscheidungen stark vom Volumenanteil und der Teilchengröße ab (siehe Abbildung 5(a)).
Große γ′-Ausscheidungen werden durch den Orowan-Mechanismus [78] umgangen, wobei ein Versetzungsring um die Teilchen zurückbleibt (siehe Abbildung 5(b)). Diese Abhängigkeit kann durch Gleichung (2) beschrieben werden:

$$\Delta\tau_{OR} = \frac{2\Gamma}{bL} \tag{2}$$

Dabei ist b der Burgersvektor, und der effektive Teilchenabstand L ergibt sich nach [76,77,79] aus dem Teilchenradius r und dem Volumenanteil f_v:

$$L = \left(\frac{2\pi}{3f_v}\right)^{1/2} r \tag{3}$$

Die Linienspannung Γ einer Superversetzung ist [79]:

$$\Gamma = \frac{Gb_{L_2}^2}{4\pi}\left\{\frac{1+\nu-3\nu\sin^2\xi}{1-\nu}\right\}\ln\left(\frac{\Lambda}{r_o}\right) \tag{4}$$

wobei *G* den Schubmodul, *ν* die Querkontraktionszahl, *ξ* den Winkel zwischen Burgersvektor und Versetzungslinie, r_o und *Λ* der innere- und äußere Radius eines Volumenelements zur Berechnung der Linienenergie darstellt. In [80] wird $\ln\left(\frac{\Lambda}{r_o}\right)$ mit 4,75 angegeben.

Kleine γ'-Ausscheidungen werden von Versetzungen geschnitten. Die zugrunde liegende Theorie von Gleiter und Hornbogen [81,82] basiert darauf, dass der Schneidprozess von zwei $\frac{a}{2}\langle 110\rangle$ Superpartialversetzungen mit dazwischenliegender APB, mit der Energie γ_{APB}, getragen wird. Dabei muss zur Bildung der APB eine zusätzliche Kraft aufgebracht werden. Der Teilchenschneidemechanismus für kleine γ'-Ausscheidungen wird nochmal in die sogenannte schwache- und starke Versetzungspaarkopplung (engl. weak pair coupling (WP) und strong pair coupling (SP)) unterschieden, welche schematisch in Abbildung 5(b) dargestellt sind. Bei der schwachen Versetzungspaarkopplung ist die Aufspaltungsweite der Partialversetzungen groß, wobei dazwischen geschnittene Teilchen mit APB liegen. Ein Modell zur Erhöhung der kritischen Schubspannung durch schwach gekoppelte Partialversetzungen wird von Brown und Ham [83] und Raynor und Silcock [84] beschrieben:

$$\Delta\tau_{WP} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\gamma_{APB}}{b}\right)^{3/2}\left(\frac{2brf_v}{\Gamma}\right)^{1/2} 0{,}72 - \left(\frac{\gamma_{APB}}{b}\right) f_v\right] \tag{5}$$

Für größere γ'-Ausscheidungen sinkt die Aufspaltungsweite der Partialversetzungen, sodass beide Partialversetzungen in einem Teilchen vorliegen. Dies wird als starke Versetzungspaarkopplung bezeichnet, und kann durch die Theorie von Hüther und Reppich [85] wiedergegeben werden:

$$\Delta\tau_{SP} = \frac{1}{2} 1{,}72 \frac{\Gamma f_v^{3/2} w}{b 2r}\left(1{,}28 \frac{2r\gamma_{APB}}{w\Gamma} - 1\right)^{1/2} \tag{6}$$

Der Parameter *w* beschreibt die elastische Abstoßung zwischen den Partialversetzung und kann mit 1 angenähert werden [86]. Reppich [87] konnte an den Nickelbasis-Superlegierungen Nimonic PE 16 und Nimonic 105 zeigen, dass die Härtungsmodelle des Teilchenschneidens [83–85] gelten, jedoch um die Theorie von Schwarz und Labusch [88], welche für hohe γ'-Volumenanteile gilt, erweitert werden muss.

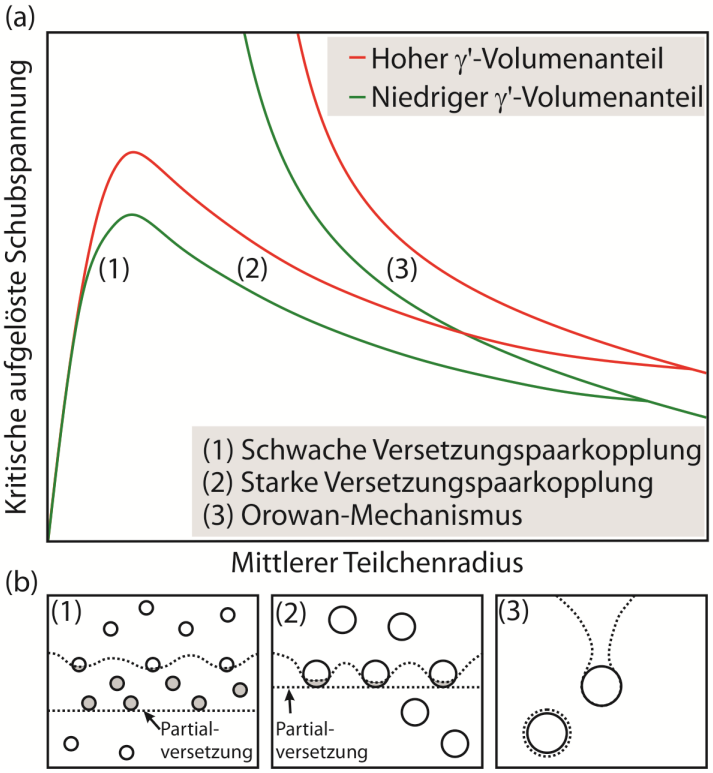

Abbildung 5: (a) Schematische Darstellung der kritischen aufgelösten Schubspannung in Abhängigkeit des mittleren Teilchenradius und γ′-Volumenanteils; (b) Teilchenschneidemechanismen bei kleinen Teilchenradien durch schwache (1) und starke Versetzungspaarkopplung (2), Orowan-Mechanismus (3) bei größeren Teilchenradien. Nach [87].

Eine vereinigte Beschreibung des Teilchenschneidemechanismus, basierend auf den „klassischen" Modellen der schwachen und starken Versetzungspaarkopplung, wurde von Galindo-Nava [89] beschrieben:

$$\Delta\tau_{GN} = \frac{\gamma_{APB} l}{2b(\Lambda_1+2r)} \tag{7}$$

Der Teilchenradius r_m bietet die maximale Rückhaltekraft und tritt beim Übergang von der schwachen zur starken Versetzungspaarkopplung auf:

$$r_m = \frac{Gb^2}{2\gamma_{ABP}} \tag{8}$$

Abhängig vom Teilchenradius kann die Segmentlänge der führenden Partialversetzung im Teilchen l folgendermaßen beschrieben werden:

$$l = \begin{cases} 2r & \text{wenn } r < r_m \text{ (schwache Versetzungspaarkopplung)} \\ 2(r^2-(r-r_m)^2)^{1/2} & \text{wenn } r \geq r_m \text{ (starke Versetzungspaarkopplung)} \end{cases} \quad (9)$$

Im Falle der schwachen Versetzungspaarkopplung wird für Λ_i in Gleichung (7) der sogenannte „Friedel-Abstand“ λ_1 verwendet. Dies ist der mittlere Abstand von Teilchen entlang einer „flexiblen“ Versetzungslinie.

$$\lambda_1 = \left(\frac{\Gamma}{\gamma_{APB} r}\right)^{1/2} L \quad (10)$$

Die Linienspannung Γ wird in [89] mit $\frac{1}{2}Gb^2$ angenommen. Im Falle der starken Versetzungspaarkopplung wird angenommen, dass die führende Partialversetzung gerade ist, weshalb für Λ_i der effektive Teilchenabstand L-l verwendet wird. Parameter, aus den Gleichungen (7)-(10) werden, sind in Abbildung 6 für den Fall der schwachen- und starken Versetzungspaarkopplung dargestellt.
Den größten festigkeitssteigernden Effekt haben die γ′-Ausscheidungen wenn sie von Partialversetzungen geschnitten werden, und zwar beim Übergang von der schwachen zur starken Versetzungspaarkopplung.
Neben der Ausscheidung der γ′- in der γ-Phase, wie bei Superlegierungen bekannt, kann auch eine Ausscheidung der γ- in der γ′-Phase auftreten. Dieser Effekt wurde sowohl in $L1_2$-basierten Legierungen [90–101], Modell-Superlegierungen [102–107], als auch in technisch relevanten [108–111] Superlegierungen beobachtet. In der Literatur wird häufig der Begriff „inverse Mikrostruktur“ verwendet. Ein Härtungseffekt der ungeordneten γ-Partikel in $L1_2$-basierten Legierungen wurde durch Simulationen [112,113] und Experimente [92,95–98,114] nachgewiesen, wobei nur wenige Untersuchungen zum mechanischen Verhalten bei höheren Temperaturen [95,96,101] vorliegen. Erklärt wird die Festigkeitssteigerung durch die Tatsache, dass in den ungeordneten γ-Partikeln zwischen den Partialversetzungen keine energetisch ungünstige APB vorhanden ist, die jedoch beim Eintritt der Versetzung in die $L1_2$-geordnete γ′-Matrix wieder gebildet werden muss. Da in den γ-Partikeln keine APB vorliegt, kommt es bei dieser Mikrostruktur – γ-Partikel in einer γ′-Matrix – ausschließlich zum Schneiden der Partikel durch Superversetzungen.

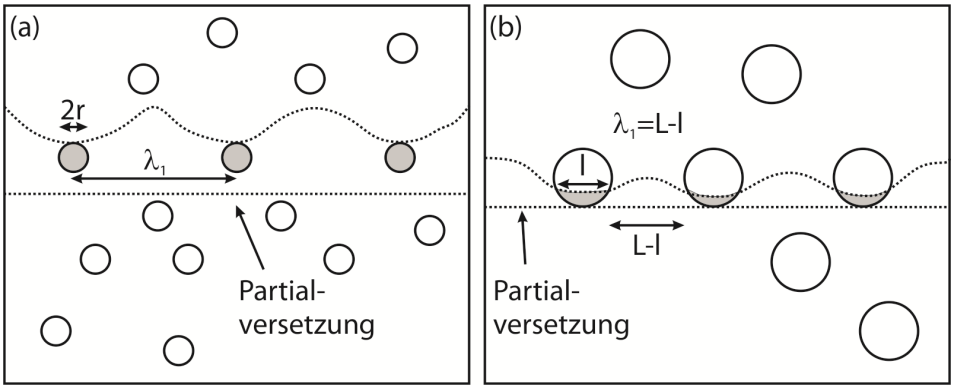

Abbildung 6: Schematische Darstellung der Partialversetzungskonfiguration und einiger geometrischer Größen im Fall der (a) schwachen und (b) starken Versetzungspaarkopplung nach [89].

Theoretische Konzepte, welche die Erhöhung der Schubspannung erklären, basieren auf der Stapelfehlerhärtung (engl. stacking fault strengthening), welche ursprünglich von Hirsch und Kelly [115] vorgeschlagen wurde. Diese Theorie wurde auf γ-Partikel in einer γ′-Matrix angewendet, wobei der vorhandene Stapelfehler zwischen aufgespaltenen Partialversetzungen in kfz-Materialien durch eine APB zwischen zwei Superpartialversetzungen ersetzt wird [80,96,113]. Die Grundgleichung beruht auf dem Teilchenschneidemechanismus, welcher erstmals von Friedel [116,117] und Fleischer und Hibbard [118] hergeleitet wurde:

$$\Delta\tau_{FF} = \left(\frac{2\Gamma}{b_{L1_2}L}\right)\left(\frac{F_m}{2\Gamma}\right)^{3/2} \tag{11}$$

Die maximale Rückhaltekraft F_m auf eine Superversetzung durch ein γ-Partikel ist abhängig von der APB-Energie γ_{APB} und der Länge l des Versetzungssegments im Teilchen [80,96,113]:

$$F_m = \gamma_{APB} l \tag{12}$$

Der Querschnitt eines sphärischen γ-Partikels mit dem Radius r, welches mit einer Superversetzung und einer Gleichgewichtsaufspaltungsweite W in der γ′-Matrix wechselwirkt, ist für den Fall $W \leq r$ in Abbildung 7 dargestellt. Für diese Konfiguration ist die Rückhaltekraft auf die zwei Superpartialversetzungen maximal, wenn die führende Superpartialversetzung gerade aus dem γ-Partikel austritt und die nachfolgende Superpartialversetzung dahinter im Inneren des γ-Partikels verweilt. Zur Beschreibung der

Länge des Versetzungssegments *l* der nachfolgenden Superpartialversetzung im Teilchen, unter Aufbringung einer äußeren Scherspannung, wird der Ansatz von Pretorius und Nembach [113] und Nembach et al. [80] weiter verfolgt:

$$l = 2(2rW\text{-}W^2)^{1/2} \tag{13}$$

Die Aufspaltungsweite *W* der beiden Superpartialversetzungen ist

$$W = \frac{K}{\gamma_{APB}} \tag{14}$$

wobei *K* die abstoßende Kraft zwischen zwei parallelen Partialversetzungen angibt [79]:

$$K = \frac{Gb_{fcc}^2}{2\pi(1\text{-}\nu)}\{1\text{-}\nu\cos^2\xi\} \tag{15}$$

Pretorius et al. [112,114] und Ardell und Pozuelo [79] konnten zeigen, dass die Erhöhung der Schubspannung durch γ-Partikel in einer γ′-Matrix durch den in diesem Kapitel beschriebenen theoretischen Ansatz von Pretorius und Nembach [113] und Nembach et al. [80] beschrieben werden kann.

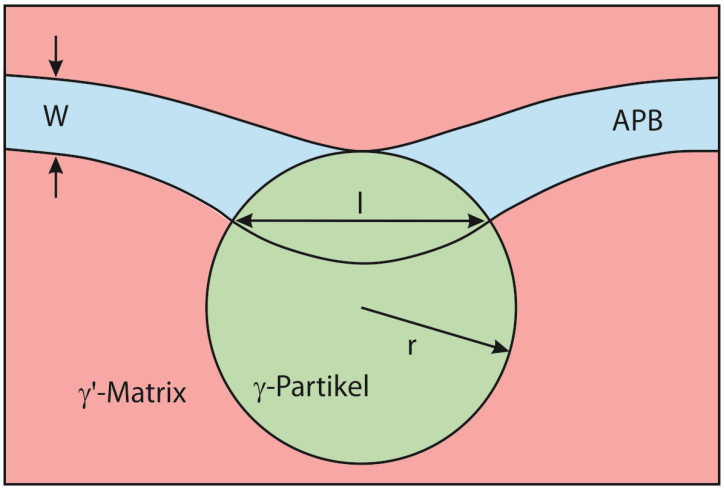

Abbildung 7: Wechselwirkung zweier Superpartialversetzungen mit der Gleichgewichtsaufspaltungsweite W in der γ′-Matrix mit einem kfz γ-Partikel, wobei in diesem Fall W ≤ r ist. Die Konfiguration zeigt die maximale Rückhaltekraft F_m auf die Superversetzung, kurz bevor es zum Losreißen der Superversetzung vom γ-Partikel kommt.

2.5 Versetzungen und planare Defekte in der $L1_2$-Phase

In der kfz γ-Phase hat eine Versetzung mit dem Burgersvektor $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ eine vollständige Gittertranslation zur Folge. Bewegt sich eine Versetzung mit dem gleichem Versetzungstyp in der geordneten $L1_2$-Struktur, ist die Gittertranslation unvollständig und es bilden sich energetisch ungünstige A-A und B-B Bindungen (siehe beispielsweise grün gestrichelte Markierung in Abbildung 8(b)). Der entstehende planare Defekt wird als Antiphasengrenze (APB, engl. anti phase boundary) bezeichnet. Die Ordnung wird wiederhergestellt, wenn eine zweite Versetzung, ebenfalls vom Typ $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$, folgt, wie in Abbildung 8(a) dargestellt ist. Die Versetzungsreaktion zur Bildung einer APB lautet also: $a[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{2}[\bar{1}10] + \text{APB} + \frac{a}{2}[\bar{1}10]$. Die beiden Versetzungen, die eine APB bilden werden jeweils als Superpartialversetzung bezeichnet. Die beiden Superpartialversetzungen mit dem kompletten Burgersvektor $a[\bar{1}10]$ werden zusammen als Superversetzung bezeichnet.
Wie auch in kubisch-flächenzentrierten Materialien kann eine Superpartialversetzung wiederum in zwei Shockley-Partialversetzungen vom Typ $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$ aufspalten. Der planare Fehler, der zwischen den beiden Shockley-Partialversetzungen erzeugt wird, wird als komplexer Stapelfehler (CSF, engl. complex stacking fault) bezeichnet.
Die Versetzungsreaktion kann wie folgt beschrieben werden: $\frac{a}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \text{CSF} + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$, und ist in Abbildung 8(c) dargestellt. Ein CSF ist energetisch besonders ungünstig, da die Stapelung der {111}-Ebenen falsch ist, und zudem wie auch bei der APB ungünstige A-A und B-B Bindungen entstehen.
Wird eine Ebene von einer Partialversetzung mit dem Burgersvektor $\frac{a}{3}[\bar{1}2\bar{1}]$ geschert, wird die Stapelung so geändert, dass die obere {111}-Ebene direkt über der unteren {111}-Ebene liegt, siehe Abbildung 8(d). Der resultierende Defekt ist ein sogenannter intrinsischer Stapelfehler (SISF), mit der Versetzungsreaktion: $a[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{3}[\bar{1}2\bar{1}] + \text{SISF} + \frac{a}{3}[\bar{2}11]$. Die Stapelfolge der {111}-Ebenen ändert sich aufgrund der Scherung von ABCABCABC zu ABCAB||ABC. Ein superextrinsischer Stapelfehler (SESF) kann durch die Bewegung von zwei gleichartigen $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$-Shockley-Partialversetzungen auf benachbarten {111}-Ebenen erfolgen [119]. Eine solche Sequenz ist in Abbildung 9 dargestellt, wobei sich die defektfreie Stapelung ABCABCA zu ABCA|C|BC ändert.

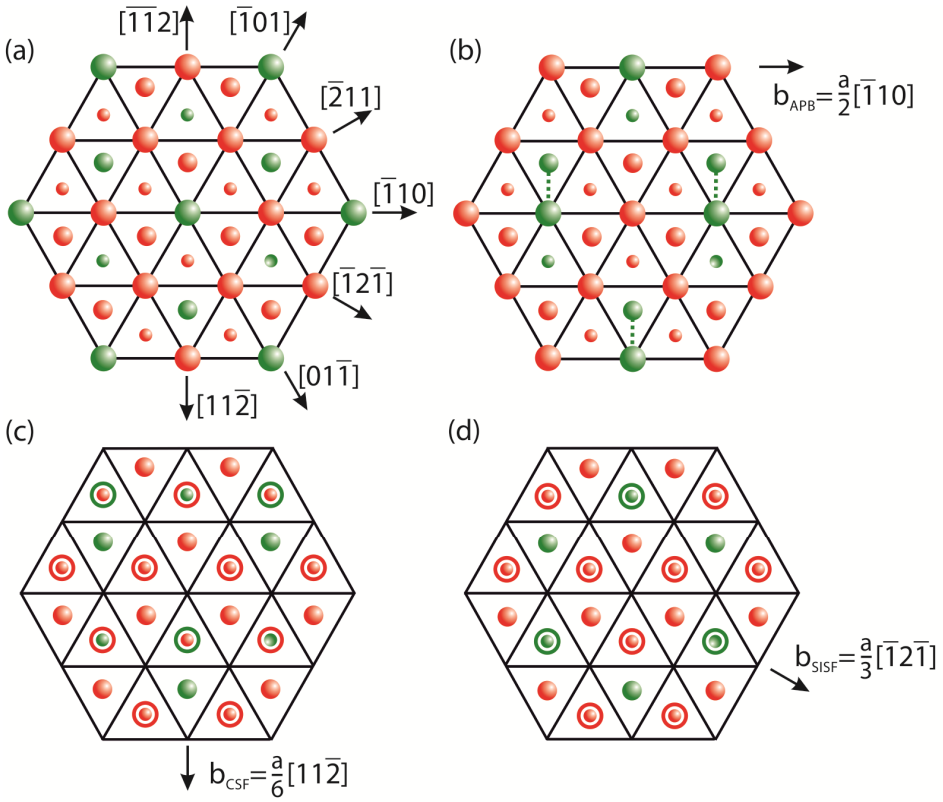

Abbildung 8: Planare Defekte in der $L1_2$-Kristallstruktur; (a) Defektfreier Kristall mit drei übereinander liegenden {111}-Ebenen, (b) Scherung der oberen Ebene um den Vektor $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ zur Bildung einer APB, (c) Scherung der oberen Ebene um den Vektor $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$ zur Bildung eines CSF, (d) Bildung eines SISF durch Scherung der oberen Ebene um den Vektor $\frac{a}{3}[\bar{1}2\bar{1}]$. Große, mittlere und kleine Kreise stellen jeweils Atome in der oberen, mittleren und unteren {111}-Ebene dar. Nach [120].

Da SISF und SESF nur die Stapelung der {111}-Ebenen ändern, nicht aber die nächsten Nachbarschaftsverhältnisse stören, sind die Energien im Vergleich zu APBs (~180 mJ/m² für Ni_3Al [121]) und CSFs (~205 mJ/m² für Ni_3Al [121]) mit etwa 10 mJ/m² für Ni_3Al [122] verhältnismäßig niedrig.
Welcher Verformungsmechanismus letztendlich auftritt ist abhängig von der Materialklasse – Nickelbasis- oder Kobaltbasis-Superlegierungen – der chemischen Zusammensetzung, der Belastungsart, sowie der Spannung und der Temperatur.
$L1_2$-basierte Materialien und Superlegierungen mit einem hohen γ′-Ausscheidungsanteil zeigen einen ungewöhnlichen Anstieg der Fließspannung mit zunehmender Temperatur.

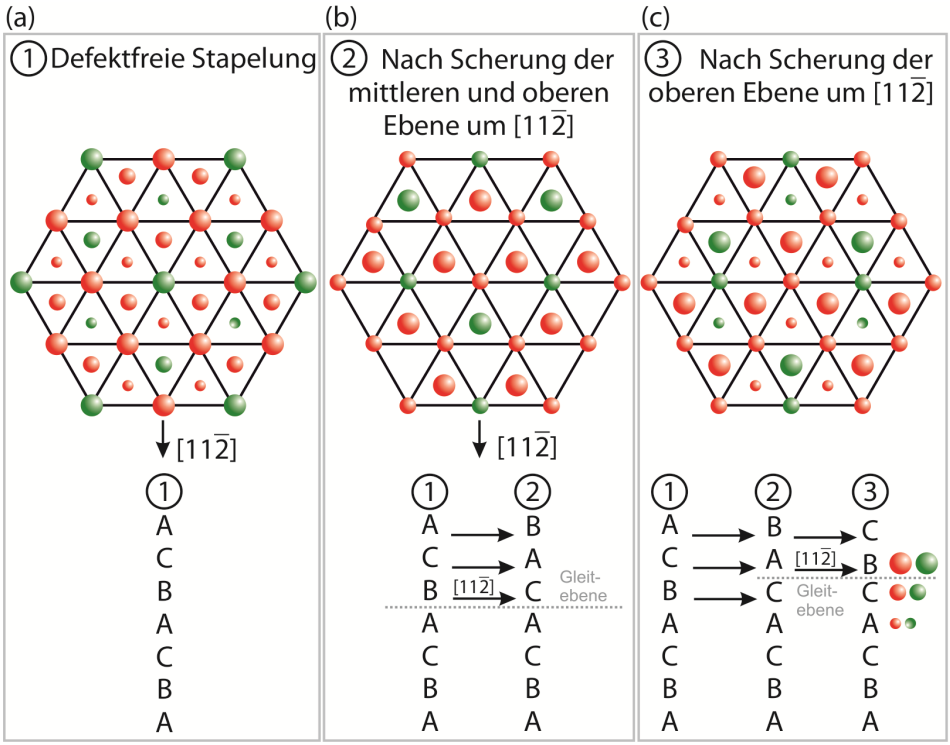

Abbildung 9: Entstehung eines SESF nach dem Mechanismus von Kolbe [119]; (a) Defektfreier Kristall mit drei übereinander liegenden {111}-Ebenen, (b) Scherung der mittleren Ebene um den Vektor $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$, (c) Scherung der oberen Ebene um den Vektor $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$, und Bildung eines SESF.

Eine Erklärung wurde erstmals von Kear und Wilsdorf [123,124] gegeben, weshalb der zugrunde liegende Effekt als sogenannter Kear-Wilsdorf-Lock bekannt ist. Hierbei kommt es zum Quergleiten einer $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ Superpartialversetzung von einer {111}- auf eine {100}-Ebene, da die APB-Energie auf den {100}-Ebenen niedriger ist [125]. Jedoch ist auf der {100}-Ebene die Peierlsspannung erhöht und die Versetzungen werden somit gepinnt. Der Kear-Wilsdorf-Lock ist vollständig, wenn auf der {111}-Ebene keine APB mehr liegt, und die Superversetzung komplett auf der {100}-Ebene dissoziiert ist. Wird eine bestimmte Temperatur überschritten, ist ausschließlich das <110>{100}-Gleitsystem aktiv, und die Fließspannung nimmt wieder ab. Mit dem Kear-Wilsdorf-Lock kann der anomale Anstieg der Fließspannung mit der Temperatur erklärt werden. (siehe Abbildung 10) [49,126].

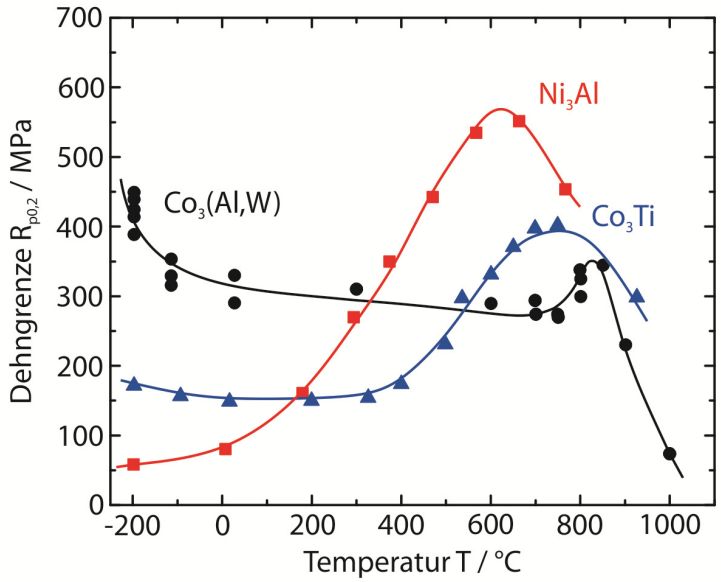

Abbildung 10: Abhängigkeit der Dehngrenze $R_{p0,2}$ von der Temperatur für Ni_3Al [49], Co_3Ti [127] und $Co_3(Al,W)$ [128].

Der Anstieg der Fließspannung der $Co_3(Al,W)$-Phase wird ebenfalls durch zwei $\frac{a}{2}$<110> Superpartialversetzungen mit dazwischenliegender APB verursacht. Im Vergleich zu Ni_3Al beschränkt sich der Anstieg der Fließspannung auf einen deutlich schmaleren Temperaturbereich. Eine maximale Fließspannung wird erst bei höheren Temperatur erreicht [128]. Von Okamoto et al. [128] wurde gezeigt, dass die CSF-Energie in $Co_3(Al,W)$ niedrig ist, was eine große Aufspaltungsweite der Shockley-Partialversetzungen zur Folge hat. Diese müssen nämlich erst Rekombinieren, um das Quergleiten einer Superpartialversetzung auf eine {100}-Ebene zu ermöglichen. Der schnelle Abfall der Fließspannung wird bei der $Co_3(Al,W)$-Phase durch die Umwandlung von der γ′- in die γ-Phase verursacht, und nicht durch Versetzungsbewegung auf dem <110>{100}-Gleitsystem [128]. Die Co_3Ti-Phase zeigt ein vergleichbares Verhalten wie die $Co_3(Al,W)$-Phase [126,127,129]. Der Verformungsmechanismus ist hier jedoch unterschiedlich. Der anfängliche Abfall der Fließspannung wird von Takasugi et al. [129] durch die thermisch aktivierte Bewegung von zwei $\frac{a}{3}$<112> Versetzungen mit dazwischenliegendem SISF erklärt. Da deren Versetzungskerne zudem nicht-planar sind, ist die Peierlsspannung höher [128,130]. Eine solche Konfiguration kann keine Kear-Wilsdorf-Locks ausbilden. Erst bei höheren

Temperaturen ist eine Verformung durch APB-gekoppelte $\frac{a}{2}$<110> Superpartialversetzungen günstiger, und Kear-Wilsdorf-Locks können sich wie oben beschrieben bilden, was den Anstieg der Fließspannung der Co_3Ti-Phase erklärt [131]. Bei noch höheren Temperaturen verringert die Diffusion die Wirkung der Kear-Wilsdorf-Locks und es kommt zu einer Abnahme der Fließspannung [129].

3 Materialien und Wärmebehandlungen

In dieser Arbeit wurden reines Nickel, binäre Nickellegierungen sowie verschiedene Nickel- und Kobaltbasissuperlegierungen untersucht. In diesem Abschnitt werden die Legierungszusammensetzungen, die Herstellung und die jeweiligen Wärmebehandlungen beschrieben.

3.1 Legierungszusammensetzungen

Die in dieser Arbeit verwendeten Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Soweit nicht anders aufgeführt, werden die Zusammensetzungen in at.% angegeben. Die Herstellung der benötigten Probenmenge erfolgte aus Reinelementen (Reinheit > 99.9 %) und Vorlegierungen. Die meisten Reinelemente wurden von der Firma *Mateck GmbH* bezogen. Ti und Ta stammten von der Firma *WHS Sondermetalle*.
Es sei darauf hingewiesen, dass einige Legierungen in der Dissertation Bauer [58] und Dissertation Zenk [18] unter anderen Abkürzungen verwendet wurden, es sich aber um dieselben Legierungen handelt.

3.2 Legierungsherstellung und Wärmebehandlung

Die Legierungen wurden entweder polykristallin, gerichtet erstarrt oder einkristallin am *Lehrstuhl Werkstoffkunde und Technologie der Metalle (WTM)* an der *Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)* hergestellt. Die polykristallinen Zustände wurden in einem Vakuum-Lichtbogenofen erschmolzen. Ein Vakuum-Feinguss-Verfahren [132] wurde verwendet, um gerichtet erstarrte oder einkristalline Zustände in Form von Gussstäben oder Platten herzustellen. Die Gussstäbe wurden in [001]-Orientierung entlang der Stabachse abgegossen. Die gerichtet erstarrten Gussstäbe wiesen einen Durchmesser von 12 mm und eine Länge von 180 mm auf. Einkristalline Gussstäbe hatten einen Durchmesser von 12 mm und eine Länge von 95 mm, und die Dimensionen der Platten betrugen 140 mm x 100 mm x 20 mm.
Eine Ausnahme in der Probenherstellung stellen Ni und die binären Nickellegierungen (Ni 2 at.% X, mit X = Ta, W, Re) dar, welche durch ein Feingussverfahren an der *University of Birmingham (UK)* einkristallin abgegossen wurden. Diese Gussstäbe hatten einen Durchmesser von 15 mm und eine Länge von 150 mm [47,133].

Tabelle 1: Nominelle Zusammensetzung c_0 der verwendeten Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen in at.%.

Bezeichnung	*Konzentrationen / at.%*											*Zustand**	*Quelle*
	Co	*Ni*	*Al*	*W*	*Ti*	*Ta*	*Cr*	*Re*	*Mo*	*B*	*Hf*		
Ni		100										SX	[47,133]
Ni-2W		98		2								SX	[47,133]
Ni-2Ta		98				2						SX	[47,133]
Ni-2Re		98						2				SX	[47,133]
NiAlTi		86,1		8,5	5,4							SX/DX	-
ERBO1	9,8	63,4	12,4	2,1	1,3	2,2	7,5	1	0,4		0,03	SX	[108]
ERBOCo-Re0	61,5	20	8	6,5	2	2						SX/PX	[18,45]
ERBOCo-Re1	60,5	20	8	6,5	2	2		1				SX/PX	[18,45]
CoAlW	82		9	9								PX	[58]
CoTiCr	74				11		15					PX	[18,56]
CoAlW-2Ta	79		9	10		2						PX	[58]
CoAlW-2Ti	79		9	10		2						PX	[58]
CoAlW-2Nb	79		9	10		2						PX	[58]
CoAlW-4Cr	78		9	9			4			0,04		PX	[58]
CoAlW-0,005B	82		9	9						0,005		PX	[58,134]
CoAlW-0,04B	82		9	9						0,04		PX	[58,134]
CoAlW-0,12B	82		9	9						0,12		PX	[58,134]

* SX: Einkristall
DX: Gerichtet erstarrt
PX: Polykristall

3.2.1 Einkristallines Nickel und binäre Nickellegierungen

Um Segregationen des Gusszustandes zu beseitigen, wurde eine mehrstufige Lösungsglühung bei 1235 °C für 0,5 Std., gefolgt von 1260°C / 0,5 Std., 1288 °C / 0,5 Std. und 1312 °C / 6 Std. durchgeführt. Anschließend wurden die einkristallinen Abgüsse, in Zusammenarbeit mit dem *Institut für Werkstoffe, Ruhr-Universität Bochum (RUB)*, durch das Laue-Rückstreuverfahren in <100>-Richtung orientiert.

3.2.2 Nickelbasis-Superlegierungen

Modellegierung NiAlTi

Sowohl für Druck- und Druckkriechversuche, als auch für Nanoindentierungen wurden die beiden einkristallinen Gussstäbe verwendet. Die Abweichung von der [001]-Orientierung betrug für Stab eins 13 °, und für Stab zwei 7 °. Da Stab eins ausschließlich für Druckversuche und Stab zwei ausschließlich für Druckkriechversuche verwendet wurde, wurde auf eine exakte [001]-Orientierung verzichtet. Die Stäbe wurden in Scheiben (Stab eins: 11 mm Höhe, Stab zwei: 15 mm) geschnitten, gemeinsam bei 1275 °C und 940 °C, und für unterschiedlich lange Zeiten bei 750 °C ausgelagert (siehe Tabelle 2). Aus diesen Scheiben wurden Rundproben mit finalen Durchmessern von 3 mm für Druckversuche und 4 mm für Druckkriechversuche erodiert, und zuletzt auf Längen von 4,5 mm und 6 mm geschliffen. Für nanomechanische Untersuchungen wurde ein dritter, gerichtet erstarrter Gussstab herangezogen. Es wurden solche Körner für die Untersuchungen herangezogen, die eine Abweichung kleiner als 1,5 ° von der [001]-Orientierung aufwiesen. Um ausschließlich die mechanischen Eigenschaften der γ′-Phase mit darin ausgeschiedenen γ-Teilchen zu bestimmen, wurde eine spezifische Wärmebehandlung, wie in Tabelle 2 aufgezeigt, durchgeführt.

ERBO1

Die Untersuchungen an der Legierung ERBO1 wurden an den einkristallinen Platten durchgeführt. Probenmaterial, welches im Gusszustand vorliegt, wird als ERBO1A deklariert. Die Bezeichnung für den vollständig wärmebehandelten Zustand ist ERBO1C. Die mehrstufige Lösungsglühung für diesen Zustand wurde bei 1290 °C für 1 Std. und 1300 °C / 6 Std. durchgeführt, gefolgt von einer Auslagerung bei 1140 °C für 4 Std. und 870 °C / 16 Std..

Tabelle 2: Wärmebehandlungen der Modellegierung NiAlTi.

Experiment	*Wärmebehandlung*
Druckversuche und Druckkriechversuche	Homogenisierung 1275 °C / 4 Std. + Auslagerung 940 °C / 0,75 Std. + Auslagerung 750 °C / x Std. (x = 0,33 Std., 12 Std., 24 Std., 48 Std., 96 Std., 192 Std., 384 Std.)
Nanoindentierung und Mikrosäulen-Druckversuche	Homogenisierung 1275 °C / 1 Std. + Abkühlen mit 2 °C / Std. Abkühlrate von 1275 °C auf 940 °C + Auslagerung 940 °C / 0,33 Std. + Auslagerung 750 °C / x Std. (x = 0,33 Std., 3 Std., 6 Std., 12 Std., 24 Std., 48 Std., 96 Std., 192 Std., 384 Std.)

3.2.3 Kobaltbasis-Superlegierungen

Bis auf die Legierungen ERBOCo-Reo, ERBOCo-Re1 und CoTiCr, lagen die in dieser Arbeit verwendeten Kobaltbasis-Superlegierungen in polykristalliner Form vor.

ERBOCo-Reo und ERBOCo-Re1

Der Einfluss von Rhenium in Kobaltbasis-Superlegierungen wurde an den einkristallinen Legierungen ERBOCo-Reo und ERBOCo-Re1 untersucht. Das Material wurde aus einer Master-Schmelze (45.53Co-7Al-47.5W in wt. %) und reinen Legierungselementen hergestellt. Die Abweichung der Einkristalle von der [001]-Orientierung betrug weniger als 9 °. Für Atomsondentomographie (APT, engl. atom probe tomography) wurden polykristalline Abgüsse herangezogen. Die Legierungen wurden verschiedenartigen Wärmebehandlungen unterzogen, welche Tabelle 3 entnommen werden können. Die Absicht der Wärmebehandlungen für die APT-Untersuchungen liegt darin, die spezifischen Phasenanteile und chemischen Zusammensetzungen bei Temperaturen von 900 °C, 1050 °C und 1100 °C zu analysieren. Um mittels Nanoindentierung und Mikrosäulen-Druckversuchen nur die mechanischen Eigenschaften der γ′-Phase zu bestimmen, wurde im Anschluss an die Standardwärmebehandlung eine zusätzliche Behandlung, wie in Tabelle 3 beschrieben, durchgeführt. Der Grund lag darin, möglichst große γ′-Ausscheidungen zu bilden. Bei einer Temperatur von 900 °C konnte keine ausreichende γ′-Ausscheidungsgröße eingestellt werden.

Tabelle 3: Wärmebehandlungen der Legierungen ERBOCo-Reo und ERBOCo-Re1.

Experiment	*Wärmebehandlung*	*Bezeichnung der Wärmebehandlung*
Druckkriech-versuche	Homogenisierung 1280 °C / 8 Std. + Auslagerung 1050 °C / 5 Std. + Auslagerung 900 °C / 16 Std.	Standardwärme-behandlung
Atomsonden-tomographie	Homogenisierung 1280 °C / 24 Std. + Auslagerung 900 °C / 200 Std.	Zustand 900 °C / 200 Std.
	Wie Zustand 900 °C / 200 Std. + Auslagerung 1050 °C / 5 Std.	Zustand 1050 °C / 5 Std.
	Wie Zustand 900 °C / 200 Std. + Auslagerung 1100 °C / 5 Std.	Zustand 1100 °C / 5 Std.
Nanoindentierung und Mikrosäulen-Druckversuche	Standardwärmebehandlung + Abkühlen mit 1,5 °C / Std. Abkühlrate von 1200 °C auf 1050 °C + Halten bei 1050 °C / 100 Std.	Zustand NI 1050 °C
	Standardwärmebehandlung + Auslagerung 1100 °C / 1000 Std.	Zustand NI 1100 °C

B-haltige Kobaltbasis-Superlegierungen

Die B-haltigen Kobaltbasis-Superlegierungen wurden bei 1300 °C / 12 Std. in Vakuum lösungsgeglüht und bei 900 °C / 200 Std. unter Argonatmosphäre ausgelagert. Um eine PFZ, also einen γ′-ausscheidungsfreien Bereich an den Korngrenzen, zu vermeiden, wurde eine Reihe der CoAlW-0,04B und der CoAlW-0,12B Legierungen bei 1050 °C / 12 Std. lösungsgeglüht, was einer Temperatur über der γ′-Solvustemperatur [70] aber unter der Solvustemperatur der Boride entspricht. Darauffolgend wurden die γ′-Ausscheidungen bei 900 °C / 200 Std. ausgeschieden. Diese Zustände werden als 0,04B-noPFZ und 0,12B-noPFZ bezeichnet. Die B-Gehalte wurden mittels Glimmentladungsspektroskopie (GDOES, engl. Glow discharge optical emmission spectroscopy) an einem GD-Profiler (HORIBA, Kyoto/Japan) bei der *Neue Materialien Fürth GmbH* überprüft.

CoAlW (-2Ta, -2Ti, -2Nb, -4Cr) und CoTiCr

Die Wärmebehandlung der CoAlW-basierten Legierungen bestand aus einer Lösungsglühung bei 1300 °C / 12 Std. in Argonatmosphäre und

einer Auslagerung bei 900 °C für 200 Std. an Luft bzw. in einem eingekapselten Quarzrohr. Eine Ausnahme stellt die CoAlW-2Ta dar, welche einer Auslagerung bei 900 °C für 400 Std. unterzogen wurde. Die Legierung CoTiCr wurde bei 1150 °C lösungsgeglüht und anschließend bei 900 °C für 100 Std. ausgelagert.

4 Experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel werden die mikrostrukturellen und mechanischen Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Die experimentelle Vorgehensweise des Indentierungskriechens wird detailliert in Kapitel 5 beschrieben, da die Methode im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Simulationsmethoden wurden im Rahmen des SFB/TR 103 als Kooperationsprojekte durchgeführt und werden kurz in den jeweiligen Kapiteln vorgestellt.

4.1 Mikrosäulen- und TEM-Lamellen-Präparation mittels FIB

Mikrosäulen wurden mittels fokussiertem Ionenstrahl in einem FIB hergestellt. Bei diesem Prozess werden Ga-Ionen mit 30 kV beschleunigt, wodurch sehr lokal Material abgetragen werden kann. Die beiden verwendeten Zweistrahlgeräte waren ein *Crossbeam 540 (Zeiss, Oberkochen/ Deutschland)* und ein *Helios NanoLab 600i (FEI, Hillsboro/USA)*.
Mikrosäulen sollten zwischen Höhe *h* und Durchmesser *d* ein Verhältnis h/d von ungefähr ~ 2-3 aufweisen. Ist das Verhältnis kleiner, spielt die Reibung eine große Rolle, wobei bei einem größeren Verhältnis die Mikrosäulen leichter einknicken können.
Zur Präparation von einphasigen γ′-Mikrosäulen der Legierungen ERBOCo-Re0, ERBOCo-Re1 und NiAlTi wurde das *Helios NanoLab 600i* verwendet. Obwohl durch Wärmebehandlungen (siehe Kapitel 3.2.2 und 3.2.3) die γ′-Ausscheidungen möglichst groß eingestellt wurden, konnten keine Mikrosäulen mit Durchmessern größer als 1 µm hergestellt werden. Da diese Pillardimensionen relativ klein sind, wurde das *Helios NanoLab 600i*, welches mit einem piezo-gesteuertem Probentisch ausgestattet ist und dadurch ein präziseres, weniger drift-behaftetes Schneiden möglich ist, verwendet. Es wurden vier Herstellungsschritte, siehe Abbildung 11 (a), benutzt. Ausgehend von 22,5 µm Außendurchmesser und einem Ionenstrom von 9,3 nA, wurden die Mikrosäulen in drei Prozessschritten mit sukzessive kleineren Ionenströmen (790 pA und 80 pA) auf ihren Enddurchmesser präpariert. Durch die kleinen Ionenströme der letzten Präparationsschritte soll auch die Schädigung durch die Galliumionen minimiert werden. Die Außendurchmesser der jeweils folgenden Einzelschritte ist um ca. 0,5 – 1 µm größer als die Innendurchmesser des vorherigen Schritts.

Da die Mikrosäulen eine leicht kegelförmige Form aufweisen, wurde in einem vierten und letzten Schritt mit einem Ionenstrom von 24 pA, welcher mehrfach ausgeführt wurde, eine möglichst zylindrische Form eingestellt.

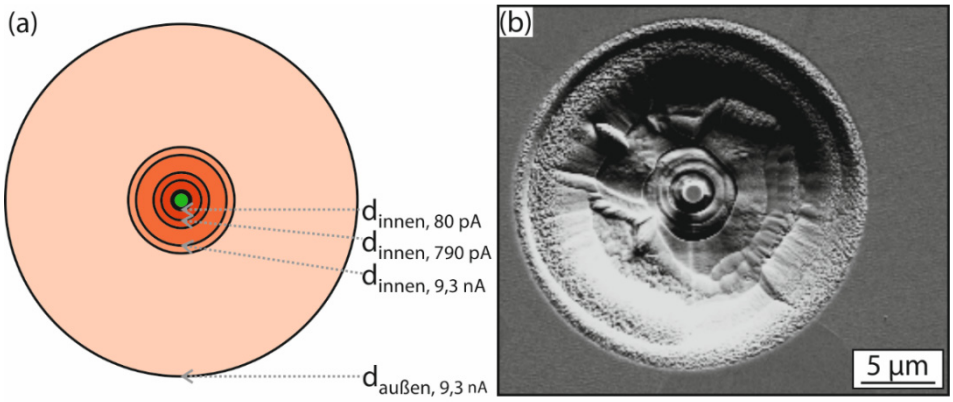

Abbildung 11: (a) Schematische Darstellung der Herstellungsschritte einer Mikrosäule mit einem Enddurchmesser von 1 µm (in grün dargestellt) mittels FIB. Der finale Prozessschritt mit einem Strom von 24 pA ist nicht dargestellt. (b) REM-Aufnahme einer präparierten Mikrosäule.

Größere Mikrosäulen mit einem Enddurchmesser von 4 µm wurden aus dendritischen- und interdendritischen Bereichen der Legierung ERBO1A präpariert. Hierbei kam ein *Crossbeam 540* zum Einsatz. Dabei wurde eine ähnliche Herstellungsstrategie wie bei den oben beschriebenen kleinen Mikrosäulen angewendet. Aufgrund der größeren Pillardimensionen, wurde der erste Schritt jedoch mit einem Ionenstrom von 15 nA ausgeführt, um den Materialabtrag in einer angemessenen Zeit realisieren zu können. Für die darauffolgenden Schritte wurden Ionenströme von 700 pA und 100 pA gewählt.
An verformten γ′-Ausscheidungen der Legierungen CoAlW, CoAlW-4Cr und verformten NiAlTi-Mikrosäulen, wurden Lamellen für Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durch die sogenannte lift-out-Methode [135] am *Helios NanoLab 600i* präpariert. Um eine Kontamination mit Ga-Ionen zu minimieren, wurde die Spannung in einem finalen Schritt auf 2 kV reduziert. Die Lamellen für Hochauflösende-STEM (HRSTEM, engl. High resolution scanning transmission electron microscopy) wurden zudem in einer Ionenmühle *Model 1040 NanoMill (Fishione, Export/USA)* bei 400 – 800 V weiter gedünnt. Dieser Präparationsschritt wurde am *Lehrstuhl für Mikro- und Nanostrukturforschung* an der *FAU* durchgeführt.

4.2 Präparation von freistehenden γ′-Ausscheidungen

Um einzelne, freistehende γ′-Ausscheidungen mechanisch testen zu können, muss zunächst die γ-Matrix durch Ätzen entfernt werden. Dabei wurden die Parameter der Elektropolitur so gewählt, dass ausschließlich die γ-Matrix geätzt wurde. Als Elektrolyt diente eine Lösung aus Ammoniumsulfat (0,5 g Pulver) und Weinsäure (0,5 g Pulver) in 50 ml Wasser. In diesen wurden die Proben unter einer Spannung von 6 V für eine Dauer von ca. 10-20 min geätzt. Alternativ kann bei gleicher Spannung und Dauer auch ein Elektrolyt aus 10 ml Phosphorsäure und 30 ml Wasser gewählt werden. Nach dem Ätzprozess wurden die Proben in einem Ethanolbad mit Ultraschall behandelt, sodass sich die γ′-Ausscheidungen im Ethanol verteilen. Mit einer Pipette wurde die Ethanol/γ′-Ausscheidungslösung auf einen Silizium-Wafer aufgebracht, woraufhin das Ethanol verdampfte und γ′-Ausscheidungen auf dem Wafer zurückblieben. Diese Prozedur wurde an den Legierungen CoAlW, CoAlW-2Ta, CoAlW-2Ti, CoAlW-2Nb, CoAlW-4Cr und CoTiCr durchgeführt.

4.3 Mikrostrukturcharakterisierung

Um Mikrostrukturen, Segregationen, Phasenzusammensetzungen und Defekte charakterisieren zu können, wurden verschiedene mikrostrukturelle Charakterisierungsmethoden eingesetzt.

4.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Mikrostrukturelle Untersuchungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) *Crossbeam 1540 EsB (Zeiss, Oberkochen/Deutschland)* durchgeführt. Zum einen kam ein Rückstreuelektronendetektor zum Einsatz, wobei ein Arbeitsabstand von 7 mm, eine Beschleunigungsspannung von 15 kV und eine Blende von 120 µm verwendet wurde. Zum anderen wurden die Legierungen mit einem Sekundärelektronendetektor untersucht, wobei ein Arbeitsabstand von 6 mm, eine Beschleunigungsspannung von 5 kV und eine Blende von 30 µm gewählt wurden. Die chemische Zusammensetzung erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS, engl. energy dispersive x-ray spectroscopy) durch den Detektor *Inca Energy 350 (Oxford Instruments, Abingdon/United Kingdom)*. Daneben wurde am *Lehrstuhl WTM* Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA, engl. electron-probe microanalysis), auch als wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie bekannt, an einem *JXA 8100 (Jeol, Akishima/Japan)* durchgeführt. Bei diesen Messungen wurden an der Legierung ERBO1 die Elementkonzentrationen auf der Dendritenskala bestimmt. Es wurde eine

Beschleunigungsspannung von 20 kV, eine Spotgröße von 5 µm und eine Verweildauer von 5 ms gewählt.
Das Probenmaterial wurde in *Technovit (Heraeus-Kulzer, Hanau/ Deutschland)* eingebettet, mit metallographischen Methoden bis Körnung 4000 geschliffen und mit einer Diamantsuspension bis 1 µm Körnung poliert. Anschließend erfolgte eine chemo-mechanische Politur mit einer Mischung aus *OPS (Struers, Ballerup/Dänemark)* und H_2O im Verhältnis 1:3.

4.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Untersuchungen von Versetzungen und planaren Defekten wurden im Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Dabei kamen, je nach Fragestellung, zwei Techniken zum Einsatz. Zum einen die konventionelle TEM, und zum anderen Rastertransmissionsselektronenmikroskopie (STEM, engl. Scanning transmission electron microscopy). Konventionelle TEM wurde sowohl für Aufnahmen mit unterschiedlichen Beugungsbedingungen, als auch zur Burgersvektoranalyse von Versetzungen verwendet. Diese Untersuchungen wurden an einem *CM200 (Philips, Amsterdam/ Niederlande)* mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt.
Im Folgenden wird kurz auf die Analyse des Burgersvektors einer Versetzung, dem sogenannten *g·b*-Kriterium eingegangen. Generell führen die lokal verzerrten Gitterebenen um Defekte, wie beispielsweise Versetzungen, zu unterschiedlichen Beugungsbedingungen in der näheren Umgebung eines Defekts. Dies ist schematisch in Abbildung 12 für eine Stufenversetzung gezeigt. Nur Nahe des Versetzungskerns wird die Bragg-Bedingung erfüllt, und die Elektronen werden von der optischen Achse weggebeugt. Da weiter entfernt vom Versetzungskern die Gitterebenen als nahezu unverzerrt angesehen werden können, wird die Bragg-Bedingung in diesen Fällen nicht erfüllt. Der Anregungsfehler *s* für einen bestimmten *g*-Vektor ist in diesen Fällen groß, und die Elektronen werden nur sehr schwach gestreut. Als Folge erscheint eine Versetzung im Hellfeldmodus dunkel und im Dunkelfeldmodus hell. Wie auch Abbildung 12 zu entnehmen ist, liegt der Versetzungskontrast einer TEM-Aufnahme nicht an der tatsächlichen Position der Versetzung, da direkt im Versetzungskern keine Verzerrungen der Gitterebenen vorliegt. Falls die Bedingung $g_{hkl} \cdot b = 0$ erfüllt ist, zeigt eine Schraubenversetzung keinen Kontrast. Für die eindeutige Charakterisierung einer Versetzung müssen zwei Vektoren g_1 und g_2 gefunden werden, die diese Bedingung erfüllen.

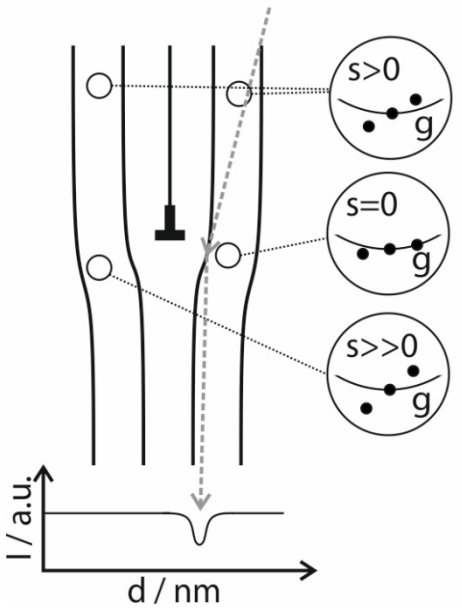

Abbildung 12: Verzerrung von Kristallebenen neben einer Stufenversetzung und dazugehörige Ewald-Kugeln. Nur nahe des Versetzungskerns wird die Bragg-Bedinung erfüllt. Nach [136].

Daraus folgend ergibt sich der Burgersvektor *b* aus $g_1 \times g_2$, da dieser Vektor parallel zu *b* ist [137,138]. Für den Fall von Stufen- und gemischten Versetzungen muss das Kriterium $g_{hkl} \cdot (b \times u) = 0$ erfüllt sein, damit Versetzungen keinen Kontrast zeigen. *u* stellt den Linienvektor dar.
STEM wurde an einem doppel-abberationskorrigiertem *Titan Themis³ 300 (FEI, Eindhoven/Niederlande)* am *Lehrstuhl für Mikro- und Nanostrukturforschung* an der *FAU* durchgeführt, um Verformungsmechanismen und die chemische Zusammensetzung verformter NiAlTi-Mikrosäulen oder γ′-Ausscheidungen detaillierter untersuchen zu können. Die Beschleunigungsspannung betrug 300 kV. Um Beugungskontrast von Versetzungen zu erhalten, wurde annulare Dunkelfeld-STEM (ADF-STEM, engl. Annular dark field scanning transmission electron microscopy) an niedrig indizierten Kikuchi-Bändern durchgeführt [139]. Die Aufnahmen wurden hierbei mit einer mittleren Kameralänge von 285 mm durchgeführt. Zusätzlich wurde HRSTEM und EDXS bei 300 kV durchgeführt. Die TEM-EDXS-Elementverteilungskarten wurden mit dem Super-X Detektorsystem *ChemiSTEM™ (Bruker, Billerica/USA)* untersucht. Die Karten wurden driftkorrigiert und in einer Aufnahmedauer von 55 Minuten akquiriert. Die Karten quantifizieren die Konzentrationen des jeweiligen Elements durch Angabe

einer Farbskala. Untersuchungen B-reicher Ausscheidungen in der Legierung CoAlW-0,04B wurden unter Verwendung des Spektrometers *Tridiem 863 (Gatan, Pleasanton/USA)* durchgeführt. Basierend auf energiegefilterter TEM (EFTEM, engl. energy-filtered transmission electron microscopy) wurden Karten der Elemente B, Co und W durch die drei-Fenster-Methode aufgenommen. Proben für EFTEM Untersuchungen wurden durch Schleifen, Dimpeln und Dünnen durch Ar-Ionen, mithilfe eines *PIPS (Gatan, Pleasanton/USA)*, hergestellt.

4.3.3 Atomsondentomographie

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einzelner Phasen wurde APT durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden aus einer sehr feinen Spitze durch Feldverdampfung Ionen abgelöst. Aus Flugzeit zwischen Spitze und Detektor kann auf die Masse des Elements geschlossen werden. Aus den Koordinaten des Ankunftsorts auf dem Detektor, kann die ursprüngliche Lage des Ions in der Spitze berechnet werden. Nach diesem Prinzip wird die Spitze sukzessive verdampft und schließlich wieder rekonstruiert.
Die APT Messungen wurden am *Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf* durchgeführt. Zur Verfügung stand eine *LEAP 3000X HR (Cameca Instruments, Madison/USA)*, welche im gepulsten Lasermodus betrieben wurde. Laserpulse mit einer Wellenlänge von 532 nm, 12 ps Pulslänge, 0,4 nJ Energie und 100 kHz Frequenz wurden angelegt, um die Spitze zu verdampfen. Die Temperatur der Spitzen wurde bei ca. 40 K gehalten. Die Datenrekonstruktion und Analyse erfolgte mit dem Softwarepaket *IVAS™ (Cameca Instruments, Madison/USA)*. Zur Bestimmung der Konzentration einzelner Elemente und Segregationen an Korngrenzen wurden Profile über die γ/γ′-Grenzfläche (Proxigramme) angelegt [140]. Um zu vermeiden, dass die Konzentrationen der γ- und der γ′-Phasen von Elementsegregationen an den Grenzflächen beeinflusst werden, wurden die Zusammensetzungen aus Subvolumina mindestens 4 nm von der Grenzfläche entfernt bestimmt. Die ersten ca. 1 Millionen Ionen wurden aufgrund der durch die Spitzenherstellung mittels FIB entstandene Kontamination durch Ga-Ionen von jeder Messung verworfen.
Spitzen der Legierungen ERBOCo-Re0, ERBOCo-Re1, CoAlW-0,005B und CoAlW-0,12B wurden mit einem Zweistrahlgerät *Helios NanoLab 600i (FEI, Hillsboro/USA)* durch eine konventionelle lift-out Methode präpariert [141].

4.4 Mikromechanische Untersuchungen

Ein besonderer Fokus dieser Arbeit liegt auf der mikromechanischen Charakterisierung. Dabei werden mehrere Messmethoden wie Nanoindentierung, Druckversuche an Mikrosäulen und freistehenden γ′-Ausscheidungen und das Indentierungskriechen angewendet. In den folgenden Unterkapiteln werden die jeweiligen Methoden hinsichtlich der theoretischen Grundlagen und ihren Anwendungen an Superlegierungen beleuchtet, sowie die experimentelle Vorgehensweise beschrieben. Sowohl die Druckversuche an Mikrosäulen als auch das Indentierungskriechen wurden in dieser Arbeit auch bei erhöhten Temperaturen bis zu 750°C durchgeführt, woraus sich weitere experimentelle Herausforderungen ergeben, die in den Unterkapiteln ebenfalls aufgegriffen werden.

4.4.1 Nanoindentierung

Theoretische Grundlagen

Die Nanoindentierung erlaubt die Bestimmung mechanischer Eigenschaften, wie beispielsweise Härte und Elastizitätsmodul, aus sehr kleinen Materialvolumina, etwa einzelner Phasen in mehrphasigen Materialien. Die Methode kann den tiefenregistrierenden Härteprüfverfahren zugeordnet werden, bei dem eine Spitze definierter Geometrie kontrolliert in eine Probenoberfläche gedrückt wird. Die Kraft und die Eindringtiefe werden während des kompletten Eindringvorgangs kontinuierlich aufgezeichnet (siehe Abbildung 13(a)). Aus der Bestimmung der Kontaktsteifigkeit kann dann die Kontaktfläche zwischen Probe und Eindringkörper bestimmt werden. Bei der Nanoindentierung kommen in den meisten Fällen pyramidale Eindringkörper zum Einsatz, wobei die Berkovich-Pyramide und die Würfelspitzengeometrie (engl. cube corner) am häufigsten verwendet werden. Die dazugehörigen Kennwerte einer Berkovich-Spitze sind in Abbildung 13(b) dargestellt.

Das Ergebnis der geregelten Lastaufbringung und Entlastung ist eine Kraft-Eindringkurve wie in Abbildung 13(a) gezeigt [142]. Unter Annahme einer rein elastischen Rückfederung des Materials bei der Entlastung, kann die von Sneddon [143] definierte Kontaktsteifigkeit *S*, welche eine Ableitung der Kraft *P* nach der Eindringtiefe *h* darstellt, berechnet werden:

$$S = \frac{\partial P}{\partial h} = 2E_r\sqrt{\frac{A_c}{\pi}} \tag{16}$$

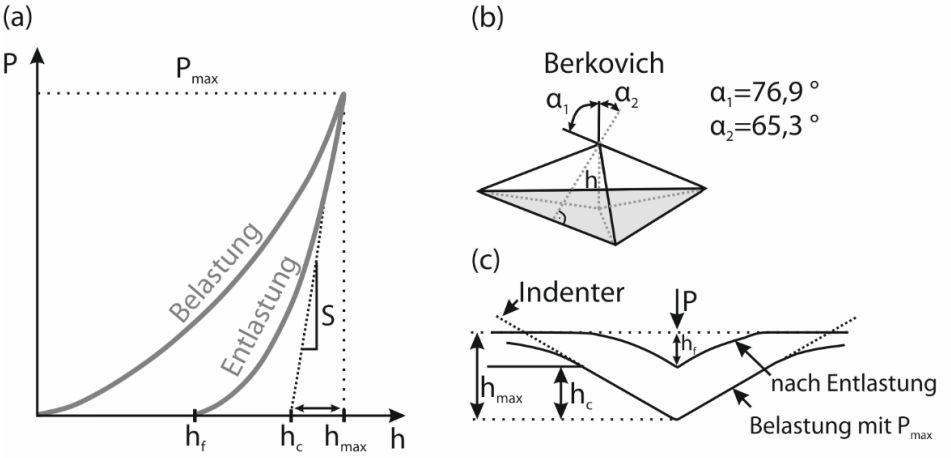

Abbildung 13: Schematische Darstellung einer (a) Kraft-Eindringkurve mit den dazugehörigen Kennwerten, (b) Geometrie der Berkovich-Spitze und (c) Kontaktregion zwischen Indenter und Probe nach Belastung mit P_{max} und Entlastung. Nach [142].

Pharr et al. [144] konnte zeigen, dass die Kontaktsteifigkeit *S* einen mathematischen Zusammenhang zwischen reduziertem Elastizitätsmodul E_r und Kontaktfläche A_c darstellt, was für alle radialsymmetrischen Prüfkörper gilt. Der reduzierte Elastizitätsmodul ist definiert als:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_m^2}{E_m} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{17}$$

E_m und ν_m bezeichnen dabei den Elastizitätsmodul und die Querkontraktionszahl des Probenmaterials; E_i und ν_i die des Indentermaterials.
Unter Verwendung der Methode nach Oliver und Pharr [142], welche auf der Theorie von Sneddon [143] basiert, kann der reduzierte Elastizitätsmodul und die Härte aus einer Kraft-Eindringkurve bestimmt werden. Die wichtigsten Kenngrößen der Kraft-Eindringkurve sind die maximale Kraft P_{max}, die maximale Eindringtiefe h_{max}, sowie die verbleibende Eindringtiefe h_f. Aus der Differenz der maximalen Eindringtiefe h_{max} und der elastischen Verformung h_{el} kann auf die Kontakttiefe h_c geschlossen werden:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \tag{18}$$

Der Geometriefaktor ε nimmt für parabolische Prüfkörper einen Wert von 0,75 an [145].

Wird der Entlastungsast durch eine Potenzfunktion

$$P = A(h-h_f)^m \tag{19}$$

mit den Fitparametern A, m und h_f angefittet, kann nach Gleichung (20) die Kontaktsteifigkeit S durch die Ableitung der Fitfunktion nach der maximalen Eindringtiefe h_{max} am Punkt maximaler Last P_{max} bestimmt werden:

$$S = \left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_{|h=h_{max}} = A(m-1)(h_{max}-h_f)^{m-1} \tag{20}$$

Die projizierte Kontaktfläche A_c, ergibt sich aus der Spitzenformfunktion, welche die projizierte Fläche in Abhängigkeit von der Eindringtiefe angibt. Die Spitzengeometrie muss zunächst an einem Material mit bekannten mechanischen Eigenschaften kalibriert werden. Dafür eignet sich Quarzglas mit seinen isotropen mechanischen Eigenschaften von E=72 GPa und ν=0,18. Gleichung 21 beschreibt die Spitzenformfunktion:

$$A(h_c) = a_0h_c^2+a_1h_c+a_2h_c^{1/2}+a_3h_c^{1/4}+a_4h_c^{1/8}+... \tag{21}$$

a_o ist eine Geometriekonstante und entspricht für eine perfekte Berkovich-Pyramide 24,5. a_i sind weitere Fitparameter, welche die Abweichung der realen von der idealen Geometrie beschreiben.
Letztendlich können nach Bestimmung der projizierten Kontaktfläche A_c die Härte und der reduzierte Elastizitätsmodul E_r bestimmt werden:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \tag{22}$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}\frac{S}{A_c} \tag{23}$$

Der Korrekturfaktor β beträgt für die Berkovich-Pyramide 1,034 [146]. Mit Gleichung (17) kann anschließend der Elastizitätsmodul E_m des Probenmaterials berechnet werden.
Nach Atkins und Tabor [147] kann durch den sogenannten Constraint-Faktor C ein Zusammenhang zwischen Härte H und Fließspannung σ_f bei einer repräsentativen Dehnung [148], welche abhängig von Spitzengeometrie und Materialparameter ist, hergestellt werden:

$$C = \frac{H}{\sigma_f} \tag{24}$$

Der Constraint-Faktor *C* kann nach Bolshakov und Pharr [149] abgeschätzt werden, und ergibt für Metalle mit einem voll-plastischen Verhalten einen Wert von etwa 3.
Es hat sich erwiesen, dass die Nanoindentierung eine hilfreiche Methode darstellt, um unterschiedlichste Gefügeinhomogenitäten bei Superlegierungen zu untersuchen [35,150–154]. Tromas et al. [150] zeigen durch ein Härte-Mapping an einer einkristallinen Nickelbasis-Superlegierung mit dendritischer Mikrostruktur, dass der Dendritenkern eine leicht erhöhte Härte im Vergleich zum interdendritischen Bereich aufweist. Die Autoren führen dies auf einen höheren Refraktärmetallgehalt und eine kleinere γ′-Ausscheidungsgröße im Dendritenkern zurück.
Göken und Kempf [151] nutzten die Nanoindentierung erstmals zur separaten Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls der γ- und der γ′-Phase an den Nickelbasis-Superlegierungen CMSX-6 und Waspaloy. Eine signifikant höhere Härte der γ′-Phase wurde dokumentiert, wobei der Elastizitätsmodul der beiden Phasen in etwa gleiche Werte aufweist. Neben den mechanischen Eigenschaften der γ- und γ′-Phasen, bestimmte ur Rehman [152] auch die einer TCP-Phase, welche einen vergleichbaren reduzierten Elastizitätsmodul aber eine etwa doppelt so hohe Härte als die γ-Phase aufweist. Der Einfluss von Re auf die lokalen mechanischen Eigenschaften in Nickelbasis-Superlegierungen wurde von Durst und Göken [35] und Neumeier et al. [153] untersucht. In beiden Studien konnte übereinstimmend gezeigt werden, dass die Härte der γ-Matrix mit steigendem Re-Gehalt steigt, die Härte der γ′-Phase jedoch auf gleichem Niveau bleibt. Zurückzuführen ist dies auf die starke Verteilung von Re in die γ-Matrix. Eine Zugabe von Ru bewirkt eine Steigerung der γ- aber auch der γ′-Festigkeit, was zum einen an einer weniger starken Verteilung von Re und Mo, zum anderen von Ru selbst erklärt wird [153].
Auch an Kobaltbasis-Superlegierungen wurde die Nanoindentierung zur Untersuchung des Einflusses von Ti und Ta auf die lokalen mechanischen Eigenschaften der γ- und der γ′-Phasen genutzt [12]. Dabei konnte eine Steigerung der Härte durch das stark in der γ′-Phase angereicherte Element Ta dokumentiert werden.
Nanoindentierungen bei hohen Temperaturen wurde von Sawant und Tin [155] an einer CMSX-4 Legierung zur Bestimmung von Härte und Elastizitätsmodul bis 400 °C durchgeführt. In einer Arbeit von Gibson et al. [154] konnten sowohl Härte und Elastizitätsmodul, als auch die Kriecheigenschaften einer CMSX-4 Legierung und einer MCrAlY Schutzschicht bis zu Temperaturen von 1000 °C bestimmt werden.

Experimentelle Vorgehensweise

Die lokale Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls wurde an einem *Nanoindenter XP* oder *Nanoindenter G200 (beide Keysight Technologies, Santa Clara/USA)*, welche mit einer Berkovich-Spitze aus Diamant ausgestattet waren, durchgeführt. Die Spitzenkalibrierung erfolgte vor den jeweiligen Versuchsreihen an amorphem Quarzglas (E=72 GPa, ν=0,18). Die Messungen erfolgten mit der sogenannten CSM-Methode (engl. continuous stiffness method), wobei das Lastsignal mit einer Schwingung von 45 Hz überlagert wird, und somit kontinuierlich die Kontaktsteifigkeit bestimmt werden kann. Die Versuche erfolgten mit einer konstanten Indentierungsdehnrate von $5 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$. Die finalen Eindringtiefen variierten je nach Fragestellung und sind in den jeweiligen Kapiteln angegeben. Härte und Elastizitätsmodul werden nach der Oliver-Pharr Methode [142] ausgewertet. Zur Auswertung wurde für den Diamantindenter ein Elastizitätsmodul E_i von 1141 GPa und eine Querkontraktionszahl ν_i von 0,07, sowie für Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen eine Querkontraktionszahl ν_m von 0,3 herangezogen.

4.4.2 Druckversuche an Mikrosäulen und freistehenden γ′-Ausscheidungen

Theoretische Grundlagen

Die Technik des fokussierten Ionenstrahls (FIB, engl. focused ion beam) ermöglicht die Präparation von Proben mit Größen im Submikrometerbereich. Uchic et al. [156,157] nutzten diese Möglichkeit erstmals aus, um Mikrosäulen, auch oft als Micropillar bezeichnet, in Ni_3Al zu schneiden. Diese Probengeometrie hat den Vorteil, dass sich bei mechanischer Belastung, wie auch bei makroskopischen Druckversuchen, ein nahezu uniaxialer Spannungszustand einstellt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, einkristalline Mikrosäulen aus individuellen Körnern einer polykristallinen Mikrostruktur zu testen. Dadurch können durch die unterschiedlichen Orientierungen ausgewählte Gleitsysteme angesprochen, und daraus die kritisch aufgelöste Schubspannung bestimmt werden. Diese Gegebenheit nutzten auch Chen et al. [158] an $Co_3(Al,W)$, jedoch konnte keine Orientierungsabhängigkeit der kritisch aufgelösten Schubspannung ausfindig gemacht werden. Darüber hinaus wurde der Effekt ansteigender Fließspannung bei immer kleiner werdenden Durchmessern der Säulen, auch als Größeneffekt bekannt, an Mikrosäulen der Phasen Ni_3Al [156,157,159] und $Co_3(Al,W)$ [158] untersucht. Auch zu unterschiedlichen Legierungen mit einer γ/γ′-Mikrostuktur, wie etwa René N5 [160] und UM-F19 [159], liegen Untersuchungen

durch Mikrosäulen hinsichtlich des Größeneffekts vor. Eine Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der dendritischen und interdendritischen Bereiche einer Mikrostruktur im Gusszustand wurde von Shade et al. [160] durch Mikrosäulen-Druckversuche bei Raumtemperatur (RT) angestellt. Die Mikrosäulen aus dendritischen Bereichen zeigen eine erhöhte Fließspannung bei 1 % plastischer Verformung, verglichen mit denen in interdendritischen Bereichen. Korte et al. [161] ermittelten elastische und plastische mechanische Eigenschaften der Legierung CMSX-4 durch Mikrosäulen-Druckversuche bei Temperaturen von bis zu 630 °C.
Die Implantation von Ga-Ionen bei der Probenpräparation kann allerdings die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften beeinflussen [162]. Greer et al. [163] stellten Mikrosäulen aus Gold mit drei unterschiedlichen FIB-basierten Ansätzen her: herkömmliche FIB-Präparation, FIB-Präparation mit anschließender Wärmebehandlung und FIB-Präparation mit finalem Abtrag durch niederenergetische Ar-Ionen, wobei durch die herkömmliche FIB-Präparation am meisten Schädigung durch die Ga-Ionen eingebracht worden ist. Da keine signifikanten Unterschiede in der Fließspannung nach Verformung der Mikrosäulen gefunden wurde, folgerten die Autoren, dass der auftretende Größeneffekt nicht auf die Schädigung der Ga-Ionen zurückzuführen ist. Auch El-Awady et al. [164] berichten einen vernachlässigbaren Einfluss der Schädigung durch Ga-Ionen auf die Fließspannung. Kiener et al. [165] bestimmten die Eindringtiefe der Ga-Ionen in Cu für eine Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Strom von 10 nA zu etwa 35 nm. Für kleinere Ströme, welche für die finalen Präparationsschritte üblich sind, wäre eine kleinere geschädigte Randschicht zu erwarten. Eine Folgerung der Studie [165] ist, dass der Einfluss der FIB-Schädigung auf die mechanischen Eigenschaften eine zunehmende Rolle spielt, wenn das Pillarvolumen klein ist, verglichen mit dem durch die Ga-Ionen geschädigten Volumen.
Eine Möglichkeit, eine Ga-Kontamination zu umgehen besteht darin, durch Ätzprozesse einzelne mikrostrukturelle Bestandteile aus dem Vollmaterial freizustellen und diese anschließend mechanisch zu charakterisieren. In Superlegierungen können zum Beispiel γ′-Ausscheidungen freigeätzt werden. Druckversuche an solchen freistehenden, defektfreien Ni_3Al-Ausscheidungen wurden in einigen wenigen Studien [166–170] durchgeführt. Aufgrund der Abwesenheit von Defekten, müssen solche erst nukleiert werden [168–170]. Infolgedessen sind bei diesen Versuchen sehr hohe Fließspannungen und Sprünge in der Dehnung ausfindig zu machen. Detaillierte Untersuchungen zu den Verformungsmechanismen freistehender γ′-Ausscheidungen nach der Verformung durch beispielsweise

elektronenmikroskopische Methoden sind in der Literatur bislang nicht zu finden.

Experimentelle Vorgehensweise

Mikrosäulen-Druckversuche bei Raumtemperatur wurden an den Legierungen ERBOCo-Reo und ERBOCo-Re1 am Nanoindenter G200 durchgeführt. Für diese Versuche wurde ein Kegelstumpfindenter aus Diamant mit einem Durchmesser von 8 µm verwendet. Durch ein Goniometer wurde die Oberfläche der Mikrosäule parallel zum Indenter ausgerichtet. Die Verformung geschah mit einer Lastrate von 50 μNs^{-1} und wurde bei einer Verschiebung von 200 nm gestoppt. Zur Bestimmung der Spannung wurde der Durchmesser der Mikrosäule an der Oberfläche verwendet.

Mikrosäulen-Druckversuche bei erhöhten Temperaturen wurden an den NiAlTi-Mikrosäulen bis 665°C und bei den ERBO1A-Mikrosäulen bis 785 °C durchgeführt. Für diese Versuchsreihen wurde ein *in-situ Indenter (Alemnis, Thun/Schweiz)* mit einem Modul für Messungen bei hohen Temperaturen im *Labor für Materialmechanik und Nanostrukturen* an der *Eidgenössischen Materialprüfanstalt (EMPA)* in *Thun* verwendet. Der Indenter ist in einem REM 962 *(Zeiss, Oberkochen/Deutschland)* installiert. Der Indenter aus Wolframcarbid hatte ebenfalls eine Kegelstumpfgeometrie mit einem Durchmesser von 6 µm. Vor Versuchsbeginn wurde das System durch eine Haltezeit bei der jeweiligen Temperatur stabilisiert. Durch individuelle Widerstandsheizer können Indenter und Probe separat beheizt werden, und somit der Kontaktdrift durch gezielte Änderung der Indenter/Probentemperatur minimiert werden. Dies geschieht durch Indents in das Vollmaterial, anschließender Entlastung und Haltedauer von 30 s bei einer konstanten Last von 1 mN, wie in Abbildung 14 dargestellt. Für eine bestimmte Kombination aus Indenter/ Probentemperatur, kann dann während der Haltezeit aus der Verschiebung die thermische Drift bestimmt werden. Im Falle des in Abbildung 14 gezeigten Beispiels, vor Beginn der Mikrosäulen-Druckversuche an NiAlTi, lässt sich eine thermische Drift von etwa 2 nm/min bei einer Indentertemperatur von 665 °C und einer Probentemperatur von 702 °C einstellen.

Da die Thermoelemente hinter Probe und Indenter angebracht sind, musste die exakte Probenoberflächentemperatur durch eine in [171] beschriebenen Prozedur an Mo kalibriert werden. Bei der im Ergebnissteil angegebenen Temperatur handelt es sich um die Probenoberflächentemperatur.

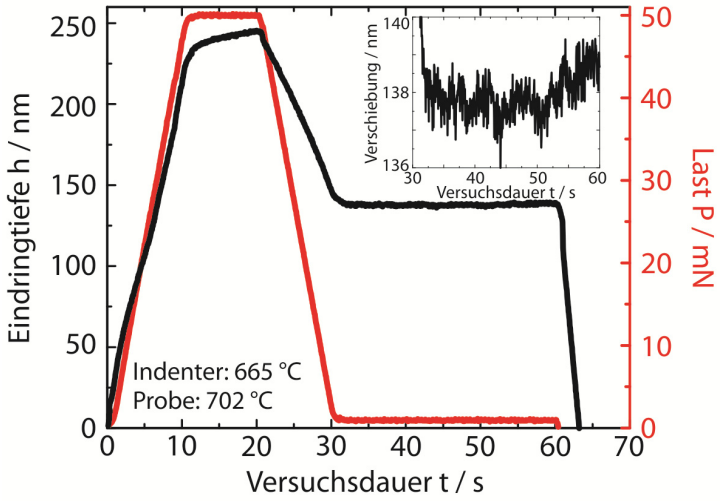

Abbildung 14: Ermittlung des Kontaktdrifts vor Beginn der Mikrosäulen-Druckversuche an NiAlTi. Aus den Verschiebungen während der Haltezeit kann die thermische Drift zu etwa 2 nm/min abgeschätzt werden, bei einer Indentertemperatur von 665 °C und einer Probentemperatur von 702 °C.

Alle Mikrosäulen-Druckversuche bei erhöhten Temperaturen wurden verschiebungskontrolliert mit einer Verschiebungsrate von 10 nm/s verformt. Druckversuche an freistehenden γ′-Ausscheidungen der Legierungen CoAlW, CoAlW-2Ta, CoAlW-4Cr und CoTiCr wurden mit einem in-situ Indenter *NanoFlip (Nanomechanics, Oak Ridge/USA)* am *Institut Physikalische Metallkunde* an der *Technischen Universität Darmstadt* durchgeführt. Der in-situ Indenter war in einem REM *MIRA3 (Tescan, Brünn/Tschechische Republik)* installiert. Für die Druckversuche wurde ein Kegelstumpfindenter aus Diamant mit einem Durchmesser von 7 µm verwendet. Weitere Druckversuche wurden an den Legierungen CoAlW-2Ti und CoAlW-2Nb mit dem in-situ Indenter *PI 88 SEM PicoIndenter (Hysitron, Minneapolis/USA)* in einem REM *Crossbeam 1540 EsB (Zeiss, Oberkochen/Deutschland)* durchgeführt. Die Druckversuche erfolgten kraftkontrolliert mit einer Belastungsrate von 50 μNs^{-1}. Die Spannung wurde aus der rechteckigen Fläche berechnet.

4.4.3 Indentierungskriechen

In der Literatur sind einige Ansätze zur Bestimmung der lokalen Kriecheigenschaften von Werkstoffen zu finden. Einen Ansatz stellt die tiefenregistrierende Nanoindentierung mit einer pyramidalen Spitze dar, wobei der Indenter bei einer bestimmten Last für eine bestimmte Zeit in Kontakt

mit dem Material gebracht wird [172–176]. Gerade bei längeren Versuchsdauern und erhöhten Temperaturen können bei dieser Methode einige experimentelle Probleme auftreten. Bei Versuchen mit pyramidalen Spitzen ist eine konstante Spitzenformfunktion während der gesamten Versuchsdauer essentiell zur Bestimmung von Elastizitätsmodul und Härte. Kleinste Änderungen, hervorgerufen durch Oxidation oder Reaktion zwischen Indenter- und Probenmaterial, haben deshalb einen Einfluss auf die ermittelten Materialkennwerte [161,177,178]. Eine weitere Schwierigkeit bei pyramidalen Spitzen stellt die zunehmende Kontaktfläche mit zunehmender Eindringtiefe dar und die daraus resultierende kontinuierliche Abnahme der Spannung. Durch eine einfachere Indentergeometrie, wie beispielsweise zylindrische Indenter, kann der letzte Punkt umgangen werden. Einige Beispiele aus der Literatur zeigen, dass mit zylindrischen Indentern die Kriecheigenschaften bestimmt werden können [179–187]. Chu und Li [188,189] konnten durch Eindruck-Kriechversuche (engl. impression creep) die Aktivierungsenergie Q für β-Zinn [188] und den Spannungsexponenten n für krz-Succinonitril [189] bestimmen, und eine Vergleichbarkeit zu uniaxialen Kriecheigenschaften aufzeigen. In weiteren Studien wurden kleine Indenter mit Durchmessern < 1 µm verwendet, um die Eigenschaften dünner Schichten zu charakterisieren [190,191]. Jedoch war die maximale Testtemperatur bei diesen Versuchen auf 125 °C beschränkt. Eine Reihe weiterer Studien konnte zeigen, dass Indentierungskriechversuche bis zu Temperaturen von 1050 °C mit hoher thermischer Stabilität bis zu mehreren Stunden Versuchsdauer durchgeführt werden können [192,193]. Auch an Materialien für den Einsatz bei erhöhten Temperaturen [192,194] wurde das Indentierungskriechen erfolgreich durchgeführt, wie etwa an einer TiAl-Legierung von Dorner et al. [192]. Die angesprochenen Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen nutzten jedoch Indenterdurchmesser ≥ 1 mm, was für Untersuchungen auf lokaler Skala zu groß ist. Experimentelle Herausforderungen, die mit Messungen bei erhöhten Temperaturen einhergehen, werden im folgenden Kapitel 4.4.4 beschrieben.

Eine anerkannte Methode, um Indentierungkriechdaten in uniaxiale Kriechdaten zu konvertieren, ist die „Referenzspannungs-Methode“ für polykristalline Materialien von Hyde et al. [195]. Die Grundannahme ist ein Zusammenhang aus Spannung unter dem Indenter σ_{ind} zu uniaxialer Spannung σ, sowie der Eindringrate $\dot{h}$ zu der uniaxialen Dehnrate $\dot{\varepsilon}$: Dies bedeutet wiederum, dass auch beim Indentierungskreichen das Nortonsche Kriechgesetz gilt.

$$\sigma = c_1 \cdot \sigma_{\mathrm{ind}} \tag{25}$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{h}}{c_2 \cdot d} \tag{26}$$

In den Gleichungen (25) und (26) sind c_1 und c_2 Umrechnungsfaktoren und d der Indenterdurchmesser.

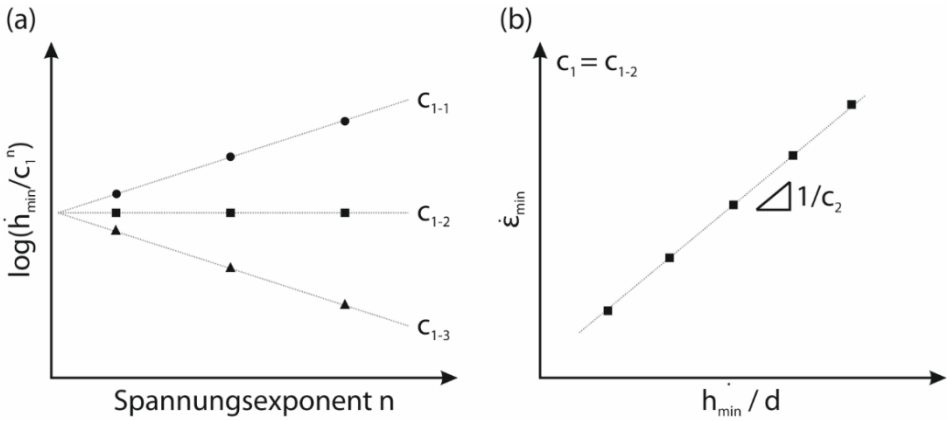

Abbildung 15: Ermittlung von Faktoren zur Umrechnung von Indentierungskriechdaten in uniaxiale Kriechdaten, (a) Normalisierte minimale Eindringrate $\dot{h}$ als Funktion des Spannungsexponenten für unterschiedliche Parameter c_1 bei gleicher Spannung, (b) Minimale Dehnrate gegen minimale Eindringrate geteilt durch den Indenterdurchmesser für unterschiedliche Spannungen. Nach [195].

Eine Auftragung von $\log(\dot{h}_{min}/c_1^n)$ als Funktion des Spannungsexponenten n, liefert eine Lösung für c_1 unabhängig vom Spannungsexponenten. Alle weiteren Materialparameter werden dabei konstant gehalten. In Abbildung 15(a), stellt $c_{1\text{-}2}$ eine Lösung dar. Mit einer Lösung für c_1 erfolgt die Bestimmung von c_2 aus der Steigung durch Auftragung der minimalen Dehnrate $\dot{\varepsilon}_{min}$ über die minimale Eindringrate $\dot{h}_{min}$ bezogen auf den verwendeten Indenterdurchmesser d (Abbildung 15(b)).
Zielsetzung in dieser Arbeit ist es, mit kleinen Indenterdurchmessern (< 50 µm) bei Versuchstemperaturen von bis zu 750 °C Untersuchungen der lokalen Kriecheigenschaften zu ermöglichen.

4.4.4 Experimentelle Herausforderungen für mikromechanische Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen

Die Durchführung mikromechanischer Messungen bei erhöhten Temperaturen bringt einige experimentelle Herausforderungen mit sich, welche in

mehreren Studien näher beleuchtet wurden [161,171,177,196–199]. Ein besonderes Augenmerk ist dabei auf die Beeinflussung der Messelektronik, die Oxidation des Probenmaterials, die Schädigung des Indentermaterials [178] und den thermischen Drift zu legen [197,198]. Durch Erhöhung der Temperaturen und Aufheizen von Komponenten werden im Messsystem thermische Gradienten verursacht. Durch eine entsprechende Haltezeit kann das System stabilisiert und der thermische Drift reduziert werden. Bei unterschiedlichen Temperaturen von Indenter und Probenmaterial kommt es bei Kontakt zu einem Wärmeaustausch, was ebenfalls einen thermischen Drift verursacht. Geräte mit separater Beheizung von Indenter und Probe erlauben durch Angleichen der Temperaturen den Kontaktdrift zu minimieren [200]. Wheeler et al. [171] und Wheeler und Michler [198] zeigt je nach Richtung des thermischen Gradienten zwischen Indenter und Probe einen entsprechenden Einfluss auf die Kraft-Eindringkurven.
Darüber hinaus muss ein passendes Indentermaterial eingesetzt werden. Zum einen kann das Spitzenmaterial oxidieren, insbesondere dann, wenn die Versuche nicht unter Inertgasatmosphäre oder Vakuum durchgeführt werden [178]. Gerade Diamant, welcher aufgrund seiner hohen Härte ein favorisiertes Indentermaterial ist, ist für Oxidation bei Temperaturen ≥ 400 °C bekannt. Zum anderen kann der direkte Kontakt zwischen Indenter und Probenmaterial zu einer Reaktion führen. Als prominentes Beispiel kann hier der Kontakt zwischen Diamant und Stahl angeführt werden, was bei erhöhten Temperaturen zur Bildung des Karbids Fe_3C führt [201]. In einer Veröffentlichung von Wheeler et al. [201] werden mögliche Reaktionen einiger Spitzen/Probenmaterial-Kombinationen aufgezeigt.
Wird zudem eine Oxidation der Probenoberfläche durch z.B. Vakuum [161,177,199] oder Inertgasumgebung [177] verhindert, können durch Systeme speziell mit individueller Spitzen- und Probenbeheizung mikromechanische Versuche bis zu 750 °C durchgeführt werden [199].

4.5 Druck- und Kriechversuche

Druckversuche an den Legierungen CoAlW, den B-haltigen Kobaltbasis-Superlegierungen und NiAlTi von Raumtemperatur bis 750 °C wurden mit einer von *Hegewald & Peschke (Nossen/Deutschland)* modernisierten Universalprüfmaschine durchgeführt. Die zylindrischen Proben hatten einen Durchmesser von 3 mm und eine Höhe von 4,5 mm. Als Dehnrate wurde $10^{-4}\ s^{-1}$ gewählt.
Um eine Lokalisierung der plastischen Verformung in der Mikrostruktur der Legierungen CoAlW-0,04B und 0,04B-noPFZ zu identifizieren, wurde eine digitale Bildkorrelation (DIC, engl. Digital image correlation) mit

der Software *Veddac (Chemnitzer Werkstoffmechanik GmbH, Chemnitz/ Deutschland)* ausgeführt. Dafür wurde eine rechteckige Probe mit einer Höhe von 4,5 mm und einer Kantenlänge von 2,8 mm poliert, um vor und nach einer plastischen Verformung von 1 % REM-Aufnahmen von der gleichen Stelle machen zu können. Durch ein Bildmuster wurde von jedem Punkt die Verschiebung u_y aufgenommen und daraus die Scherung $\frac{du_y}{d_x}$ berechnet.

Die Druckkriechversuche an den Legierungen ERBOCo-Re0, ERBOCo-Re1 erfolgten bis zu Temperaturen von 1050 °C an einer Kriechapparatur mit pneumatischer Lastaufbringung. Bei der Probengeometrie handelte es sich ebenfalls um zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Höhe von 6 mm.

5 Methodenentwicklung zur Bestimmung der lokalen Kriecheigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode zur Bestimmung der lokalen Kriecheigenschaften mit einem zylindrischen Indenter bei Temperaturen von bis zu 750 °C entwickelt. Dabei wird ein thermomechanischer Analysator der Firma *Netzsch* eingesetzt. Hintergrund ist, zum einen die thermische Drift durch das Konzept gleichzeitiger Indenter und Probenbeheizung möglichst gering zu halten, um somit längere Versuchszeiten realisieren zu können. Lange Haltezeiten bei konstanter Spannung sind notwendig, um eine stationäre Eindringrate generieren zu können. Zum anderen soll durch eine zylindrische Indentergeometrie eine konstante Spannung eingestellt werden. Dabei soll der Indenterdurchmesser 25 µm nicht überschreiten, um die Kriecheigenschaften individueller Gefügeinhomogenitäten auf dieser Längenskala bestimmen zu können. In den nächsten Unterkapiteln werden zunächst der Aufbau und die Optimierungen der Apparatur vorgestellt. Im Weiteren wird auf Einflussfaktoren, welche während der Versuchsführung auftreten können, eingegangen und der Versuchsablauf vorgestellt. Die Validität der Methode wird schließlich an reinem Ni und Ni-(Ta,Re,W)-Mischkristallen bei 650 °C und unterschiedlichen Spannungen demonstriert und eine mögliche Vorgehensweise zum Vergleich mit uniaxialen Kriechdaten aufgezeigt und diskutiert.

5.1 Aufbau und Optimierung der Indentierungskriechapparatur

Ein thermomechanischer Analysator (TMA) *402 F3 Hyperion (Netzsch, Selb/Deutschland)* wurde so modifiziert, dass daran Indentierungskriechversuche durchgeführt werden können. Diese Apparatur bietet die Möglichkeit, die Indenterhalterung und die Probenaufnahme vollständig durch einen Ofen zu umschließen (siehe Abbildung 16(a) und (b)). Dadurch kann sichergestellt werden, dass Probe und Indenter die gleiche Temperatur erfahren. Ein Thermoelement kann in unmittelbare Nähe der Probenoberfläche gebracht werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die elektromagnetische Kraftaufbringung, Kraftsensor und induktiver Wegaufnehmer über eine Wasserkühlung thermisch stabilisiert werden. Dadurch wird ein Wärmeeintrag auf das Messsystem vom Ofen unterbunden.

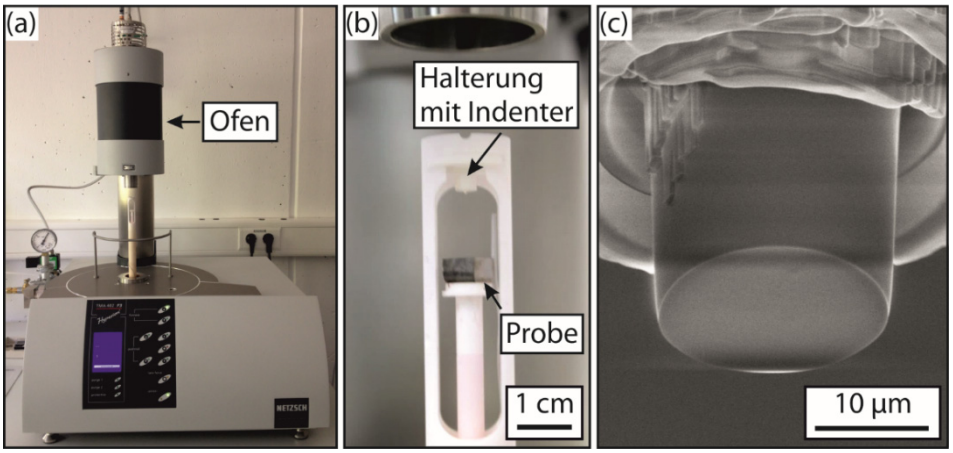

Abbildung 16: (a) Thermomechanischer Analysator 402 F3 Hyperion zur Durchführung von Indentierungskriechversuchen, (b) Halterung mit eingeklebtem Aufsatz, Indenter und Probenaufnahme, (c) zylindrischer Indenter aus Saphir.

Beim Indenter handelt es sich um einen ursprünglichen Kegelstumpfindenter aus Saphir, der mit einem individuell angefertigten Schaft von der Firma *SYNTON-MDP AG (Nidau/Schweiz)* angeliefert wurde. Der Kegelstumpfindenter wurde durch FIB-Präparation an einem *Helios NanoLab 600i*, wie in Abbildung 16(c) gezeigt, in eine zylindrische Form gebracht. Der Schaft wurde anschließend durch einen Kleber aus Aluminiumoxidbasis *Ceramabond 835 M (Aremco Products Inc., Valley Cottage/USA)* in einen ebenfalls individuell durch die Firma *Netzsch* angefertigten Aufsatz eingeklebt. Der Aufsatz mit dem zylindrischem Indenter wurde anschließend in die Halterung eingeklebt.

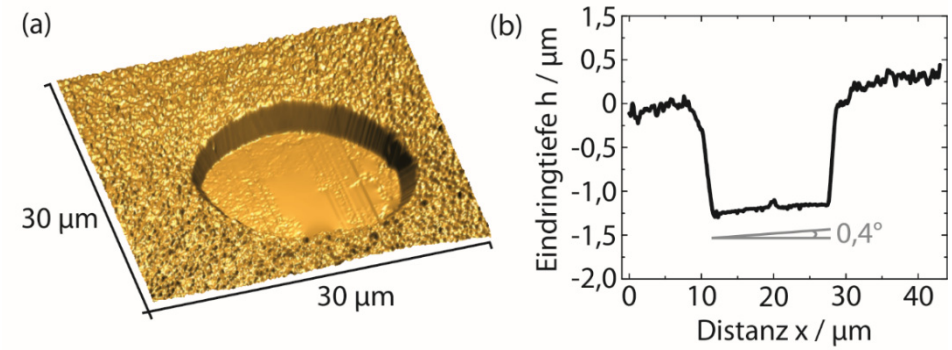

Abbildung 17: (a) AFM-Aufnahme des verbliebenen Indents in Ni nach einem Indentierungskriechversuchs, (b) Linienprofil des in (a) gezeigten Indents. Eine relative Verkippung zwischen Indenter und Probe kann zu 0,4° bestimmt werden.

Eine planparallele Ausrichtung zwischen Indenter und Probenoberfläche kann durch eine Verkippung der Indenterhalterung relativ zur Probenaufnahme mittels Feingewindeschrauben erreicht werden. Dadurch können Ausrichtungen zwischen Probe und Indenter von < 2° erreicht werden. In dem in Abbildung 17 gezeigtem Beispiel eines verbliebenen Indents in Ni lässt sich eine relative Verkippung von nur 0,4° berechnen.

5.2 Versuchsablauf und Einflussfaktoren

Der Versuchsablauf für einen Indentierungskriechversuch bei 650 °C und einer Last von 0,125 N ist exemplarisch in Abbildung 18 aufgezeigt. Indenter und Probe werden bei Raumtemperatur mit einer geringen Vorkraft von 0,02 N in Kontakt gebracht. Eine leichte Erhöhung der Kraft soll ein mögliches Spiel im Messaufbau reduzieren. Nach dem Aufheizvorgang wird die Temperatur für weitere 2,5 Stunden konstant gehalten, um die thermische Drift zu minimieren. Daraufhin wird die Last erhöht und die Verschiebung aufgenommen.

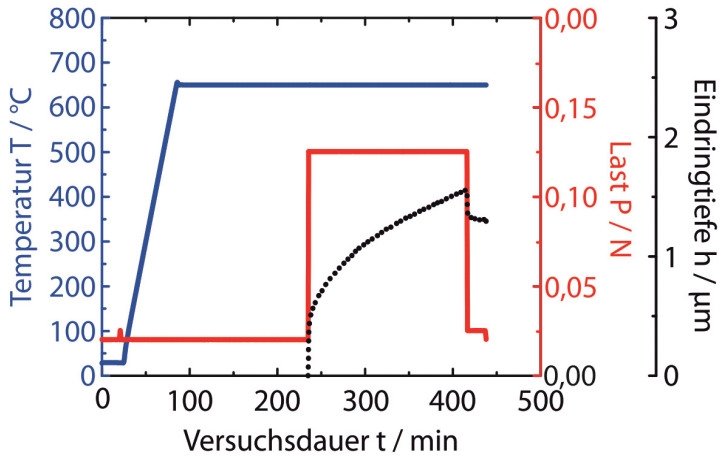

Abbildung 18: Temperatur-, Kraft- und Verschiebungssignal als Funktion der Versuchszeit während eines Versuchs bei 650 °C und 0,125 N.

Bei Auflegen des Indenters auf den leeren Al_2O_3-Probenteller, kann durch Aufbringen einer geringen Last von 0,06 N aus den Verschiebungsdaten die thermische Drift bestimmt werden. Es zeigen sich über eine Haltezeit von 5 Stunden nur sehr geringfügige Schwankungen (siehe Abbildung 19). In der ersten Stunde ist die thermische Drift mit 15 nm/h bereits sehr gering, aber über den gesamten Zeitraum betrachtet noch am stärksten. Die thermische Drift während der komplette Haltedauer ist mit 1,6 nm/h äußerst

gering. Daher sollte die thermische Drift keinen Einfluss auf die Messdaten haben.

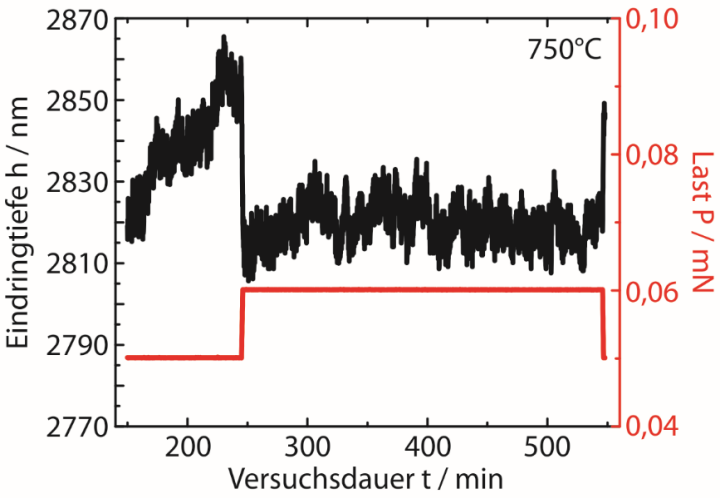

Abbildung 19: Bestimmung der thermischen Drift während einer Haltezeit von 5 Std. bei einer Last von 0,06 N. Über die gesamte Haltedauer lässt sich eine thermische Drift von lediglich 1,6 nm/h bestimmen.

Die Wahl eines geeigneten Indentermaterials ist gerade für Versuche bei hohen Temperaturen von Wichtigkeit. Für Versuche bei Raumtemperatur ist Diamant aufgrund seiner sehr hohen Härte ein sehr gängiges Indentermaterial. Aufgrund der Oxidationsneigung bei Temperaturen ≥ 400 °C ist Diamant aber für die Untersuchungen in dieser Arbeit nicht geeignet [199,201]. In der Literatur existieren Hinweise über mögliche Reaktionen zwischen Indenter und einzelnen Materialklassen, welche als gute Anhaltspunkte gesehen werden können [201]. Jedoch besteht nicht nur eine Abhängigkeit der Reaktivität von der Temperatur, sondern auch vom anliegenden Kontaktdruck und der speziellen Legierung. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Vorversuche mit Saphirkugeln, die bei unterschiedlichen Temperaturen bis 1100 °C für 6 Std. in Kontakt mit Ni gebracht wurden, durchgeführt. Abbildung 20 zeigt das Ergebnis der Versuche. Bis zu Temperaturen von ungefähr 900 °C sind keine erkennbaren Reaktionen an den Saphirkugeln auszumachen. Bei noch höheren Temperaturen kommt es zu Reaktionen im Kontaktbereich, die bei 1100 °C sehr stark ausgeprägt sind (siehe Pfeile in Abbildung 20 (c) und (d)).

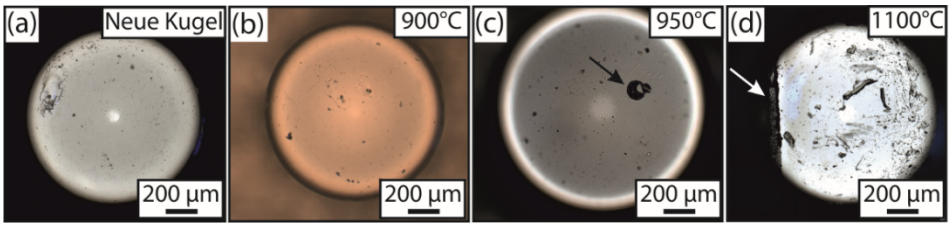

Abbildung 20: Überprüfung der Reaktionsneigung zwischen Saphir und Ni; (a) Neue Saphirkugel, Saphirkugeln nach Kontakt mit Ni für 6 Std. bei (b) 900 °C, (c) 950 °C und (d) 1100 °C.

Um eine Oxidation des Probenmaterials zu verhindern, wurden die Versuche unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Vor dem Aufheizen wurde für 10 Minuten mit einer Durchflussrate von 240 ml/min gespült, um Sauerstoff im Ofen zu verdrängen. Danach wurde das System bis zum Versuchsende mit einer konstanten Durchflussrate von 80 ml/min gespült. Zusätzlich wurden nahe der Probe kleine Ti-Plättchen platziert, die als Sauerstoffgetter dienen sollten. Die Proben zeigen nach einem Versuch für 4 Std. bei 800 °C im Kontaktbereich nur eine sehr dünne Oxidationsschicht. Für die im folgenden Kapitel 5.3 durchgeführten Versuche bei 650 °C für 3 Std. sollte die Oxidschichtdicken dementsprechend noch geringer sein. Abbildung 21 zeigt einen FIB-Querschnitt im Kontaktbereich.

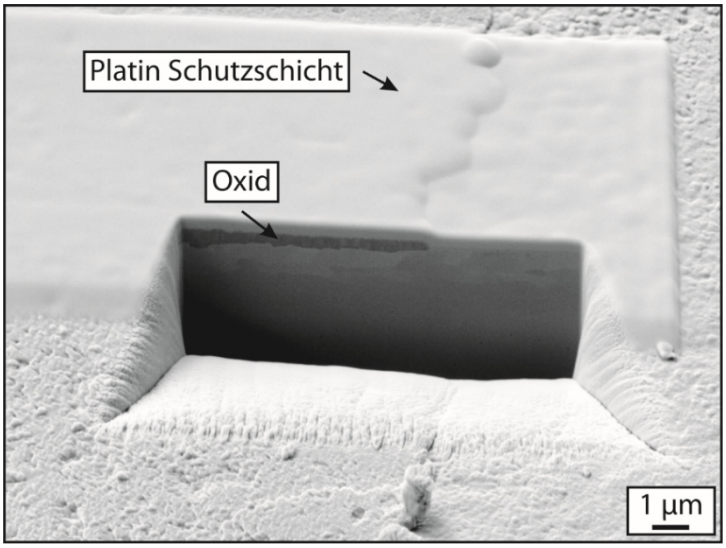

Abbildung 21: FIB-Querschnitt zur Überprüfung der Oxidation im Kontaktbereich zwischen Indenter und Probe nach einem Versuch bei 800 °C.

5.3 Verifizierung der Methode an Ni und den Ni-Mischkristallen Ni-2Ta, Ni-2Re und Ni-2W

Die oben beschriebene Indentierungskriechmethode wurde an [001]-orientierten einkristallinem Ni und an den einkristallinen Mischkristallen Ni-2Ta, Ni-2Re und Ni-2W angewendet. Abbildung 22 zeigt die Ergebnisse an Ni bei 650 °C und unterschiedlichen Spannungen. Die Kurven der Eindringtiefe über der Zeit ähneln denen uniaxialer Kriechversuche. Im Vergleich dazu ist aber kein tertiärer Kriechbereich zu erkennen, was ebenfalls für andere Indentierungskriechversuche gefunden wurde [189]. Aus Eindringtiefe und Versuchsdauer wird die Eindringrate ermittelt, und daraus für längere Versuchsdauern die stationäre Eindringrate. Abbildung 22(b) verdeutlicht, dass für alle Versuche bei unterschiedlichen Lasten eine stationäre Eindringrate erreicht wird.
Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Indentierungskriechversuche sind drei Messungen bei einer Last von 253 MPa durchgeführt worden, wie in Abbildung 22(b) durch die grau gestrichelten Kurven ersichtlich ist. Da alle drei Kurven nahezu übereinanderliegen, ist von einer sehr guten Reproduzierbarkeit auszugehen. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die Rohdaten mit einer Polynomfunktion gefittet wurden, um das Verschiebungssignal zu glätten.

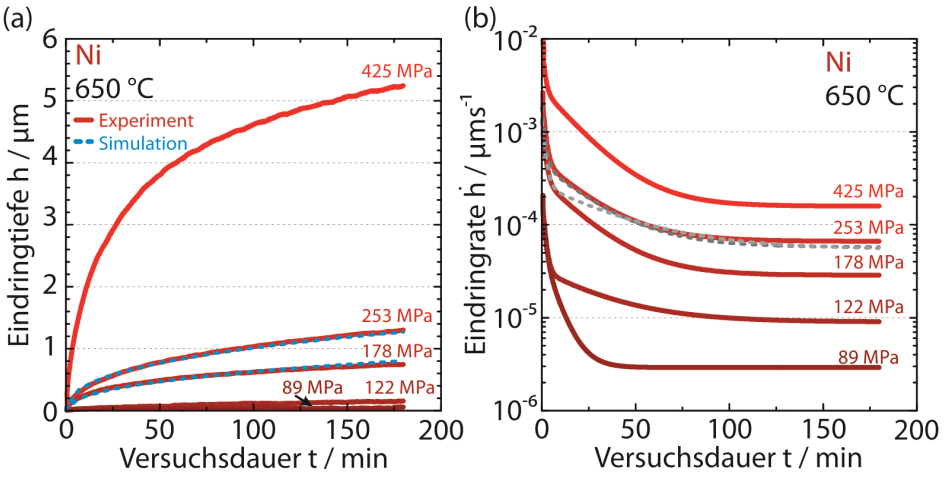

Abbildung 22: Indentierungskriechversuche an Ni bei 650 °C und unterschiedlichen Lasten, (a) Eindringtiefe als Funktion der Versuchsdauer mit Vergleich zwischen Experiment (rote Kurven) und Simulation (hellblaue Kurven) bei Spannungen von 178 MPa und 253 MPa und (b) Eindringrate als Funktion der Versuchsdauer. Für die Spannung von 253 MPa sind drei Kurven gezeigt, welche die gute Reproduzierbarkeit der Versuche widerspiegeln.

Um die Indentierungskriechergebnisse mit solchen aus uniaxialen Kriechversuchen vergleichen zu können, müssen die Spannung unter dem Indenter σ_{ind} und die Eindringrate $\dot{h}$ in äquivalente uniaxiale Daten für σ und $\dot{\varepsilon}$ umgerechnet werden, wozu Gleichungen (25) und (26) dienen [195]. Da die Umrechnungsfaktoren in [195] jedoch nur für polykristalline Materialien berechnet wurden, erfolgte im Rahmen einer Zusammenarbeit im *SFB/Transregio 103* mit *Dr. S. Gao* und *Prof. A. Hartmeier* vom *Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation (ICAMS)* der *RUB* eine Berechnung von Umrechnungsfaktoren für einkristalline Materialien. Dazu wurde eine kristallplastizitätsbasierte Finite-Elemente Modellierung (CPFE, engl. crystal plasticity finite-element modeling) durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der CPFE-Methode ist in [202] gegeben. Unter Verwendung der CPFE-Methode und den Parametern für einkristallines Ni wurde die von Hyde et al. [195] vorgeschlagenen Methode verwendet. Dass die CPFE-Berechnungen die experimentellen Ergebnisse sehr gut wiedergeben ist durch die hellblau gestrichelten Kurven in Abbildung 22(a) für die Lasten von 178 MPa und 253 MPa dargestellt. Für <100>-orientiertes Ni werden c_1 und c_2 zu 0,5 und 0,564 bestimmt. Für die Orientierungen <110> und <111> ergeben die Berechnungen für c_2 0,697 und 1,628 bei jeweils gleichem c_1 von 0,5. Unter Verwendung der minimalen Endringrate aus Abbildung 22(b) und den berechneten Umrechnungsfaktoren kann, wie in Abbildung 23 dargestellt, ein Norton-Plot erstellt werden.
Für den Spannungsexponenten, welcher der Steigung in Abbildung 23(a) entspricht, ergibt sich ein Wert von 3. Damit wird der Spannungsexponent für Reinmetalle und mischkristallgehärtete Metalle bei diesen Temperaturen leicht unterschätzt. Literaturdaten für reines Ni zeigen je nach Korngröße und Reinheit einen Spannungsexponenten um 5. Eine mögliche Erklärung für die immer stärker werdende Abweichung bei hohen Lasten könnte die komplexe Spannungsverteilung unter dem Indenter sein. Nahe des Indenters liegen höhere Spannungen vor, als weiter entfernt, weshalb sich abhängig von der Distanz zum Indenter unterschiedliche Kriechmechanismen ausbilden. Bei höheren Spannungen könnten die aktiven Kriechmechanismen in anderen Verhältnissen vorliegen und somit eine höhere Abweichung bei höheren Lasten erklärt werden.
Um die gewonnenen Indentierungskriechdaten mit uniaxialen Kriechversuchen aus der Literatur, welche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden, vergleichen zu können, wird die normalisierte Dehnrate $\dot{\varepsilon}_{min}k_BT/DGb$ und die normalisierte Spannung σ/G aufgetragen (siehe Abbildung 23(b)).

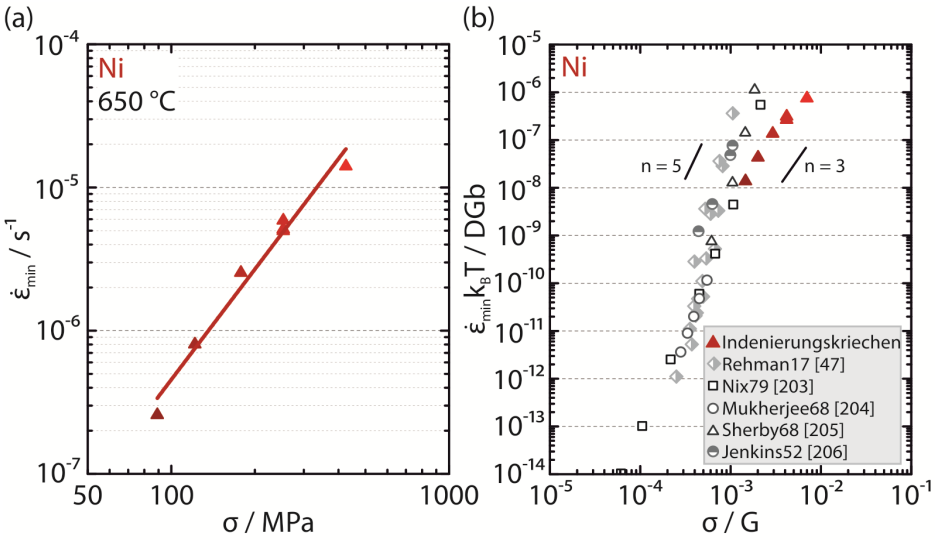

Abbildung 23: (a) Norton-Plot nach Umrechnung in äquivalente uniaxiale Spannung σ und Dehnrate ε̇ für Ni bei 650 °C, (b) Vergleich der Daten aus dem Indentierungskriechversuch mit uniaxialen Daten aus der Literatur [47,203–206] in einem temperaturnormalisierten Norton-Plot.

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und b der Burgersvektor für den ein Wert von 2,49·10^{-10} m [207] angenommen wird. Der Diffusionskoeffizient berechnet sich zu $D=1{,}9\cdot10^{-4}\,\frac{m^2}{s}\exp(-\frac{284000}{RT})$. Die temperaturunabhängige Diffusionskonstante D_0 und die Aktivierungsenergie Q für Gitterdiffusion wurden ebenfalls aus [207] entnommen. R stellt die universelle Gaskonstante dar. Der Schubmodul G bei einer bestimmten Temperatur bestimmt sich zu $G(T)=78{,}9\text{ GPa}\,(1-0{,}64(\frac{T-300K}{T_m}))$ [207,208]. Durch eine solche Auftragung in Abbildung 23(b) wird eine gute Übereinstimmung der Indentierungskriechdaten mit Literaturdaten [47,203–206] sichtbar. Dies wiederum deutet darauf hin, dass die CPFE-Modellierung geeignete Umrechnungsfaktoren C_1 und C_2 für einkristalline Materialien liefert.

Darüber hinaus wurde der mischkristallhärtende Einfluss der Elemente Re, W und Ta in Ni bei 650 °C untersucht (siehe Abbildung 24). Wie zu erwarten ist die Eindringrate in Ni am höchsten und folglich die Kriechfestigkeit am geringsten. Die Kriechfestigkeiten der binären Ni-Mischkristalle sind sehr ähnlich, wobei die Legierung Ni-2Ta die geringste Eindringrate verglichen mit Ni-2W und Ni-2Re aufweist.

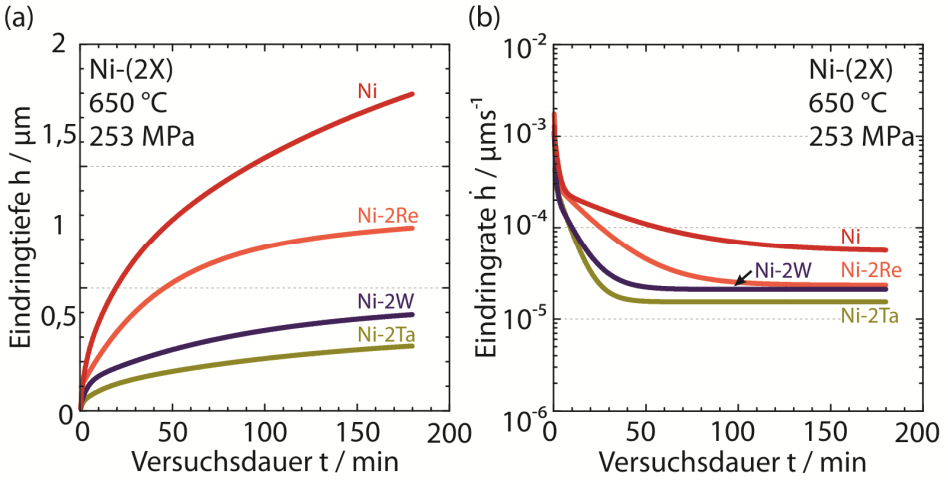

Abbildung 24: Indentierungskriechversuche an Ni, Ni-2Re, Ni-2W und Ni-2Ta bei 650 °C und einer äquivalenten uniaxialen Spannung von 253 MPa, (a) Eindringtiefe als Funktion der Versuchsdauer und (b) Eindringrate als Funktion der Versuchsdauer.

Dies ist in Übereinstimmung mit makroskopischen Dehnratenwechselversuchen von ur Rehman et al. [47]. Es konnte gezeigt werden, dass bis zu Temperaturen von etwa 1000 °C der härtende Effekt hauptsächlich im Größenunterschied zwischen Mischkristall- und Wirtsatom begründet liegt – je größer das Mischkristallatom, desto größer der Härtungsbeitrag. Folglich zeigt Ta mit dem größten Atomradius einen höheren Härtungseffekt gefolgt von W und Re. Bei noch höheren Temperaturen tragen diffusionskontrollierte Prozesse zur plastischen Verformung bei. Dabei kommt die langsame Diffusion von Re in Ni [41] zum Tragen, wodurch Gleit- und Kletterprozesse von Versetzungen verzögert werden. Trotz des größeren Atomradius hat Ta einen höheren Diffusionskoeffizienten, weshalb es bei hohen Temperaturen seine Wirkung als Mischkristallhärter immer mehr verliert.

6 Einfluss dendritischer Inhomogenitäten auf die lokalen mechanischen Eigenschaften in Nickelbasis-Superlegierungen

Die während der Erstarrung auftretenden Segregationen der Legierungselemente bewirken aufgrund der lokal unterschiedlichen Konzentrationen mikrostrukturelle Inhomogenitäten hinsichtlich Volumenanteil und Teilchengröße. Daraus ergibt sich die Frage, ob und welchen Einfluss diese lokal unterschiedlichen Mikrostrukturen auf die mechanischen Eigenschaften haben. Makroskopische mechanische Versuche kommen an dieser Stelle weniger in Frage, da die Skala der dendritischen Inhomogenitäten deutlich kleiner ist als die benötigten Probendimensionen, und sich somit schwierig gezielte Aussagen über die lokalen Effekte machen lassen. Deshalb wird die entwickelte, und in Kapitel 5 vorgestellte, lokale Indentierungskriechmethode angewendet, welche es aufgrund des kleinen Indenterdurchmessers nun erlaubt, lokale Versuche auf der Dendritenskala durchzuführen. Zum anderen werden Mikrosäulen in unterschiedliche Bereiche präpariert und aus diesen die Festigkeit bestimmt. Da die mechanischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen von besonderem Interesse sind, werden die Versuche im Vergleich zu bestehender Literatur, bei Temperaturen ≥ 750 °C durchgeführt. Zuletzt werden die lokalen mechanischen Eigenschaften mit der lokalen Mikrostruktur korreliert und diskutiert. Für die Untersuchungen wird die [001]-orientierte einkristalline Nickelbasis-Superlegierung ERBO1 im Gusszustand (ERBO1A) verwendet.

6.1 Mikrostruktur und Segregationsverhalten

In BSE-Aufnahmen ist die dendritische Struktur anhand der Anreicherung einiger schwerer Elemente, wie z.B. W und Re, in Form eines hellen Kontrasts zu erkennen (vgl. Abbildung 25(a)). Deutlicher wird die Elementverteilung durch die EPMA-Karten. In Abbildung 25(b)-(d) sind exemplarisch die Elementverteilungskarten von Re, W und Ta dargestellt. Es wird deutlich, dass Re und W in den Dendritenkern und die Dendritenarme segregieren, wohingegen sich Ta in den interdendritischen Bereichen anreichert, und im Dendriten verarmt ist. Im Folgenden werden die Bereiche der primären, sekundären und tertiären Dendritenarme als dendritische Bereiche (DB) zusammengefasst. Der zuletzt erstarrende Bereich ist streng genommen das γ/γ′-Eutektikum.

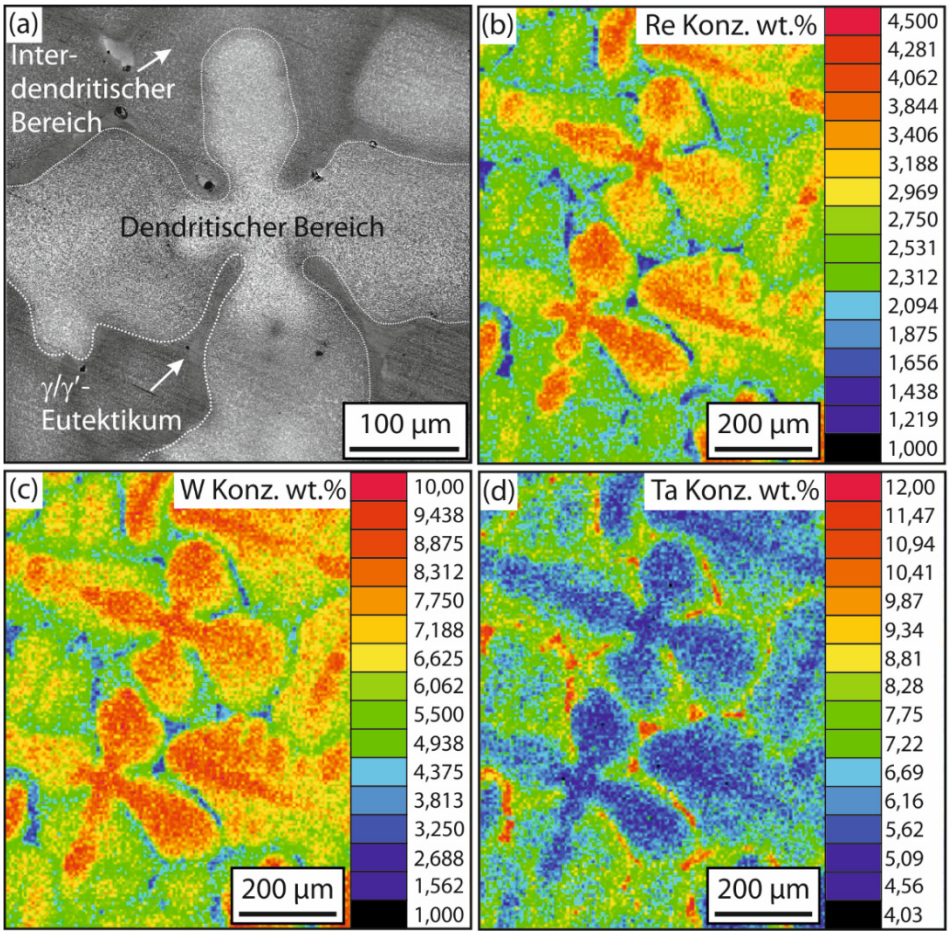

Abbildung 25: Mikrostruktur im Gusszustand der Legierung ERBO1A (a) REM-Aufnahme eines Dendriten im BSE-Kontrast, und durch EPMA bestimmte Konzentrationen auf der Dendritenskala der Elemente (b) Re, (c) W und (d) Ta. EPMA-Karten aus [133].

Dieser Bereich ist im Rahmen dieser Arbeit jedoch weniger von Interesse. Vielmehr geht es um die Bereiche sehr nahe am Eutektikum mit kubischen γ′-Ausscheidungen, also jene Bereiche, die im Vergleich zum DB deutlich weniger Re und W, aber mehr Ta aufweisen. Im Folgenden werden diese Bereiche als interdendritische Bereiche (IB) definiert. In Abbildung 25 sind dendritische und interdendritische Bereiche markiert.
Die lokal unterschiedlichen Elementkonzentrationen äußern sich in lokal variierenden Phasenanteilen. Der γ′-Volumenanteil im Dendritenkern ist 54,8 % und im IB, sehr nahe am Eutektikum, 66 %. Parsa et al. bestimmten an der gleichen Legierung, im vollständig wärmbehandelten Zustand, einen γ′-Volumenanteil von $f_{V,\mathrm{DK}}$ = 72 % und $f_{V,IB}$ = 77 % [108].

6.2 Lokale mechanische Eigenschaften

Verbliebene Eindrücke des Indenters nach lokalen Indentierungskriechversuchen bei 800 MPa und 750 °C sind in Abbildung 26 zu sehen. Abbildung 26(a) zeigt einen Indent im dendritischen Bereich, wohingegen Abbildung 26(b) einen im interdendritischen Bereich positionierten Indent zeigt. Höhere Vergrößerungen der Indents sind in Abbildung 26(c) und (d) abgebildet.

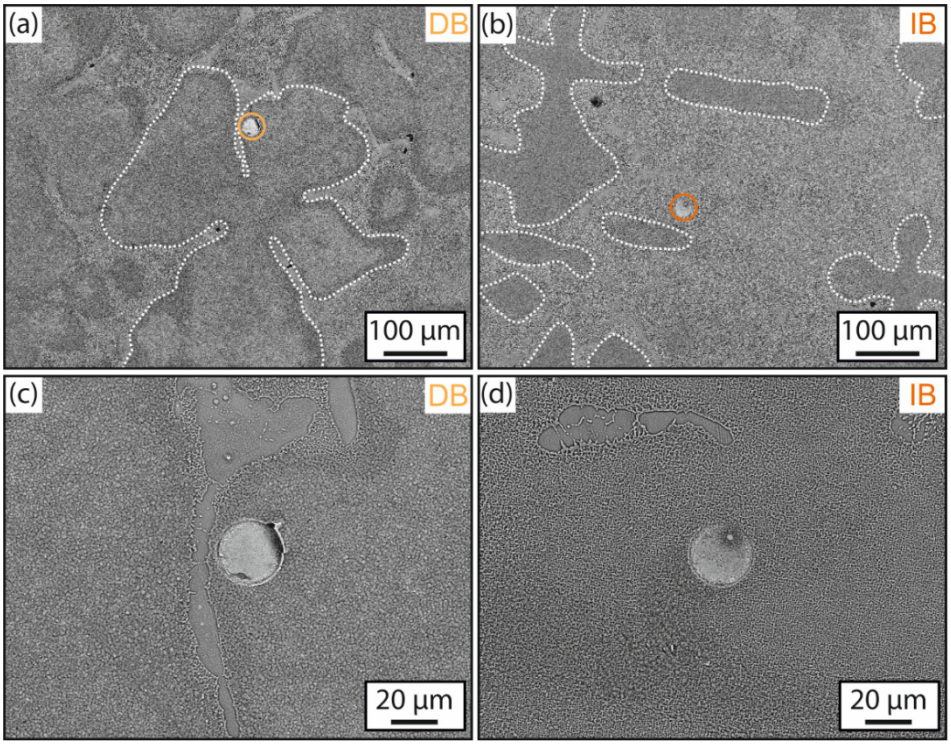

Abbildung 26: Verbliebene Indents nach einer Belastung mit 800 MPa und 750 °C im (a) dendritischen und (b) interdendritischen Bereich der Legierung ERBO1A. Höhere Vergrößerung der Indents sind in (c) und (d) aufgezeigt.

Die Daten der Indentierungskriechversuche, durchgeführt bei 800 MPa und 1350 MPa bei jeweils 750 °C, sind in Abbildung 27 dargestellt. Die Kriechkurven gehören zu den in Abbildung 26 gezeigten Indents. Aus Eindringtiefe und Eindringrate bei beiden Spannungen ist ersichtlich, dass die Kriechfestigkeit im DB verglichen mit dem IB leicht erhöht ist.
Diese Daten werden mit den Gleichungen (25) und (26) in äquivalente uniaxiale Daten für σ und $\dot{\varepsilon}$ umgerechnet, und wie in Abbildung 27(b)

dargestellt, in einem Norton-Plot aufgetragen. Zum Vergleich mit makroskopischen Zugkriechversuchen dienen die Ergebnisse von Wollgramm et al. [209]. Bei den Ergebnissen in [209] handelt es sich ebenfalls um die Legierung ERBO1, jedoch um den vollständig wärmebehandelten Zustand (Bezeichnung ERBO1C). Deshalb ist der γ′-Volumenanteil der Legierung ERBO1C erhöht, weshalb auch die minimale Kriechrate auf einem niedrigeren Niveau liegt. Es muss angemerkt werden, dass unter Zugkriechbedingungen bei 750 °C und etwa 800 MPa ein doppeltes Kriechminimum auftritt. Da die Versuchsdauer beim Indentierungskriechen vergleichbar mit der Versuchsdauer beim Erreichen des ersten Kriechminimums liegt, wurde zum Vergleich das erste Kriechminimum gewählt. Der ermittelte Spannungsexponent von 4,7, vergleicht sich sehr gut mit dem aus den makroskopischen Zugkriechversuchen.

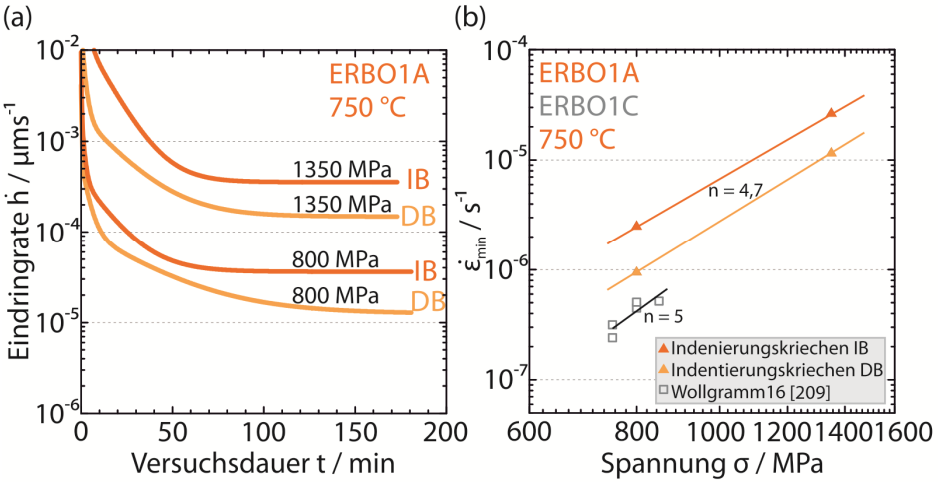

Abbildung 27: (a) Ergebnisse der Indentierungskriechversuche im DB und IB getestet bei 800 MPa bzw. 1350 MPa und 750 °C. Die Kriechkurven bei 800 MPa gehören zu den in Abbildung 26 gezeigten Positionen. (b) Norton-Plot nach Umrechnung in äquivalente uniaxiale Spannung σ und Dehnrate ε̇ im Vergleich zu makroskopischen Zugkriechversuchen von Wollgramm et al. [209].

Neben Indentierungskriechversuchen wurden auch Versuche mittels Mikrosäulen durchgeführt. Wie Abbildung 28 zeigt, wurden die Mikrosäulen in unterschiedliche Bereiche der Mikrostruktur präpariert und anschließend bei 785 °C verformt. Zum jetzigen Stand ist dies die höchste Temperatur, bei der Mikrosäulen-Druckversuche an einer Superlegierung durchgeführt wurden. Da die thermische Drift sehr gering ist, wurde keine Driftkorrektur vorgenommen. Gerade für die Bestimmung der Dehngrenze

$R_{po,2}$, welche bereits nach kurzen Versuchsdauern erreicht wird, sollte der Einfluss der thermischen Drift auf die gemessenen Daten eher gering sein.

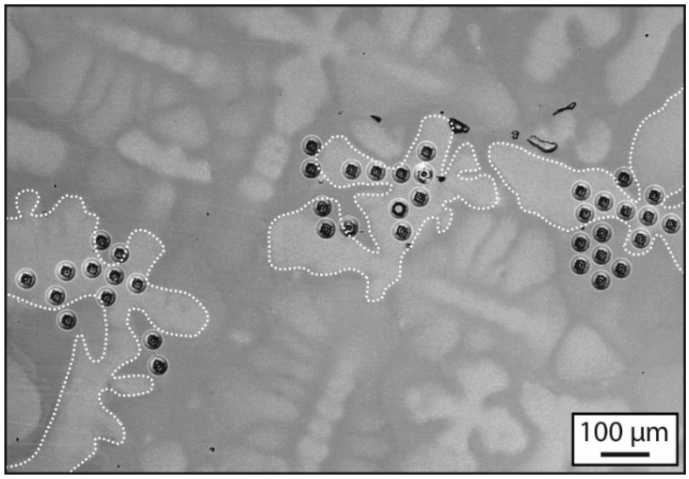

Abbildung 28: Mikrosäulen in DB und IB der Legierung ERBO1A.

Die bestimmten Spannungs-Dehnungsdiagramme sind in Abbildung 29 dargestellt. Dabei sind die unterschiedlichen Bereiche – DB und IB – farblich voneinander getrennt.

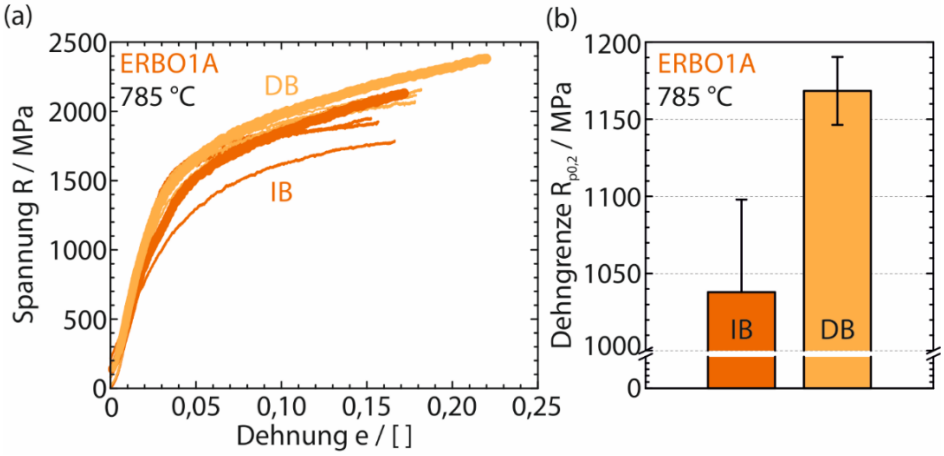

Abbildung 29: Ergebnisse der Mikrosäulen-Druckversuche im DB und IB der Legierung ERBO1A bei 785 °C, (a) Spannungs-Dehnungsdiagramme und (b) gemittelte Dehngrenzen $R_{po,2}$. Mikrosäulen-Druckversuche durchgeführt im Labor für Materialmechanik und Nanostrukturen an der Eidgenössischen Materialprüfanstalt (EMPA) in Thun.

Eine Auswertung der Dehngrenze $R_{p0,2}$ getrennt nach DB und IB ergibt eine leicht erhöhte Festigkeit im DB. Dies ist in Einklang mit der leicht erhöhten Kriechfestigkeit im DB. Es zeigt sich generell ein vergleichbares Festigkeitsniveau mit Literaturdaten von CMSX-4 [161] und Rene N5 [160], wenngleich aufgrund der unterschiedlichen Säulendurchmesser und Versuchstemperatur kein direkter Vergleich angestellt werden kann. Shade et al. [160] fanden bei Raumtemperatur für Säulendurchmesser von 5 µm und <123>-Orientierung ebenfalls eine höhere Festigkeit im DB. Auch von einer höheren Härte im DB, bestimmt durch Nanoindentierung bei Raumtemperatur, wird in der Literatur berichtet [133,150].

6.3 Korrelation von Mikrostruktur und lokalen mechanischen Eigenschaften

In diesem Abschnitt soll anhand einer lokalen mikrostrukturellen Analyse diskutiert werden, auf welche möglichen Effekte sich die erhöhte Festigkeit und Kriechfestigkeit im DB zurückführen lässt. Als Beispiel sollen genau die Positionen im dendritischen und interdendritischen Bereich dienen, an denen Indentierungskriechversuche bei 800 MPa und 750 °C durchgeführt wurden (vgl. Abbildung 26). Durch eine Sortierung der Konzentrationsdaten eines jeweiligen Elements, kann aus den EPMA-Karten abgeschätzt werden, wann eine bestimmte Position in der Mikrostruktur erstarrt ist. Dieses Verfahren wurde bereits in der Literatur vorgeschlagen und an Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen zur Untersuchung von Segregationen ausgenutzt [25,26,210]. Dabei werden die Datenpunkte der Re- und Ta-Konzentrationen der Konzentrationsdifferenz von Ta und Re c(Ta)-c(Re) zugeordnet, da dieser Wert von Anfang bis zum Ende der Erstarrung kontinuierlich zunimmt. Den geordneten Konzentrationen wird dann der erstarrte Phasenanteil f_s zugeordnet, welcher einen Wert zwischen 0 und 1 annimmt. Abbildung 30(c) zeigt die Konzentrationsänderung von Re (DB-segregierend) und Ta (IB-segregierend) in Abhängigkeit des erstarrten Phasenanteils f_s.

Die in den Bereichen der Indents (siehe Abbildung 26) mittels EDXS ermittelte chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 4 dargestellt. Aus den Konzentrationen von Re und Ta kann dann unter Zuhilfenahme von Abbildung 30 der erstarrte Phasenanteil an den jeweiligen Positionen ermittelt werden. Dazu wurden auch die Standardabweichungen mit einbezogen. Dies macht nochmal die unterschiedliche Mikrostruktur an den jeweiligen Positionen deutlich.

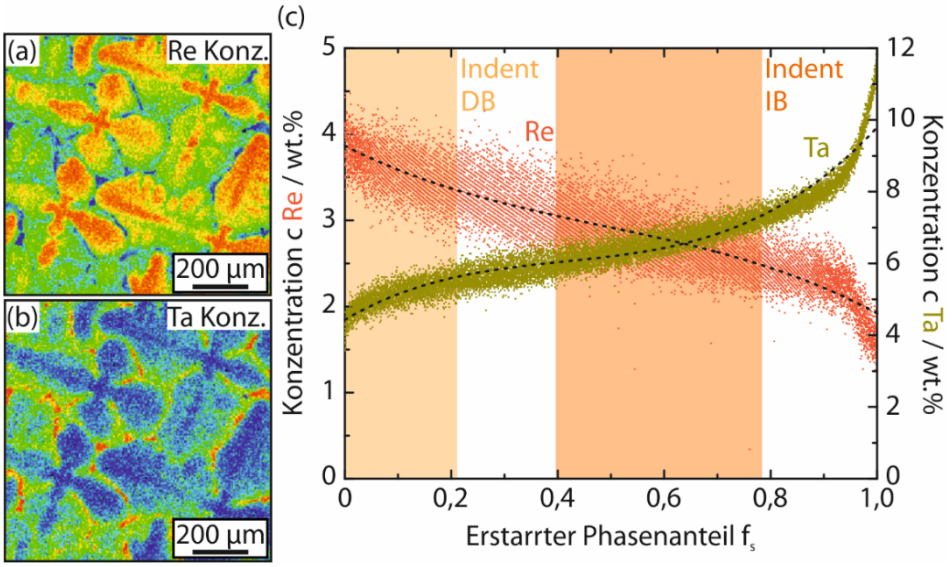

Abbildung 30: Durch EPMA bestimmte Konzentrationen auf der Dendritenskala der Elemente (a) Re, (b) Ta und (c) dazugehörige Konzentrationen c in Abhängigkeit des erstarrten Phasenanteils f_s. Markiert sind die mittels EDX ermittelten Konzentrationen von Re und Ta an den Positionen der Indents im DB und IB (siehe Abbildung 26).

Während die Mikrostruktur am Indent im DB bereits am Anfang erstarrt, und erst maximal 21 % des Phasenanteils erstarrt sind, war die Erstarrung an der Position des Indents im IB bereits um etwa 40 % fortgeschritten.

Tabelle 4: Mittels EDXS bestimmte Konzentrationen an den Positionen der Indents im DB und IB (siehe Abbildung 26).

Bereich	*Konzentrationen c / at.%*								
	Co	*Ni*	*Al*	*W*	*Ti*	*Ta*	*Cr*	*Re*	*Mo*
DB	9,9 ± 0,7	61,1 ± 2,4	15,6 ± 2,5	3,1 ± 0,2	0,9 ± 0,1	1,6 ± 0,5	6,0 ± 1,0	1,3 ± 0,3	0,4 ± 0,1
IB	9,3 ± 0,3	60,9 ± 1,3	14,8 ± 0,8	2,6 ± 0,1	1,20 ± 0,0	2,3 ± 0,1	7,3 ± 1,1	1,0 ± 0,2	0,6 ± 0,0

Aus der ermittelten chemischen Zusammensetzung kann über die Gleichungen (27) und (28) die Konzentration eines Elementes in der γ- und γ′-Phase abgeschätzt werden:

$$c_{\gamma'} = \frac{c \cdot k_{i,DB/IB}^{\gamma'/\gamma}}{\left[(1-f_{v,DB/IB})+f_{v,DB/IB} \cdot k_{i,DB/IB}^{\gamma'/\gamma}\right]} \qquad (27)$$

$$c_\gamma = \frac{c_{\gamma'}}{k_i^{\gamma'/\gamma}} \tag{28}$$

Die γ′-Volumenanteile $f_{v,DB/IB}$ wurden direkt an den Indents im DB und IB durch einen FIB-Querschnitt ermittelt, und ergeben sich durch eine Bildanalyse zu $f_{v,DB} = 58 \pm 3{,}9$ % und $f_{v,IB} = 62{,}3 \pm 2{,}0$ %. Die Verteilungskoeffizienten $k_{i,DB/IB}^{\gamma'/\gamma}$ wurden aus den von Parsa et al. [108] bestimmten Konzentrationen der γ- und γ′-Phase für den DB und IB berechnet. Die Konzentrationen wurden zwar an der gleichen Legierung, aber am vollständig wärmebehandelten Zustand ermittelt. Daher handelt es sich bei den in Tabelle 5 berechneten Konzentrationen in der γ- und γ′-Phase nur um eine Abschätzung. Die Verteilungskoeffizienten $k_i^{\gamma'/\gamma}$ unterscheiden sich im dendritischen und interdendritischen Bereich [108] nur geringfügig voneinander.

Tabelle 5: Konzentrationen in der γ- und γ′-Phase abgeschätzt durch Gleichungen (27) und (28).

Bereich	*Phase*	*Konzentrationen / at.%*								
		Co	*Ni*	*Al*	*W*	*Ti*	*Ta*	*Cr*	*Re*	*Mo*
DB	γ	16,2 ±1,2	51,8 ±2,0	3,5 ±0,6	4,0 ±0,3	0,1 ±0,0	0,1 ±0,0	12,7 ±2,0	3,0 ±0,6	0,7 ±0,2
	γ′	5,4 ±0,4	67,9 ±2,6	24,4 ±3,9	2,4 ±0,2	1,5 ±0,2	2,6 ±0,8	1,3 ±0,2	0,1 ±0,0	0,2 ±0,1
IB	γ	16,0 ±0,5	50,8 ±1,1	3,7 ±0,2	3,5 ±0,1	0,1 ±0,0	0,1 ±0,0	16,3 ±2,4	2,4 ±0,4	1,0 ±0,1
	γ′	5,3 ±0,2	67,1 ±1,4	21,6 ±1,2	2,0 ±0,0	1,8 ±0,0	3,7 ±0,2	1,8 ±0,3	0,1 ±0,0	0,3 ±0,0

Neben den γ′-Volumenanteilen wurden an FIB-Querschnitten im DB und IB auch die γ′-Teilchengrößen durch Bildanalyse ausgewertet. Diese ergeben sich zu 480 nm im DB und 600 nm im IB. Zur besseren Einordnung der Versuchsergebnisse des Indentierungskriechens und der Mikrosäulen-Druckversuche, wird die Festigkeit der beiden Bereiche – DB und IB – herangezogen. Die Festigkeit von Superlegierungen setzt sich zum Großteil aus der Mischkristallhärtung der γ-Phase σ_{MK} und der γ′-Teilchenhärtung σ_P ($\sigma_P = M\tau_P$) zusammen, wobei M den Taylor-Faktor beschreibt und einen Wert von 3 annimmt [211]:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{MK} + \sigma_P \tag{29}$$

Die Festigkeitssteigerung durch Mischkristallhärtung in Ni kann nach Gypen und Deruyttere [212] aus der Summe der Beiträge einzelner Legierungselemente berechnet werden:

$$\Delta\sigma_{MK} = \left(\sum_i K_i^{1/n} \cdot c_i^{\gamma}\right)^n \tag{30}$$

Der Mischkristallhärtungkoeffizient K_i beschreibt den elementspezifischen Beitrag zur Festigkeitssteigerung in Abhängigkeit von der Konzentration c_i^{γ}. Der Ansatz von Labusch [213] sieht für n gleich 2/3 vor. Für die folgende Abschätzung des Beitrags der Mischkristallhärtung in der γ-Phase im DB und IB werden die Elemente W, Re, Ta und Mo betrachtet, da diese nach Roth et al. [214] besonders stark zur Mischkristallhärtung beitragen. Die Mischkristallhärtungkoeffizienten K_i von W, Re, Ta und Mo in Ni wurden mithilfe von Daten aus [46,215] zu jeweils 1531 MPa/at.Konz.$^{2/3}$, 1516 MPa/at.Konz.$^{2/3}$, 1830 MPa/at.Konz.$^{2/3}$, 1612 MPa/at.Konz.$^{2/3}$ bestimmt.
Den bedeutendsten Beitrag zur Festigkeitssteigerung sollten Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und γ′-Ausscheidungen darstellen. Zur Abschätzung der γ′-Teilchenhärtung soll an dieser Stelle der vereinigte Ansatz des Teilchenschneidemechanismus von Galindo-Nava et al. [89] dienen (siehe Gleichung (7)). Alle zu den Berechnungen notwendigen Werte sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Berechnung bezieht sich auf die Wechselwirkungen von Stufenversetzungen mit γ′-Ausscheidungen.

Tabelle 6: Literaturwerte aus [112] zur Berechnung des Beitrags der γ′-Teilchenhärtung durch den Ansatz von Galindo-Nava et al. [89].

Parameter	*Wert*
Schubmodul G	76,7 GPa
Querkontraktionszahl ν	0,367
Burgersvektor b	0,254 nm
APB-Energie γ_{APB}	0,26 J/m²

Nach dem Modell von Gypen und Deruyttere [212] ergibt sich mit den in Tabelle 5 abgeschätzten Konzentrationen für W, Re, Ta und Mo in der γ-Phase, für den DB eine um 280,5 MPa, und im IB eine um 261,9 MPa erhöhte Fließspannung. Diese um etwa 18,6 MPa erhöhte Fließspannung im DB ist im Wesentlichen auf die höheren W- und Re-Gehalte in der γ-Phase des DB zurückzuführen.

Auch der festigkeitssteigernde Beitrag durch die γ′-Ausscheidungen $\Delta\sigma_{GN}$ ergibt einen ähnlichen Trend. Während im DB eine Festigkeitssteigerung um 176,6 MPa erreicht wird, ist die im IB 156,4 MPa. Trotz des höheren γ′-Volumenanteils im IB ($f_{v,DB}$ = 58 ± 3,9 %, $f_{v,IB}$ = 62,3 ± 2,0 %), was auf die höhere Konzentration des γ′-bildenden Elements Ta zurückzuführen ist, ist die berechnete Festigkeit im DB höher. Ausschlaggebend ist vermutlich die kleinere γ′-Teilchengröße im DB, welche den niedrigeren γ′-Volumenanteil kompensieren kann. Dies bildet den Trend im Bereich der starken Versetzungspaarkopplung ab, bei der eine höhere Festigkeit bei kleinerer γ′-Teilchengröße zu erwarten ist (siehe Abbildung 5). Aufgrund der unterschiedlichen Elementkonzentrationen in der γ′-Phase im DB und IB wäre eine Änderung der APB-Energie denkbar [216]. Eine Abschätzung der APB-Energien des DB und IB soll an dieser Stelle nach dem Modell von Crudden et al. [216] erfolgen:

$$\gamma_{APB} = \gamma^{o}_{APB} + \sum_{i=1}^{n} (u_i \cdot c_i^{\gamma'}) \qquad (31)$$

γ^{o}_{APB} beschreibt die ABP-Energie von Ni_3Al, und beträgt nach Kruml et al. [217] 195 ± 13 mJ/m². Das Modell nimmt einen linearen Zusammenhang der Beiträge der einzelnen Legierungselemente *i* an. Der Koeffizient u_i beschreibt dabei die Änderung der ABP-Energie durch ein Element *i*, welches mit der Konzentration $c_i^{\gamma'}$ in der γ′-Phase vorliegt. Die Koeffizienten zur Beschreibung der APB-Energieänderung u_i von Cr, Mo, W, Ta, Ti wurden zu jeweils -1,7 mJ/m², -1,7 mJ/m², 4,6 mJ/m², 27,1 mJ/m² und 15 mJ/m² bestimmt [216]. Die Konzentrationen $c_i^{\gamma'}$ in der γ′-Phase können Tabelle 5 entnommen werden. Es ergibt sich für den DB eine APB-Energie γ_{APB} von 296,5 mJ/m², und für den IB eine APB-Energie von 327,9 mJ/m². Somit ist die APB-Energie im IB um 31,5 mJ/m² gegenüber dem DB erhöht. Damit sich ein umgekehrter Trend ergibt, also der IB fester ist als der DB, müsste die APB-Energie jedoch um 70 mJ/m² im IB erhöht sein. Dass die Legierungselemente Co, Ni, Al und Re zu einem weiteren Anstieg der APB-Energie im IB führen ist eher unwahrscheinlich, da Co, Ni und Re in der γ′-Phase des DB und IB eine sehr ähnliche Konzentration aufweisen.
Die theoretisch berechnete Festigkeit des DB und IB, gegeben durch die Mischkristallhärtung in der γ-Phase und der γ′-Teilchenhärtung, ergibt eine geringfügig erhöhte Festigkeit im DB verglichen mit dem IB. Dies stützt die Versuchsergebnisse des Indentierungskriechens und der Mikrosäulen-Druckversuche, wobei ebenfalls nur geringfügig bessere lokale mechanische Eigenschaften ermittelt werden konnten. Somit ist für den

vollständig wärmebehandelten Zustand, trotz noch vorhandener Segregationen vor allem von Re, ein noch kleinerer Unterschied in den lokalen mechanischen Eigenschaften zu erwarten.

7 Ausscheidungshärtung durch γ-Partikel in γ′-Ausscheidungen in einer NiAlTi-Superlegierung

In Superlegierungen kann sich in den γ′-Ausscheidungen wiederum die γ-Matrixphase in Form von Partikeln ausscheiden (siehe Kapitel 2.4). In den folgenden Kapiteln liegt der Fokus hauptsächlich auf der Auswirkung von genau solchen γ-Partikeln in γ′-Ausscheidungen auf die mechanischen Eigenschaften. Die Untersuchungen basieren auf zwei unterschiedlichen Mikrostrukturen einer NiAlTi Modell-Nickelbasis-Superlegierung, welche jeweils in Kapitel 7.1 und Kapitel 7.2 genauer beschrieben werden. Zum einen werden große γ′-Ausscheidungen mit darin enthaltenen γ-Partikeln durch eine spezielle Wärmebehandlung generiert (siehe Tabelle 2 in Kapitel 3.2.2). Durch die Ausnutzung lokaler Testverfahren kann dann direkt der Effekt von γ-Partikeln, eingebettet in eine γ′-Matrix, auf die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen bestimmt werden. Von Interesse ist aber auch, wie die mechanischen Eigenschaften der bekannten γ/γ′-Mikrostruktur durch zusätzliche γ-Partikel in den γ′-Ausscheidungen beeinflusst werden. Des Weiteren wird auf die Wechselwirkung zwischen Superversetzungen und den γ-Partikeln eingegangen und die möglichen Härtungsbeiträge und zugrunde liegenden Mechanismen herausgearbeitet. Auch atomistische Simulationen tragen zum weiteren Verständnis der Interaktion zwischen Versetzungen und Partikeln bei. Abschließend wird diskutiert in welchem Kontext die gefundenen Mechanismen die nanomechanischen Ergebnisse erklären können.

7.1 γ-Partikel in einer geordneten γ′-Matrix

7.1.1 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der NiAlTi-Legierung nach Durchführung einer speziellen Wärmebehandlung (siehe Tabelle 2) ist in Abbildung 31 und Abbildung 32 dargestellt ist. Besonders auffällig sind die großen γ′-Ausscheidungen, welche im BSE-Kontrast dunkel erscheinen. Diese entstehen durch die sehr langsame Abkühlung von 1275 °C auf 940 °C. Durch die nachfolgende Auslagerung bei 750 °C können sich dann γ-Partikel in den γ′-Ausscheidungen ausscheiden. Abbildung 31 zeigt einen solchen Zustand, mit γ-Partikel in den großen γ′-Ausscheidungen nach einer Auslagerung für 96 Std. bei

750 °C. REM-Aufnahmen aller weiteren Zustände sind in Abbildung 32 aufgeführt. Eine TEM-Aufnahme eines solchen Bereichs mit einer höheren Vergrößerung ist in Abbildung 31(b) dargestellt. Durch Verwendung eines Überstrukturreflexes der $L1_2$-Kristallstruktur, erscheint die γ'-Matrix in diesem Fall in hellem Kontrast. Die γ-Partikel erscheinen dunkel. In der [001]-Zonenachse erscheinen neben den Beugungsreflexen der A1-Kristallstruktur (γ-Partikel) und der $L1_2$-Kristallstruktur keine weiteren Reflexe anderer Kristallstrukturen.
Eine Erklärung für das Ausscheiden von γ-Partikeln in γ'-Ausscheidungen gibt das ternäre NiAlTi-Phasendiagramm [96,102,104,218]. Bei Temperaturen um 1100 °C hat Ni in der γ'-Phase eine maximale Löslichkeit [96,102,104,218]. Mit sinkenden Temperaturen nimmt die Löslichkeit von Ni ab, und die γ-Phase scheidet sich in der übersättigten γ'-Phase aus.

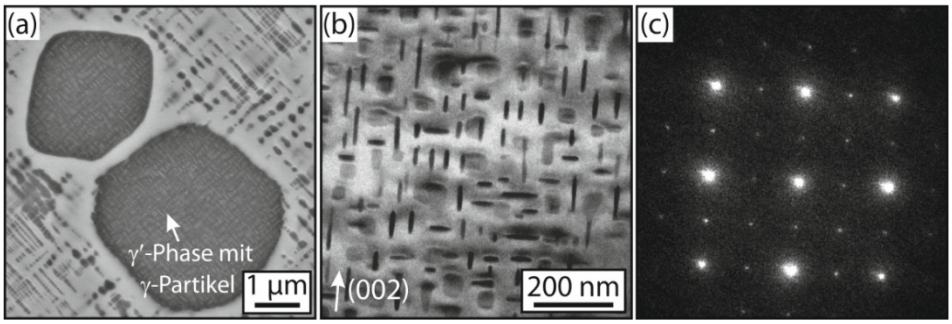

Abbildung 31: Gefügeaufnahmen der NiAlTi-Legierung nach einer Auslagerungsdauer von 96 Std. bei 750 °C. (a) REM-Aufnahme im BSE-Kontrast, (b) TEM-Dunkelfeldaufnahme unter Verwendung eines Überstrukturreflexes und (c) Beugungsbild der [001]-Zonenachse der in (b) gezeigten Mikrostruktur.

Im Zuge der Vergröberung ändert sich die Morphologie der γ-Partikel. Zu Beginn der Ausscheidung bilden sich sphärische γ-Partikel (vgl. Abbildung 32), die sich in eine kubische Form ändern, bevor sie bei längeren Auslagerungsdauern eine plattenförmige Morphologie annehmen. Die Änderung der Morphologie zu plattenförmigen Partikeln im Zuge der Vergröberung ist der bedeutendste Unterschied zu γ'-Ausscheidungen in einer γ-Matrix. Ma and Ardell [90] erklären die finale plattenförmige Morphologie durch ein Zusammenwachsen einiger γ-Partikel. Das Zusammenwachsen benachbarter γ'-Ausscheidungen, hingegen, ist aufgrund der möglichen Bildung einer APB erschwert, was einen größeren Widerstand gegen das Zusammenwachsen darstellt [219].

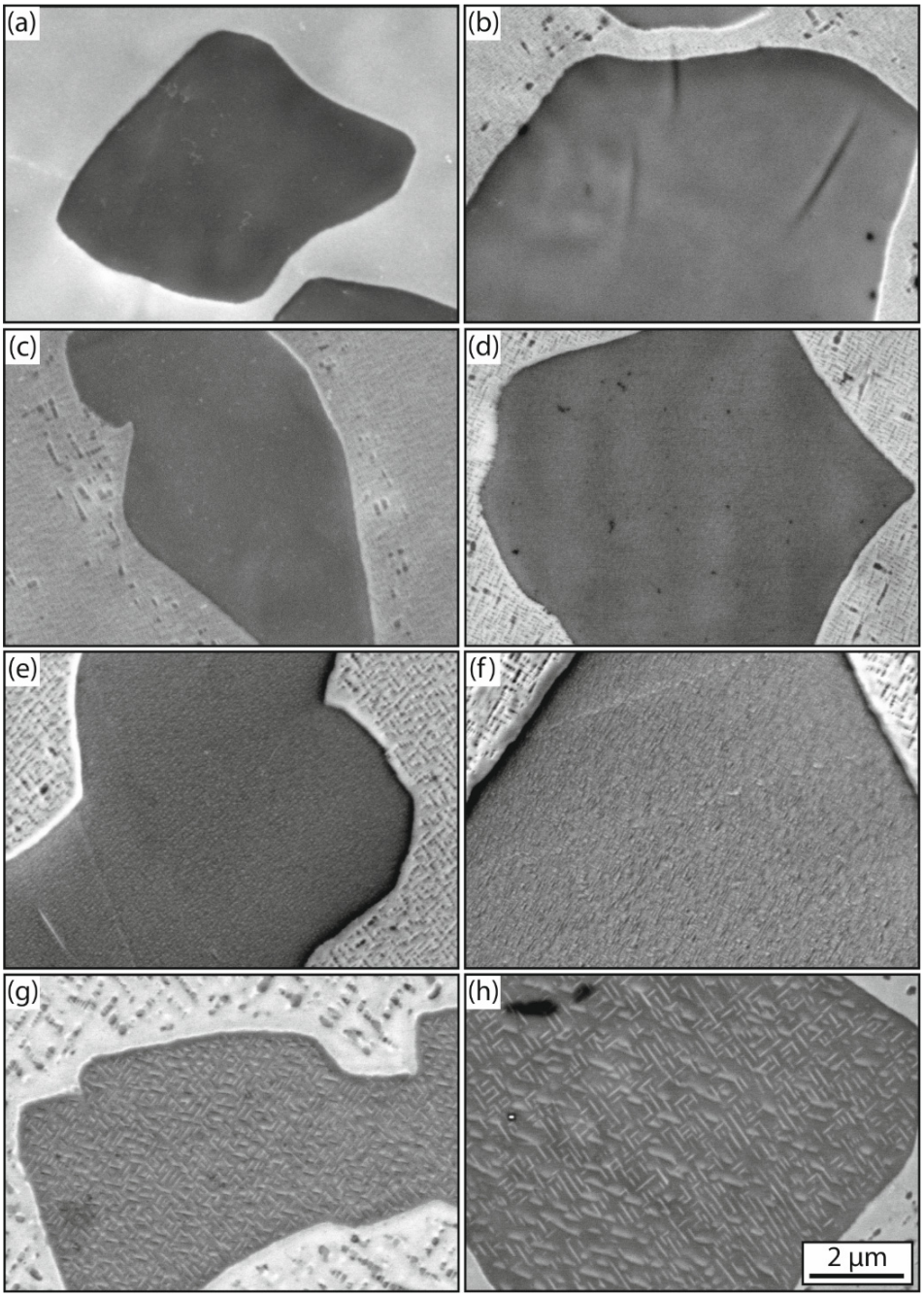

Abbildung 32: Weitere REM-Aufnahmen im BSE-Kontrast der Zustände mit einer Auslagerung bei 750 °C für (a) 0,33 Std., (b) 3 Std., (c) 6 Std., (d) 12 Std., (e) 24 Std., (f) 48 Std., (g) 192 Std., (h) 384 Std.

In Abbildung 34 sind die Dimensionen der γ-Partikel nach unterschiedlichen Auslagerungsdauern bei 750 °C dargestellt. Als Länge r_l wird in einer zweidimensionalen REM-Aufnahme die längste Ausbreitung eines Teilchens in einer der <100>-Richtung definiert. Die Dimension senkrecht dazu wird als Breite r_b festgelegt. Es wird für jedes Teilchen die größtmögliche Breite gemessen. Die anfänglich sphärischen und kubischen Ausscheidungen resultieren in nahezu identischen Werten für die Länge r_l und die Breite r_b. Das plattenförmige Wachstum bei längeren Auslagerungsdauern äußert sich in einer immer weiter voneinander abweichenden Länge r_l und Breite r_b. Um γ-Partikel mit sich zeitlich ändernder Morphologie vergleichen zu können, wird aus der Länge r_l und der Breite r_b die Fläche A und daraus der äquivalente Radis <r> berechnet [220]:

$$<r>=\sqrt{\frac{A}{\pi}} \tag{32}$$

$$A=\left(\frac{r_b}{2}\right)^2 \pi+r_b(r_l-r_b);\ r_l \geq r_b \tag{33}$$

Die Gleichungen (32) und (33) setzen voraus, dass die „Ecken" der γ-Partikel abgerundet sind, wie in Abbildung 33 schematisch dargestellt.

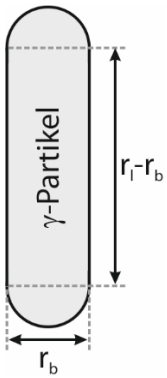

Abbildung 33: Schematische Darstellung eines γ-Partikels zur Ermittlung der Fläche nach [220].

An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass bei Auslagerungsdauern von 0,33 Std. und 3 Std. die Länge und Breite zu klein waren, um diese zuverlässig zu bestimmen. Sowohl die in Abbildung 34 gezeigten Größen, als auch der γ-Volumenanteil sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die γ-Volumenanteile f_V wurden ab einer Auslagerungsdauer von 24 Std. anhand der REM-Aufnahmen durch digitale Bildanalyse bestimmt.

Wie aus Abbildung 34 ersichtlich, entwickelt sich der äquivalente Radius in etwa nach einem Wurzel-Zeit-Gesetz ($\langle r \rangle \propto t^{0,53}$). Maebashi et al. [94] fanden ein ähnliches Vergröberungsverhalten der γ-Partikel in einer $L1_2$-basierten Ni-13Al-9Ti-Legierung (in at.%), jedoch erst bei Auslagerungsdauern > 10^5 s (ungefähr 27 Std.). Im Allgemeinen ist das Vergröberungsverhalten abhängig von der Legierungszusammensetzung und dem γ-Volumenanteil, wie von Ma und Ardell gezeigt wird [90,91].

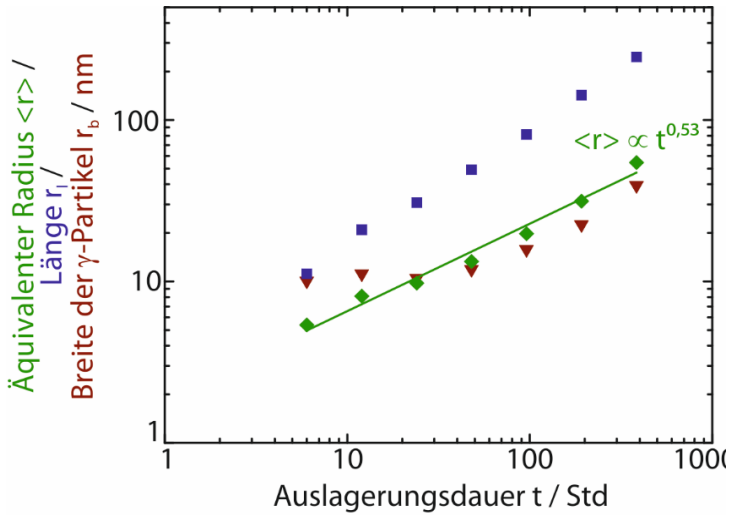

Abbildung 34: Medianwerte für Länge r_l und Breite r_b der γ-Partikel, und der daraus berechnete äquivalente Radius <r> für unterschiedliche Auslagerungsdauern bei 750 °C.

Tabelle 7: Medianwerte für Länge r_l und Breite r_b der γ-Partikel, der daraus berechnete äquivalente Radius <r>, und der γ-Volumenanteil f_V für unterschiedliche Auslagerungsdauern bei 750 °C.

Auslagerungsdauer bei 750 °C / Std.	*Länge r_l / nm* [a]	*Breite r_b / nm* [a]	*Äquivalenter Radius <r> / nm* [a]	*γ-Volumenanteil f_V* [a]
6	11,2	10,1	5,4	
12	20,9	11,1	8,1	
24	30,8	10,5	9,8	0,23
48	49,2	11,9	13,3	0,29
96	81,4	15,8	19,8	0,28
192	142,6	22,6	31,4	0,26
384	245,8	39,4	54,5	0,28

[a] bestimmt mittels digitaler Bildanalyse durch *ImageJ*

7.1.2 Lokale mechanische Eigenschaften der γ'-Ausscheidungen mit γ-Partikeln bis 665 °C

Die mechanischen Eigenschaften der γ′-Ausscheidungen mit γ-Partikeln wurden durch Nanoindentierungen und Mikrosäulen-Druckversuche ermittelt. Die Nanoindentierungsmessungen sind im Rahmen der Bachelorarbeit von V. Gumbert [221] durchgeführt worden. Die maximale Eindringtiefe der Eindrücke wurde zu 150 nm gewählt. Ein verbliebener Eindruck in den großen γ′-Ausscheidungen ist in Abbildung 35(a) abgebildet. Die γ′-Ausscheidungen ohne γ-Partikel, mit einer Auslagerung bei 940 °C für 0,33 Std., weisen eine Härte von etwa 5,3 GPa auf. Bereits nach einer sehr kurzen Auslagerungsdauer von 0,33 Std. bei 750 °C ist ein Anstieg der Härte zu verzeichnen. Nach einer Auslagerung von 48 Std. ist die Härte der γ′-Ausscheidungen mit γ-Partikel um ca. 1 GPa höher als ohne γ-Partikel. Der äquivalente Radius der γ-Partikel bei diesem Zustand beträgt 13,3 nm. Bei noch längeren Auslagerungsdauern nimmt die Härte wieder ab, liegt aber nach einer Auslagerung für 384 Std. immer noch über dem der reinen γ′-Ausscheidungen.

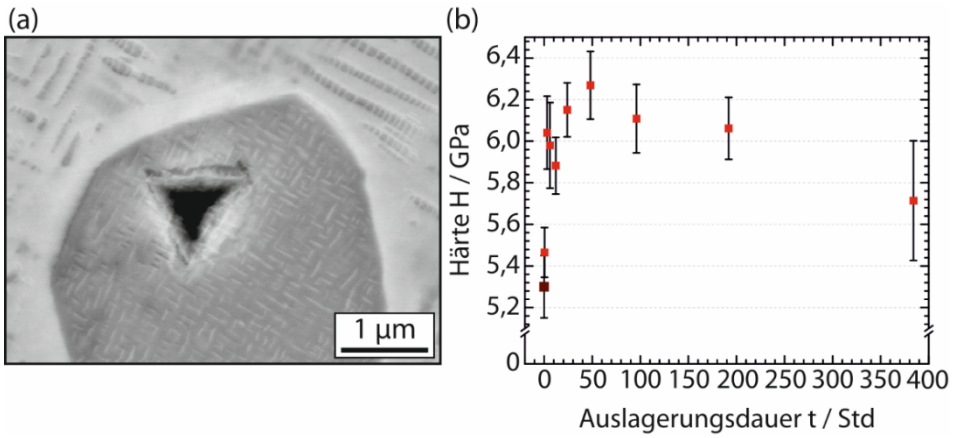

Abbildung 35: Nanoindentierungsuntersuchungen der unterschiedlichen Zustände, (a) verbliebener Eindruck in einer γ′-Ausscheidung mit γ-Partikeln mit einer maximalen Eindringtiefe von 150 nm und (b) Härte der γ′-Ausscheidungen als Funktion der Auslagerungsdauer [221].

Die Größe der γ′-Ausscheidungen erlaubt zusätzlich mechanische Untersuchungen mittels Mikrosäulen, siehe Abbildung 36. Dabei wurden zwei unterschiedliche Zustände getestet. Zum einen die γ′-Phase ohne γ-Partikel (940 °C / 0,33 Std.), und zum anderen der Zustand mit γ-Partikeln, der die maximale Härte bei der Nanoindentierung zeigt (750 °C / 48 Std.). Die

[001]-Orientierung der Mikrosäulen entlang der Druckachse führt zu einer Verformung auf {111}-Ebenen, wie anhand der Gleitlinien in Abbildung 36(a) zu erkennen ist. Folglich wird aus der Spannung die aufgelöste Schubspannung auf dem {111}<110> Gleitsystem berechnet. Die Auswertung der Spannung erfolgt bei einer plastischen Dehnung von 2 %, da eine Versetzungsaktivität notwendig ist, um eine Wechselwirkung zwischen Versetzungen und γ-Partikeln hervorzurufen.
Die γ-Partikel erhöhen bei Raumtemperatur die τ_{RSS} um etwa 60 MPa (vgl. Abbildung 36(b)). Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der Nanoindentierung, wo die γ-Partikel ebenfalls einen härtenden Effekt zeigen.
Die bei 665 °C getesteten Mikrosäulen zeigen generell ein höheres Spannungsniveau als bei Raumtemperatur, welches auf einen anomalen Anstieg der Fließspannung der Ni_3Al-Phase zurückzuführen ist. Bei reinem Ni_3Al erfolgt der Anstieg kontinuierlich von niedrigen Temperaturen bis bei etwa 600 °C das Festigkeitsmaximum erreicht ist [49]. Ein zusätzlicher Ti-Gehalt verschiebt das Maximum zu höheren Festigkeiten, jedoch nicht zu höheren Temperaturen. Die Spannungs-Dehnungsdiagramme sind in Abbildung 37 dargestellt.

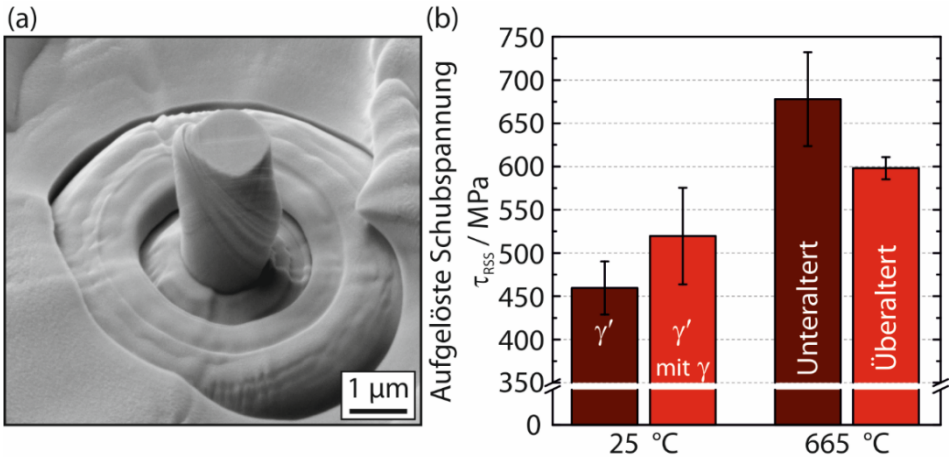

Abbildung 36: Mikrosäulen-Druckversuche bei Raumtemperatur und 665 °C in vergröberten γ'-Ausscheidungen ohne und mit γ-Partikel, (a) bei Raumtemperatur verformte Mikrosäule, (b) Aufgelöste Schubspannung τ_{RSS} auf das {111}<110> Gleitsystem berechnet bei 2 % plastischer Dehnung des Zustands ohne γ-Partikel (940 °C / 0,33 Std.) und eines Zustands mit γ-Partikel (750 °C / 48 Std.) bei Messtemperaturen von 25 °C und 665 °C. Mikrosäulen-Druckversuche durchgeführt im Labor für Materialmechanik und Nanostrukturen an der Eidgenössischen Materialprüfanstalt (EMPA) in Thun.

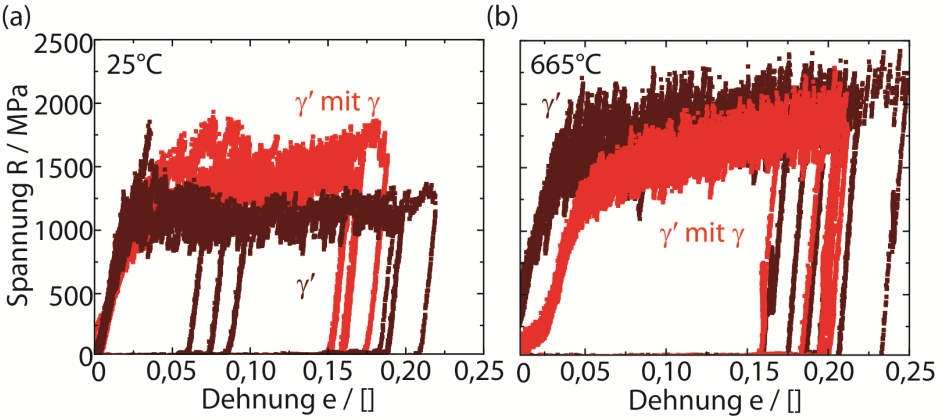

Abbildung 37: Spannungs-Dehnungsdiagramme der Mikrosäulen-Druckversuche an vergröberten γ′-Ausscheidungen ohne γ-Partikel (940 °C / 0,33 Std.) und mit γ-Partikel (750 °C / 48 Std.), bei Messtemperaturen von (a) 25 °C und (b) 665 °C. Mikrosäulen-Druckversuche durchgeführt im Labor für Materialmechanik und Nanostrukturen an der Eidgenössischen Materialprüfanstalt (EMPA) in Thun.

Ein Vergleich der aufgelösten Schubspannung der γ′-Ausscheidungen mit und ohne γ-Partikel, ergibt gegenüber den Ergebnissen bei Raumtemperatur einen anderen Verlauf. Die Festigkeit der γ′-Ausscheidungen ohne γ-Partikel ist nun höher als die γ-haltige γ′-Phase. Die experimentellen Einflüsse sind bei diesen Versuchen als sehr gering einzuschätzen. Die thermische Drift wurde vor Versuchsbeginn zu etwa 2 nm/min bestimmt, was in Anbetracht der Indentertemperatur von 665 °C sehr gering ist. Zumal bei den Druckversuchen eine plastische Dehnung von 2 % nach etwa einer Minute erreicht ist. Auch die Oxidation wird durch die Durchführung im Vakuum maßgeblich reduziert, wie Abbildung 38(a) zeigt. Zudem sind an der Säulenoberfläche nach den Versuchen bei 665 °C keine Anzeichen einer Reaktion zwischen dem WC-Indenter und dem Probenmaterial NiAlTi zu erkennen. Vielmehr ist der umgekehrte Trend auf sich ausscheidende γ-Partikel im ursprünglich γ-freien Zustand und die Anomalie der Fließspannung der γ′-Phase zurückzuführen. Durch die erhöhte Temperatur stellt sich ein neues thermodynamisches Gleichgewicht ein, und es scheiden sich γ-Partikel in der anfangs γ-freien γ′-Phase aus, wohingegen vorhandene γ-Partikel im anderen Zustand (750 °C / 48 Std.) weiter wachsen. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 38(b) belegen die Ausscheidung von γ-Partikeln in der ursprünglich γ-freien Probe während der Versuche bei 665 °C. Die Medianwerte der γ-Partikel betragen 35,8 nm für die Länge r_l, 8,9 nm für die Breite r_b und für den daraus berechneten äquivalenten Radius $\langle r \rangle$ 9,8 nm. Es muss jedoch angemerkt werden, dass nach den

Versuchen bei 665 °C an der gleichen Probe noch weitere Testversuche bei etwa 705 °C nachgestellt wurden, die aufgrund zu hoher thermischer Driftwerte nicht verwendet werden können. Die Medianwerte spiegeln also nicht die tatsächlichen Werte nach den Versuchen bei 665 °C wieder. Wie die Nanoindentierungen gezeigt haben, steigt die Festigkeit auch durch sehr kleine γ-Partikel deutlich an. Bei Auslagerungsdauern größer als 48 Std. ist jedoch wieder ein Rückgang der Härte zu erwarten. Das heißt, die zusätzliche Versuchsdauer bei 665 °C führt eher zu einer Abnahme der Festigkeit. Die Festigkeit der γ′-Ausscheidungen mit γ-Partikeln könnte auch deshalb abnehmen, weil der γ-Volumenanteil bei etwa 29 % liegt, und die Festigkeit der kfz γ-Phase mit steigender Temperatur stetig abnimmt [222]. Umgekehrt bedeutet das, dass nur etwa 71 % des Pillars aus γ′-Phase sind, welche zum anomalen Anstieg der Fließspannung beiträgt. Durch die Fließspannungsanomalie der γ′-Phase und das Auftreten von γ-Partikeln in beiden Zuständen, kann nicht direkt auf einen festigkeitssteigernden Effekt durch die γ-Partikel geschlossen werden. Theoretisch sollten jedoch die Effekte durch die Gitterfehlpassung und die Bildung einer zusätzlichen Grenzfläche bis 665 °C wirksam bleiben.

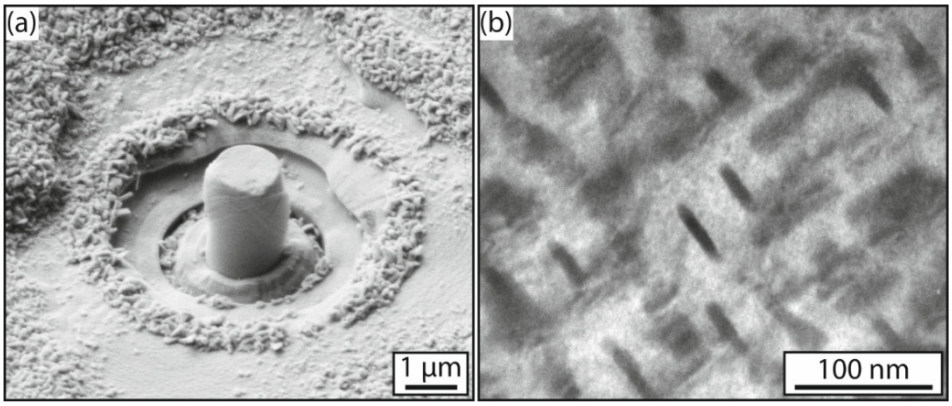

Abbildung 38: (a) Ursprünglich γ-freie Mikrosäule, verformt bei 665 °C, und (b) TEM-Dunkelfeldaufnahme der Mikrostruktur nach den Versuchen bei 665 °C unter Verwendung eines Überstrukturreflexes, sodass die γ′-Matrix in hellem Kontrast erscheint.

7.2 γ-Partikel in einer γ/γ′-Mikrostruktur

Auch in der bei Superlegierungen bekannten γ/γ′-Mikrostruktur können in den γ′-Ausscheidungen γ-Partikel auftreten. In diesem Kapitel wird zunächst auf die mikrostrukturelle Evolution, und darauffolgend auf das

mechanische Verhalten einer solchen Mikrostruktur eingegangen. Die Ergebnisse sind zum Großteil im Rahmen der Masterarbeit von J. Schubert [223] entstanden.

7.2.1 Mikrostruktur

Durch eine weitere Wärmebehandlung (siehe Tabelle 2, Wärmebehandlung für Druckversuche und Druckkriechversuche) der NiAlTi-Modell-Superlegierung, können durch Auslagerung bei 940 °C die für Superlegierungen bekannten kubischen γ'-Ausscheidungen erzeugt werden. Durch eine zusätzliche Wärmebehandlung bei 750 °C bilden sich in den γ'-Ausscheidungen γ-Partikel (siehe Abbildung 39). Die Partikel nehmen mit zunehmender Auslagerungsdauer eine Plattenform an, und richten sich in <001>-Richtungen aus. Die Ausrichtung führt dazu, dass bei längeren Auslagerungsdauern eine Teilung der γ'-Ausscheidungen beobachtet werden kann. Nach Tabelle 7 beginnt die Teilung der γ'-Ausscheidungen zwischen Auslagerungsdauern von 96 Std. und 192 Std. In diesem Bereich überschreitet die Länge r_l der γ-Partikel die Größe der γ'-Ausscheidungen von etwa 120 nm. Die γ-Partikel verbinden sich dann mit der γ-Matrixphase.

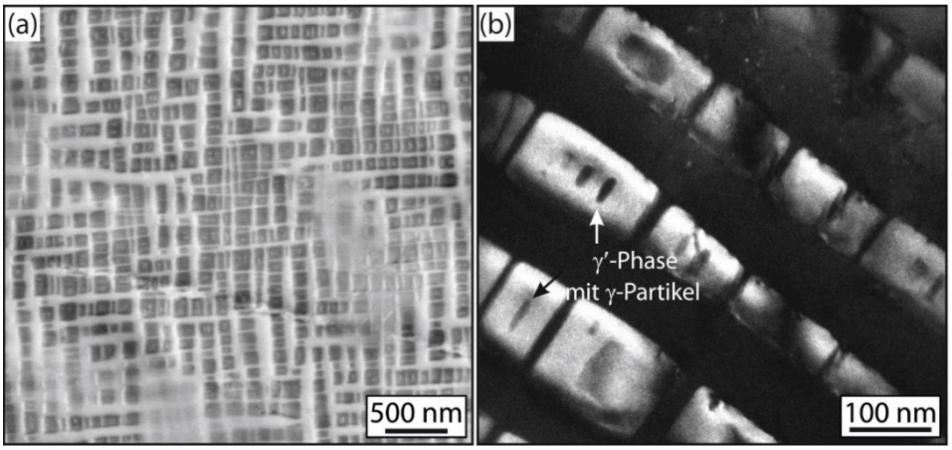

Abbildung 39: Gefügeaufnahmen der NiAlTi-Legierung mit einer finalen Auslagerungsdauer für 24 Std. bei 750 °C. (a) REM-Aufnahme im BSE-Kontrast, (b) TEM-Dunkelfeldaufnahme unter Verwendung eines Überstrukturreflexes, sodass die γ'-Ausscheidungen in hellem Kontrast erscheinen.

Um einen Einfluss der γ-Partikel auf die mechanischen Eigenschaften abschätzen zu können, sind ebenso die Größe und der Volumenanteil der γ'-Ausscheidungen von Bedeutung. Eine Auswertung dieser Kenngrößen in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer bei 750 °C zeigt Abbildung 40. Die

Kennwerte des Referenzzustands ohne γ-Partikel in den γ′-Ausscheidungen (940 °C / 0,75 Std.) sind in blau dargestellt. Der γ′-Volumenanteil des Referenzzustands ist mit 0,29 am niedrigsten. Sobald die zusätzliche Wärmebehandlung bei 750 °C erfolgt, steigt der γ′-Volumenanteil leicht an, bleibt dann aber bis zu Auslagerungsdauern von 384 Std. auf einem konstanten Niveau. Die γ′-Ausscheidungsgröße ist angegeben als Teilchendurchmesser in einer <100>-Richtung. Dazu wird eine sogenannte Box-Darstellung gewählt. Der 50 % Wert stellt den Medianwert dar. Zusätzlich sind noch die 5 %, 25 %, 50 %, 75 % und 95 % Quantile gegeben, die den Prozentwert der γ′-Ausscheidungsgrößen angeben, die unterhalb dieses Wertes liegen. Es wird deutlich, dass die γ′-Ausscheidungsgrößen bis 192 Std. Auslagerungsdauer leicht ansteigen. Die γ′-Ausscheidungsgröße bei 384 Std. ist wieder etwas kleiner, was auf die Teilung der γ′-Ausscheidungen zurückzuführen ist.
Die in Abbildung 40 dargestellten Werte sind in Tabelle 8 nochmals in tabellarischer Form widergegeben.

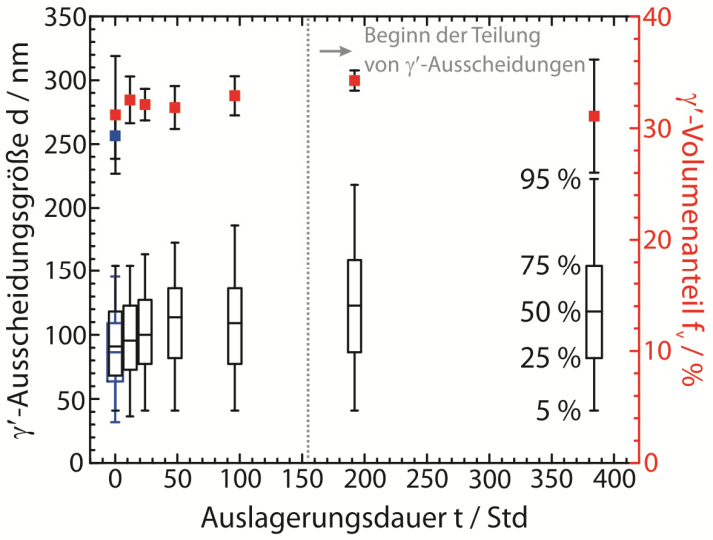

Abbildung 40: γ′-Ausscheidungsgrößen d in <100>-Richtungen, und γ′-Volumenanteile f_v. Die Datenpunkte des Referenzzustands, ohne γ-Partikel in den γ′-Ausscheidungen (940 °C / 0,75 Std.), sind blau gekennzeichnet [223].

Tabelle 8: Medianwerte der γ'-Ausscheidungsgröße d in <100>-Richtungen und γ'-Volumenanteile für unterschiedliche Auslagerungsdauern bei 750 °C.

Auslagerungsdauer bei 750 °C / Std.	*γ'-Ausscheidungsgröße d / nm* [a]	*γ'-Volumenanteil* f_V [a]
0 (Referenzzustand 940 °C / 0,75 Std.)	86,2	0,293
0,33	90,7	0,312
12	95,5	0,325
24	100,1	0,321
48	113,7	0,318
96	109,2	0,329
192	123	0,343
384	118,1	0,311

[a] bestimmt mittels digitaler Bildanalyse durch *ImageJ*

Die ansteigende Größe der γ'-Ausscheidungen bei gleichbleibendem γ'-Volumenanteil deutet auf einen Vergröberungsprozess hin, welcher auch als Ostwald-Reifung bekannt ist. Die Vergröberung der Ausscheidungen erfolgt dabei mit $d \propto t^{0,04}$, was durch eine doppellogarithmische Darstellung der γ'-Ausscheidungsgröße (Medianwert) über der Auslagerungsdauer deutlich wird (siehe Abbildung 41). Die Entwicklung der γ'-Ausscheidungen ist somit im Vergleich zu den Vorhersagen der Vergröberungstheorie nach Lifshitz und Slyozov [224] und Wagner [225] deutlich verlangsamt. Die Ergebnisse decken sich jedoch mit Ergebnissen von Vogel [220] und Vogel et al. [106], die an der gleichen Legierung mit gleicher Wärmebehandlung eine ähnliche langsame Vergröberung der γ'-Ausscheidungen berichten.

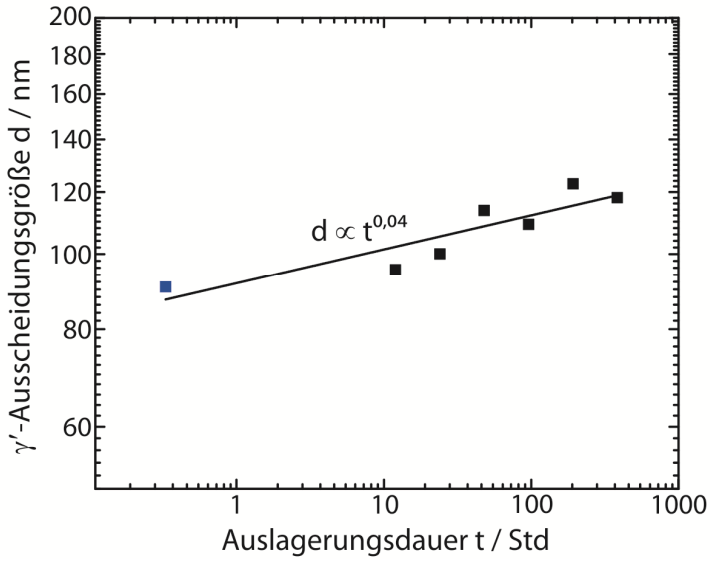

Abbildung 41: γ′-Ausscheidungsgröße (Medianwert) als Funktion der Auslagerungsdauer bei 750 °C in doppellogarithmischer Darstellung.

7.2.2 Mechanische Eigenschaften bis 750 °C

Die Auswirkung der γ-Partikel unterschiedlicher Größe auf die Festigkeit einer γ/γ′-Mikrostruktur wurde durch Druckversuche bei Raumtemperatur und 750 °C bestimmt. Die Festigkeit wurde bei einer plastischen Dehnung von 5 % ermittelt, da eine Wechselwirkung zwischen Versetzungen und γ-Partikel gegeben sein muss, und deshalb eine Versetzungsaktivität notwendig ist. Abbildung 42 zeigt die Festigkeit bei 5 % plastischer Dehnung der jeweiligen Zustände bei Raumtemperatur und 750 °C.

Der Referenzzustand zeigt eine Festigkeit von etwa 550 MPa. Bereits nach einer sehr kurzen Auslagerung bei 750 °C für 0,33 Std. steigt die Festigkeit deutlich an. Bis zu Auslagerungsdauern von 48 Std. ist ein Anstieg der Festigkeit zu verzeichnen, woraufhin sich ein Festigkeitsplateau einstellt. Bei 750 °C stellt sich gleich zu Beginn ein Festigkeitsplateau ein, und es ist kein Festigkeitsanstieg zu erkennen. Nach 384 Std. ist die Festigkeit allerdings niedriger. Bei diesem Zustand haben die γ-Partikel die γ′-Ausscheidungen bereits geteilt, sodass die Hinderniswirkung durch die γ-Partikel verloren geht. Als Folge der Teilung ist die γ′-Ausscheidungsgröße dieses Zustandes aber verringert, weshalb sich ein Härtungsbeitrag durch die kleineren γ′-Ausscheidungen ergibt.

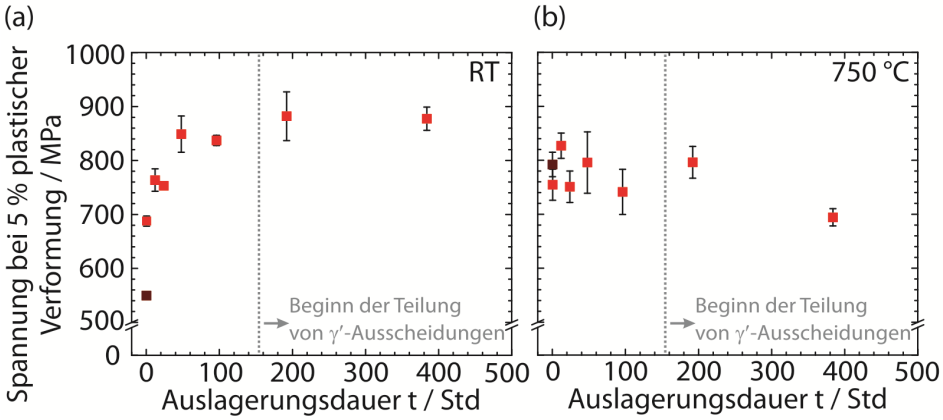

Abbildung 42: Einfluss der Auslagerungsdauer auf die Festigkeit bei 5 % plastischer Dehnung, untersucht durch Druckversuche bei (a) Raumtemperatur und (b) 750 °C [223].

Um letztendlich den Einfluss der γ-Partikel in den γ′-Ausscheidungen beurteilen zu können, ist zunächst eine Betrachtung der mechanischen Eigenschaften aufgrund der γ′-Ausscheidungen notwendig. Dazu wird eine theoretische Betrachtung der kritischen Schubspannung $\Delta\tau_{SP}$ durch starke Versetzungspaarkopplung nach Hüther und Reppich [85] vorgenommen. In Kapitel 7.3 wird noch gezeigt, dass bei diesen γ′-Ausscheidungsgrößen eine starke Versetzungspaarkopplung vorliegt. Auf diese Weise kann das mechanische Verhalten vorhergesagt werden, dass ausschließlich auf die härtende Wirkung der γ′-Ausscheidungen zurückzuführen ist. Eine Abschätzung der Erhöhung der kritischen Schubspannung $\Delta\tau_{SP}$ erfolgt durch Gleichung (6). Alle zur Berechnung benötigten Parameter können Tabelle 6 im Kapitel 6.3 entnommen werden. γ′-Ausscheidungsgrößen und γ′-Volumenanteile sind in Tabelle 8 angegeben. Daraus ergibt sich ein in Abbildung 43 aufgezeigtes Bild. Mit steigender Auslagerungsdauer bei 750 °C nimmt aufgrund der wachsenden γ′-Ausscheidungen die festigkeitssteigernde Wirkung der γ′-Ausscheidungen ab.
Durch die ansteigende γ′-Ausscheidungsgröße bei relativ konstantem Volumenanteil sollte also die Hinderniswirkung der γ′-Ausscheidung abnehmen, was in deutlichem Widerspruch zu den experimentell ermittelten Festigkeiten bei Raumtemperatur (vgl. Abbildung 42(a)) steht. Der beobachtete Anstieg ist also auf die γ-Partikel in den γ′-Ausscheidungen zurückzuführen. Bereits die für 0,33 und 12 Std. wärmebehandelten Proben zeigen einen deutlichen Anstieg.

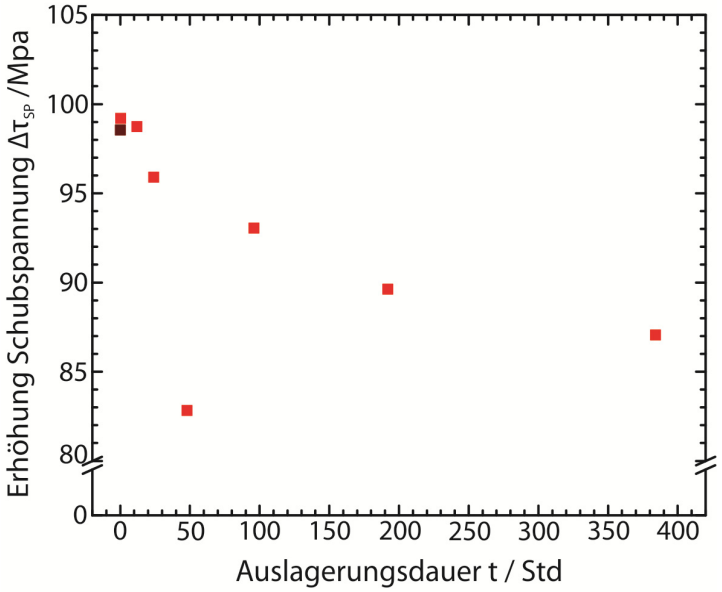

Abbildung 43: Berechnung der kritischen Schubspannung $\Delta\tau_{SP}$ bei Annahme starker Versetzungspaarkopplung nach Hüther und Reppich [85], siehe Gleichung (6) [223].

Bei diesen Zuständen sollte laut theoretischer Berechnung durch die γ′-Ausscheidungen zwar kein Abfall, aber auch kein deutlicher Anstieg der Festigkeit festzustellen sein. Spätestens für die 24 und 48 Std. wärmebehandelten Proben sollte sich durch die Größe der γ′-Ausscheidungen eine geringere Festigkeit einstellen. Da dies nicht der Fall ist, müssen die γ-Partikel für eine zusätzliche Hinderniswirkung verantwortlich sein. Auch der bei 384 Std. wärmebehandelte Zustand weist noch eine überraschend hohe Festigkeit auf, obwohl einige γ-Partikel die γ′-Ausscheidungen geteilt haben. Jedoch nicht alle, sodass noch γ-Partikel in den γ′-Ausscheidungen vorhanden sind. Die Ergebnisse lassen sich gut mit der Härte aus der Nanoindentierung vergleichen. Es ist ein Härtemaximum bzw. Festigkeitsplateau nach etwa 48 Std. Auslagerungsdauer auszumachen (vgl. Abbildung 35(b) mit Abbildung 42(b)). Vogel et al. [106] stellten einen ähnlichen Verlauf der Vickershärte an der gleichen Legierung und gleichen Zuständen fest. Das Härtemaximum konnte in deren Studie jedoch schon bei 6 bis 24 Std. bestimmt werden.
Obwohl sich bei 750 °C Parameter wie Schubmodul und APB-Energie ändern können, sollte auch bei hohen Temperaturen und vorliegenden Mikrostrukturen der Festigkeitsverlauf ähnlich zu dem in Abbildung 43 sein. Bis zu Auslagerungsdauern von 192 Std. ist jedoch bei der experimen-

tell bestimmten Festigkeit keine Abnahme zu verzeichnen. Es ist also möglich, dass die γ-Partikel selbst bei hohen Temperaturen eine positive Wirkung auf die Festigkeit haben. Da aber in diesem Fall die Versuchstemperatur der Auslagerungstemperatur entspricht, kommt es während des Versuchs zum Wachstum der γ-Partikel. Bereits durch eine Haltedauer von einer Stunde bei 750 °C, kommt es zur Ausscheidung und einem Wachstum der γ-Partikel. Deshalb ist auch ein Vergleich mit dem Referenzzustand an dieser Stelle nicht möglich, da sich bei einer Versuchstemperatur von 750 °C sofort γ-Partikel ausscheiden. Aus diesem Grund ist die Festigkeit des Referenzzustands in diesem Fall auch deutlich höher.

7.3 Versetzungsanalyse nach plastischer Verformung

Um mögliche festigkeitssteigernden Mechanismen durch die γ-Partikel zu identifizieren, bedarf es einer Analyse der vorliegenden Versetzungen. Dies geschah an einer bei Raumtemperatur verformten Mikrosäule. Aus Abbildung 44 wird deutlich, dass die Versetzungen im Allgemeinen als zwei Superpartialversetzungen auftreten.
Das Ergebnis der Burgersvektoranalyse durch das *g·b*-Kriterium wird exemplarisch für die in Abbildung 44(a) rot markierte Superversetzung gezeigt. Dabei wurden Hellfeld-Aufnahmen unter verschiedenen Zweistrahlfällen um die [001]-Zonenachse aufgenommen (Abbildung 44(a)-(d)). Nahe der [001]-Zonenachse zeigt die Superversetzung einen Kontrast für g = 020, g = 200 und g = 220 und ist unsichtbar für g = $\bar{2}20$. Für die eindeutige Bestimmung des Burgersverktors bedarf es noch einer weiteren Bedingung, bei der die Superversetzung keinen Kontrast zeigt. Eine solche Bedingung ist in der [011]-Zonenachse durch g = 1$\bar{1}$1 ausfindig zu machen (vgl. Abbildung 44(e)).
Aus den beiden „unsichtbaren" Bedingungen, lässt sich auf einen Burgersvektor ±[110] schließen. Dieser Burgersvektor, und der Fakt, dass die Versetzungen paarweise auftreten, lässt auf die Verformung durch $\frac{a}{2}$<110>-Superpartialversetzungen schließen. Somit bildet die erste $\frac{a}{2}$<110>-Superpartialversetzung in der $L1_2$-Kristallstruktur eine APB, welche von der zweiten $\frac{a}{2}$<110>-Superpartialversetzung wieder eliminiert wird. Auch zu erkennen ist, dass die Linienrichtung der Versetzung parallel zur [110]-Richtung ausgerichtet ist, was für einen Schraubencharakter der Versetzung spricht. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 45 machen deutlich, dass die γ-Partikel von beiden Superpartialversetzungen geschnitten werden. Ein Umgehen der γ-Partikel durch den Orowan-Mechanismus wurde nicht beobachtet.

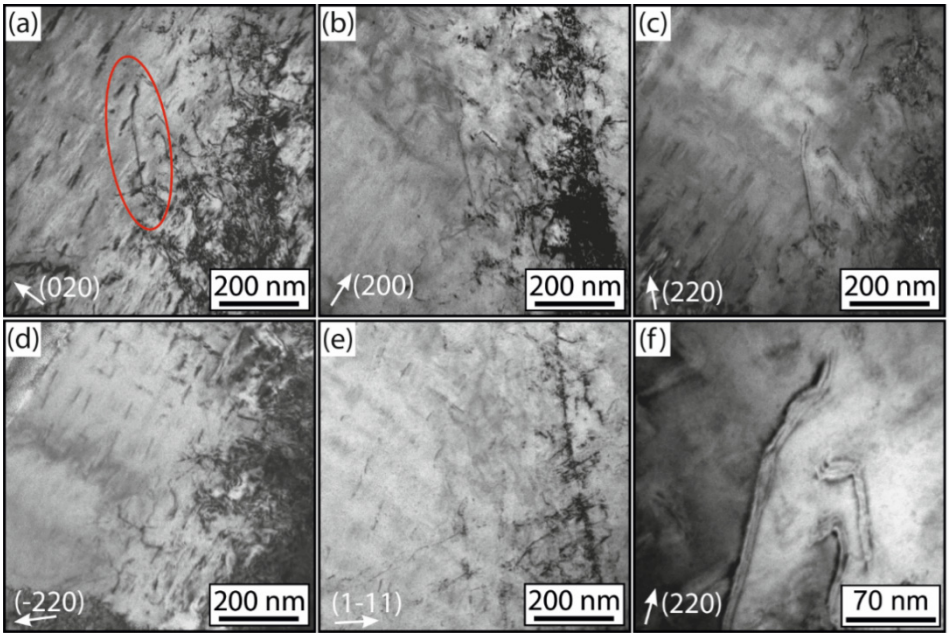

Abbildung 44: TEM Hellfeld-Aufnahmen einer Superversetzung in einer verformten Mikrosäule mit (a)-(d) unterschiedlichen Zweistrahlfällen um die [001]-Zonenachse, (e) einem Zweistrahlfall nahe der [011]-Zonenachse, und (f) höhere Vergrößerung der Superversetzung nahe der [001]-Zonenachse. Die betrachtete Superversetzung ist in (a) rot markiert.

Abbildung 45(a) deutet an, dass die γ-Partikel eine Rückhaltekraft auf die Superversetzungen ausüben. In einer Bedingung nahe der [011]-Zonenachse können Stufen in einem γ-Partikel erkannt werden (siehe Pfeile in Abbildung 45(b)), welche durch das mehrfache Schneiden von Superversetzungen auf der gleichen {111}-Ebene entstanden sein müssen.
Liegt ein Versetzungssegment in einem γ-Partikel, ist die Aufspaltungsweite zwischen den Superpartialversetzungen größer, da im γ-Partikel keine APB notwendig ist, und sich der Gleichgewichtsabstand der Partialversetzungen lediglich aus ihrer gegenseitigen Abstoßung ergibt. Die Elementverteilung von Ni in dem rot markierten Bereich soll unterstreichen, dass sich an dieser Stelle ein γ-Partikel befindet. Die Ni-Konzentration entspricht nicht der der γ-Phase. Vermutlich liegt das γ-Partikel in der TEM-Folie, sodass darunter und/oder darüber noch γ′-Phase liegt, und diese mitgemessen wurde.
Eine zu 5 % verformte Probe, mit einer in Kapitel 7.2 vorgestellten γ/γ′-Mikrostruktur ist in Abbildung 46 zu sehen.

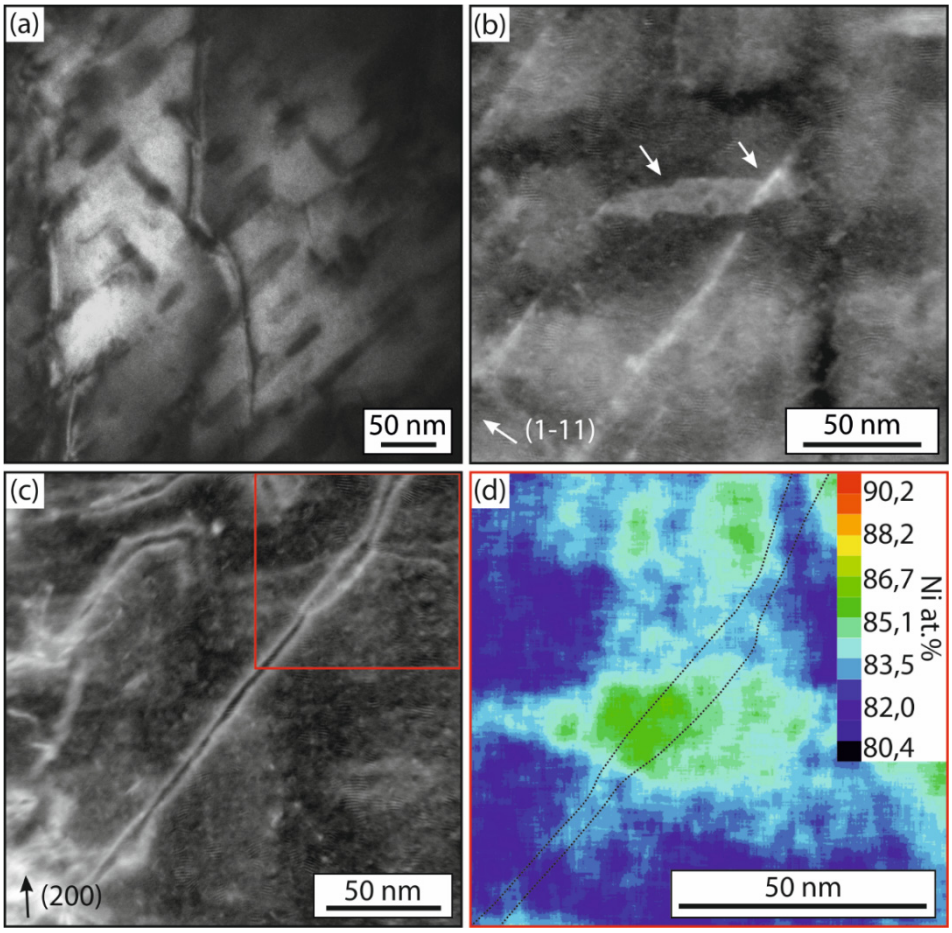

Abbildung 45: (a) TEM Dunkelfeld-Aufnahme unter Verwendung eines Überstrukturreflexes, (b) ADF-STEM-Aufnahme eines mehrfach geschnittenen γ-Partikels nahe der [011]-Zonenachse, (c) ADF-STEM-Aufnahme einer Superversetzung nahe der [100]-Zonenachse mit einer größeren Aufspaltungsweite im γ-Partikel und (d) Elementverteilungskarte von Ni aus dem in (c) rot markierten Bereich bestimmt durch STEM-EDXS. ADF-STEM-Untersuchungen durchgeführt am Lehrstuhl für Mikro- und Nanostrukturforschung an der FAU.

In diesem Fall ist der für 24 Std. ausgelagerte Zustand nach einem Druckversuch bei Raumtemperatur aufgezeigt. Beide Partialversetzungen schneiden die γ'-Ausscheidungen, was eine Verformung durch starke Versetzungspaarkopplung bedeutet, und somit die in Abbildung 43 gewählte Theorie zur Berechnung der theoretischen Schubspannung stützt. Durch das Schneiden der Superversetzung durch die γ'-Ausscheidungen kommt es auch in diesem Fall zu einer Wechselwirkung mit den γ-Partikeln.

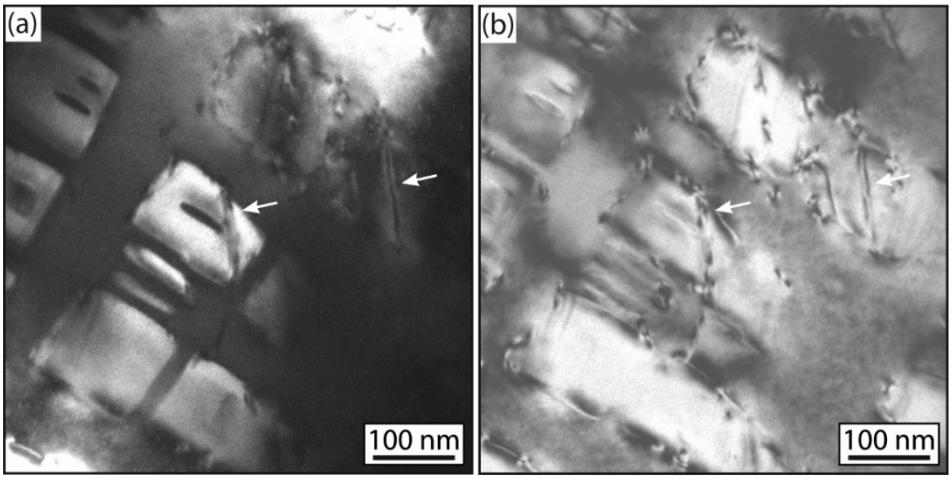

Abbildung 46: TEM-Aufnahmen einer für 24 Std. bei 750 °C ausgelagerten, und bei Raumtemperatur zu 5 % verformten Probe, (a) Dunkelfeldaufnahme unter Verwendung eines Überstrukturreflexes, (b) Hellfeld-Aufnahme. Die Pfeile zeigen in die γ′-Ausscheidungen eingeschnittene Superversetzungen.

7.4 Unterstützende atomistische Simulationen

Im Rahmen einer Zusammenarbeit im *SFB/Transregio 103* mit *F. Houllé* und *Prof. E. Bitzek* vom *Lehrstuhl für Allgemeine Werkstoffeigenschaften (WW1)* der *FAU* wurden zur Wechselwirkung zwischen Superversetzungen und γ-Partikeln atomistische Simulationen durchgeführt. Dazu wurde ein Embedded-Atom-Methoden-Potential für das System Ni-Al von Mishin [226] verwendet. Eine a(111)[$\bar{1}$01] Superversetzung mit Schraubencharakter wurde in einen Block aus Ni_3Al eingefügt. In der Mitte des γ′-Blocks befindet sich ein kohärentes γ-Partikel mit einer positiven Gitterfehlpassung von 1,44 %. Ziel der molekularstatischen Simulationen ist, die kritische Scherspannung τ_C zu bestimmen, um die Superversetzung durch ein γ-Partikel zu bewegen. Dazu wurde durch äußere Kräfte auf die unteren und oberen Atom-Monolagen eine Scherspannung τ_{APP} aufgebracht. Zur Betrachtung der benötigten Scherspannung werden unterschiedliche Ausgangskonfigurationen der Superversetzung betrachtet (siehe Abbildung 47).
Einmal wird die Superversetzung in das γ-Partikel eingeführt und durch molekularstatische Simulationen die kritische Scherspannung τ_C bestimmt, um die Superversetzung durch ein γ-Partikel zu bewegen (siehe Abbildung 47(b)). Diese ergibt sich zu 79 ± 1 MPa.

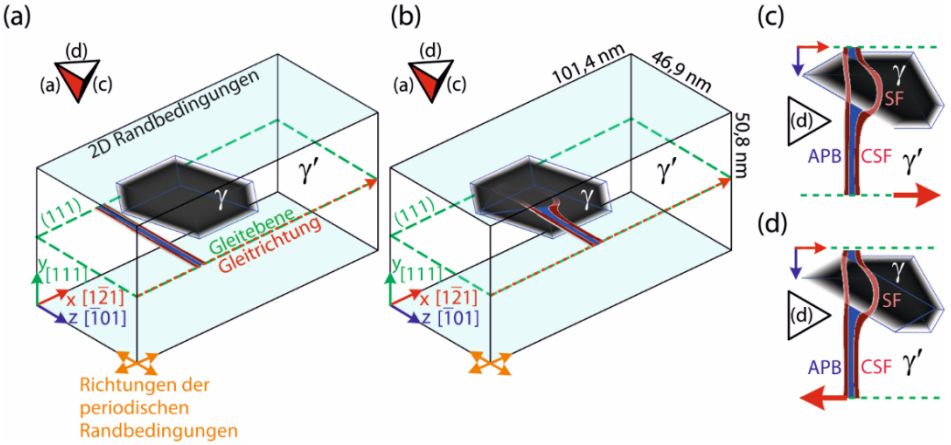

Abbildung 47: Atomistische Simulationen mit unterschiedlichen Ausgangskonfigurationen der Superversetzung in einem γ′-Block mit kohärentem γ-Partikel. Superversetzung vor der Scherung (a) außerhalb und (b) innerhalb des γ-Partikels. Scherung in entgegengesetzte Richtungen (c) und (d) führt zu unterschiedlichen angewandten Scherspannungen. Die Orientierungen sind durch die Flächen eines Thompson-Tetraeders gekennzeichnet. Atomistische Simulationen durchgeführt von F. Houllé und Prof. E. Bitzek.

In einer weiteren Konfiguration befindet sich die Superversetzung außerhalb des γ-Partikels, wobei etwa 20 MPa benötigt werden, um die Versetzung in das γ-Partikel zu bringen (siehe Abbildung 47(a)). Unter einer angewandten Scherspannung τ_{APP} von 10 MPa hat sich die Superversetzung nicht von ihrer Ausgangsposition entfernt. Nachdem sich die Superversetzung in das γ-Partikel eingeschnitten hat und die Bewegung der Atome wieder entfernt wurde, sind in diesem Zustand nochmals 75 ± 5 MPa notwendig, um die Superversetzung aus dem γ-Partikel wieder in die γ′-Matrix zu bewegen. Interessanterweise führt die Bewegung der Superversetzung in entgegengesetzte Richtung zu einer höheren Schubspannung von 95 ± 5 MPa (siehe Abbildung 47(c) und (d)). Die kritische Schubspannung, um eine Superversetzung ausschließlich durch die γ′-Matrix, ohne γ-Partikel zu bewegen, berechnet sich zu 35 ± 5 MPa, was höher ist als die Schubspannung um eine Superversetzung in das γ-Partikel zu bringen.
Zusätzlich führt die Gitterfehlpassung zu aufgelösten Scherspannungen auf eine Superversetzung, welche in Abbildung 48(a) durch eine Farbskala dargestellt sind. Gezeigt ist das Gleitsystem $\tau_{BC(d)}$ in der Thompson-Tetraeder Notation [227]. Außerdem hängt der Wert der Schubspannung auf ein bestimmtes Gleitsystem von der Orientierung der γ/γ′-Grenzfläche ab. Die Beiträge von $\tau_{BC(d)}$ sind positiv entlang den kurzen, und negative entlang den langen Grenzflächen.

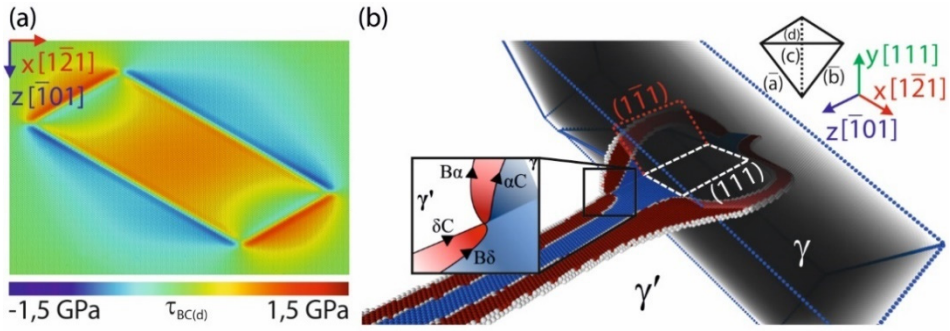

Abbildung 48: (a) Durch die Gitterfehlpassung auf dem Gleitsystem BC(d) aufgelöste Scherspannungen $\tau_{BC(d)}$ auf eine Superversetzung, und (b) Quergleitung einer Superpartialversetzung von einer (111)- auf eine (1$\bar{1}$1)-Ebene. Atomistische Simulationen durchgeführt von F. Houllé und Prof. E. Bitzek.

Die hohen Werte sind als lokale Scherspannungen auf einzelne Atome zu verstehen, und sind daher deutlich höher als die Scherspannungen, die auf die Superversetzungen wirken. Innerhalb des γ-Partikels sind die Beiträge generell positiv. Die Superversetzung passt sich entlang ihrer Linie den Spannungen an, was die Asymmetrie der Versetzungslinie im γ-Partikel (siehe Abbildung 47 (c) und (d)) im relaxierten Zustand erklärt. Ein weiterer bei den atomistischen Simulationen beobachteter Mechanismus ist das Quergleiten von Superpartialversetzungen auf andere {111}-Ebenen, wie es in Abbildung 48(b) zu erkennen ist. Zur besseren Orientierung ist ein Thompson-Tetraeder und die Richtungen der beiden Shockley-Partialversetzungen auf der (111) und (1$\bar{1}$1)-Ebene gekennzeichnet.

7.5 Diskussion festigkeitssteigernder Mechanismen

In der Literatur liegen bereits makroskopische mechanische Untersuchungen an γ′-basierten Materialien mit γ-Partikeln vor [92,95–97,114]. Die festigkeitssteigernde Wirkung der γ-Partikel wird der Wiederherstellung der APB beim Austritt der Superversetzung aus dem γ-Partikel zugeschrieben [79,96,113,114,228]. Dadurch haben die γ-Partikel einen rückhaltenden Effekt auf die Superversetzungen. Diese Argumentation ist insofern schlüssig, da die Verformung auf gewöhnlicher Bewegung von statistisch verteilten Superversetzungen beruht.
Wie aber im Kapitel 7.4 gezeigt, müssen noch weitere festigkeitssteigernde Beiträge diskutiert werden. Im Folgenden soll ein Vergleich der aufgebrachten Energie W_{APP} mit den benötigten Energien zur Erzeugung von planaren Defekten $W_{APB/CSF}$, zur Überwindung der Gitterfehlpassung W_{Misfit}

und zur Bildung einer zusätzlichen Grenzfläche $W_{Grenzfläche}$ angestellt werden. Bei der kritischen Spannung kann das energetische Gleichgewicht wie folgt formuliert werden:

$$W_{APP} = W_{APB/CSF} + W_{Misfit} + W_{Grenzfläche} \tag{34}$$

Die aufgebrachte Arbeit bei den molekularstatischen Simulationen ist:

$$W_{APP} = \tau_c \cdot L_B \cdot b \cdot \Delta x = 225 \text{ eV} \tag{35}$$

mit der kritischen Spannung τ_c, dem Abstand zwischen den Teilchen L_B, dem Burgersvektor b und der im γ-Partikel fortgeschrittenen Distanz Δx. Die Energie zur Erzeugung von planaren Defekten ist gegeben durch:

$$W_{APB/CSF} = A \cdot \gamma_{APB} + 2 \cdot A'(\gamma_{CSF} - \gamma_{SF}) = 72.4 \text{ eV} \tag{36}$$

A und A' sind die Flächen, die zur Erzeugung einer APB oder eines CSF aus einem SF mit ihren jeweiligen Energien $\gamma_{APB/CSF/SF}$ aufgebracht werden müssen. $W_{Grenzfläche}$ ist ein Beitrag der neu gebildeten Grenzfläche, welche der Größe eines Burgersvektors entspricht:

$$W_{Grenzfläche} = 5.6 \text{ eV} \tag{37}$$

$W_{Grenzfläche}$ kann aus der Differenz zwischen γ-Partikel mit eingebrachter Grenzfläche und γ-Partikel ohne Grenzfläche ermittelt werden. Die große Differenz zwischen W_{APP}, $W_{APB/CSF}$ und $W_{Grenzfläche}$ spricht für einen zusätzlichen und relativ hohen Beitrag, der durch die Gitterfehlpassung erklärt werden kann:

$$W_{Misfit} = W_{APP} - W_{APB/CSF} + W_{Grenzfläche} = 147 \text{ eV} \tag{38}$$

Die energetische Betrachtung zeigt, dass zur Überwindung der Gitterfehlpassung am meisten Energie aufgebracht werden muss. Die Bildung zusätzlicher Grenzflächen, wie durch ADF-STEM beobachtet (Abbildung 45(b)), liefert eher einen geringen Beitrag zur Festigkeitssteigerung. Neben den drei diskutierten festigkeitssteigernden Mechanismen, wäre auch ein Quergleiten von Superpartialversetzungen im γ-Partikel denkbar. Da die Superversetzungen im γ-Partikel lokal nicht gekoppelt sind, ist das Quergleiten von einzelnen Versetzungen erleichtert (Abbildung 48(b)). Dieser Mechanismus wurde jedoch nur in Simulationen beobachtet und konnte experimentell in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Das Quergleiten von

Schraubenversetzungen wurde allerdings in den γ-Kanälen von Nickelbasis-Superlegierungen bereits beobachtet [229].
Neben den oben aufgezeigten festigkeitssteigernden Mechanismen, müssen für die Diskussion der Ergebnisse der Nanoindentierung und der Mikrosäulen-Druckversuche zusätzlich die Spannungsverteilung und die Nukleation von Superversetzungen miteinbezogen werden. Durch die lokalen Messungen an den großen γ′-Ausscheidungen mit γ-Partikeln (siehe Abbildung 35(a)) ist die Gegebenheit zwar wie bei makroskopischen γ′-basierten Materialien, jedoch ist die Belastungssituation bei der Nanoindentierung eine andere. Unter dem Indenter liegt ein komplexer Spannungszustand vor, mit sehr hohen Spannungen nahe am Indenter ($\tau_{RSS} > \tau_c^{\gamma'}$ in Abbildung 49(a)). Dort werden zunächst Versetzungen emittiert, was eine viel höhere Spannung benötigt, als die Rückhaltekraft der γ-Partikel darstellt. In weiter entfernten Bereichen etwas reduzierterer Spannung ($\tau_{RSS} \approx \tau_c^{\gamma'}$ in Abbildung 49(a)) ist die rückhaltende Kraft der γ-Partikel hauptsächlich gegeben durch die Gitterfehlpassung. Auch zusätzliche Grenzflächen werden durch das Schneiden der γ-Partikel immer erzeugt, aber mit einem kleinen Beitrag. Da die Energie zur Erzeugung der APB und CSF während der Nukleation schon aufgebracht werden musste, trägt dieser Mechanismus in Bereichen höherer Spannung nicht notwendigerweise zur Festigkeitssteigerung bei. Mit steigender Eindringtiefe bewegen sich die nukleierten Superversetzungen in Bereiche niedrigerer Spannung ($\tau_{RSS} < \tau_c^{\gamma'}$ in Abbildung 49(a)). Die aufgelösten Schubspannungen auf die Superversetzungen sind nun vergleichbar mit den Spannungen, die benötigt werden um eine Superversetzung durch die γ′-Matrix zu bewegen. Das heißt, die γ Partikel pinnen die Superversetzungen durch die oben genannten Mechanismen und der Widerstand gegen das weitere Eindringen des Indenters in das Material ist bei größeren Eindringtiefen durch die γ-Partikel erschwert. Mit größerer Eindringtiefe erhöht sich zudem die Wahrscheinlichkeit statistisch verteilte Versetzungen zu aktivieren. In dieser Situation ist eine zusätzliche Spannung notwendig, um die energetisch ungünstige APB und CSF wiederherzustellen. Da die APB im γ-Partikel nicht vorhanden ist, hält sich die Superversetzung bevorzugt im γ-Partikel auf, was durch die TEM-Untersuchungen bestätigt wird. Vermutlich muss auch ein CSF in der γ′-Phase aus einem SF in dem γ-Partikel wiederhergestellt werden, wie in der Simulation gezeigt (siehe Abbildung 47). Die Aufspaltungsweite der Shockley-Partialversetzungen ist jedoch sehr gering, sodass sie durch konventionelle TEM-Untersuchungen nicht bestätigt werden kann.

Die zur Emittierung notwendige Spannung in der γ'-Phase ohne γ-Partikel ist vermutlich ähnlich hoch, jedoch gibt es mit zunehmender Eindringtiefe in diesem Fall keine Hinderniswirkung durch γ-Partikel.

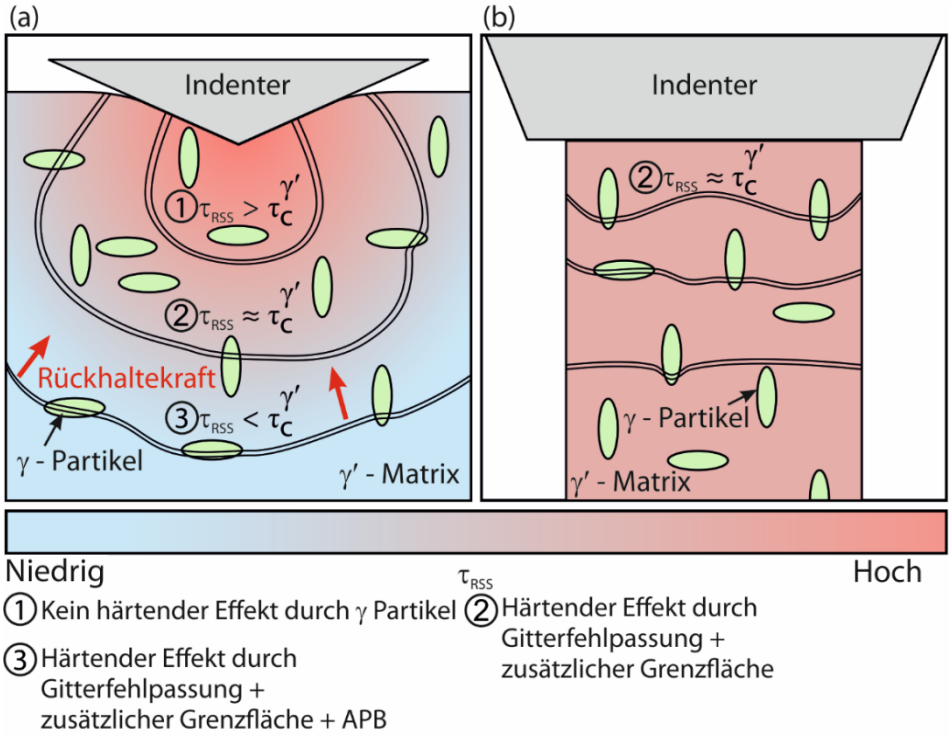

Abbildung 49: Schematische Darstellung der Nanoindentierung von γ'-Ausscheidungen mit γ-Partikeln, (a) Komplexe Spannungsverteilung unter dem Indenter, und (b) homogene Spannungsverteilung während eines Mikrosäulen-Druckversuchs.

Im Folgenden sollen die Härtewerte aus der Nanoindentierung (vgl. Abbildung 35(b)) mit der Teilchenschneide-Theorie $\Delta\tau_{FF,PN}$ von Pretorius und Nembach [113] und Nembach et al. [80] verglichen werden. Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, beruht die Theorie auf der Wiederbildung einer APB beim Austritt aus dem γ-Teilchen. Zur Berechnung werden die Gleichungen (11)-(15) verwendet. Die verwendeten Parameter wurden der Literatur [230,231] entnommen und sind in Tabelle 9 aufgeführt. Der Schubmodul G und die Querkontraktionszahl ν gelten für eine Schraubenversetzung. Für die Volumenanteile f_v und äquivalenten Radien $\langle r \rangle$ wurden Daten aus Tabelle 7 herangezogen.

Tabelle 9: Literaturwerte aus [230,231] zur Berechnung des Beitrags der γ-Partikel durch Wiederbildung einer APB mit dem Ansatz von Pretorius und Nembach [113] und Nembach et al. [80].

Parameter	*Wert*
Schubmodul G	97,9 GPa
Querkontraktionszahl ν	0,342
Burgersvektor b_{A1}	0,254 nm
Burgersvektor b_{L12}	0,508 nm
APB-Energie γ_{APB}	0,26 J/m²

Mithilfe von Gleichung (24) wird die Härte in eine Fließspannung σ_f und diese wiederum mit dem Taylorfaktor in eine aufgelöste Scherspannung umgerechnet. Der Taylorfaktor wird als 3,1 [211] angenommen. Der Vergleich zwischen experimentell bestimmten $\Delta\tau_{RSS}$ und der theoretischen Abschätzung $\Delta\tau_{FF,PN}$ der aufgelösten Schubspannung ist in Abbildung 50 dargestellt.
Aus Abbildung 50 ist zu erkennen, dass die Theorie den Härteverlauf über der Auslagerungsdauer sehr gut beschreibt. Dies spricht dafür, dass dieser Mechanismus – Wiederbildung einer APB – zumindest einen Beitrag liefert. Abweichungen können daher resultieren, dass wie bereits oben diskutiert, auch noch andere festigkeitssteigernde Mechanismen greifen, die aber in dieser Theorie nicht inbegriffen sind. Zudem basiert die Theorie auf sphärischen Ausscheidungen, was bei längeren Auslagerungsdauern einen Unterschied zu der plattenförmigen Morphologie der Ausscheidungen darstellt. Die Theorie beinhaltet auch nicht eine weitere Aufspaltung der beiden Superpartialversetzungen in Shockley-Partialversetzungen, sodass beim Eintritt in die γ′-Matrix aus dem SF ein CSF erzeugt werden muss, was ebenso einen zusätzlichen Energiebeitrag liefert.
Die Mikrosäulen-Druckversuche stellen wieder eine andere Ausgangssituation dar. In der kompletten Mikrosäule herrscht ein mehr oder weniger homogener Spannungszustand (siehe Abbildung 49(b)). Da die Säulen sehr klein sind, liegen vermutlich keine, oder nur sehr wenige statistische verteilte Versetzungen vor. Deshalb müssen auch hier zunächst Versetzungen emittiert werden, was eine sehr hohe Spannung benötigt. Die aufgebrachte Spannung ist somit deutlich höher, als die benötigte Energie um eine APB und einen CSF in γ′ zu bilden.

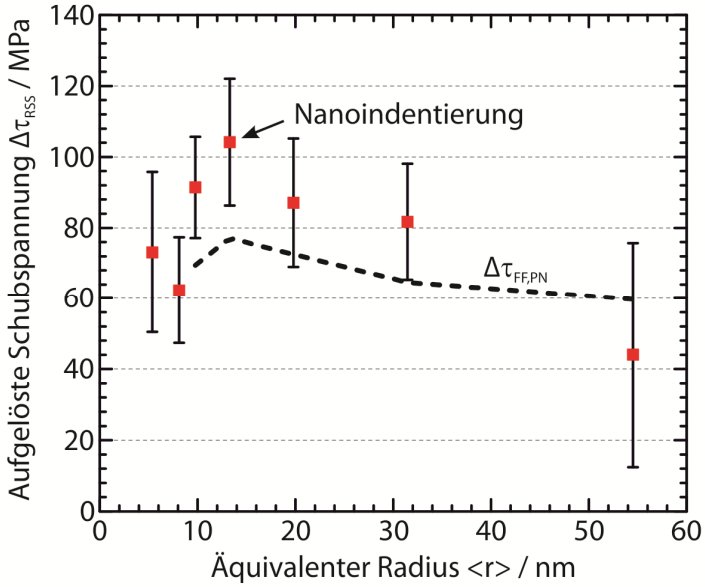

Abbildung 50: Aufgelöste Schubspannung $\Delta\tau_{RSS}$ in Abhängigkeit des äquivalenten Radius <r> bestimmt durch Nanoindentierung (rote Datenpunkte) im Vergleich zu der Teilchenschneide-Theorie, welche durch den Ansatz von Pretorius und Nembach [113] und Nembach et al. [80] $\Delta\tau_{FF,PN}$ (schwarz gestrichelte Linie) ermittelt wurde.

Die Versetzungen durchlaufen den Pillar instantan und verlassen diesen an einer freien Oberfläche. Während der Bewegung auf {111}-Ebenen durch den Pillar wirkt jedoch trotzdem eine Spannung durch die Gitterfehlpassung, was in diesem Belastungsfall den größten Beitrag liefern sollte. Auch zusätzliche Grenzflächen müssen gebildet werden, tragen aber nur mit einem kleinen Beitrag zur Festigkeitssteigerung bei. Deshalb ist die Differenz der aufgelösten Schubspannung zwischen γ-freien und γ-haltigen γ'-Ausscheidungen, bei Mikrosäulen-Druckversuche, auch nicht so ausgeprägt wie bei der Nanoindentierung (vgl. Abbildung 35(b) und Abbildung 36(b)). Bei makroskopischen Versuchen sind vor Versuchsbeginn statistisch verteilte Versetzungen in der Probe vorhanden, was einen grundlegenden Unterschied zu den versetzungsfreien getesteten Volumina bei den mikromechanischen Versuchen darstellt. Somit können bei makroskopischen Versuchen Segmente der Superversetzungen in den γ-Partikeln vorliegen, sodass bei mechanischer Belastung und dem Eintritt plastischer Verformung die Wiederherstellung einer APB und CSF eine wichtige Rolle spielt, und somit maßgeblich zur Festigkeitssteigerung beiträgt. Außerdem

ist bei makroskopischen Versuchen der größte Beitrag durch die Gitterfehlpassung gegeben. Eine Tatsache, die in bisherigen Veröffentlichungen nicht detailliert diskutiert wurde.
Die dritte Situation stellt die γ/γ′-Mikrostruktur mit γ-Partikel in den γ′-Ausscheidungen dar (siehe Abbildung 39). Da für die Druckversuche makroskopische Proben verwendet wurden, bedeutet dies eine Aktivierung von statistisch verteilten Versetzungen. Wie die Versetzungen vor Verformung vorliegen, ob nur in den γ-Kanälen, oder auch in den γ′-Ausscheidungen, spielt für die Diskussion eine wichtige Rolle. Jedoch wurde der Referenzzustand an dieser Stelle nicht charakterisiert. Vermutlich findet die Bewegung zunächst in den γ-Kanälen statt. Bei höheren Dehnungen kommt es zum Einschneiden in die γ′-Ausscheidungen, wobei eine zusätzliche Energie zur Bildung der ABP aufgebracht werden muss. Kommt es anschließend zum Schneiden der γ-Partikel, dürfte die Wiederbildung der APB keinen weiteren Energiebeitrag mehr liefern, da diese Energie beim Einschneiden in die γ′-Ausscheidungen bereits aufgebracht wurde. Der beobachtete Festigkeitsanstieg dürfte deshalb auf den Beitrag durch die Gitterfehlpassung und die zusätzlich geschaffene Oberfläche zurückzuführen sein. Das Quergleiten in den γ-Partikeln wäre denkbar, ist experimentell jedoch nicht beobachtet worden.

8 Verformungsverhalten von γ'Ausscheidungen aus Kobaltbasis-Superlegierungen

In diesem Kapitel werden Druckversuche an freistehenden, anfangs defektfreien γ′-Ausscheidungen unterschiedlicher Zusammensetzungen vorgestellt. Unterschiedliche Legierungselemente beeinflussen die Defektenergien in der $L1_2$-Phase derart, dass sich die Verformungsmechanismen ändern können, was wiederum deutliche Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften hat. Das Element Cr steht beispielsweise im Verdacht, die Defektenergien in $Co_3(Al,W)$-basierten Superlegierungen zu minimieren [13,18]. Da Defekte erst nukleiert werden müssen, ergeben sich einige interessante Fragestellungen. Zum Beispiel, ob aus den mechanischen Kennwerten Rückschlüsse auf die von den jeweiligen Legierungselementen hervorgerufenen Defektenergien getroffen werden können und durch welche Defekte die Verformung überhaupt von statten geht. Dabei wurden die γ′-Partikel von fünf CoAlW-basierte Legierungen mit Zusätzen von Cr, Ta, Ti und Nb und eine CoTiCr-basierte Legierung getestet.

8.1 Mikrostruktur und Verteilungsverhalten

Die Mikrostrukturen der für diese Versuchsreihe ausgewählten Legierungen sind in Abbildung 51 zu sehen. Es muss erwähnt werden, dass die gezeigten Aufnahmen von A. Bauer [58] und C.H. Zenk [18] im Rahmen ihrer Promotion aufgenommen wurden. Für alle Legierungen wurden solche Zustände gewählt, deren γ′-Ausscheidungen eine kubische Morphologie aufweisen. Wie bereits in Absatz 2.1 beschrieben, partitionieren die Legierungeslemente Ta, Ti und Nb in CoAlW-basierten Legierungen bevorzugt in die γ′-Phase (vgl. Abbildung 3) [5,8,12,17,18]. Cr reichert sich tendenziell in der γ-Phase an [5,8,13,15]. Deshalb wurde eine Legierung mit nominell 4 at.% Cr gewählt, sodass eine gewisse Cr-Konzentration in der γ′-Phase vorliegt. APT-Messungen an der Legierung CoAlW-4Cr bei gleicher Wärmebehandlung ergeben nach [13,18] eine Konzentration von 3,2 at.% Cr in der γ′-Phase.

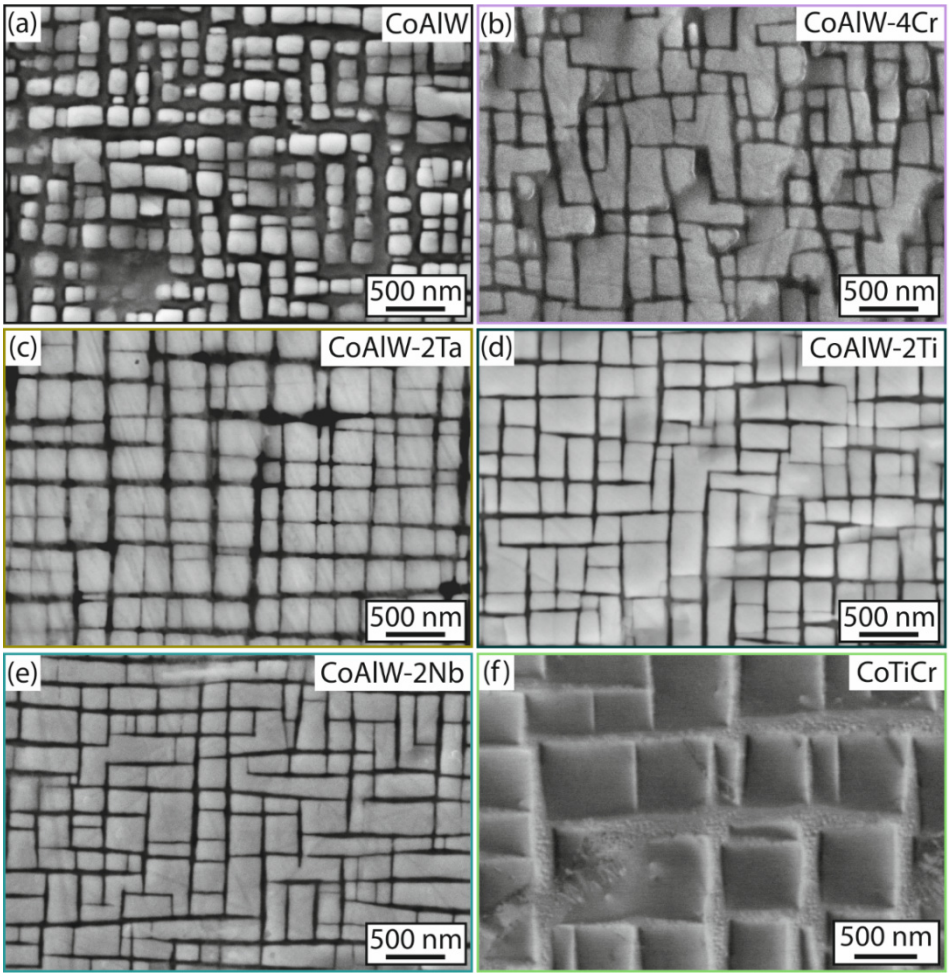

Abbildung 51: REM-Aufnahmen der Legierungen (a) CoAlW, (b) CoAlW-4Cr, (c) CoAlW-2Ta, (d) CoAlW-2Ti, (e) CoAlW-2Nb und (f) CoTiCr. Für eine detaillierte Beschreibung der jeweiligen Wärmebehandlungen wird auf Kapitel 3.2.3 verwiesen.

8.2 Mechanische Eigenschaften freistehender γ′-Ausscheidungen

Durch den Ätzprozess wurde die γ-Matrix der Legierungen entfernt, und die γ′-Ausscheidungen so auf dem Si-Substrat verteilt, dass der Abstand zwischen den γ′-Ausscheidungen größer als der Indenterdurchmesser von 7 µm ist, siehe Abbildung 52(a).

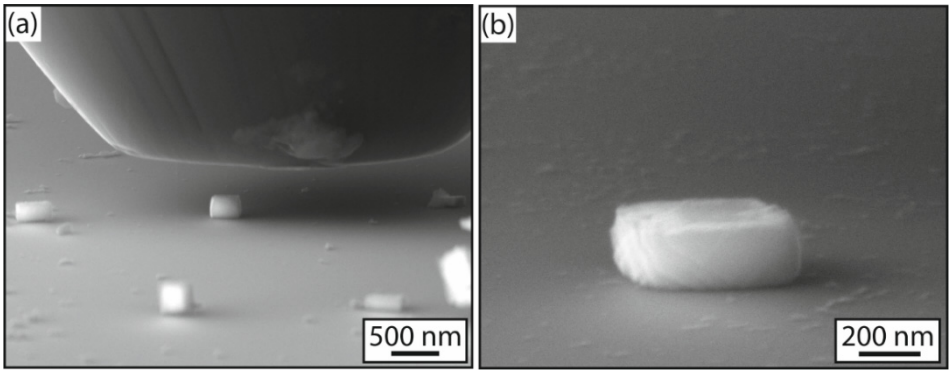

Abbildung 52: Druckversuche an freistehenden γ'-Ausscheidungen bei Raumtemperatur. (a) Positionierung des Kegelstumpfindenters zur Durchführung von Druckversuchen und (b) eine verformte γ'-Ausscheidung. Versuche durchgeführt am Institut Physikalische Metallkunde an der Technischen Universität Darmstadt.

Die Spannungs-Verschiebungskurven für die γ'-Ausscheidungen der Legierungen CoAlW, CoAlW-4Cr, und CoAlW-2Ta sind in Abbildung 53 dargestellt. Die Kurven der drei weiteren Legierungen (CoAlW-2Ti, CoAlW-2Nb und CoTiCr) sind separat in Abbildung 54 dargestellt.

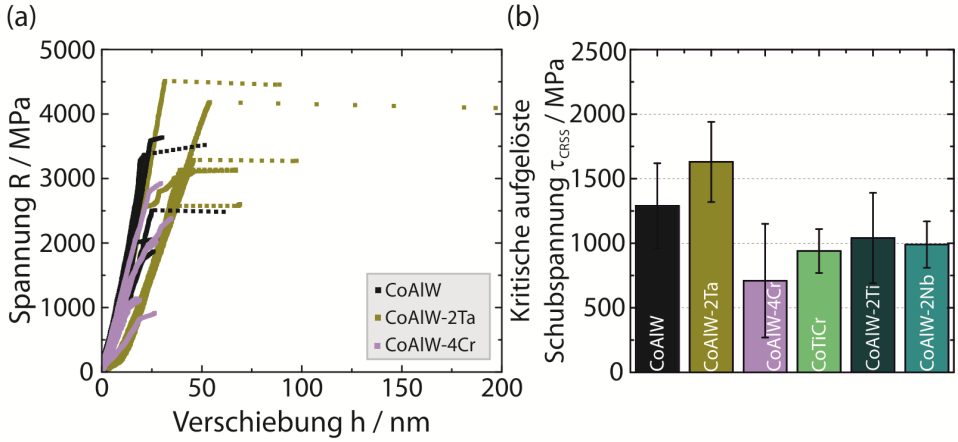

Abbildung 53: Ergebnisse der Druckversuche an freistehenden γ'-Ausscheidungen, (a) Spannungs-Verschiebungskurven der Legierungen CoAlW, CoAlW-2Ta und CoAlW-4Cr und (b) Kritisch aufgelöste Schubspannung τ_{CRSS} aller getesteten Legierungen. Versuche durchgeführt am Institut Physikalische Metallkunde an der Technischen Universität Darmstadt.

Die Daten zeigen einen elastischen Bereich, woraufhin eine abrupte plastische Verformung eintritt. Generell ist das Spannungsniveau mit bis zu

4,5 GPa beim Eintritt plastischer Verformung sehr hoch. Der abrupte Plastizitätsbeginn ist bei allen Legierungen zu beobachten, wobei die Sprünge in der Verschiebung umso größer sind, je höher das Spannungsniveau ist. Aus der Spannung, bei der schlagartige plastische Verformung eintritt, wird die kritisch aufgelöste Schubspannung auf das {111}<112> Gleitsystem berechnet. Für eine Belastung in [001]-Richtung beträgt der Schmidfaktor dafür 0,471. Im nächsten Kapitel 8.3 wird erklärt, dass die Verformung auf diesem Gleitsystem abläuft, und diese Annahme hier getroffen werden kann. Aus den Daten zeigt sich, dass die Legierung CoAlW-2Ta die höchste τ_{CRSS} aufweist, gefolgt von der ternären CoAlW-Legierung. Auch die τ_{CRSS} von CoAlW-2Ti und CoAlW-2Nb übertreffen nicht die von CoAlW. Das interessanteste Ergebnis ist jedoch, dass die beiden Cr-haltigen Legierungen, im speziellen CoAlW-4Cr, die niedrigsten τ_{CRSS} zeigen. Ein direkter Vergleich der Legierung CoTiCr mit den anderen Legierungen wird an dieser Stelle nicht angestellt, da es sich zwar ebenso um eine $L1_2$-Kristallstruktur handelt, aber mit einer $Co_3(Ti,Cr)$-Stöchiometrie.

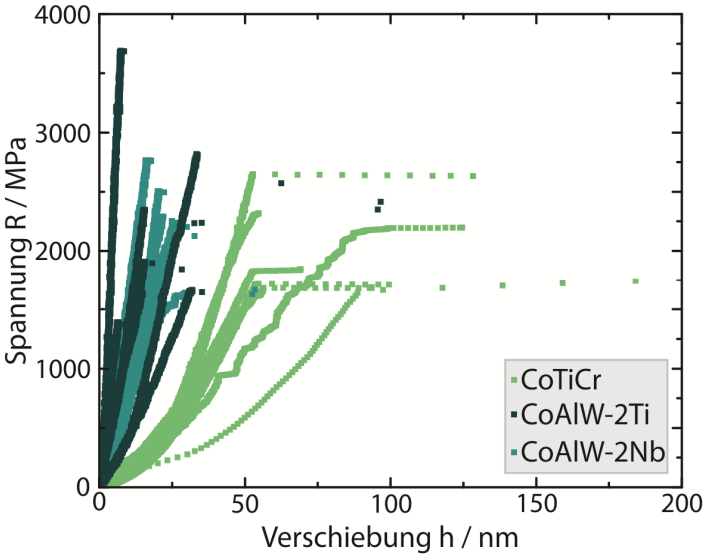

Abbildung 54: Ergebnisse der Druckversuche an freistehenden γ'-Ausscheidungen der Legierungen CoTiCr, CoAlW-2Ti und CoAlW-2Nb. Versuche durchgeführt am Institut Physikalische Metallkunde an der Technischen Universität Darmstadt.

Es fällt jedoch eine relativ starke Streuung der τ_{CRSS} auf, welche im Wesentlichen auf die nicht ideal kubische Morphologie der γ'-Ausscheidungen und mögliche leichte Fehlausrichtungen zwischen Indenter und Probenoberfläche zurückgeführt werden kann. Dadurch kann es in unterschiedlichem

Maße zu Spannungskonzentrationen auf der Würfeloberfläche kommen. Atomistisch simulierte Druckversuche an γ′-Ausscheidungen mit erhöhter Oberflächenrauigkeit zeigen eine verringerte Fließspannung verglichen mit γ′-Ausscheidungen ideal kubischer Morphologie, was auf die Verteilung von Stellen niedriger kritischer Spannung zur Bildung von Partialversetzungen zurückgeführt wird. Folglich werden gleichzeitig mehrere Gleitsysteme aktiviert [232].

8.3 Verformungsmechanismen und Korrelation mit mechanischen Versuchen

Wie Abbildung 55 und Abbildung 56 zeigen, wurden verformte γ′-Ausscheidungen der Legierungen CoAlW und CoAlW-4Cr durch hochauflösende STEM hinsichtlich ihres Verformungsmechanismus genauer untersucht. In beiden γ′-Ausscheidungen sind nach der Verformung Stapelfehler zu erkennen. Die Partialversetzungen, welche die Stapelfehler verursachen, scheren den Kristall vollständig. In keiner der beiden γ′-Ausscheidungen können im Kristall Partialversetzungen gefunden werden. Die Legierung CoAlW verformt über CSF oder SISF (Abbildung 55(c)) und SESF (Abbildung 55(d)). Aus der Analyse der HRSTEM-Aufnahmen kann nicht zwischen einem CSF und SISF unterschieden werden, da beide Stapelfehler intrinsischer Natur sind und die Stapelfolge von ABCABCABC nach ABCAB||ABC ändert. Eine definitive Aussage wäre hier nur durch eine Burgersvektoranalyse an einer im Kristallgitter zurückbleibenden Partialversetzung möglich. Ferner ist auch ein SESF zu finden, welcher die Stapelfolge von ABCABC zu ABC|B|ABC ändert. Ein solcher SESF ist auch in der Legierung CoAlW-4Cr zu finden. Dieser Fehler war jedoch der einzige der in den γ′-Ausscheidungen dieser Legierung gefunden wurde.
Obwohl bekannt ist, dass die CSF-Energie in der $L1_2$-Kristallstruktur höher ist als die SISF-Energie [57,121,128,233], und obwohl aus den zugrunde liegenden Ergebnissen keine sichere Aussage über den Verformungsmechanismus durch CSF oder SISF getroffen werden kann, gibt es Argumente, die eine Verformung durch CSF wahrscheinlicher erscheinen lassen.
Der Schmidfaktor auf den Gleitsystemen $[11\bar{2}](111)$, $[1\bar{1}2](\bar{1}\bar{1}1)$, $[\bar{1}\bar{1}2](\bar{1}11)$ und $[\bar{1}1\bar{2}](1\bar{1}\bar{1})$ bei einer uniaxialen Druckverformung in [001]-Richtung ist mit 0,471 am höchsten. Auf diesen Gleitsystemen kann die Länge des Burgersvektors der führenden Shockley-Partialversetzung jedoch nur $\frac{1}{6}$a betragen, was zu einem CSF führt (siehe schwarzer Pfeil in Abbildung 57(a)).

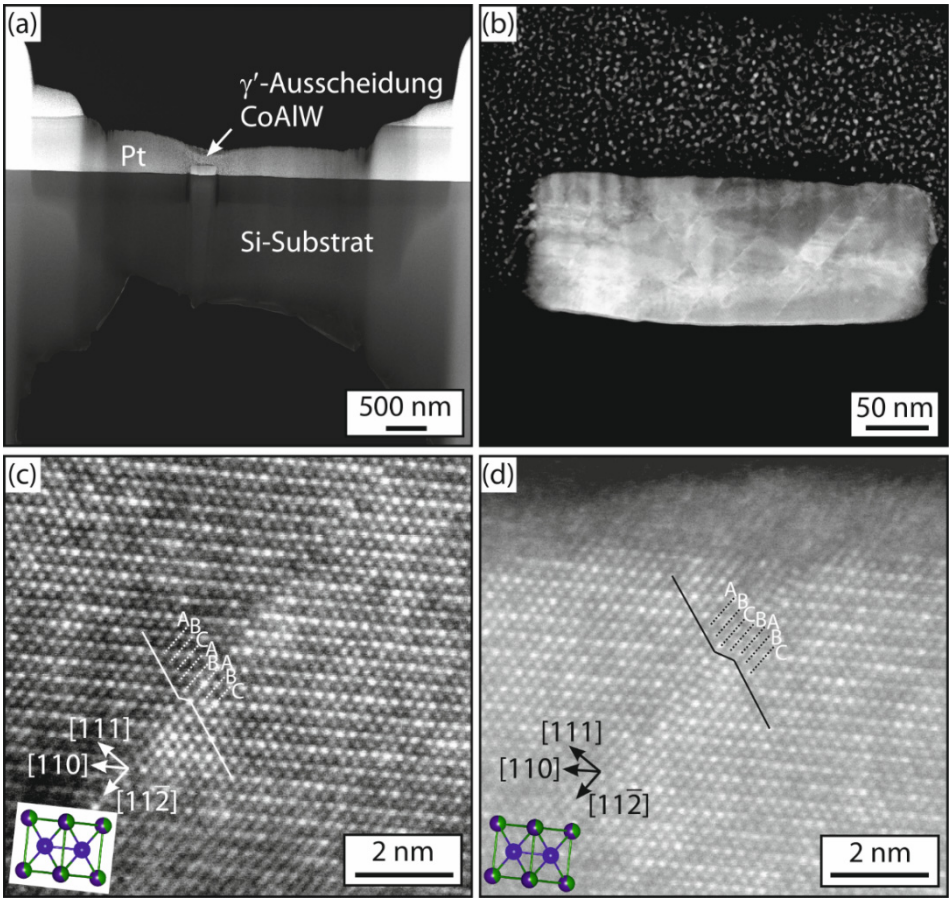

Abbildung 55: HRSTEM-Untersuchungen an einer verformten γ′-Ausscheidung der Legierung CoAlW, (a) STEM-Übersichtsaufnahme der TEM-Lamelle mit einer γ′-Ausscheidung, (b) STEM-Übersichtsaufnahme einer verformten γ′-Ausscheidung mit Defekten auf {111}-Ebenen. HRSTEM-Aufnahmen entlang der [$\bar{1}$10] Richtung eines (c) CSF oder SISF (Nähere Erläuterung im Text; Stapelfolge ABCAB//ABC) und (d) SEFS (Stapelfolge ABC/B/ABC) in „edge on"-Orientierung. HRSTEM-Untersuchungen durchgeführt am Lehrstuhl für Mikro- und Nanostrukturforschung an der FAU.

Durch eine Burgersvektorlänge von $\frac{1}{3}$a würden gleichartige Atome zweier benachbarter {111}-Ebenen direkt übereinander gestapelt werden, was eine energetisch höchst ungünstige Konfiguration darstellt. Dies ist der Fall für alle vier Gleitsysteme, da die atomare Anordnung auf allen {111}-Ebenen äquivalent ist.

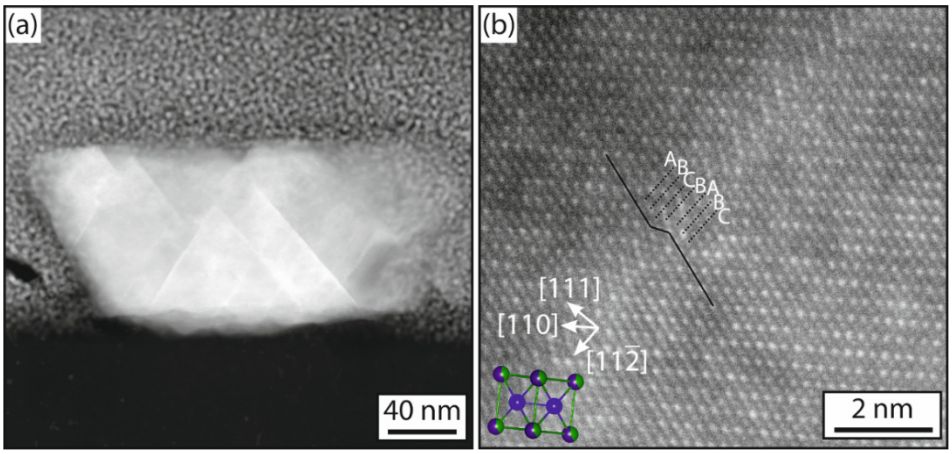

Abbildung 56: HRSTEM-Untersuchungen an einer verformten γ′-Ausscheidung der Legierung CoAlW-4Cr, (a) STEM-Übersichtsaufnahme einer verformten γ′-Ausscheidung mit Defekten auf {111}-Ebenen und (b) HRSTEM-Aufnahme entlang der [$\bar{1}$10] Richtung eines SEFS (Stapelfolge ABC/B/ABC) in „edge on"-Orientierung. HRSTEM-Untersuchungen durchgeführt am Lehrstuhl für Mikro- und Nanostrukturforschung an der FAU.

Eine Verformung über eine $\frac{a}{6}$<112>-Shockley-Partialversetzung würde auch die Bildung eines SESF, wie er bei beiden Legierungen auftritt, durch das Gleiten von zwei $\frac{a}{6}$<112>-Shockley-Partialversetzungen auf benachbarten {111}-Ebenen erklären. Dies würde dem sogenannten Kolbe-Mechanismus [119] entsprechen. Ein Mechanismus, der auch bei der Entstehung von SESF in der γ′-Phase von Nickelbasis-Superlegierungen beobachtet wurde [234,235].
Bewegen sich ausgehend von einem SESF weitere $\frac{a}{6}$<112>-Shockley-Partialversetzungen auf benachbarten {111}-Ebenen, würde sich ein Pseudo-Zwilling, und durch atomare Umordnung ein „echter" Zwilling bilden [119,234–236]. Da die gezeigten Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, ist es eher unwahrscheinlich, dass eine atomare Umordnung stattgefunden hat. Die vorliegenden SESF können wohl als „Zwei-Lagen-Pseudo-Zwilling" interpretiert werden.
Wie in Abbildung 55(b) und Abbildung 56(a) zu erkennen ist, liegen verteilt in den γ′-Ausscheidungen einige Stapelfehler vor. Unter der Annahme, dass die Verformung tatsächlich durch Shockley-Partialversetzungen unter Bildung eines CSF stattgefunden hat, scheint die Bildung eines weiteren CSF gegenüber der Bildung einer energetisch günstigeren APB [121,237,238] bevorzugt.

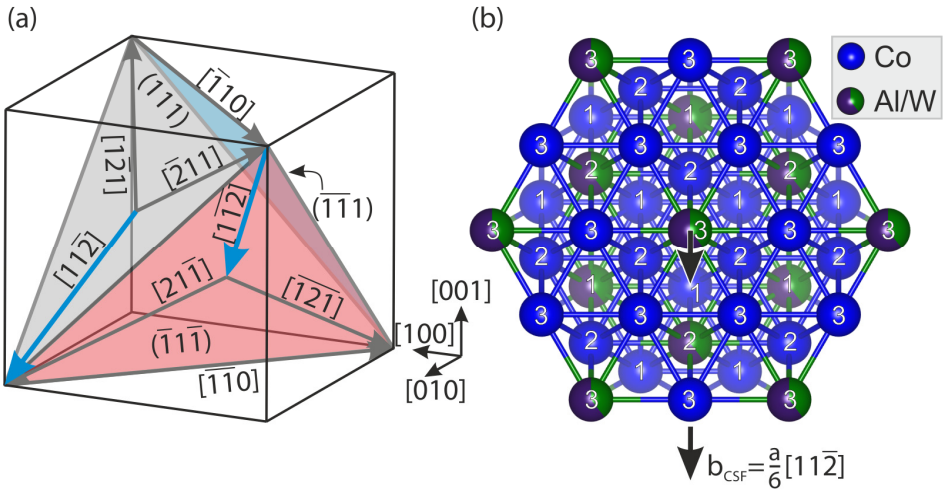

Abbildung 57: (a) Schematische Darstellung der {111}-Ebenen mit den in blau gekennzeichneten Richtungen mit den höchsten Schmidfaktoren. Zwei weitere <112> Richtungen mit höchsten Schmidfaktoren sind auf den in dieser Darstellung nicht sichtbaren {111}-Ebenen zu finden; (b) atomare Anordnung auf einer (111)-Ebene mit $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$-Burgersvektor.

Durch die äußere angelegte Spannung in [001]-Richtung ist der Schmidfaktor (0,471) für die führende $\frac{1}{6}[11\bar{2}](111)$-Shockley-Partialversetzung deutlich höher als für die nachfolgende Shockley-Partialversetzung ($\frac{1}{6}[1\bar{2}1](111)$ oder $\frac{1}{6}[\bar{2}11](111)$ mit Schmidfaktor 0,236), welche auf der gleichen Gleitebene aus einem CSF eine APB kreieren würde. Die äußere angelegte Spannung begünstigt also die Nukleation weiterer führender Partialversetzungen.
Ferner zeigt die Literatur einige Ergebnisse, die die vorgestellte Theorie unterstützen. Atomistische Simulationen zu uniaxialen Druckversuchen an Ni_3Al-Ausscheidungen [232,238–240] kommen zu einem sehr ähnlichen Ergebnis. Erst entstehen CSF durch $\frac{a}{6}$<112>-Shockley-Partialversetzungen, aus welchen sich bei höheren Dehnungen Pseudo-Zwillinge bilden.
Die Beobachtungen an den Spannungs-Verschiebungskurven zeigen keine Verfestigung, da die Shockley-Partialversetzungen bei hohen Spannungen nukleieren und den Kristall sehr schnell scheren, was Wechselwirkungen zwischen Versetzungen unwahrscheinlicher werden lässt. Dies ist ein charakteristisches Verhalten für ursprünglich defektfreie γ′-Ausscheidungen [166–170] verglichen mit Verfestigung und der Abwesenheit schlagartiger Versetzungsbewegung bei mechanischen Versuchen mit makroskopischen Probendimensionen.

Die zur plastischen Verformung benötigten hohen Spannungen sind also der Nukleation von – höchstwahrscheinlich – Shockley-Partialversetzungen an der Ausscheidungsoberfläche zuzuschreiben. Durch diesen bekannten Mechanismus wird auch in der Literatur [241–245] die hohe Festigkeit von kfz-Materialien, wie sie Strukturen im Sub-Mikrometerbereich aufweisen, erklärt.
Ein Effekt der Ausscheidungsgröße auf die Verformungsmechanismen kann zumindest für die Legierungen CoAlW- und CoAlW-4Cr ausgeschlossen werden, da diese in etwa die gleiche Größe aufweisen (Kantenlänge CoAlW: 213 ± 35 nm, Kantenlänge CoAlW-4Cr: 218 ± 53 nm). Atomistische Simulationen zu uniaxialen Druckversuchen an Ni_3Al-Ausscheidungen zeigen, dass die Größe der Ausscheidungen, welche jedoch deutlich kleiner sind als bei den experimentellen Druckversuchen, keinen Einfluss auf die Verformungsmechanismen haben [232,238–240]. Es kann somit vermutet werden, dass auch für die Legierungen mit größeren Ausscheidungen (Kantenlänge CoAlW-2Ta: 396 ± 73 nm, Kantenlänge CoTiCr: 680 ± 94 nm) kein anderer Verformungsmechanismus auftritt.
Die Analyse der chemischen Zusammensetzung durch STEM-EDXS deutet keine Elementsegregation an einem SESF der Legierung CoAlW-4Cr an. Nach Kriechversuchen bei 900 °C sind an einem SISF Elementanreicherungen von W und Ta, und Elementabreicherungen von Co, Al und Cr in einer CoAlWTaCr-Legierung [246] festzustellen. Offensichtlich können solche Segregationen bei Verformung bei Raumtemperatur nicht auftreten. Trotzdem scheint Cr die Nukleation von Shockley-Partialversetzungen bei dieser Art von Versuchen zu vereinfachen. Dies könnte ein weiteres Indiz dafür darstellen, dass wie schon in [13,18] vermutet, die Planarfehlerenergien, im speziellen die CSF-Energie, minimiert werden. Das Zulegieren von Ta hingegen scheint als einziges zu einer Erhöhung der Stapelfehlerenergie zu führen. Eine Abschätzung durch Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen bestätigen diesen Trend, auch wenn es sich bei den durchgeführten Rechnungen um die SISF-Energie handelt [246–248]. Die Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen ergeben aber auch, dass die Elemente Ti und Nb eine Erhöhung der SISF-Energie mit sich bringen sollten [247,248]. Aus den Druckversuchen an den Ti- und Nb-haltigen CoAlW-Legierungen ist diese Tendenz nicht zu erkennen. Die τ_{CRSS} beider Legierungen sind sogar leicht niedriger als die τ_{CRSS} der ternären CoAlW-Legierung. Zum einen ist der Verteilungskoeffizient von Ti und Nb etwas geringer als der von Ta (vgl. Abbildung 3), was eine niedrigere Konzentration dieser Elemente in γ′ hervorruft, und folglich den Effekt gegenüber der CoAlW-2Ta Legierung etwas einschränken kann. Zum anderen werden von Mottura et al. [247,248] die

SISF-Energien, also ein Planarfehler der durch $\frac{a}{3}$<112>-Partialversetzungen verursacht wird, berechnet. Falls die Verformung tatsächlich durch CSF stattfinden sollte, könnten sich daraus ebenso Unterschiede ergeben.

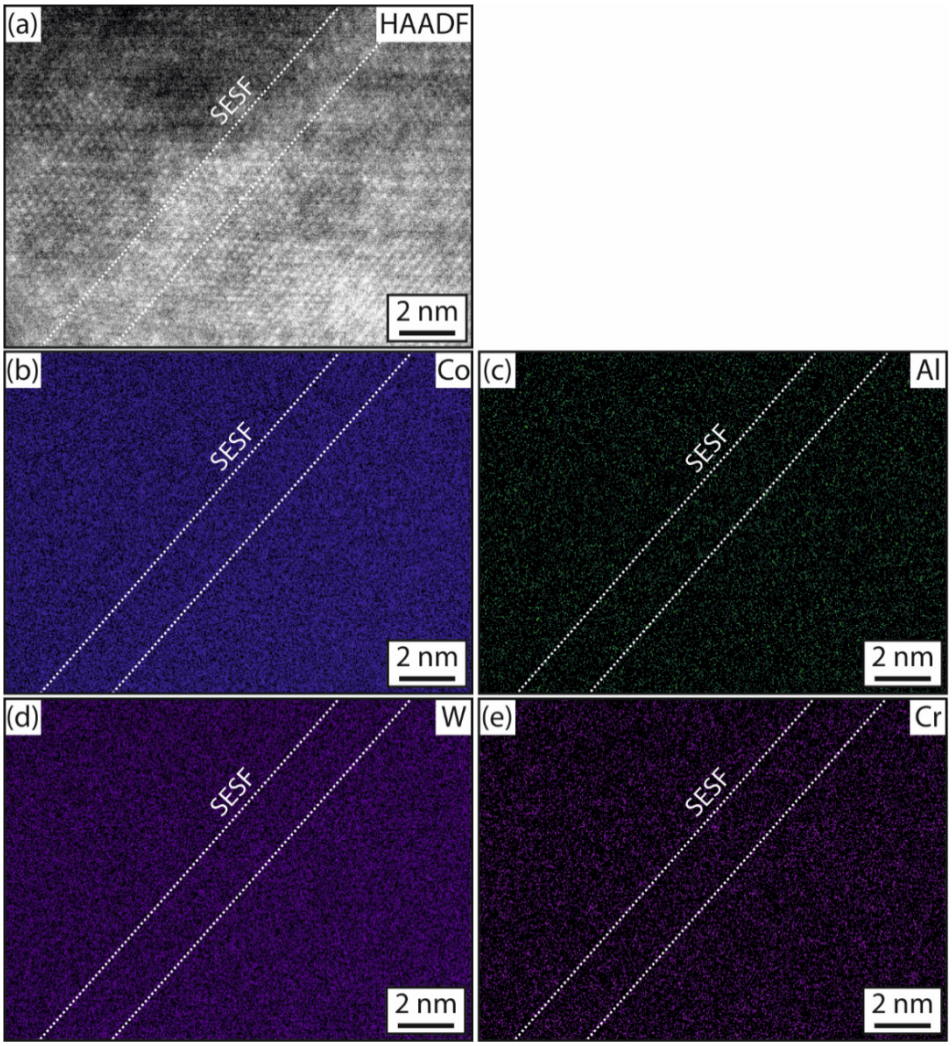

Abbildung 58: (a) HRSTEM-Aufnahme eines SESF in der Legierung CoAlW-4Cr und dazugehörige Elementverteilungskarten bestimmt durch EDXS der von (a) Co, (b) Al, (c) W und (d) Cr. Es sind keine An- oder Abreicherungen von Legierungselementen am SESF zu erkennen. HRSTEM- und EDXS-Untersuchungen durchgeführt am Lehrstuhl für Mikro- und Nanostrukturforschung an der FAU.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Verformung über $\frac{a}{6}$<112>-Shockley-Partialversetzungen, die zu einem CSF führen, als wahrscheinlichster Verformungsmechanismus angenommen werden kann. Aus dem CSF kann dann ein SESF entstehen. Darüber hinaus könnte die erniedrigte τ_{CRSS} der Legierung CoAlW-4Cr gegenüber der τ_{CRSS} der ternären CoAlW ein Indiz für eine reduzierte CSF-Energie sein.

9 Der Einfluss von Bor auf die Korngrenzenfestigkeit in Kobaltbasis-Superlegierungen

In polykristallinen Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen ist B ein unverzichtbares Legierungselement, um eine ausreichende Korngrenzfestigkeit und Duktilität zu erzielen. In diesem Kapitel liegt der Fokus auf dem Einfluss von B in polykristallinen Kobaltbasis-Superlegierungen. Offene wissenschaftliche Fragestellungen sind beispielsweise: Können bereits sehr geringe Konzentrationen an B die Festigkeit steigern? Und falls ja, ist dies durch eine Segregation von B an die Korngrenzen oder ein bevorzugtes Verteilungsverhalten in die γ- oder γ′-Phase zu erklären? Fördert B die Bildung der γ-Phase an einer γ′/γ′-Korngrenze? Ferner ist von Interesse, ob sich Boride, welche üblicherweise von einer PFZ begleitet werden, vor- oder nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Diese Fragen werden an der ternären Legierung CoAlW und einer Reihe borhaltiger Legierungen mit unterschiedlichen B-Konzentrationen von 0,005 at.% bis 0,12 at.% untersucht.
Zunächst wird auf die Mikrostrukturen der unterschiedlichen Legierungen und Zustände, das Verteilungsverhalten von B in der γ- und γ′-Phase und die Segregation an Korngrenzen eingegangen. Darauffolgend werden die lokalen mechanischen Eigenschaften des γ/γ′-Verbundes und der PFZ, gemessen durch Nanoindentierung, vorgestellt. In einem abschließenden Unterkapitel werden die makroskopischen mechanischen Eigenschaften anhand von Druckversuchen bei Raumtemperatur und 600 °C bewertet und mit den erlangten Erkenntnissen der Mikrostrukturcharakterisierung korreliert. Die im folgenden vorgestellten Ergebnisse und Diskussionen wurden bereits in [134] veröffentlicht.

9.1 Mikrostruktur, Verteilungs- und Segregationsverhalten

REM-Aufnahmen der für diese Untersuchungen verwendeten Legierungen und Varianten sind in Abbildung 59 dargestellt. Die gemessenen Zusammensetzungen aller Legierungen und Varianten mit dazugehörigen γ′-Volumenanteilen, sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Im Korninneren zeigen alle Aufnahmen eine γ/γ′-Mikrostruktur. In der der ternären CoAlW-Legierung können nur an ein paar Korngrenzen zusätzliche Phasen gefunden werden (vgl. Abbildung 59(a)). Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass die γ′-Phase im ternären System Co-Al-W metastabil ist, und

sich die Gleichgewichtsphasen CoAl (B2), Co, (A1), und Co_3W (Do_{19}) bevorzugt an Korngrenzen bilden [6,8,9,249]. Die Mikrostruktur der Legierung CoAlW-0,005B zeigt weder an den Korngrenzen, noch im Korninneren eine Bildung von Boriden (siehe Abbildung 59(b)).

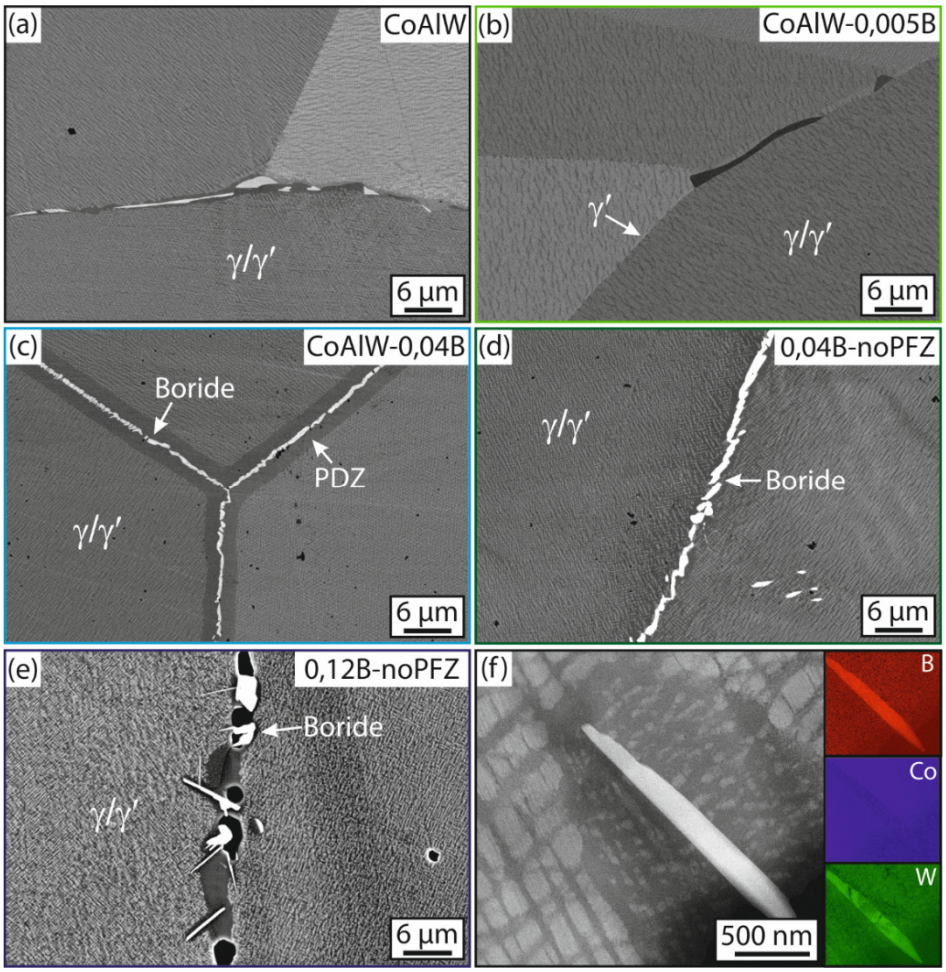

Abbildung 59: REM-Aufnahmen im BSE-Kontrast der Legierungsvarianten (a) CoAlW, (b) CoAlW-0,005B, (c) CoAlW-0,04B, (d) 0,04B-noPFZ, (e) 0,12B-noPFZ und (f) STEM Dunkelfeldaufnahme der Legierung CoAlW-0,04B mit Elementverteilungskarten der Elemente Co, W und B. Für eine detaillierte Beschreibung der jeweiligen Wärmebehandlungen wird auf Kapitel 3.2.3 verwiesen.

Ähnlich wie die ternäre Legierung zeigt CoAlW-0,005B ebenfalls zusätzliche Gleichgewichtsphasen an einigen wenigen Korngrenzen. Wird der B-Gehalt weiter erhöht, bilden sich an den Korngrenzen W-reiche Boride

(siehe Legierung CoAlW-0,04B in Abbildung 59(c)). Als Konsequenz reichert sich W in der näheren Umgebung der Boride ab, weshalb sich keine oder nur sehr geringe Anteile an γ′-Ausscheidungen bilden können [50,70]. Die Breite der PFZ bemisst sich zu etwa 2 µm auf jeder Seite der Korngrenze. Die B- und W-reichen Boride beeinflussen das lokale Gleichgewicht derart, dass keine weiteren Phasen wie CoAl und Co_3W gebildet werden können. Im Zuge der zusätzlichen Lösungsglühung (1050 °C / 12 Std.) kann W entlang des Diffusionsgradienten in die Korngrenzen diffundieren, sodass es während der nachfolgenden Auslagerung (900 °C / 200 Std.) für die Ausscheidung von $Co_3(Al,W)$ in der ursprünglichen PFZ zur Verfügung steht. Daraufhin bleibt nur noch eine sehr kleine PFZ, in der Größenordnung der γ′-Ausscheidungen, zurück (vgl. 0,04-noPFZ in Abbildung 59(d)). Auch an den Korngrenzen der Legierung CoAlW-0,12B bilden sich Boride und eine angrenzende PFZ, wie bereits von Bauer et al. [70] gezeigt. Die Mikrostruktur der 0,12-noPFZ Variante, abgebildet in Abbildung 59(e), weicht nach der zusätzlichen Wärmebehandlung (1050 °C / 12 Std. und 900 °C / 200 Std.) leicht von der 0,04-noPFZ Variante ab. Hier treten die Boride mit einer blockigen und nadelförmigen Morphologie auf und erstrecken sich bis in das Korninnere. Bei den nadelförmigen Ausscheidungen könnte es sich auch um die Phasen CoAl und Co_3W handeln. Die Größe der PFZ ist im Vergleich zur Legierung CoAlW-0,04B zwar reduziert; diskontinuierliche γ′-freie Bereiche treten jedoch trotzdem auf. Die qualitative chemische Zusammensetzung eines Borides der CoAlW-0,04B Legierung, gemessen mittels EFTEM, ist in Abbildung 59(f) aufgezeigt. Zu sehen ist eine STEM Dunkelfeldaufnahme und Elementverteilungskarten der Elemente Co, W und B. Es zeigt sich eine deutliche Partitionierung von B und W in die Boride, was eine Verarmung von γ′-Ausscheidungen in der Umgebung verursacht.

Um zu überprüfen, ob B nun ausschließlich zu den Korngrenzen segregiert oder auch im Korninneren – in der γ- und/oder γ′-Phase – zu finden ist, wurde eine APT-Spitze bestehend aus der γ- und γ′-Phase der CoAlW-0,12B, präpariert (siehe Abbildung 60(a)).

Die gemessenen Konzentrationen der jeweiligen Elemente in der γ- und γ′-Phase sind in Tabelle 11 aufgelistet. Für Al ergibt sich ein eher schwaches, für W ein starkes Verteilungsverhalten in die γ′-Phase, was sehr gut mit der Literatur übereinstimmt [8,12,17]. B ist auch im γ- und γ′-Verbund präsent; interessanterweise jedoch vorwiegend bzw. ausschließlich in der γ′-Phase. In der γ-Phase konnte im Rahmen der Nachweisgrenze der APT (< 5-10 ppm) kein B nachgewiesen werden.

Tabelle 10: Zusammensetzungen und γ′-Volumenanteile der B-haltigen Legierungsvarianten. Die Co-, Al- und W-Gehalte wurden mittels EDXS und die B-Gehalte mittels GDOES ermittelt.

Legierungsvariante	*Konzentrationen c / at.%*				*γ′-Volumenanteil f_V*
	Co	*Al*	*W*	*B*	
CoAlW	81,4	9,1	9,5		34 ± 4 [a]
CoAlW-0,005B	80,6	9,8	9,6	0,006	44 ± 1 [a]
CoAlW-0,04B	81,6	9,1	9,4	0,037	37 ± 4 [a]
0,04B-noPDF					41 ± 3 [a]
CoAlW-0,12B	82,2	8,3	9,4	0,17	42 ± 2 [a] / 38 [b]

[a] bestimmt mittels digitaler Bildanalyse durch *ImageJ*
[b] bestimmt mittels Hebelgesetz aus APT-Daten

Abbildung 60(b) und (c) zeigen anhand des Masse-zu-Landung-Verhältnisses den Nachweis von B in der γ′- nicht aber in der γ-Phase. Die Tatsache, dass nur 0,012 at.% B in der γ′-Phase vorhanden ist, verglichen mit den großflächig gemessenen 0,17 at.% B, deutet auf das Erreichen der Löslichkeitsgrenze hin, und dass der größte Anteil der B-Atome in den Boriden vorliegt.
Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse der γ-und γ′-Phase können sich auf die Ladungszustände der auftretenden Ionen auswirken, weshalb der Al^{3+}-Peak in der γ-Phase nur andeutungsweise zu erkennen ist.

Tabelle 11: Mittels APT bestimmte Zusammensetzungen der γ- und γ′-Phase der Legierung CoAlW-0,12B.

Phase	*Konzentrationen / at.%*			
	Co	*Al*	*W*	*B*
γ	85,4	8,5	6,0	< 10 ppm[a]
γ′	76,5	9,4	14,0	0,012

[a] Nachweisgrenze der APT

Eine weitere APT-Messung an einer Korngrenze der Legierung CoAlW-0,005B indiziert eine Segregation von B an die Korngrenzen, wenngleich keine Boride bei dieser Legierung vorhanden sind (siehe Abbildung 61). Die Konzentrationen der Elemente Co, Al und W weiter von der Korngrenze entfernt zeigen, dass eine γ′/γ′-Korngrenze in der APT-Spitze vorliegt. Direkt an der Korngrenze zeigt sich eine Anreicherung des Elements Co und eine Abreicherung von Al und W.

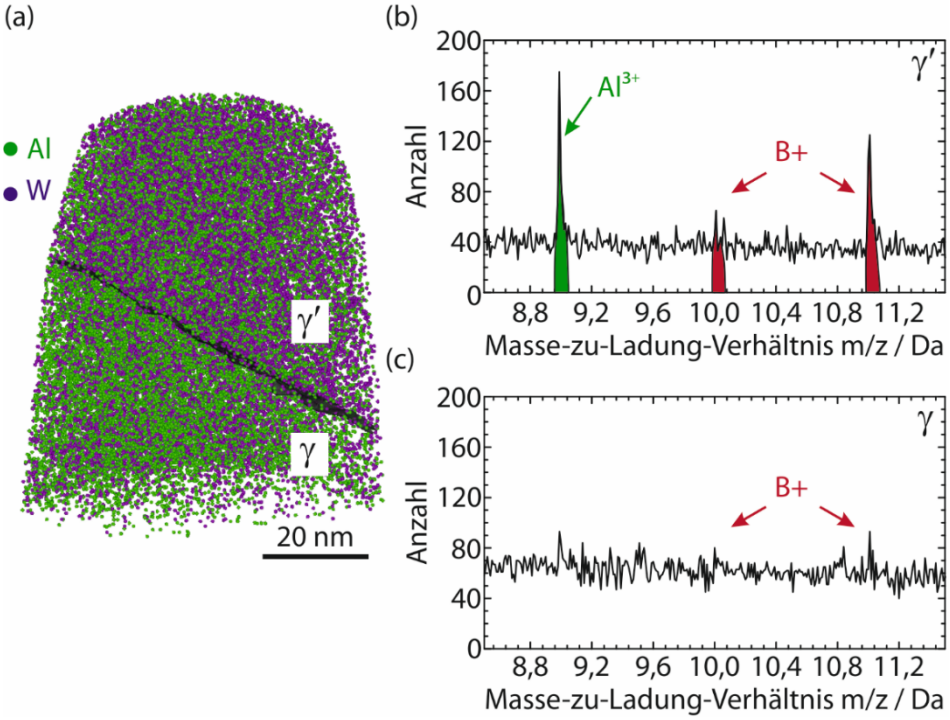

Abbildung 60: Zusammensetzungen von γ und γ′ der Legierung CoAlW-0,12B bestimmt durch APT. (a) Elementverteilungskarte für Al und W und (b) Massenspektrum mit B-Peak in der γ′-Phase und (c) Massenspektrum ohne B-Peak in der γ-Phase. APT Messungen durchgeführt am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf.

Die Segregation kann durch den sogenannten Gibb'schen Grenzflächenüberschuss Γ_i für ein bestimmtes Legierungselement *i* quantifiziert werden [250]:

$$\Gamma_i = \frac{\left(N_i^{GB} - N_i^{o}\right)}{A_i} \tag{39}$$

In Gleichung (39) sind N_i^{GB} und N_i^{o} jeweils die Anzahl der Atome *i* an der Korngrenze und im Korninneren pro Einheitsfläche A_i [251]. Der Gibb'sche Grenzflächenüberschuss ist in diesem Fall -0,8 Atome/nm² für Al und -1,3 Atome/nm² für W. Negative Werte deuten auf eine Abreicherung dieser beiden Elemente hin, wohingegen ein positiver Gibb'scher Grenzflächenüberschuss von 0,7 Atome/nm² für B auf eine Anreicherung hindeuten. Demzufolge liegt die Konzentration an der Korngrenze sehr nah an der Zusammensetzung der γ-Phase (vgl. Tabelle 11).

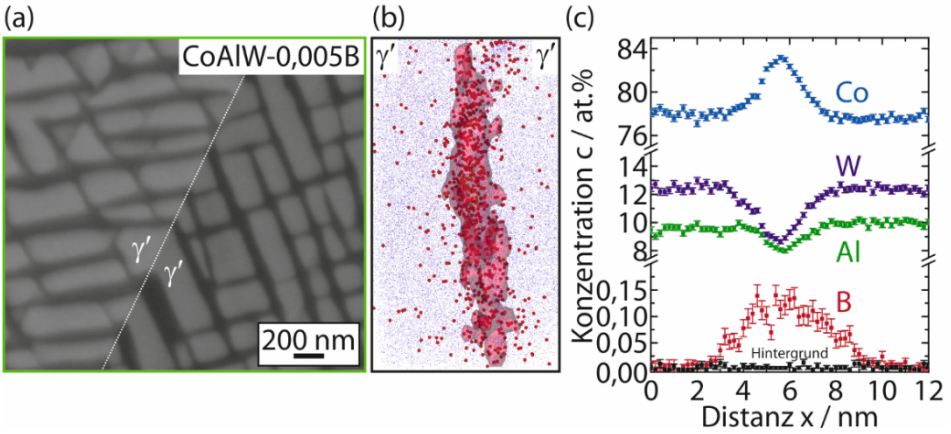

Abbildung 61: Segregation von B an Korngrenzen der Legierung CoAlW-0,005B, (a) REM-Aufnahme zweier Körner mit γ′/γ′- und γ/γ-Korngrenzen, (b) APT Elementverteilungskarte von B (Atome in rot dargestellt) an einer γ′/γ′-Korngrenze und (c) Konzentrationsprofil über eine γ′/γ′-Korngrenze. APT Messungen durchgeführt am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf.

Dies deutet darauf hin, dass sich direkt an der γ′/γ′-Korngrenze eine dünne Schicht der γ-Phase bildet. Vermutlich kann durch die Segregation von Co die Korngrenzenenergie reduziert werden. Vitek et al. [69] betrachteten mithilfe von Paarpotentialen und Embedded-Atom-Methode eine Ni_3Al-Korngrenze mit Überschüssen von entweder Ni- oder Al- Atomen. Ein Überschuss an Ni-Atomen kann aufgrund des ähnlichen Gitterparameters zu Ni_3Al leichter erreicht werden, weswegen die atomare Struktur der Korngrenze ähnlich wie in fcc Materialien ist. Den Autoren zufolge ist in der schmalen γ-Schicht die Versetzungsmobilität erleichtert, die Rissnukleation an Korngrenzen ist erschwert, und existierende Risse können einfacher abstumpfen. Folglich wird dadurch die intergranulare Sprödigkeit reduziert [69]. Weitere Beispiele für das Auftreten eines Mischkristalls in B-dotierten Ni_3Al-Korngrenzen sind in der Literatur zu finden [67,68,252]. Bocchini et al. [71] konnten in einer Co-9,5Al-7,5W-0,01B Legierung ebenfalls eine Abreicherung von Al beobachten. Im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Arbeit, reichert sich an den Korngrenzen jedoch Co ab und W an. Darüber hinaus ist zwar der B-Gehalt (0,01 at.%) in der Legierung von Bocchini et al. [71] doppelt so groß als in der Legierung dieser Arbeit (0,005 at.%), der Überschuss an B an den Korngrenzen ist allerdings um einen Faktor sechs höher. Dies ist auf unterschiedliche Korngrenztypen zurückzuführen. Während in dieser Arbeit eine γ′/γ′-Korngrenze betrachtet wurde, wurde von Bocchini et al. [71] eine γ/γ-Korngrenze analysiert. In dieser Studie ist die Korngrenze von der γ′-Phase umgeben, welche wie in

Abbildung 60 dargestellt, eine höhere Löslichkeit für B aufweist, was zu einer niedrigeren B-Konzentration an den Korngrenzen führt. Unabhängig vom Korngrenzentyp ist das gestörte Gitter an einer Korngrenze für Elemente mit einer geringen Löslichkeit, wie B, bevorzugt [253,254]. Aus diesem Grund ist eine Segregation von B an den Korngrenzen der CoAlW-0,005B Legierung vorzufinden, obwohl die Löslichkeitsgrenze der γ- und γ′-Phasen noch nicht erreicht ist (Tabelle 11).

9.2 Lokale mechanische Eigenschaften des γ/γ′-Verbundes und der partikelfreien Zone

Die Nanoindentierungen wurden genutzt um die Härte des γ/γ′-Verbundes und der PFZ zu bestimmen. Ein Härteverlauf ist in Abbildung 62 ist durch eine Farbskala dargestellt. Die Härte der PFZ ist mindestens um 1,5 GPa niedriger als die des γ/γ′-Verbundes.

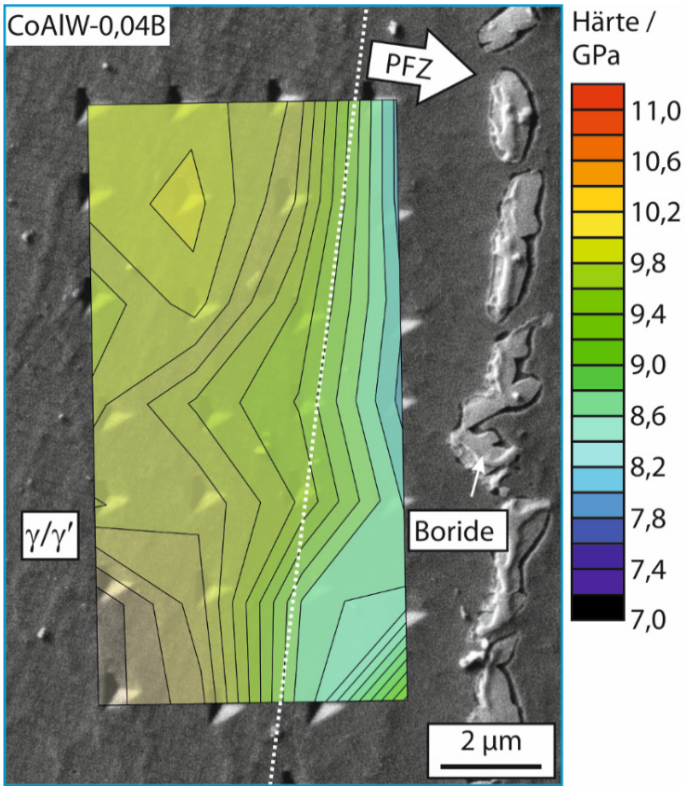

Abbildung 62: Härteverlauf im γ/γ′-Verbund und in der PFZ der Legierung CoAlW-0,04B.

Um den Einfluss des geringen B-Gehalts in der γ′-Phase hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften zu überprüfen, wurde zusätzlich der γ/γ′-Verbund der Legierungen CoAlW, CoAlW-0,04B und 0,04B-noPFZ indentiert. Die Indents wurden in die Kornmitte positioniert, um einen Einfluss der Korngrenzen zu vermeiden. Die γ/γ′-Härte der Legierungen mit einem B-Gehalt von 0,04 at.% ist in etwa 0,15-0,3 GPa höher als die der B-freien CoAlW Legierung (siehe Abbildung 63). Die Härte der γ/γ′-Mikrostruktur ist hauptsächlich gegeben durch die Härte der einzelnen Phasen und des γ′-Volumenanteils. Da sowohl die Legierungen CoAlW und CoAlW-0,04B, als auch die Variante 0,04B-noPFZ eine sehr ähnliche Zusammensetzung und γ′-Volumenanteile aufweisen, kann der leichte Härteanstieg zwischen der B-freien CoAlW Legierung und den Varianten mit 0,04 at.% B auf die Mischkristallhärtung von B in $Co_3(Al,W)$ zurückgeführt werden. Eine detailliertere Diskussion zum Einfluss des γ′-Volumenanteils ist im nächsten Kapitel 9.3 angeführt.

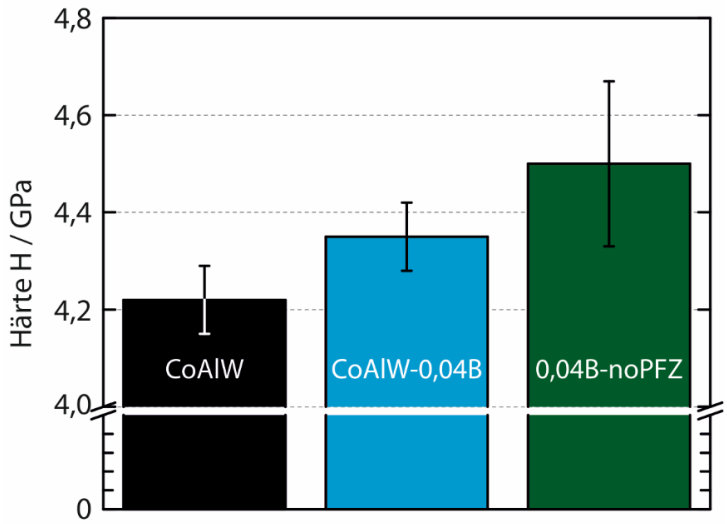

Abbildung 63: Härte der γ/γ′-Mikrostruktur der Legierungen CoAlW, CoAlW-0,04B und 0,04B-noPFZ bei Raumtemperatur.

Für die Legierungen CoAlW-0,04B, 0,04B-noPFZ ist die maximale Löslichkeit von B in γ′, und der maximale Härtungseffekt durch B erreicht. Der Grund für den lediglich leichten Härteanstieg rührt von der geringen Konzentration von B in der γ′-Phase, wie in Kapitel 9.1 dargestellt.

9.3 Mechanische Eigenschaften

Exemplarische Spannungs-Dehnungsdiagramme aller bei Raumtemperatur und 600 °C getesteter Legierungen und Zustände sind in Abbildung 64 zusammengestellt. Abbildung 65 fasst alle Dehngrenzen $R_{p0,2}$ zusammen. Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse sind im Rahmen der Bachelorarbeit von Florian Fischer [255] entstanden.

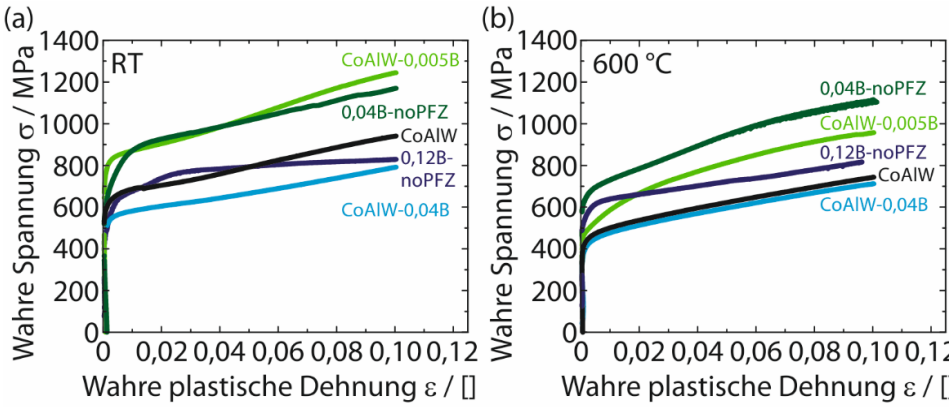

Abbildung 64: Spannungs-Dehnungsdiagramme von Druckversuchen bei einer Dehnrate von 10^{-4} s^{-1} bei (a) Raumtemperatur und (b) 600 °C [255].

Bereits kleine Zugaben von 0,005 at.% B führen bei Raumtemperatur zu einem Anstieg der Dehngrenze $R_{p0,2}$ um etwa 230 MPa, wohingegen größere Mengen von 0,04 at.% B zu einer Abnahme der Dehngrenze $R_{p0,2}$ verglichen mit der ternären CoAlW Legierung führen. Die 0,04B-noPFZ Variante hingegen weist wiederum eine Dehngrenze $R_{p0,2}$ von 790 MPa auf, was mit der Legierung CoAlW-0,005B vergleichbar ist. Die Legierung CoAlW-0,12B mit dem höchsten B-Gehalt zeigt bei Raumtemperatur sogar eine noch niedrigere Festigkeit als die ternäre Legierung. Die Ergebnisse bei 600 °C zeigen die gleiche Tendenz wie bei Raumtemperatur, jedoch mit einer reduzierten Dehngrenze $R_{p0,2}$ fast aller Legierungen und Zustände. Die einzige Ausnahme stellt die Legierung CoAlW-0,12B dar, welche eine konstante Festigkeit bis 600 °C behält. Generell weisen die Legierungen CoAlW-0,005B und 0,04-noPFZ die höchste Festigkeit, und die Legierungen CoAlW und CoAlW-0,04B die niedrigsten Festigkeiten auf.
Die Ergebnisse machen deutlich, dass bereits geringfügige Konzentrationen von B (0,005 at.%) die Korngrenzfestigkeit erhöhen, ohne dabei Boride auszuscheiden. Veröffentlichungen an Nickelbasis-Superlegierungen mit

Zusätzen von B erklären die verbesserte Korngrenzfestigkeit durch die Ausbildung von kovalenten Bindungen [65,256].

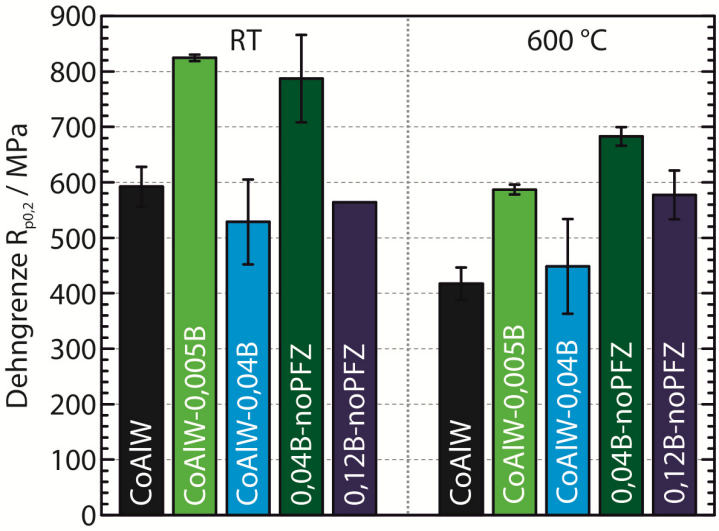

Abbildung 65: Dehngrenze $R_{p0,2}$ aller Legierungsvarianten bei Raumtemperatur und 600 °C [255].

Neben dem Effekt an den Korngrenzen ist bekannt, dass B einen festigkeitssteigernden Effekt in Ni_3Al aufweist. Dies ist mit einer Erhöhung der komplexen Stapelfehlerenergie und folglich einer kleineren Aufspaltungsweite der Shockley-Partialversetzungen verbunden [121]. Damit ist eine höhere Wahrscheinlichkeit des Quergleitens von {111} auf {001} Ebenen verbunden, weshalb die Bildung eines Kear-Wilsdorf-Locks durch die Zugabe von B unterstützt wird. Es ist vorstellbar, dass B einen ähnlichen Effekt in $Co_3(Al,W)$ hat, da sich wie in Kapitel 9.1 gezeigt, B in geringen Mengen auch in der γ′-Phase löst. Dieser Effekt könnte zum Teil die höhere Festigkeit der CoAlW-0,005B Legierung im Vergleich zur B-freien CoAlW Legierung erklären. Es muss jedoch auch der leicht erhöhte γ′-Volumenanteil der CoAlW-0,005B Legierung als möglicher Einflussfaktor auf die erhöhte Festigkeit in Betracht gezogen werden. Der Einfluss des γ′-Volumenanteils wird an späterer Stelle nochmals aufgegriffen.
Wird die B Konzentration auf 0,04 at.% B erhöht, bilden sich an den Korngrenzen Boride, und eine angrenzende PFZ, die nach einer Auslagerung bei 900 °C für 200 Std. groß genug ist, um die Festigkeit dieser Legierung bei Raumtemperatur herabzusetzen [70]. Wie die DIC bestätigt, läuft die Verformung lokalisiert in der PFZ ab, wie in Abbildung 66 (a) zu erkennen ist.

Dieses Ergebnis wird durch die niedrige Härte der PFZ (vgl. Abbildung 62) gestützt. Offenbar ist die PFZ der Bereich niedrigster Festigkeit in der Mikrostruktur, sodass sich die Verformung auf diese Bereiche beschränkt und die Legierung CoAlW-0,04B somit eine eher niedrige Festigkeit aufweist. Wie Abbildung 66 auch zeigt, verformen sich die Boride nur unwesentlich, und auch die Verformung in der γ/γ′-Mikrostruktur ist niedriger als in der PFZ und konzentriert sich auf Scherbänder. Demgegenüber ist in der 0,04B-noPFZ Variante nur eine leichte Lokalisierung der Verformung im Korngrenzbereich auszumachen.

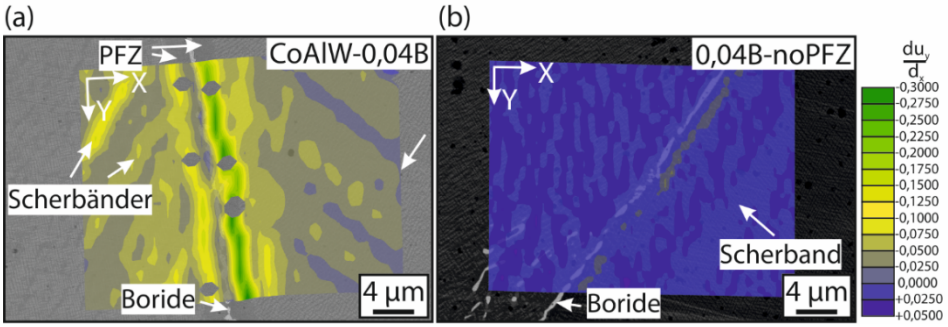

Abbildung 66: Scherung $\frac{du_y}{d_x}$ im Bereich der Korngrenzen der (a) CoAlW-0,04B Legierung und der (b) 0,04B-noPFZ Variante nach 1 % plastischer Druckverformung bei Raumtemperatur [255].

Untersuchungen zum Einfluss der PFZ in polykristallinen Nickelbasis-Superlegierungen mit Ti-reichen Karbiden an den Korngrenzen, berichten ebenfalls von einem negativen Einfluss auf die Festigkeit, sobald die Größe der PFZ einen gewissen Wert überschreitet [72–75].
Die Abwesenheit einer PFZ in der 0,04B-noPFZ Variante äußert sich in einem Anstieg der Dehngrenze $R_{p0,2}$. Im Vergleich zur Legierung CoAlW-0,005B ohne Boride, bietet die Variante 0,04B-noPFZ keine weitere Festigkeitssteigerung bei Raumtemperatur. Bei 600 °C hingegen zeigt die 0,04B-noPFZ Variante die höchste Festigkeit aller Legierungen, was dafür sprechen könnte, dass Boride bei erhöhten Temperaturen von Vorteil sein könnten, indem sie die Korngrenzfestigkeit aufrecht halten. Die Legierung 0,12B-noPFZ mit dem höchsten B-Gehalt, übersteigt weder bei Raumtemperatur noch bei 600 °C die Dehngrenze $R_{p0,2}$ der Legierungen CoAlW-0,005B und 0,04B-noPFZ, was womöglich auf die noch existierenden γ′-freien Bereiche zurückgeführt werden könnte. Scheinbar ist die Zugabe von B ab einer gewissen Konzentration, auch unter Vermeidung einer PFZ, hinsichtlich der Festigkeit nicht mehr gewinnbringend.

Auch weitere Faktoren können die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Diese sind die Korngröße und der γ′-Volumenanteil der untersuchten Legierungen. Der Median der Korngröße variiert zwischen 323 µm und 390 µm. In den vorliegenden Legierungen führt ein kleinerer Median der Korngröße jedoch nicht automatisch zu einer höheren Festigkeit. Die Legierung CoAlW weist beispielsweise den geringsten Median der Korngröße auf, zeigt aber auch die geringste Festigkeit. Zudem können die Unterschiede im γ′-Volumenanteil alleine nicht die Festigkeitsunterschiede erklären. Die in Tabelle 10 aufgeführten Werte sind zum größten Teil durch digitale Bildanalyse bestimmte γ′-Volumenanteile, welche eine gewisse Standardabweichung aufweisen. Die CoAlW-0,04B und die 0,04B-noPFZ Varianten stammen beispielweise aus der gleichen Schmelze und haben somit eine identische chemische Zusammensetzung. Die zusätzliche Lösungsglühung der 0,04B-noPFZ Variante löst zwar die γ′-Phase auf, jedoch sollte die Auslagerung für 200 Std. wieder zu dem gleichen γ′-Volumenanteil wie bei der CoAlW-0,04B Legierung führen. Außerdem zeigt die CoAlW-0,04B Legierung zumindest bei Raumtemperatur eine niedrigere Festigkeit als die CoAlW Legierung, obwohl der γ′-Volumenanteil größer ist. Deshalb können die gemessenen Unterschiede in der Festigkeit nicht nur von den Abweichungen des γ′-Volumenanteils herrühren.
An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass bereits geringfügige Mengen (0,005 at.% B) die Festigkeit steigern, was mit einer verbesserten Korngrenzfestigkeit und höheren Festigkeit der γ/γ′-Mikrostruktur verbunden ist. Eine weitere Erhöhung des B-Gehalts (0,04 at.% B) führt zur Bildung von Boriden an den Korngrenzen, welche gerade bei erhöhten Temperaturen einen positiven Effekt auf die Korngrenzfestigkeit haben. Dies ist nur der Fall, wenn eine PFZ vermieden wird.

10 Der Einfluss von Re in Kobaltbasis-Superlegierungen

In Nickelbasis-Superlegierungen spielt Re eine enorm wichtige Rolle hinsichtlich der Hochtemperaturfestigkeit und der Kriechbeständigkeit. Auf die Frage, ob Re in CoAlW-basierten Superlegierungen einen gleichartig positiven Effekt hat, soll in diesem Abschnitt eingegangen werden. Dies geschieht anhand Untersuchungen an der Re-freien Legierung ERBOCo-Re0 und der Re-haltigen Legierung ERBOCo-Re1 (1 at.% Re). Zunächst wird auf die Mikrostruktur und das Verteilungsverhalten der Legierungselemente in die γ- und γ′-Phase eingegangen. Anschließend werden die lokalen mechanischen Eigenschaften der γ′-Phase vorgestellt. Zuletzt wird auf die Kriecheigenschaften eingegangen und ein Vergleich zu Nickelbasis-Superlegierungen gezogen. Teile der in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse wurden bereits in [45] veröffentlicht.

10.1 Mikrostruktur und Verteilungsverhalten

Die Mikrostrukturen für die Untersuchungen des Re-Effekts benutzten Legierungen nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen sind in Abbildung 67 dargestellt. Der vergröberte Zustand NI 1050 °C zeigt große γ′-Ausscheidungen mit einer Größe von bis zu 10 µm auf (siehe Abbildung 67(i) und (j)). Dieser Zustand dient dazu Mikrosäulen-Druckversuche an γ′-Ausscheidungen durchzuführen. Der γ′-Volumenanteil nach Standardwärmebehandlung und 1050 °C / 5 Std., bestimmt durch das Hebelgesetz und Zusammensetzungen aus APT-Messungen, zeigt in beiden Fällen einen höheren Wert für die Legierung ERBOCo-Re0 (vgl. Tabelle 12). Der durch digitale Bildanalyse bestimmte γ′-Volumenanteil ist leicht erhöht, zeigt aber den gleichen Trend.
Abbildung 68 (a) zeigt eine dreidimensionale Darstellung der Verteilung der Elemente Ti, Ta und Re einer APT-Messung der Legierung ERBOCo-Re1 im Zustand 1100 °C / 5 Std. dar. Ein Konzentrationsprofil (siehe Abbildung 68 (b)) über die γ/γ′-Grenzfläche zeigt, dass Re hauptsächlich in die γ-Phase partitioniert. Die Grenzfläche ist in diesem Fall als 60 at.% Co Isokonzentrationsfläche definiert, und in Abbildung 68 (a) blau gekennzeichnet. Über die Konzentrationen der γ′- und γ-Phase kann der Verteilungskoeffizient $k_i^{\gamma'/\gamma}$ für ein Element *i* berechnet werden. Alle Verteilungskoeffizienten der Legierungen ERBOCo-Re0 und ERBOCo-Re1 in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abbildung 68 (c).

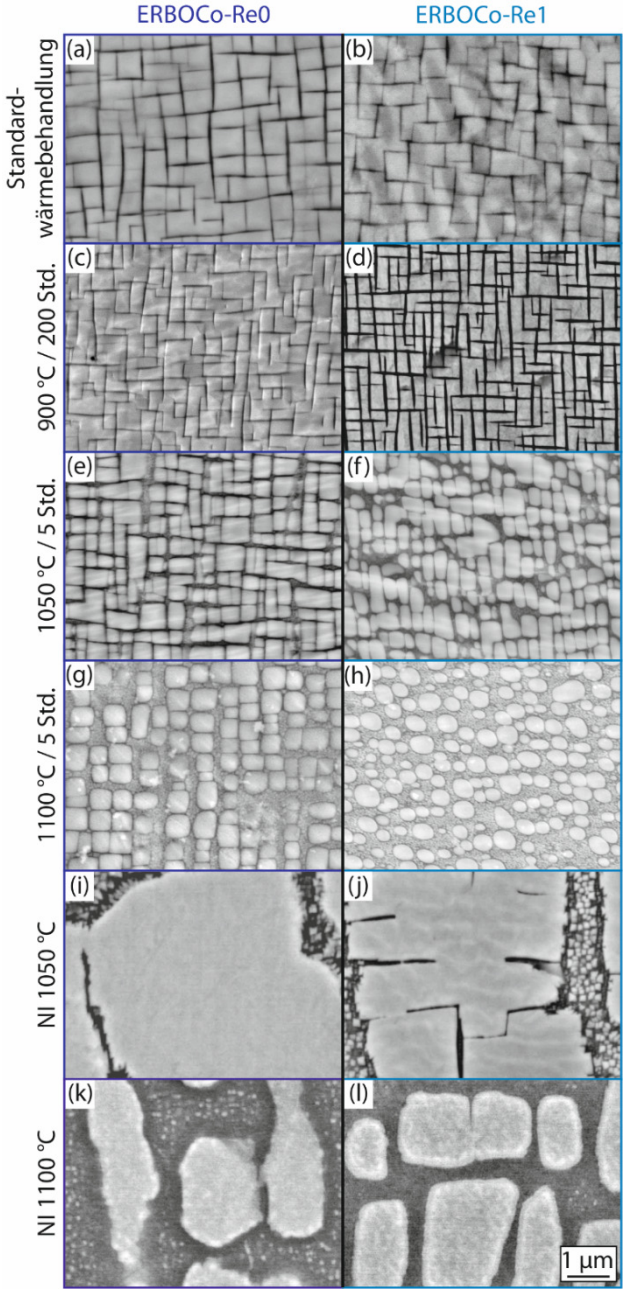

Abbildung 67: REM-Aufnahmen der Legierungen ERBOCo-Reo (linke Spalte) und ERBOCo-Re1 (rechte Spalte) nach (a) und (b) Standardwärmebehandlung (c) und (d) 900 °C / 200 Std., (e) und (f) 1050 °C / 5 Std., (g) und (h) 1100 °C / 5 Std., (i) und (j) NI 1050 °C, sowie (k) und (l) NI 1100 °C. Für eine detaillierte Beschreibung der unterschiedlichen Wärmebehandlungen wird auf Tabelle 3 verwiesen.

Tabelle 12: γ′-Volumenanteil der Legierungen ERBOCo-Reo und ERBOCo-Re1 nach Standardwärmebehandlung und 1050 °C / 5 Std..

Wärmebehandlung	*γ′-Volumenanteil f_V*		*Analysemethode*
	ERBOCo-Reo	*ERBOCo-Re1*	
Standardwärmebehandlung	60,6 ± 0,4	57,2 ± 0,4	Hebelgesetz aus APT-Daten
1050 °C / 5 Std.	59,8 ± 0,4	56,5 ± 0,4	Hebelgesetz aus APT-Daten
	61 ± 3,2	59 ± 1,5	Digitale Bildanalyse durch *ImageJ*

Mit steigender Temperatur verteilen sich die Elemente homogener, und nähern sich einem Verteilungskoeffizient von 1 an, was mit Literaturergebnissen [257] übereinstimmt. Dies kann durch eine schrittweise Abgabe von γ′-bildenden Elementen in die γ-Matrix, hervorgerufen durch den abnehmenden γ′ Volumenanteil, erklärt werden. Alle Elemente, ausgenommen Co und Re, verteilen sich bevorzugt in die γ′-Phase ($k_i > 1$). Ta verteilt sich über den gesamten Temperaturbereich am stärksten in die γ′-Phase. Auch W partitioniert bevorzugt in die γ′-Phase, wie es ebenfalls in der Literatur beobachtet wird [5,8,12,17,21,22]. Dieses ist gegenteilig zu dem typischen Verteilungsverhalten von W in die γ-Matrix von Nickelbasis-Superlegierungen [14,16].
Re zeigt in der hier untersuchten Kobaltbasis-Superlegierung eine Anreicherung in der γ-Matrix, ähnlich wie in multinären Nickelbasis-Superlegierungen. Jedoch ist das Verteilungsverhalten von Re in die γ-Matrix in der Kobaltbasis-Superlegierung deutlich geringer (ca. 60 % aller Re Atome zwischen 900 °C und 1050 °C) als in multinären Nickelbasis-Superlegierung, welche eine Konzentration von bis zu 90 % aller Re Atome in der γ-Matrix zeigen [38,153,258]. Dies zeigt, dass sich Re in der ERBOCo-Re1-Legierung deutlich moderater zwischen der γ′- und der γ-Phase verteilt. Dieses Verhalten kann jedoch nicht über Löslichkeitsunterschiede erklärt werden, da die Löslichkeit von Re in Co [259] in etwa der von Re in Ni [260] entspricht. Den Ergebnissen kann zudem entnommen werden, dass die Zugabe von Re das Verteilungsverhalten der anderen Elemente nur geringfügig beeinflusst (siehe Konzentrationen der γ- und γ′-Phase in Tabelle 13).
Bei den in Tabelle 13 aufgelisteten Konzentrationen der γ-Phase bei 1050 °C und 1100 °C handelt es sich um die Zusammensetzung der γ-Phase mit sekundären γ′-Ausscheidungen. Es wird davon ausgegangen, dass diese beim Abschrecken entstehen, und bei hohen Temperaturen vollständig in der γ-Phase gelöst waren.

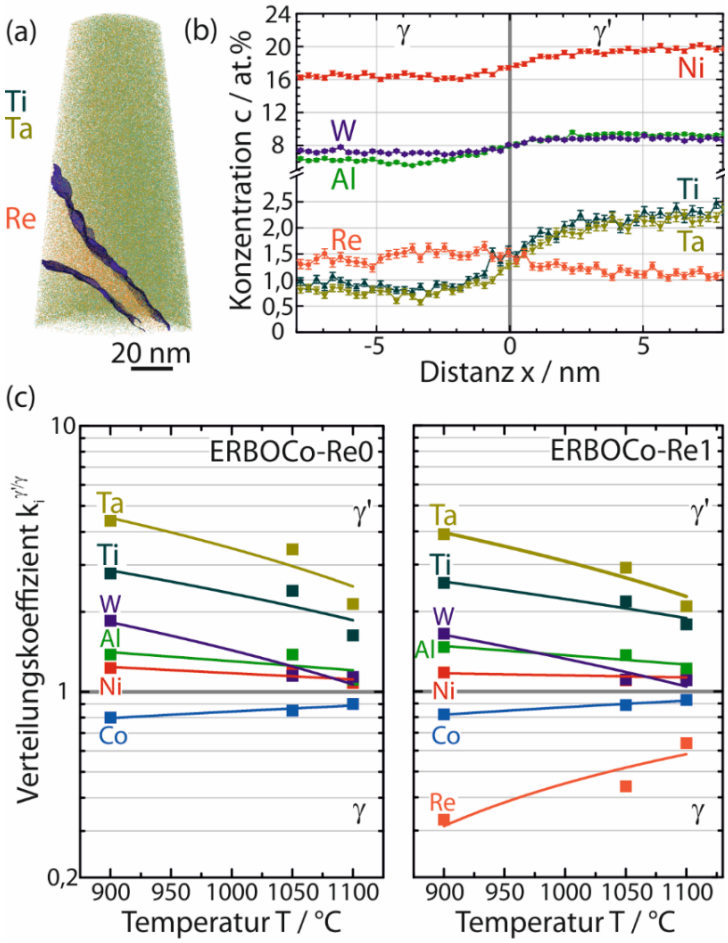

Abbildung 68: APT-Messungen der Legierungen ERBOCo-Reo und ERBOCo-Re1, (a) Darstellung der Elemente Ti, Ta und Re einer APT Spitze der Legierung ERBOCo-Re1 im Zustand 1100 °C / 5 h, (b) dazugehöriges Konzentrationsprofil über eine γ/γ'-Grenzfläche, und (c) die gemessenen Verteilungskoeffizienten aller Zustände. APT Messungen durchgeführt am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf.

Tabelle 13: Zusammensetzungen der γ- und γ′- Phasen in at.% der Legierungen ERBOCo-Reo und ERBOCo-Re1 unterschiedlicher Zustände.

Zustand	*Leg.*	*Phase*	*Konzentrationen $c_{\gamma/\gamma'}$ / at.%*						
			Co	*Ni*	*Al*	*W*	*Ti*	*Ta*	*Re*
900 °C / 200 Std.	Reo	γ	70,1	17,7	6,6	4,6	0,9	0,5	-
		γ′	56,1	21,7	9,1	8,5	2,4	2,4	-
900 °C / 200 Std.	Re1	γ	67,3	18,5	6	5,1	0,9	0,6	1,6
		γ′	55,5	21,8	8,8	8,4	2,2	2,3	0,5
1050 °C / 5 Std.	Reo	γ	66,8	17,7	7,1	6,5	1	0,7	-
		γ′	56,6	21,1	9,8	7,5	2,4	2,4	-
1050 °C / 5 Std.	Re1	γ	63	19,1	6,8	7,2	1,1	0,9	1,6
		γ′	55,8	21,1	9,3	8	2,4	2,6	0,7
1100 °C / 5 Std.	Reo	γ	61,6	20	8,3	7	1,6	1,4	-
		γ′	55,6	21,6	9,2	8	2,6	3	-
1100 °C / 5 Std.	Re1	γ	59,2	18,4	7,4	7,8	1,4	1,1	1,4
		γ′	55	21,4	9	8,6	2,5	2,3	0,9

10.2 Lokale mechanische Eigenschaften der γ′-Phase

Die Zugabe von Re wirkt sich auch auf die mechanischen Eigenschaften der γ- und der γ′-Phase aus. Die Untersuchungen im folgenden Kapitel konzentrieren sich auf die γ′-Phase. Wie in Abbildung 67 (i)-(l) und Abbildung 69 (a) zu erkennen ist, bilden sich beim Abkühlen sekundäre γ′-Ausscheidungen in der Matrix. Die mechanischen Eigenschaften der Matrixphase werden also nicht nur durch die Mischkristallhärtung, sondern zusätzlich durch Ausscheidungshärtung der sekundären γ′-Ausscheidungen beeinflusst [153]. Durch die Zugabe von Re ist sowohl im Zustand NI 1050 °C, als auch im Zustand NI 1100 °C ein Anstieg zu verzeichnen.
Auch die Mikrosäulen-Druckversuche (Zustand NI 1050 °C) zeigen eine erhöhte aufgelöste Schubspannung der Re-haltigen Legierung. Für eine Belastung in [001]-Richtung läuft die Verformung erwartungsgemäß auf {111} Ebenen ab (siehe dazu Gleitlinien in Abbildung 70 (a)), weshalb die CRSS der {111}<110> Gleitsysteme berechnet wird. Der Schmidfaktor für diese Belastungssituation entspricht 0,41. Für eine [001]-Belastungsrichtung tritt Mehrfachgleitung auf, was bedeutet, dass drei {111} Ebenen mit jeweils zwei <110> Richtungen den gleichen Schmidfaktor aufweisen.

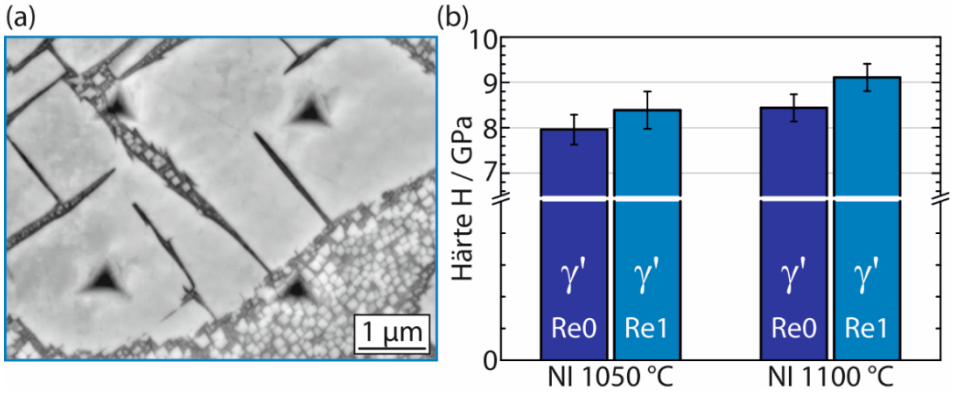

Abbildung 69: Nanoindentierungen der γ′-Phasen der Zustände NI 1050 °C und NI 1100 °C, (a) REM-Aufnahme eines verbliebenen Eindrucks in der γ′-Phase der ERBOCo-Re1-Legierung im Zustand NI 1050 °C, und (b) Einfluss von Re auf die Härte der γ′-Phasen.

Die Auswertung der Spannung erfolgt bei einer plastischen Dehnung von 2 %, da eine Versetzungsaktivität notwendig ist und der mischkristallhärtende Effekt der Legierungselemente erst bei einer Wechselwirkung mit den Versetzungen zum Tragen kommt.
Dieses Verhalten liegt zum einen an einer erheblichen Konzentration von Re in der γ′-Phase der ERBOCo-Re1-Legierung. Zum anderen konnte von Mishima et al. [48,49] gezeigt werden, dass auch die Legierungselemente W, Ti und Ta nicht nur in kfz Ni, sondern ebenfalls in der intermetallischen Ni_3Al-Phase eine mischkristallhärtende Wirkung haben. Aus diesem Grund ist es wahrscheinlich, dass sich W, Ti, Ta sowie Re auch in der intermetallischen $L1_2$-$Co_3(Al,W)$ Phase festigkeitssteigernd auswirken.
Die Gesamtkonzentration dieser vier mischkristallhärtenden Elemente in der γ′-Phase im Zustand 1050 °C / 5 Std. steigt mit dem Legieren von Re von 12,3 at.% (ERBOCo-Re0) auf 13,7 at.% (ERBOCo-Re1). Ein Anstieg von 13,6 at.% (ERBOCo-Re0) auf 14,3 at.% (ERBOCo-Re1) ist ebenso für die Gesamtkonzentration in der γ′-Phase im Zustand 1100 °C / 5 Std. zu erkennen. Ein Vergleich der beiden Zustände macht deutlich, dass die Legierungen ERBOCo-Re1 (Zustand NI 1050 °C) und ERBOCo-Re0 (Zustand NI 1100 °C) eine ähnliche Härte aufweisen. Aufgrund des temperaturabhängigen Verteilungsverhaltens haben diese beiden Legierungen sehr ähnliche Konzentrationen von W, Ti, Ta und Re, was sich in ähnlichen Härtewerten widerspiegelt. Da durch Re die Gesamtkonzentration von W, Ti, Ta und Re in der γ′-Phase ansteigt, erhöht sich auch die Härte und die τ_{RSS}.

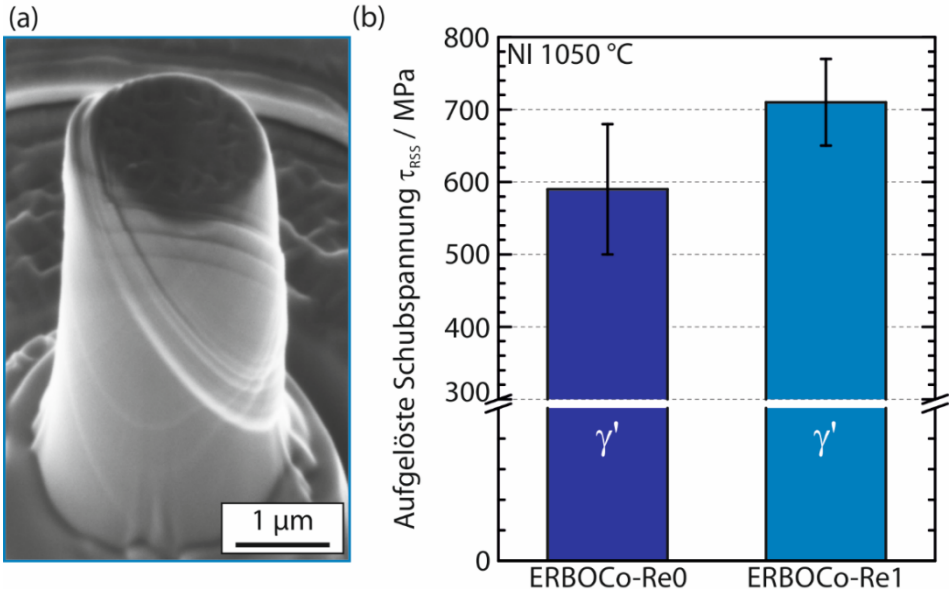

Abbildung 70: Mikrosäulen-Druckversuche des Zustands NI 1050 °C, (a) REM-Aufnahme einer verformten γ′-Mikrosäule der ERBOCo-Re1-Legierung, und (b) Einfluss von Re auf die aufgelöste Schubspannung der γ′-Phase bei einer plastischen Dehnung von 2 %.

Dieses Verhalten unterscheidet sich wesentlich von Nanoindentierungsuntersuchungen an Nickelbasis-Superlegierungen [153]. In Nickelbasis-Superlegierungen zeigt Re ein starkes Verteilungsverhalten in die γ-Phase, sodass die Re Konzentration in der γ′-Phase sehr gering ist. Folglich nimmt die Härte der γ′-Phase durch Legieren von Re nicht zu. Anders verhält sich jedoch die Härte der γ-Phase, welche aufgrund der starken Konzentration von Re stark mischkristallgehärtet ist und deshalb ansteigt.

10.3 Kriecheigenschaften und Vergleich zu Nickelbasis-Superlegierungen

Um letztendlich das Verhalten bei hohen Temperaturen beurteilen zu können, werden die Kriecheigenschaften bei 1050 °C betrachtet, welche durch Druckkriechversuche bestimmt wurden. Diese sind im Rahmen der Bachelorarbeit von Anna Kirzinger [261] entstanden. Zudem soll ein Vergleich zu Nickelbasis-Superlegierungen angestellt werden.
Das interessanteste Ergebnis ist, dass Re in Kobaltbasis-Superlegierungen zwar einen positiven Effekt auf die Kriecheigenschaften hat, dieser aber überraschend gering ist.

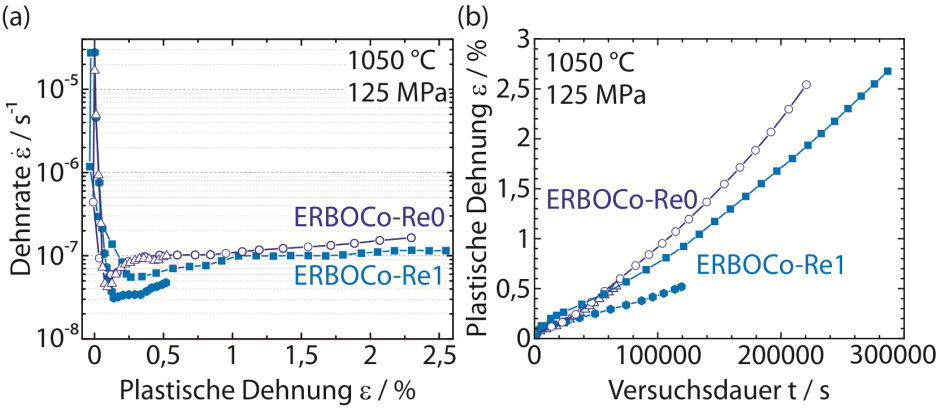

Abbildung 71: Druckkriechversuche der Legierungen ERBOCo-Reo und ERBOCo-Re1 bei 1050 °C / 125 MPa, (a) Dehnrate über plastische Dehnung, (b) Plastische Dehnung über Versuchsdauer [261].

Abbildung 71 zeigt den Einfluss von Re auf das Kriechverhalten der in dieser Arbeit untersuchten Kobaltbasis-Superlegierungen im standardwärmebehandelten Zustand bei 1050 °C und einer Spannung von 125 MPa. Die minimalen Dehnraten der beiden Legierungen sind auf etwa einem Niveau. Lediglich die Kriechkurve bis 0,5 % plastische Verformung der ERBOCo-Re1-Legierung zeigt eine geringfügig niedrigere minimale Dehnrate. Über die gesamte plastische Dehnung sind die Kriechraten der Legierung ERBOCo-Re1 niedriger als die der ERBOCo-Reo (vgl. Abbildung 71(a)). Dies wird besonders bei einer Auftragung der plastischen Dehnung über der Versuchsdauer deutlich (vgl. Abbildung 71(b)). Bei der Legierung ERBOCo-Re1 wird eine bestimmte plastische Dehnung erst nach längeren Versuchsdauern erreicht.

Während des Kriechversuchs kommt es zur Floßbildung, wobei sich die Flöße senkrecht zur Druckbelastung ausrichten (siehe Abbildung 72). Dieses Verhalten indiziert eine positive Gitterfehlpassung bei 1050 °C [262], was sich von den Nickelbasis-Superlegierungen unterscheidet [263]. Des Weiteren tritt in beiden Legierungen eine topologische Inversion ein, was bedeutet, dass die γ′-Ausscheidungen zusammenwachsen und die Matrixphase bilden. Die Flöße der Legierung ERBOCo-Re1 sind trotz der längeren Versuchsdauer feiner als die der ERBOCo-Reo-Legierung. Der Grund könnte in der langsamen Diffusion von Re in Co liegen [43]. Die feinere Floßstruktur könnte die verlangsamte Entfestigung bei höheren plastischen Dehnungen von ERBOCo-Re1 im Vergleich zu ERBOCo-Reo erklären, was zu Vorteilen bei Langzeitkriechversuchen führen könnte (vgl. Abbildung 71(b)).

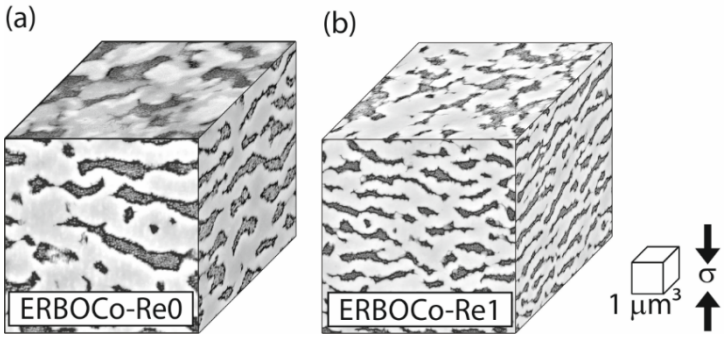

Abbildung 72: REM-Aufnahmen der Proben nach einer Kriechverformung von 2,5 % plastischer Dehnung bei 1050 °C / 125 MPa der Legierungen (a) ERBOCo-Reo und (b) ERBOCo-Re1 [261].

Im Vergleich zu Nickelbasis-Superlegierungen [34] wird der geringe Einfluss von Re auf die Kriecheigenschaften in Kobaltbasis-Superlegierungen besonders deutlich (siehe Abbildung 73), wobei in [34] leicht höhere Temperaturen und Spannungen verwendet wurden. Während Re in Nickelbasis-Superlegierungen die minimale Dehnrate um etwa das 100-fache verringert, ist der Effekt in Kobaltbasis-Superlegierungen nahezu vernachlässigbar, was eine Gegenüberstellung in Abbildung 73(b) deutlich macht. Da Re in Co sogar noch langsamer diffundiert als in Ni [43], wäre zu erwarten gewesen, dass diffusionskontrollierte Prozesse in Kobaltbasis-Superlegierungen nochmals verlangsamt werden, und einen positiven Effekt auf die Kriecheigenschaften, gerade bei hohen Temperaturen, haben.
Da ein solch positiver Effekt ausbleibt, werden im Folgenden mehrere direkte und indirekte Effekte diskutiert:

- Ein geringeres Verteilungsverhalten von Re in die γ-Matrixphase, verglichen mit Nickelbasis-Superlegierungen [38,153,258], führt zu einem geringeren Anteil des langsam diffundierenden Elements Re [43] in der Matrix. Um eine Beeinflussung der Kriechrate durch Re abzuschätzen, werden nach dem Modell von Zhu et al. [264] die effektiven Diffusionskoeffizienten D^{eff} in der γ-Matrix berechnet:

$$D^{eff} = D_o^{eff} \exp\left\{\frac{-Q^{eff}}{RT}\right\} \tag{40}$$

$$D_o^{eff} = \frac{1}{\sum_m \frac{c_i^{\gamma}}{D_o^{i,Co/Ni}}} \tag{41}$$

$$Q^{eff} = Q^{Co/Ni} + \sum_i c_\gamma Q^{i,Co/Ni} \tag{42}$$

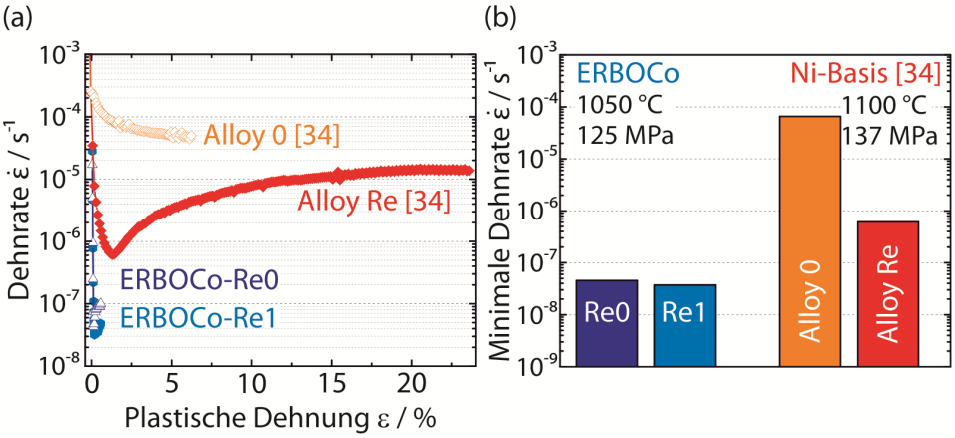

Abbildung 73: Vergleich der Kriecheigenschaften der Kobaltbasis-Superlegierungen ERBOCo-Reo und ERBOCo-Re1 mit den Nickelbasis-Superlegierungen Alloy o und Alloy Re aus [34], (a) Dehnrate über plastischer Dehnung, (b) minimale Dehnraten. Die chemische Zusammensetzung der Nickelbasis-Superlegierung in wt.% ist: Ni-4,9Al-3,9Ti-8,2Cr-4,1Co-2,5Mo-1,6Ta(-3,0Re).

In den Gleichungen (40) und (41) ist D_0^{eff} der harmonische Mittelwert der temperaturunabhängigen Diffusionskonstanten $D_0^{i,Co/Ni}$ der Elemente *i* mit ihrer Konzentration c_i^{γ} in der γ-Matrix der jeweiligen Legierung. Die Aktivierungsenergie Q^{eff} ist gegeben durch die Aktivierungsenergie zur Selbstdiffusion $Q^{Co/Ni}$ von Co oder Ni und den gewichteten Mittelwert der Aktivierungsenergien für die Diffusion der Legierungselemente $Q^{i,Co/Ni}$ in Co oder Ni.

Alle verwendeten temperaturunabhängigen Diffusionskonstanten und Aktivierungsenergien wurden aus [43,265,266] entnommen. Die Elementkonzentrationen der γ-Phase sind in Tabelle 13 dokumentiert.

Der effektive Diffusionskoeffizient bei 1050 °C wurde für die Legierungen ERBOCo-Reo und ERBOCo-Re1 zu jeweils $1{,}0 \cdot 10^{-19}$ m²/s und $4{,}9 \cdot 10^{-20}$ m²/s berechnet. Dies bedeutet, dass der effektive Diffusionskoeffizient durch Re um einen Faktor 2,1 reduziert wurde, was hauptsächlich durch die eher moderate Partitionierung von Re in die γ-Phase verursacht wird. Dies ist ein möglicher Grund, dass die minimale Kriechrate der Re-haltigen Legierung nur geringfügig niedriger sein sollte als die der Re-freien Legierung.

Die gleiche Rechnung wurde für eine Re- haltige und Re-freie Nickelbasis-Superlegierung aus [34] durchgeführt. Die verwendeten temperaturunabhängigen Diffusionskonstanten, Aktivierungsenergien, und die Elementkonzentrationen der γ-Phase wurden in diesem Fall aus [257,267] entnommen. Die Reduzierung des effektiven Diffusionskoeffizienten

durch Re fällt in diesem Fall mit einem Faktor 60 deutlich stärker aus. Eine starke Reduktion wurde auch von Pröbstle et al. [268] an einer CMSX-4 Legierung im Vergleich zu einem Re-freien Pendant bestätigt. Dieses Verhalten ist in Nickelbasis-Superlegierungen dem ausgeprägten Verteilungsverhalten von Re in der γ-Phase zuzuschreiben. Auch wenn die Kriechtemperatur in diesem Fall um 50 °C höher ist als die der Kobaltbasis-Superlegierung, ist der Unterschied zu deutlich, als dass er allein durch die erhöhte Kriechtemperatur erklärt werden kann. In der Dissertation von Zenk [18] wird zudem gezeigt, dass selbst unter der Annahme eines stärkeren Verteilungsverhaltens von Re in die γ-Phase, der effektive Diffusionskoeffizient nicht wesentlich verringert werden kann.

- Aus einer geringeren Diffusionsbarriere von Re in Co im Vergleich zu Ni [43,269], könnte möglicherweise eine schnellere Diffusion von Re entlang von Versetzungskernen und γ/γ′-Grenzflächenversetzungsnetzwerken resultieren [267].
- In Kobaltbasis-Superlegierungen könnte es der Fall sein, dass die γ′-Phase durch geringere Planarfehlerenergien leichter von Versetzungen geschnitten wird. Bei gegebenen Versuchsbedingungen konnte jedoch kein regelmäßiges Einschneiden in die γ′-Phase beobachtet werden [41]. Deshalb kann dieser Effekt nicht als Grund für die beobachteten Ergebnisse angesehen werden.

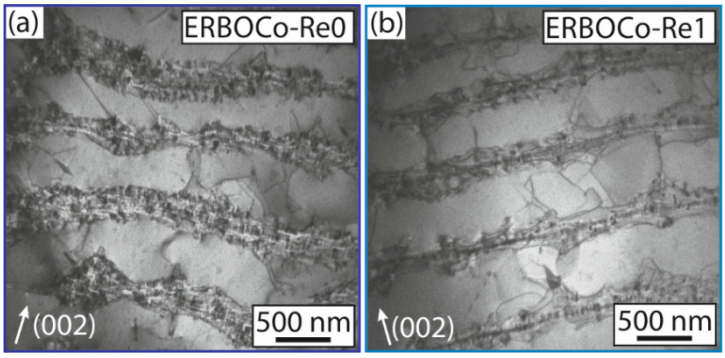

Abbildung 74: TEM-Aufnahmen nach einer Kriechverformung von 2,5 % plastischer Dehnung bei 1050 °C / 125 MPa der Legierungen (a) ERBOCo-Re0 und (b) ERBOCo-Re1.

- Durch die Zugabe von Re ändert sich die Morphologie der γ′-Phase bei hohen Temperaturen von kubisch zu globular (Abbildung 67 (e) und (f), (g) und (h)), was auf eine Reduzierung der positiven Gitterfehlpassung von Kobaltbasis-Superlegierungen schließen lässt. Dies bedeutet, dass

die Kohärenzspannungen und folglich auch die Kriechfestigkeit reduziert werden. Hochlegierte Nickelbasis-Superlegierungen haben eine negative Gitterfehlpassung, deren absoluter Wert sich durch die starke Partitionierung von Re in die γ-Phase noch vergrößert und die Kohärenzspannungen weiter erhöhen würde. Darüber hinaus könnte die positive Gitterfehlpassung, welche zu Zugspannungen in den γ-Kanälen führt, die Diffusion von Elementen beschleunigen. Druckspannungen in den γ-Kanälen von Nickelbasis-Superlegierungen könnten das Gegenteil bewirken, und die Diffusion verlangsamen [267].

- Der γ′-Volumenanteil der ERBOCo-Re1 Legierung ist etwas niedriger, was einem festigkeitssteigernden Effekt von Re entgegenwirkt (siehe Tabelle 12). Dieser Effekt ist jedoch sehr klein und würde den großen Unterschied der minimalen Dehnrate zwischen Kobalt- und Nickelbasis-Superlegierungen nicht erklären.

Die aufgeführten Effekte führen wahrscheinlich in Kombination zu dem äußerst positiven (Nickelbasis) und nahezu vernachlässigbaren (Kobaltbasis) Effekt von Re auf die Kriecheigenschaften. Einen großen Anteil dürfte aber die moderate Partitionierung von Re in die γ-Phase, und die damit verbundene, geringfügige Reduzierung des effektiven Diffusionskoeffizienten haben. Ein so deutlicher, gewinnbringender Effekt wie in Nickelbasis-Superlegierungen, kann durch Re in Kobaltbasis-Superlegierungen nicht erreicht werden.

11 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war, die Möglichkeiten mikromechanischer Methoden auszunutzen, um ein besseres Verständnis mikrostruktureller Inhomogenitäten und der Auswirkungen unterschiedlicher Legierungselemente auf die mechanischen Eigenschaften von Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen zu erlangen. Mikrostrukturelle Inhomogenitäten treten bei Superlegierungen auf nahezu allen Längenskalen auf, und beeinflussen die mechanischen Eigenschaften in besonderem Maße. Der Fokus lag auf der Charakterisierung bei erhöhten Temperaturen, da das Studium der Eigenschaften möglichst nah an der Einsatztemperatur einen umso größeren Aufschluss bietet. Zur Bestimmung der lokalen Eigenschaften kamen unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Zum einen wurde eine neue Indentierungskriechmethode für Testtemperaturen von bis zu 750 °C entwickelt. Zum anderen wurden Nanoindentierungen und Druckversuche an freistehenden γ′-Ausscheidungen und Mikrosäulen bei Temperaturen von bis zu 785 °C durchgeführt.

Um auf der Längenskala von Dendriten Kriecheigenschaften bestimmen zu können, musste zunächst eine geeignete lokale Indentierungskriechmethode entwickelt werden. Dabei wurde eine konventionelle Apparatur so modifiziert, dass Versuchszeiten über mehrere Stunden bei einer sehr geringen thermischen Drift bei 750 °C durchgeführt werden konnten. Saphir wurde als geeignetes Spitzenmaterial dafür identifiziert. Wichtige Faktoren wie Oxidation, Ausrichtung und Geometrie der Spitze wurden optimiert. Anschließend erfolgte eine Validierung der Methode an einkristallinem Ni und Ni-(Ta,Re,W)-Mischkristallen bei 650 °C. Durch kristallplastizitätsbasierte Finite-Elemente-Modellierung berechnete Umrechnungsparameter zeigen eine gute Vergleichbarkeit mit makroskopischen Versuchen.

Diese Methode erlaubte im nächsten Schritt eine Untersuchung des Einflusses dendritischer Segregationen auf die lokalen Kriecheigenschaften bis 750 °C. In den Kriecheigenschaften ergaben sich nur leichte Unterschiede zwischen dendritischen und interdendritischen Bereichen für die Nickelbasis-Superlegierung ERBO1A, mit geringeren Kriechraten im dendritischen Bereich. Auch die Festigkeit, bestimmt durch Mikrosäulen-Druckversuche bei 785 °C, ist leicht unterschiedlich. Auch hier ist der dendritische Bereich fester. Zurückzuführen ist diese höhere Festigkeit des Dendriten auf eine erhöhte Mischkristallhärtung der Elemente W, Re, Ta und Mo in der γ-Phase, und kleinere γ′-Ausscheidungen im dendritischen Bereich, die den dort geringeren γ′-Volumenanteil kompensieren können.

Es ist hervorzuheben, dass es sich um den Gusszustand der ERBO1A-Legierung handelt, und der vollständig wärmbehandelte Zustand noch geringere Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften zwischen dendritischem und interdendritischem Bereich aufzeigen sollte. Eine deutliche Schwächung des Materials sollte also aufgrund von dendritischen Segregationen nicht auftreten.
Untersuchungen an Legierungen bei denen sich in der γ′-Phase wieder γ-Ausscheidungen bilden haben gezeigt, dass diese γ-Partikel einen deutlichen Härtungsbeitrag liefern. Dies ist sowohl der Fall für γ-Partikel in einer γ′-Matrix, als auch für γ-Partikel in einer γ/γ′-Mikrostruktur. Bei Raumtemperatur ist für beide Mikrostrukturen ein Anstieg der Festigkeit zu verzeichnen, was sich auf die Wechselwirkung zwischen Superversetzungen mit den γ-Partikeln zurückführen lässt. Einen großen Beitrag zur Festigkeitssteigerung liefert die Gitterfehlpassung zwischen γ- und γ′-Phase. Auch die Wiederbildung einer APB und eines CSF bei Eintritt in die γ′-Matrix tragen zur Festigkeitssteigerung bei. Geringere Beiträge zeigen sich durch die Bildung einer zusätzlichen Grenzfläche, und einem möglichen Quergleiten im γ-Partikel. Die Ergebnisse aus der Nanoindentierung zeigen aufgrund des komplexen Spannungszustands einen größeren Unterschied in der Festigkeit. Auch bei erhöhten Temperaturen haben die γ-Partikel eine festigkeitssteigernde, oder zumindest festigkeitsstabilisierende Wirkung. Dies zeigt die hohe Festigkeit der Säulen einer γ′-Matrix mit γ-Partikel, die sich während des Versuchs bei 665 °C ausscheiden. Auch die Festigkeit bestimmt durch Druckversuche der γ/γ′-Mikrostruktur, geht durch γ-Partikel unterschiedlicher Größe nicht verloren, obwohl durch die größer werdenden γ′-Ausscheidungen eine Abnahme der Festigkeit zu erwarten wäre.
Verformungsversuche an einzelnen freistehenden γ′-Ausscheidungen unterschiedlicher Zusammensetzung zeigen, dass bei den $Co_3(Al,W)$-basierten Legierungen, CoAlW-2Ta die höchste und CoAlW-4Cr die niedrigste Festigkeit aufweist. Hochauflösende-Rastertransmissionselektronenmikroskopie ergab eine Verformung über – vermutlich – CSF und SESF im Falle der Legierung CoAlW, und eine Verformung über SESF bei der Legierung CoAlW-4Cr. Nach der Verformung bei Raumtemperatur konnten keine Segregationen von Elementen an den planaren Defekten nachgewiesen werden.
Untersuchungen zum Einfluss von B auf die Korngrenzfestigkeit von Kobaltbasis-Superlegierungen haben unterschiedliche Einflüsse auf die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften ergeben. Kleine Zugaben (<0.005 at.% B) führen nicht zu einer Bildung von Boriden an den Korngrenzen. Größere Mengen (0.04 at.% B) hingegen führen zur Bildung

W-reicher Boride an den Korngrenzen. Infolgedessen bildet sich eine korngrenznahe γ′-ausscheidungsfreie Zone, die durch eine Verarmung von W verursacht wird. Eine zusätzliche Lösungs-, und Auslagerungswärmebehandlung ermöglicht die Diffusion von W und $Co_3(Al,W)$ kann sich in der ursprünglich ausscheidungsfreien Zone wieder bilden. Untersuchungen durch Atomsondentomographie zeigen, dass B in der γ/γ′-Mikrostruktur ausschließlich in die γ′-Phase partitioniert, und auch dann an Korngrenzen segregiert, wenn keine Boride vorliegen. Liegt eine γ′/γ′-Korngrenze vor, bildet sich eine sehr dünne γ-Schicht, die eine Versetzungsmobilität im Bereich der Korngrenze begünstigen könnte. Sehr kleine Mengen an B führen bereits zu einem Anstieg der Fließspannung, was auf die erhöhte Korngrenzfestigkeit durch die Segregation von B und die höhere Festigkeit der γ/γ′-Mikrostruktur zurückzuführen ist. Liegt jedoch eine γ′-ausscheidungsfreie Zone an den Korngrenzen vor, kommt es zu einer Lokalisierung der Verformung, was eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zur Folge hat. Die Boride an den Korngrenzen liefern nur bei 600 °C einen zusätzlichen Festigkeitsbeitrag, nicht aber bei Raumtemperatur.
Re hat in Kobaltbasis-Superlegierungen, verglichen mit multinären Nickelbasis-Superlegierungen, einen recht geringen Einfluss auf die Kriecheigenschaften. Zu einem großen Teil kann dies dem moderaten Verteilungsverhalten von Re in die γ-Phase, und der damit verbundenen, geringfügigen Reduzierung des effektiven Diffusionskoeffizienten, zugeschrieben werden. Weitere Effekte wie die kleinere Diffusionsbarriere von Re in Co, eine leicht niedrigere Gitterfehlpassung der Re-freien Legierung und ein leicht niedrigerer γ′-Volumenanteil tragen ebenso zu dem beobachteten Verhalten bei. Durch das moderate Verteilungsverhalten ist eine erhebliche Re-Konzentration in der γ′-Phase vorhanden, was zu einer Erhöhung der Härte und der aufgelösten Schubspannung der γ′-Phase der Re-haltigen Legierung führt. Eine ähnlich starke Verbesserung der Kriecheigenschaften durch Re wie in Nickelbasis-Superlegierungen kann bei Kobaltbasis-Superlegierungen also nicht erreicht werden.

Literaturverzeichnis

[1] ACARE, Advisory Council for Aviation Research and Innovation in Europe, Aufgerufen am 13.08.2018. https://www.acare4europe.org/sria/flightpath-2050-goals/protecting-environment-and-energy-supply-0., 2018.

[2] MTU Aero Engines AG, Aufgerufen am 13.08.2018. https://www.mtu.de/fileadmin/DE/7_News_Media/2_Media/Broschueren/Technologie/01_Spitzentechnologie_made_by_MTU.pdf., 2018.

[3] C. T. Sims. A History of Superaloy Metallurgy for Superalloy Metallurgists. In: M. Gell, C. S. Kortovich, R. H. Bricknell, W. B. Kent, und J. F. Radavich(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 399–419, 1984.

[4] J. H. Perepezko. The Hotter the Engine, the Better. *Science*, 326 (5956):1068–1069, 2009.

[5] J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, und K. Ishida. Cobalt-base high-temperature alloys. *Science*, 312(5770):90–91, 2006.

[6] S. Kobayashi, Y. Tsukamoto, T. Takasugi, H. Chinen, T. Omori, K. Ishida, und S. Zaefferer. Determination of phase equilibria in the Co-rich Co–Al–W ternary system with a diffusion-couple technique. *Intermetallics*, 17(12):1085–1089, 2009.

[7] A. Suzuki, H. Inui, und T. M. Pollock. $L1_2$-Strengthened Cobalt-Base Superalloys. *Annual Review of Materials Research*, 45(1):345–368, 2015.

[8] 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*, 32:274–283, 2013.

[9] 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):711–723, 2014.

[10] 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):387–401, 2016.

[11] 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*, 691:110–118, 2017.

[12] 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*, 78:78–85, 2014.

[13] 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):220–225, 2016.

[14] F. Pyczak, B. Devrient, 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: K. A. Green, T. M. Pollock, H. Harada, T. E. Howsen, R. C. Reed, J. J. Schirra, und S. E. Walston(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 827–836, 2004.

[15] 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/$L1_2$ two-phase microstructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 508(1):71–78, 2010.

[16] R. C. Reed, A. C. Yeh, S. Tin, S. S. Babu, und M. K. Miller. Identification of the partitioning characteristics of ruthenium in single crystal superalloys using atom probe tomography. *Scripta Materialia*, 51(4):327–331, 2004.

[17] S. Meher, H.-Y. Yan, S. Nag, D. Dye, und R. Banerjee. Solute partitioning and site preference in γ/γ′ cobalt-base alloys. *Scripta Materialia*, 67(10):850–853, 2012.

[18] C. H. Zenk. Systematische Untersuchungen zum Einfluss wichtiger Legierungselemente in Co-Basis und Co/Ni-Basis Superlegierungen - Thermophysikalische und mechanische Eigenschaften. *Dissertation, FAU University Press, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)*, Erlangen, 2017.

[19] K. Ishida. Intermetallic Compounds in Co-base Alloys–Phase Stability and Application to Superalloys. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1128:357–368, 2008.

[20] C. C. Jia, K. Ishida, und T. Nishizawa. Partition of alloying elements between γ (A1), γ′ ($L1_2$), and β (B2) phases in Ni-Al base systems. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25(3):473–485, 1994.

[21] F. Pyczak, A. Bauer, M. Göken, U. Lorenz, S. Neumeier, M. Oehring, J. Paul, N. Schell, A. Schreyer, A. Stark, und F. Symanzik. The effect of tungsten content on the properties of $L1_2$-hardened Co–Al–W alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 632:110–115, 2015.

[22] P. J. Bocchini, E. A. Lass, K. W. Moon, M. E. Williams, C. E. Campbell, U. R. Kattner, D. C. Dunand, und D. N. Seidman. Atom-probe tomographic study of γ/γ′ interfaces and compositions in an aged Co–Al–W superalloy. *Scripta Materialia*, 68(8):563–566, 2013.

[23] A. Volek, F. Pyczak, R. F. Singer, und H. Mughrabi. Partitioning of Re between γ and γ′ phase in nickel-base superalloys. *Scripta Materialia*, 52(2):141–145, 2005.

[24] M. Tsunekane, A. Suzuki, und T. M. Pollock. Single-crystal solidification of new Co–Al–W-base alloys. *Intermetallics*, 19(5):636–643, 2011.

[25] J. Koßmann, C. H. Zenk, I. Lopez-Galilea, S. Neumeier, A. Kostka, 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(19):6329–6338, 2015.

[26] M. S. A. Karunaratne, D. C. Cox, und R. C. Reed. Modelling of the Microsegregation on CMSX-4 Superalloy and Its Homognisation during Heat Treatment. In: T. M. Pollock, R. D. Kissinger, R. R. Bowman, K. A. Green, M. McLean, S. Olsen, und J. J. Schirra(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 695–703, 2000.

[27] 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):113–145, 1995.

[28] A. F. Giamei und D. L. Anton. Rhenium additions to a Ni-base superalloy: Effects on microstructure. *Metallurgical Transactions A*, 16(11):1997–2005, 1985.

[29] C. M. F. Rae und R. C. Reed. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys. *Acta Materialia*, 49(19):4113–4125, 2001.

[30] A.-C. Yeh, A. Sato, T. Kobayashi, und H. Harada. On the creep and phase stability of advanced Ni-base single crystal superalloys. *Materials Science and Engineering: A*, 490(1):445–451, 2008.

[31] 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):2713–2720, 2011.

[32] A. Bauer, S. Neumeier, F. Pyczak, und M. Göken. Creep Strength and Microstructure of Polycrystalline γ′-Strengthened Cobalt-Base Superalloys. In: E. S. Huron, R. C. Reed, M. C. Hardy, M. J. Mills, R. E. Montero, P. D. Portella, und J. Telesman(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 695–703, 2012.

[33] D. Blavette, P. Caron, und T. Khan. An atom probe investigation of the role of rhenium additions in improving creep resistance of Ni-base superalloys. *Scripta Metallurgica*, 20(10):1395–1400, 1986.

[34] 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*, 510–511:295–300, 2009.

[35] K. Durst und M. Göken. Micromechanical characterisation of the influence of rhenium on the mechanical properties in nickel-base superalloys. *Materials Science and Engineering: A*, 387–389:312–316, 2004.

[36] A. C. Yeh und S. Tin. Effects of Ru and Re additions on the high temperature flow stresses of Ni-base single crystal superalloys. *Scripta Materialia*, 52(6):519–524, 2005.

[37] L. J. Carroll, Q. Feng, J. F. Mansfield, und T. M. Pollock. Elemental partitioning in Ru-containing nickel-base single crystal superalloys. *Materials Science and Engineering: A*, 457(1–2):292–299, 2007.

[38] H. Murakami, T. Honma, Y. Koizumi, und H. Harada. Distribution of Platinum Group Metals in Ni-Base Single-Crystal Superalloys. In: T. M. Pollock, R. D. Kissinger, R. R. Bowman, K. A. Green, M. McLean, S. Olsen, und J. J. Schirra(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 747–756, 2000.

[39] O. Franke, K. Durst, und M. Göken. Nanoindentation investigations to study solid solution hardening in Ni-based diffusion couples. *Journal of Materials Research*, 24(3):1127–1134, 2009.

[40] C. L. Fu, R. Reed, A. Janotti, und M. Krcmar. On the Diffusion of Alloying Elements in the Ni-Base Superalloys. In: T. M. Pollock, H. Harada, T. E. Howson, R. C. Reed, J. J. Schirra, und S. E. Walston(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 867–875, 2004.

[41] 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):229–233, 2000.

[42] A. Mottura und R. C. Reed. What is the role of rhenium in single crystal superalloys? *MATEC Web of Conferences*, 14:01001, 2014.

[43] 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*, 106:304–312, 2016.

[44] 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):1288–1297, 2008.

[45] 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(13):2551–2559, 2017.

[46] Y. Mishima, S. Ochiai, N. Hamao, M. Yodogawa, und T. Suzuki. Solid Solution Hardening of Nickel - Role of Transition Metal and B-subgroup Solutes -. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 27(9):656–664, 1986.

[47] H. ur Rehman, K. Durst, S. Neumeier, A. Sato, R. Reed, und M. Göken. On the temperature dependent strengthening of nickel by transition metal solutes. *Acta Materialia*, 137:54–63, 2017.

[48] Y. Mishima, S. Ochiai, N. Hamao, M. Yodogawa, und T. Suzuki. Solid solution Hardening of Ni_3Al with Ternary Additions. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 27(9):648–655, 1986.

[49] Y. Mishima, S. Ochiai, M. Yodogawa, und T. Suzuki. Mechanical Properties of Ni_3Al with Ternary Addition of Transition Metal Elements. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 27(1):41–50, 1986.

[50] 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*, 550:333–341, 2012.

[51] F. Xue, H. J. Zhou, und Q. Feng. Improved High-Temperature Stability and Creep Property of Novel Co-Base Singe-Crystal Alloys Containing Ta and Ti. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 66(12):2486–2494, 2014.

[52] 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*, 55:28–39, 2014.

[53] 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):385–388, 2007.

[54] J. L. Murray. The Co–Ti (Cobalt–Titanium) system. *Journal of Phase Equilibria*, 3(1):74, 1982.

[55] P. Viatour, J. M. Drapier, und D. Coutsouradis. Stability of the γ′-Co_3Ti compound in simple and complex cobalt alloys. *Cobalt*, 3:67–74, 1973.

[56] C. H. Zenk, I. Povstugar, R. Li, 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*, 135:244–251, 2017.

[57] R. C. Reed. The Superalloys. 1. Auflage, *Cambridge University Press*, Cambridge, 2006.

[58] A. Bauer. Hochtemperatureigenschaften polykristalliner γ′-gehärteter Kobaltbasis-Superlegierungen. *Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Technische Fakultät*, Erlangen, 2015.

[59] T. J. Garosshen, T. D. Tillman, und G. P. McCarthy. Effects of B, C, and Zr on the Structure and Properties of a P/M Nickel Base Superalloy. *Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science*, 18 A(1):69–77, 1987.

[60] E. S. Huron, K. R. Bain, D. P. Mourer, J. J. Schirra, P. L. Reynolds, und E. E. Montero. The Influence of Grain Boundary Elements on Properties and Microstructures of P/M Nickel Base Superalloys. In: Green, K.A., T. M. Pollock, H. Harada, T. E. Howson, R. C. Reed, J. J. Schirra, und S. Walston(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys* 73–81, 2004.

[61] T. H. Chuang. The mutual effects of boron, zirconium and aluminium on grain boundary segregation in Ni_3Al intermetallic compounds. *Materials Science and Engineering A*, 141(2):169–178, 1991.

[62] D. Blavette, E. Cadel, und B. Deconihout. The Role of the Atom Probe in the Study of Nickel-Based Superalloys. *Materials Characterization*, 44(1):133–157, 2000.

[63] D. Tytko, P.-P. Choi, J. Klöwer, A. Kostka, G. Inden, und D. Raabe. Microstructural evolution of a Ni-based superalloy (617B) at 700°C studied by electron microscopy and atom probe tomography. *Acta Materialia*, 60(4):1731–1740, 2012.

[64] P. Kontis, E. Alabort, D. Barba, D. M. Collins, A. J. Wilkinson, und R. C. Reed. On the role of boron on improving ductility in a new polycrystalline superalloy. *Acta Materialia*, 124:489–500, 2017.

[65] Y. Liu, K. Y. Chen, G. Lu, J. H. Zhang, und Z. Q. Hu. Impurity effects on the Ni/Ni_3Al interface cohesion. *Acta Materialia*, 45(5):1837–1849, 1997.

[66] 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):612–615, 2009.

[67] J. Zhu, Z. Y. Cheng, und D. X. Zou. The determination of degree of order of nearby grain boundary in the Ni_3Al family. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24:439–444, 1990.

[68] R. A. D. Mackenzie und S. L. Sass. Direct observation of the compositional disordering of Ni_3Al in the vicinity of grain boundaries using high resolution electron microscopy techniques. *Scripta Metallurgica*, 22:1807–1812, 1988.

[69] A. Vitek, S. P. Chen, A. F. Voter, J. J. Kruisman, und J. Th. M. De-Hosson. Grain Boundary Structure and Intergranular Fracture in $L1_2$ Ordered Alloys. *Materials Science Forum*, 46:237–252, 1989.

[70] 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):1197–1200, 2010.

[71] P. J. Bocchini, C. K. Sudbrack, R. D. Noebe, D. C. Dunand, und D. N. Seidman. Microstructural and creep properties of boron- and zirconium-containing cobalt-based superalloys. *Materials Science and Engineering: A*, 682:260–269, 2017.

[72] R. Maldonado und E. Nembach. The formation of precipitate free zones and the growth of grain boundary carbides in the nickel-base superalloy NIMONIC PE16. *Acta Materialia*, 45(1):213–224, 1997.

[73] T. Krol, D. Baither, und E. Nembach. Quantification of the detrimental effects of precipitate free zones on the yield strength of a superalloy. *Scripta Materialia*, 48(8):1189–1194, 2003.

[74] T. Krol, D. Baither, und E. Nembach. Softening of the superalloy NIMONIC PE16 by precipitate free zones along grain boundaries. *Materials Science and Engineering: A*, 387–389:214–217, 2004.

[75] T. Krol, D. Baither, und E. Nembach. The formation of precipitate free zones along grain boundaries in a superalloy and the ensuing effects on its plastic deformation. *Acta Materialia*, 52(7):2095–2108, 2004.

[76] B. Reppich. Particle Strengthening. In: R. W. Cahn, P. Haasen, und E. J. Kramer(Hrsg.): *Materials Science and Technology, WILEY-VCH*, 2006.

[77] A. J. Ardell. Precipitation hardening. *Metallurgical Transactions A*, 16(12):2131–2165, 1985.

[78] E. Orowan. *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, Institute of Metals, London, 1948.

[79] A. J. Ardell und M. Pozuelo. Disorder strengthening of ordered $L1_2$ alloys by face centered cubic (A1) precipitates. *Intermetallics*, 88:81–90, 2017.

[80] E. Nembach, T. Pretorius, und D. Rönnpagel. Stacking-fault energy mismatch strengthening revisited. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*, 78(4):949–963, 1998.

[81] H. Gleiter und E. Hornbogen. Theorie der Wechselwirkung von Versetzungen mit kohärenten geordneten Zonen (I). *Physica Status Solidi (b)*, 12(1):235–250, 1965.

[82] H. Gleiter und E. Hornbogen. Beobachtung der Wechselwirkung von Versetzungen mit kohärenten geordneten Zonen (II). *Physica Status Solidi (b)*, 12(1):251–264, 1965.

[83] L. M. Brown und R. K. Ham. In: A. Kelly und R. B. Nicholson(Hrsg.): *Strengthening Methods in Crystals, Applied Science Publishers Ltd.*, London, 9–135, 1971.

[84] D. Raynor und J. M. Silcock. Strengthening Mechanisms in γ′ Precipitating Alloys. *Metal Science Journal*, 4(1):121–130, 1970.

[85] W. Hüther und B. Reppich. Interaction of dislocations with coherent, stree-free ordered particles. *Zeitschrift für Metallkunde*, 69(628), 1978.

[86] W. Hüther und B. Reppich. Order hardening of MgO by large precipitated volume fractions of spinel particles. *Materials Science and Engineering*, 39(2):247–259, 1979.

[87] B. Reppich, P. Schepp, und G. Wehner. Some new aspects concerning particle hardening mechanisms in γ' precipitating nickel-base alloys-II. Experiments. *Acta Metallurgica*, 30(1):95–104, 1982.

[88] R. B. Schwarz und R. Labusch. Dynamic simulation of solution hardening. *Journal of Applied Physics*, 49(10):5174–5187, 1978.

[89] E. I. Galindo-Nava, L. D. Connor, und C. M. F. Rae. On the prediction of the yield stress of unimodal and multimodal γ′ Nickel-base superalloys. *Acta Materialia*, 98:377–390, 2015.

[90] Y. Ma und A. J. Ardell. Coarsening of γ (Ni–Al solid solution) precipitates in a γ′ (Ni_3Al) matrix; a striking contrast in behavior from normal γ/γ′ alloys. *Scripta Materialia*, 52(12):1335–1340, 2005.

[91] Y. Ma und A. J. Ardell. Coarsening of γ (Ni–Al solid solution) precipitates in a γ′ (Ni_3Al) matrix. *Acta Materialia*, 55(13):4419–4427, 2007.

[92] R. K. Ham, R. H. Cook, G. R. Purdy, und G. Willoughby. The influence of γ Precipitation upon the Creep of γ′ (Ni_3(Al, Ti)) Single Crystals. *Metal Science Journal*, 6:205–210, 1972.

[93] R. K. Ham, R. H. Cook, und G. R. Purdy. Solidification Behaviour and γ Precipitation in Nickel-Rich γ′ (Ni_3(Al,Ti)). *Metal Science Journal*, 6:73–77, 1972.

[94] T. Maebashi und M. Doi. Coarsening behaviours of coherent γ′ and γ precipitates in elastically constrained Ni–Al–Ti alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 373(1–2):72–79, 2004.

[95] M. Nemoto, W. H. Tian, K. Harada, C. S. Han, und T. Sano. Microstructure of precipitation strengthened Ni_3Al and TiAl. *Materials Science and Engineering: A*, 152(1):247–252, 1992.

[96] M. Nemoto, W. H. Tian, und T. Sano. Coherent precipitation strengthening by/in $L1_2$-ordered phases. *Journal de Physique III*, 1(6):1099–1117, 1991.

[97] W. H. Tian, T. Sano, und M. Nemoto. Hardening of ordered γ′-Ni_3(Al,Ti) by precipitation of disordered γ. *Scripta Metallurgica*, 20(6):933–936, 1986.

[98] D. Baither, T. Pretorius, und E. Nembach. In situ straining in the transmission electron microscope of an $L1_2$-ordered γ′-intermetallic strengthened by disordered γ-particles. *Acta Materialia*, 51(5):1229–1238, 2003.

[99] W. Liu, T. Pretorius, H. Rösner, D. Rönnpagel, und E. Nembach. TEM observation and computer simulation of the interaction of superlattice dislocations with disordered γ-precipitates in $L1_2$-ordered γ′-$(Ni,Co)_3$(Al,Ti) intermetallics. *Materials Science and Engineering: A*, 234:687–691, 1997.

[100] W. Liu, H. Rösner, T. Pretorius, und E. Nembach. Precipitate strengthening of a γ′-$(Ni,Co)_3$(Si,Ti)-intermetallic alloy. *Materials Science and Engineering A*, 239–240(1–2):741–744, 1997.

[101] W. Liu, T. Krol, und E. Nembach. Precipitation strengthening, yield stress anomaly and strain rate sensitivity of an $L1_2$-ordered intermetallic $(Ni,Co)_3$(Al,Ti) alloy. *Scripta Materialia*, 39(10):1419–1425, 1998.

[102] M. Doi, D. Miki, T. Moritani, und T. Kozakai. Gamma/Gamma-Prime Microstructure Formed by Phase Separation of Gamma-Prime Precipitates in a Ni-Al-Ti Alloy. In: K. A. Green, T. M. Pollock, H. Harada, T. E. Howson, R. C. Reed, J. J. Schirra, und S. Walston(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 109–114, 2004.

[103] S. Hata, K. Kimura, H. Gao, S. Matsumura, M. Doi, T. Moritani, J. S. Barnard, J. R. Tong, J. H. Sharp, und P. A. Midgley. Electron tomography imaging and analysis of γ′ and γ domains in Ni-based superalloys. *Advanced Materials*, 20(10):1905–1909, 2008.

[104] J. M. Oblak, J. E. Doherty, A. F. Giamei, und B. H. Kear. Precipitation of γ in the γ′ of Nickel-Base Superalloys. *Metall Trans*, 5(5):1252–1255, 1974.

[105] F. Vogel, N. Wanderka, S. Matsumura, und J. Banhart. Early stages of decomposition within the γ′ phase of a Ni–Al–Ti model alloy. *Intermetallics*, 22:226–230, 2012.

[106] 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.

[107] F. Vogel, N. Wanderka, Z. Balogh, M. Ibrahim, P. Stender, G. Schmitz, T. Fedorova, und J. Banhart. Evolution of nanoscale clusters in γ′ precipitates of a Ni–Al–Ti model alloy. *Ultramicroscopy*, 159, Part 2:278–284, 2015.

[108] A. B. Parsa, P. Wollgramm, H. Buck, C. Somsen, A. Kostka, I. Povstugar, P.-P. Choi, D. Raabe, A. Dlouhy, J. Müller, E. Spiecker, K. Demtroder, J. Schreuer, K. Neuking, und G. Eggeler. Advanced scale bridging microstructure analysis of single crystal Ni-base superalloys. *Advanced Engineering Materials*, 17(2):216–230, 2015.

[109] S. Antonov, D. Isheim, D. N. Seidman, E. Sun, R. C. Helmink, und S. Tin. γ′ Phase Instabilities in High Reractory Content γ-γ′ Ni-Base Superalloy. In: M. Hardy, S. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seettharaman, und S. Tin(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 199–208, 2016.

[110] M.-A. Charpagne, T. Billot, J.-M. Franchet, und N. Bozzolo. Heteroepitaxial Recrystallization Observed in René 65™ and Udimet 720™: A New Recrystallization Mechanism Possibly Occuring in All Low Lattice Mismatch γ- γ′ Superalloys? In: M. Hardy, S. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C. Rae, V. Seettharaman, und S. Tin(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 417–426, 2016.

[111] Y. Yuan, Y. F. Gu, Z. H. Zhong, Z. Shi, T. Osada, T. Yokokawa, und H. Harada. γ precipitation in the primary γ′ of a new Ni–Co-base disc superalloy. *Materials Science and Engineering: A*, 579:35–40, 2013.

[112] T. Pretorius, D. Baither, W. Liu, D. Rönnpagel, und E. Nembach. Particle hardening of an $L1_2$-ordered γ′-$(Ni,Co)_3(Al,Ti)$-intermetallic-simulation calculations and bulk measurements. *Materials Science and Engineering: A*, 319–321:356–359, 2001.

[113] T. Pretorius und E. Nembach. Strengthening of an $L1_2$-ordered γ′-intermetallic by disordered γ-particles. Part I: Computer simulations. *Acta Materialia*, 49(11):1971–1980, 2001.

[114] T. Pretorius, D. Baither, und E. Nembach. Strengthening of an $L1_2$-ordered γ′-intermetallic by disordered γ-particles. Part II: Measurements of the CRSS and TEM observations of dislocation processes in $Ni_{69}Co_9Al_{18}Ti_4$. *Acta Materialia*, 49(11):1981–1985, 2001.

[115] P. B. Hirsch und A. Kelly. Stacking-fault strengthening. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 12(119):881–900, 1965.
[116] J. Friedel. Les Dislocations. *Gauthiers-Villars*, Paris, 1956.
[117] J. Friedel. Dislocations. *Pergamon Press*, Oxford, 1964.
[118] R. L. Fleischer und W. R. Hibbard. The Relation between Structure and Mechanical Properties of Metals. *Her Majesty's Stationary Office*, London, 1963.
[119] M. Kolbe. The high temperature decrease of the critical resolved shear stress in nickel-base superalloys. *Materials Science and Engineering: A*, 319–321:383–387, 2001.
[120] D. P. Pope und S. S. Ezz. Mechanical properties of Ni_3Al and nickel-base alloys with high volume fraction of γ′. *International Metals Reviews*, 29(3):136–167, 1984.
[121] K. J. Hemker und M. J. Mills. Measurements of antiphase boundary and complex stacking fault energies in binary and B-doped Ni_3Al using TEM. *Philosophical Magazine A*, 68(2):305–324, 1993.
[122] P. Veyssiere, J. Douin, und P. Beauchamp. On the presence of super lattice intrinsic stacking faults in plastically deformed Ni_3Al. *Philosophical Magazine A*, 51(3):469–483, 1985.
[123] B. H. Kear und H. G. F. Wilsdorf. Dislocation configurations in plastically deformed Cu_3Au alloys. *Transactions of Metallurgical Society of AIME*, 224:382–386, 1962.
[124] B. H. Kear. Dislocation configurations and work hardening in Cu_3Au crystals. *Acta Metallurgica*, 12(5):555–569, 1964.
[125] P. Veyssière und G. Saada. Kapitel 53 Microscopy and Plasticity of the $L1_2$ Phase. In: F. R. N. Nabarro und M. S. Duesbery(Hrsg.): *Dislocations in Solids, Elsevier*, Amsterdam, 253–441, 1996.
[126] D.-M. Wee, O. Noguchi, Y. Oya, und T. Suzuki. New $L1_2$ Ordered Alloys having the Positive Temperature Dependence of Strength. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 21(4):237–247, 1980.
[127] Y. Oya-Seimiya, T. Shinoda, und T. Suzuki. Low Temperature Strength Anomaly of $L1_2$ Type Intermetallic Compounds Co_3Ti and Pt_3Al. *Materials Transactions, JIM*, 37(9):1464–1470, 1996.
[128] N. L. Okamoto, T. Oohashi, H. Adachi, K. Kishida, H. Inui, und P. Veyssière. Plastic deformation of polycrystals of $Co_3(Al,W)$ with the $L1_2$ structure. *Philosophical Magazine*, 91(28):3667–3684, 2011.
[129] T. Takasugi, S. Hirakawa, O. Izumi, S. Ono, und S. Watanabe. Plastic flow of Co_3Ti single crystals. *Acta Metallurgica*, 35(8):2015–2026, 1987.

[130] V. Vitek und V. Paidar. Kapite 87 Non-Planar Dislocation Cores: A Ubiquitous Phenomenon Affecting Mechanical Properties of Crystalline Materials. In: J. P. Hirth(Hrsg.): *Dislocations in Solids, Elsevier*, Amsterdam, 2011.

[131] Y. Liu, T. Takasugi, O. Izumi, und T. Takahashi. TEM investigation of dislocation dissociation in $L1_2$-type $Co_{74}Ni_3Ti_{23}$ single crystals II. The influence of the deformation temperature. *Philosophical Magazine A*, 59(2):437–454, 1989.

[132] A. K. Heckl. Auswirkungen von Rhenium und Ruthenium auf die Mikrostruktur und Hochtemperaturfestigkeit von Nickel-Basis Superlegierungen unter Berücksichtigung der Phasenstabilität. *Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Technische Fakultät*, Erlangen, 2011.

[133] H. ur Rehman. Solid Solution Strengthening and Diffusion in Nickel- and Cobalt-Based Superalloys. *Dissertation, FAU University Press, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)*, Erlangen, 2016.

[134] M. Kolb, L. P. Freund, F. Fischer, I. Povstugar, S. K. Makineni, B. Gault, D. Raabe, J. Müller, E. Spiecker, S. Neumeier, und M. Göken. On the grain boundary strengthening effect of boron in γ/γ′ Cobalt-base superalloys. *Acta Materialia*, 145:247–254, 2018.

[135] N. Yao. Focused Ion Beam Systems: Basics and Applications. *Cambridge University Press*, 2007.

[136] B. Fultz und J. M. Howe. Transmission Electron Microscopy and Diffraction of Materials. 3. Auflage, *Springer-Verlag*, 2008.

[137] A. J. Ardell, J. M. Christie, und J. W. Mccormick. Dislocation images in quartz and the determination of Burgers vectors. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 29(6):1399–1411, 1974.

[138] S. S. Ruvimov und K. Scheerschmidt. Burgers vector determination in TEM by using the dislocation parity analysis. *physica status solidi (a)*, 141(2):269–284, n.d.

[139] P. J. Phillips, M. C. Brandes, M. J. Mills, und M. De Graef. Diffraction contrast STEM of dislocations: Imaging and simulations. *Ultramicroscopy*, 111(9):1483–1487, 2011.

[140] O. C. Hellman, J. A. Vandenbroucke, J. Rüsing, D. Isheim, und D. N. Seidman. Analysis of three-dimensional atom-probe data by the proximity histogram. *Microscopy and Microanalysis*, 6(5):437–444, 2000.

[141] K. Thompson, D. Lawrence, D. J. Larson, J. D. Olson, T. F. Kelly, und B. Gorman. In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography. *Ultramicroscopy*, 107(2–3):131–139, 2007.

[142] W. C. Oliver und G. M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7:1564–1583, 1992.

[143] I. N. Sneddon. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International Journal of Engineering Science*, 3(1):47–57, 1965.

[144] G. M. Pharr, W. C. Oliver, und F. R. Brotzen. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. *Journal of Materials Research*, 7(3):613–617, 1992.

[145] B. Merle, V. Maier, M. Göken, und K. Durst. Experimental determination of the effective indenter shape and ε-factor for nanoindentation by continuously measuring the unloading stiffness. *Journal of Materials Research*, 27(1):214–221, 2012.

[146] J. H. Strader, S. Shim, H. Bei, W. C. Oliver, und G. M. Pharr. An experimental evaluation of the constant β relating the contact stiffness to the contact area in nanoindentation. *Philosophical Magazine*, 86(33–35):5285–5298, 2006.

[147] A. G. Atkins und D. Tabor. Plastic indentation in metals with cones. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(3):149–164, 1965.

[148] K. L. Johnson. Contact Mechanics. *Cambridge University Press*, Cambridge, 1985.

[149] A. Bolshakov und G. M. Pharr. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. *Journal of Materials Research*, 13(4):1049–1058, 1998.

[150] C. Tromas, M. Arnoux, und X. Milhet. Hardness cartography to increase the nanoindentation resolution in heterogeneous materials: Application to a Ni-based single-crystal superalloy. *Scripta Materialia*, 66(2):77–80, 2012.

[151] M. Göken und M. Kempf. Microstructural properties of superalloys investigated by nanoindentations in an atomic force microscope. *Acta Materialia*, 47(3):1043–1052, 1999.

[152] H. ur Rehman, K. Durst, S. Neumeier, A. B. Parsa, A. Kostka, G. Eggeler, und M. Göken. Nanoindentation studies of the mechanical properties of the μ phase in a creep deformed Re containing nickel-based superalloy. *Materials Science and Engineering: A*, 634:202–208, 2015.

[153] S. Neumeier, F. Pyczak, und M. Göken. Influence of rhenium and ruthenium on the local mechanical properties of the γ and γ′ phases in nickel-base superalloys. *Philosophical Magazine*, 91(33):4187–4199, 2011.

[154] J. S. K.-L. Gibson, S. Schröders, C. Zehnder, und S. Korte-Kerzel. On extracting mechanical properties from nanoindentation at temperatures up to 1000 °C. *Extreme Mechanics Letters*, 17:43–49, 2017.

[155] A. Sawant und S. Tin. High temperature nanoindentation of a Re-bearing single crystal Ni-base superalloy. *Scripta Materialia*, 58(4): 275–278, 2008.

[156] M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando, und W. D. Nix. Exploring specimen size effects in plastic deformation of Ni_3(Al,Ta). *MRS Online Proceedings Library Archive*, 753, 2002.

[157] M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando, und W. D. Nix. Sample Dimensions Influence Strength and Crystal Plasticity. *Science*, 305(5686):986–989, 2004.

[158] Z. M. T. Chen, N. L. Okamoto, M. Demura, und H. Inui. Micropillar compression deformation of single crystals of Co_3(Al,W) with the $L1_2$ structure. *Scripta Materialia*, 121:28–31, 2016.

[159] M. D. Uchic und D. M. Dimiduk. A methodology to investigate size scale effects in crystalline plasticity using uniaxial compression testing. *Materials Science and Engineering: A*, 400–401:268–278, 2005.

[160] P. A. Shade, M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, G. B. Viswanathan, R. Wheeler, und H. L. Fraser. Size-affected single-slip behavior of René N5 microcrystals. *Materials Science and Engineering: A*, 535:53–61, 2012.

[161] S. Korte, R. J. Stearn, J. M. Wheeler, und W. J. Clegg. High temperature microcompression and nanoindentation in vacuum. *Journal of Materials Research*, 27(1):167–176, 2012.

[162] M. D. Uchic, P. A. Shade, und D. M. Dimiduk. Plasticity of Micrometer-Scale Single Crystals in Compression. *Annual Review of Materials Research*, 39:361–86, 2009.

[163] J. R. Greer und W. D. Nix. Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation. *Physical Review B*, 73(24):245410, 2006.

[164] J. A. El-Awady, C. Woodward, D. M. Dimiduk, und N. M. Ghoniem. Effects of focused ion beam induced damage on the plasticity of micropillars. *Physical Review B*, 80(10):104104, 2009.

[165] D. Kiener, C. Motz, T. Schöberl, M. Jenko, und G. Dehm. Determination of Mechanical Properties of Copper at the Micron Scale. *Advanced Engineering Materials*, 8(11):1119–1125, 2006.

[166] J. Rösler, D. Mukherji, K. Schock, und S. Kleindiek. Forging of metallic nano-objects for the fabrication of submicron-size components. *Nanotechnology*, 18(12):125303, 2007.

[167] J. Schloesser, J. Rösler, und D. Mukherji. Deformation behaviour of freestanding single-crystalline Ni_3Al-based nanoparticles. *International Journal of Materials Research*, 102(5):532–537, 2011.

[168] R. Maaß, L. Meza, B. Gan, S. Tin, und J. R. Greer. Ultrahigh Strength of Dislocation-Free Ni_3Al Nanocubes. *Small*, 8(12):1869–1875, 2012.

[169] A. Landefeld, W. M. Mook, J. Rösler, und J. Michler. Compression Experiments on γ′-Nanoparticles. *International Scholarly Research Network*, 2012:1–4, 2012.

[170] B. Gan, H. Murakami, R. Maaß, L. Meza, J. R. Greer, T. Ohmura, und S. Tin. Nanoindentation and Nano-Compression Testing of Ni_3Al Precipitates. In: E. S. Huron, R. C. Reed, M. C. Hardy, M. J. Mills, R. E. Montero, P. D. Portella, und J. Telesman(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 83–91, 2012.

[171] J. M. Wheeler, P. Brodard, und J. Michler. Elevated temperature, in situ indentation with calibrated contact temperatures. *Philosophical Magazine*, 92(25–27):3128–3141, 2012.

[172] V. Maier, B. Merle, M. Göken, und K. Durst. An improved long-term nanoindentation creep testing approach for studying the local deformation processes in nanocrystalline metals at room and elevated temperatures. *Journal of Materials Research*, 28(9):1177–1188, 2013.

[173] K. Durst und V. Maier. Dynamic nanoindentation testing for studying thermally activated processes from single to nanocrystalline metals. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19(6):340–353, 2015.

[174] S. A. Syed Asif und J. B. Pethica. Nanoindentation creep of single-crystal tungsten and gallium arsenide. *Philosophical Magazine A*, 76(6):1105–1118, 1997.

[175] S. A. Syed Asif und J. B. Pethica. Nano-Scale Indentation Creep Testing at Non-Ambient Temperature. *The Journal of Adhesion*, 67(1–4):153–165, 1998.

[176] D. L. Goldsby, A. Rar, G. M. Pharr, und T. E. Tullis. Nanoindentation creep of quartz, with implications for rate- and state-variable friction laws relevant to earthquake mechanics. *Journal of Materials Research*, 19(1):357–365, 2004.

[177] J. C. Trenkle, C. E. Packard, und C. A. Schuh. Hot nanoindentation in inert environments. *Review of Scientific Instruments*, 81(7):073901, 2010.

[178] J. M. Wheeler, R. A. Oliver, und T. W. Clyne. AFM observation of diamond indenters after oxidation at elevated temperatures. *Diamond and Related Materials*, 19(11):1348–1353, 2010.
[179] D. H. Sastry. Impression creep technique – An overview. *Micromechanics of Advanced Materials II TMS 2005 Annual Meeting, in Honour of James C.M. Li's 80th Birthday*, A 409:67–75, 2005.
[180] J. C. M. Li. Stress relaxation and creep in an impression test. *Journal of Electronic Materials*, 26(7):827–832, 1997.
[181] J. C. M. Li. Impression creep and other localized tests. *Materials Science and Engineering*, A 322:23–42, 2002.
[182] F. Yang, J. Chen, I. Seidmann, und J. C. M. Li. Punch tip effects in diffusional impression creep. *Materials Science and Engineering: A*, 207(1):30–35, 1996.
[183] F. Yang und J. C. M. Li. Impression creep of a thin film by vacancy diffusion. I. Straight punch. *Journal of Applied Physics*, 74(7):4382–4389, 1993.
[184] F. Yang und J. C. M. Li. Impression creep of a thin film by vacancy diffusion. II. Cylindrical punch. *Journal of Applied Physics*, 74(7): 4390–4397, 1993.
[185] F. Yang und J. C. M. Li. Impression creep by an annular punch. *Mechanics of Materials*, 21(1):89–97, 1995.
[186] F. Yang und J. C. M. Li. Impression and diffusional creep of anisotropic media. *Journal of Applied Physics*, 77(1):110–117, 1995.
[187] F. Yang und J. C. M. Li. Impression test–A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(8):233–253, 2013.
[188] S. N. G. Chu und J. C. M. Li. Impression creep of β-tin single crystals. *Materials Science and Engineering*, 39(1):1–10, 1979.
[189] S. N. G. Chu und J. C. M. Li. Impression creep; a new creep test. *Journal of Materials Science*, 12(11):2200–2208, 1977.
[190] G. L. W. Cross, B. S. O'Connell, J. B. Pethica, H. Rowland, und W. P. King. Variable temperature thin film indentation with a flat punch. *Review of Scientific Instruments*, 79(1):013904, 2008.
[191] H. D. Rowland, W. P. King, G. L. W. Cross, und J. B. Pethica. Measuring Glassy and Viscoelastic Polymer Flow in Molecular-Scale Gaps Using a Flat Punch Mechanical Probe. *ACS Nano*, 2(3):419–428, 2008.
[192] D. Dorner, K. Röller, B. Skrotzki, B. Stöckhert, und G. Eggeler. Creep of a TiAl alloy: a comparison of indentation and tensile testing. *Materials Science and Engineering*, A 357(1–2):346–354, 2003.
[193] M. D. Mathew, Naveena, und D. Vijayanand. Impression Creep Behavior of 316LN Stainless Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22(2):492–497, 2013.

[194] R. S. Sundar, T. R. G. Kutty, und D. H. Sastry. Hot hardness and creep of Fe_3Al-based alloys. *Intermetallics*, 8(4):427–437, 2000.

[195] T. H. Hyde, K. A. Yehia, und A. A. Becker. Interpretation of Impression Creep Data Using a Reference Stress Approach. *International Journal of Mechanical Sciences*, 35:451–462, 1993.

[196] C. A. Schuh, C. E. Packard, und A. C. Lund. Nanoindentation and contact-mode imaging at high temperatures. *Journal of Materials Research*, 21(3):725–736, 2006.

[197] Z. C. Duan und A. M. Hodge. High-temperature Nanoindentation: New Developments and Ongoing Challenges. *JOM*, 61(12):32–36, 2009.

[198] J. M. Wheeler und J. Michler. Elevated temperature, nano-mechanical testing in situ in the scanning electron microscope. *Review of Scientific Instruments*, 84(4):045103, 2013.

[199] J. M. Wheeler, D. E. J. Armstrong, W. Heinz, und R. Schwaiger. High temperature nanoindentation: The state of the art and future challenges. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19(6): 354–366, 2015.

[200] J. F. Smith und S. Zheng. High temperature nanoscale mechanical property measurements. *Surface Engineering*, 16(2):143–146, 2000.

[201] J. M. Wheeler und J. Michler. Invited Article: Indenter materials for high temperature nanoindentation. *Review of Scientific Instruments*, 84:101301, 2013.

[202] F. Roters, P. Eisenlohr, L. Hantcherli, D. D. Tjahjanto, T. R. Bieler, und D. Raabe. Overview of constitutive laws, kinematics, homogenization and multiscale methods in crystal plasticity finite-element modeling: Theory, experiments, applications. *Acta Materialia*, 58(4):1152–1211, 2010.

[203] W. D. Nix und B. Ilschner. Mechanisms Controlling Creep of Single Phase Metals and Alloys. In: P. Haasen(Hrsg.): *Pergamon*, 1503–1530, 1979.

[204] A. K. Mukherjee, J. E. Bird, und J. E. Dorn. Experimental correlation factors for high-temperature creep. *Transactions of the American Society for Metals*, 62:155–179, 1969.

[205] O. D. Sherby und P. M. Burke. Mechanical behavior of crystalline solids at elevated temperature. *Progress in Materials Science*, 13(Supplement C):323–390, 1968.

[206] D. J. Jenkins, T. G. Digges, und C. R. Johnson. Creep of High-Purity Nickel. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 53(6):329–352, 1954.

[207] H. J. Frost und M. F. Ashby. Deformation-Mechanism Maps. 1. Auflage, *Pergamon Press*, Oxford, 1982.
[208] Y. J. Li, J. Mueller, H. W. Höppel, M. Göken, und W. Blum. Deformation kinetics of nanocrystalline nickel. *Acta Materialia*, 55(17):5708–5717, 2007.
[209] 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):346–360, 2016.
[210] M. Ganesan, D. Dye, und P. D. Lee. A technique for characterizing microsegregation in multicomponent alloys and its application to single-crystal superalloy castings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(8):2191–2204, 2005.
[211] A. H. Cottrell. Dislocations and Plastic Flow in Crystals. *Clarendon Press*, Oxford, 1965.
[212] L. A. Gypen und A. Deruyttere. Multi-component solid solution hardening. *Journal of Materials Science*, 12(5):1028–1033, 1977.
[213] R. Labusch. A Statistical Theory of Solid Solution Hardening. *Physica Status Solidi (b)*, 41(2):659–669, 1970.
[214] H. A. Roth, C. L. Davis, und R. C. Thomson. Modeling solid solution strengthening in nickel alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28(6):1329–1335, 1997.
[215] F. Diologent und P. Caron. On the creep behaviour at 1033 K of new generation single-crystal superalloys. *Materials Science and Engineering A*, 385(1–2):245–257, 2004.
[216] D. J. Crudden, A. Mottura, N. Warnken, B. Raeisinia, und R. C. Reed. Modelling of the influence of alloy composition on flow stress in high-strength nickel-based superalloys. *Acta Materialia*, 75:356–370, 2014.
[217] T. Kruml, E. Conforto, B. Lo Piccolo, D. Caillard, und J. L. Martin. From dislocation cores to strength and work-hardening: a study of binary Ni_3Al. *Acta Materialia*, 50(20):5091–5101, 2002.
[218] W. H. Tian, T. Sano, und M. Nemoto. Precipitation of Disordered γ Phase in an $L1_2$ Ordered γ′-Ni_3(Al,Ti) Phase. *J. Japan Inst. Metals*, 53(10):1013–1021, 1989.
[219] W. Wang und A. Khachaturyan. Effect of antiphase domains on shape and spatial arrangement of coherent ordered intermetallics. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 31(10):1425–1430, 1994.
[220] F. Vogel. Charakterisierung der hierarchischen Mikrostruktur einer Ni-Al-Ti Modell-Legierung. *Dissertation, Technische Universität Berlin*, Berlin, 2014.

[221] V. Gumbert. Mechanische Eigenschaften der ferngeordneten γ′-Phase mit ungeordneten γ-Ausscheidungen in einer Ni-Al-Ti Superlegierung. *Bachelorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Technische Fakultät*, 2015.

[222] R. G. Davies und N. S. Stoloff. On the yield stress of aged Ni-Al alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 233:714–719, 1965.

[223] J. Schubert. Auswirkungen von ungeordneten γ Ausscheidungen in der intermetallischen γ′ Phase auf die mechanischen Eigenschaften einer Nickelbasissuperlegierung. *Masterarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Technische Fakultät*, 2017.

[224] I. M. Lifshitz und V. V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1):35–50, 1961.

[225] C. Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie*, 65(7–8):581–591, 1961.

[226] Y. Mishin. Atomistic modeling of the γ and γ′-phases of the Ni–Al system. *Acta Materialia*, 52(6):1451–1467, 2004.

[227] J. Hirth und J. Lothe. Theory of Dislocations. *John Wiley \& Sons*, 1982.

[228] W. H. Tian, T. Sano, und M. Nemoto. Hardening mechanisms in a γ′-$L1_2$ ordered phase containing disordered γ precipitates. *Journal of Japan Institute of Metals*, 53(10):1029–1034, 1989.

[229] J. X. Zhang, J. C. Wang, H. Harada, und Y. Koizumi. The effect of lattice misfit on the dislocation motion in superalloys during high-temperature low-stress creep. *Acta Materialia*, 53(17):4623–4633, 2005.

[230] E. Nembach und G. Neite. Precipitation hardening of superalloys by ordered γ′-particles. *Progress in Materials Science*, 29(3):177–319, 1985.

[231] F. Wallow, G. Neite, W. Schröer, und E. Nembach. Stiffness constants, dislocation line energies, and tensions of Ni_3Al and of the γ′-phases of NIMONIC 105 and of NIMONIC PE16. *pysica status solidi a*, 99(2):483–490, 1987.

[232] F. Houllé, F. Walsh, A. Prakash, und E. Bitzek. Atomistic Simulations of Compression Tests on γ-Precipitate Containing Ni_3Al Nanocubes. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1–9, 2018.

[233] 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(Supplement C):335–349, 2016.

[234] T. M. Smith, Y. Rao, Y. Wang, M. Ghazisaeidi, und M. J. Mills. Diffusion processes during creep at intermediate temperatures in a Ni-based superalloy. *Acta Materialia*, 141:261–272, 2017.

[235] D. Barba, E. Alabort, S. Pedrazzini, D. M. Collins, A. J. Wilkinson, P. A. J. Bagot, M. P. Moody, C. Atkinson, A. Jérusalem, und R. C. Reed. On the microtwinning mechanism in a single crystal superalloy. *Acta Materialia*, 135:314–329, 2017.

[236] L. Kovarik, R. R. Unocic, J. Li, P. Sarosi, C. Shen, Y. Wang, und M. J. Mills. Microtwinning and other shearing mechanisms at intermediate temperatures in Ni-based superalloys. *Progress in Materials Science*, 54(6):839–873, 2009.

[237] M. S. Titus, Y. M. Eggeler, A. Suzuki, und T. M. Pollock. Creep-induced planar defects in $L1_2$-containing Co- and CoNi-base single-crystal superalloys. *Acta Materialia*, 82:530–539, 2015.

[238] J. Amodeo, C. Begau, und E. Bitzek. Atomistic Simulations of Compression Tests on Ni_3Al Nanocubes. *Materials Research Letters*, 2(3):140–145, 2014.

[239] J. Amodeo und K. Lizoul. Mechanical properties and dislocation nucleation in nanocrystals with blunt edges. *Materials & Design*, 135:223–231, 2017.

[240] K. Shreiber und D. Mordehai. Dislocation-nucleation-controlled deformation of Ni_3Al nanocubes in molecular dynamics simulations. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 23(8):085004, 2015.

[241] J. Schiotz, T. Leffers, und B. N. Singh. Dislocation nucleation and vacancy formation during high-speed deformation of fcc metals. *Philosophical Magazine Letters*, 81(5):301–309, 2001.

[242] T. Zhu, J. Li, A. Samanta, A. Leach, und K. Gall. Temperature and Strain-Rate Dependence of Surface Dislocation Nucleation. *Physical Review Letters*, 100(2):025502, 2008.

[243] O. Kraft, P. A. Gruber, R. Mönig, und D. Weygand. Plasticity in Confined Dimensions. *Annual Review of Materials Research*, 40(1):293–317, 2010.

[244] J. R. Greer und J. Th. M. De Hosson. Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect. *Progress in Materials Science*, 56(6):654–724, 2011.

[245] A. T. Jennings, J. Li, und J. R. Greer. Emergence of strain-rate sensitivity in Cu nanopillars: Transition from dislocation multiplication to dislocation nucleation. *Acta Materialia*, 59(14):5627–5637, 2011.

[246] M. S. Titus, A. Mottura, G. Babu Viswanathan, A. Suzuki, M. J. Mills, und T. M. Pollock. High resolution energy dispersive spectroscopy mapping of planar defects in $L1_2$-containing Co-base superalloys. *Acta Materialia*, 89:423–437, 2015.

[247] 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 $L1_2$-Co_3(Al,W). *Intermetallics*, 28:138–143, 2012.

[248] A. Mottura, A. Janotti, und T. M. Pollock. Alloying Effect in the γ′ Phase of Co-Based Superalloys. In: E. S. Huron, R. C. Reed, M. C. Hardy, M. J. Mills, R. E. Montero, P. D. Portella, und J. Telesman(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 685–693, 2012.

[249] J. E. Saal und C. Wolverton. Energetics of antiphase boundaries in γ′ Co3(Al,W)-based superalloys. *Acta Materialia*, 103:57–62, 2016.

[250] O. C. Hellman und D. N. Seidman. Measurement of the Gibbsian interfacial excess of solute at an interface of arbitrary geometry using three-dimensional atom probe microscopy. *Materials Science and Engineering A*, 327(1):24–28, 2002.

[251] O. C. Hellman, J. Rüsing, J. T. Sebastian, und D. N. Seidman. Atom-by-atom chemistry of internal interfaces: Simulations and experiments. *Materials Science and Engineering C*, 15(1–2):13–15, 2001.

[252] I. Baker und E. M. Schulson. On grain boundaries in nickel-rich Ni3Al. *Scripta Metallurgica*, 23(11):1883–1886, 1989.

[253] A. P. Sutton und R. W. Balluffi. Interfaces in Crystalline Materials. *Monographs on the Physice and Chemistry of Materials*, New York, 1995.

[254] D. Raabe, M. Herbig, S. Sandlöbes, Y. Li, D. Tytko, M. Kuzmina, D. Ponge, und P.-P. Choi. Grain boundary segregation engineering in metallic alloys: A pathway to the design of interfaces. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 18(4):253–261, 2014.

[255] F. Fischer. Der Einfluss von Bor auf die mechanischen Eigenschaften in γ/γ′-Kobalt-Basis Superlegierungen. *Bachelorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Technische Fakultät*, 2014.

[256] P. Kontis, H. A. M. Yusof, S. Pedrazzini, M. Danaie, K. L. Moore, P. A. J. Bagot, M. P. Moody, C. R. M. Grovenor, und R. C. Reed. On the effect of boron on grain boundary character in a new polycrystalline superalloy. *Acta Materialia*, 103:688–699, 2016.

[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):7939–7943, 2010.

[258] Y. Han, W. Ma, Z. Dong, S. Li, und S. Gong. Effect of Ruthenium on Microstructure and Stress Rupture Properties of a Single Crystal Nickel-Base Superalloy. In: R. C. Reed, K. A. Green, P. Caron, T. B. Gabb, M. G. Fahrmann, E. S. Huron, und S. A. Woodard(Hrsg.): *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 91–97, 2008.

[259] M. Brunner, R. Hüttner, M.-C. Bölitz, R. Völkl, D. Mukherji, J. Rösler, T. Depka, C. Somsen, G. Eggeler, und U. Glatzel. Creep properties beyond 1100 °C and microstructure of Co–Re–Cr alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 528(2):650–656, 2010.

[260] A. Nash und P. Nash. Ni–Re (Nickel-Rhenium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6(4):348–350, 1985.

[261] A. Kirzinger. Einkristalline rheniumhaltige Kobaltbasissuperlegierungen - Segregationsverhalten, Kriechverhalten und Mikrostrukturevolution. *Bachelorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Technische Fakultät*, 2015.

[262] M. S. Titus, A. Suzuki, und T. M. Pollock. Creep and directional coarsening in single crystals of new γ–γ′ cobalt-base alloys. *Scripta Materialia*, 66(8):574–577, 2012.

[263] 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*, 81:21–29, 2014.

[264] 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):4888–4900, 2012.

[265] A. R. Wazzan. Lattice and Grain Boundary Self-Diffusion in Nickel. *Journal of Applied Physics*, 36(11):3596–3599, 1965.

[266] W. Bussmann, Ch. Herzig, W. Rempp, K. Maier, und H. Mehrer. Isotope effect and self-diffusion in face-centred cubic cobalt. *Physica Status Solidi (a)*, 56(1):87–97, 1979.

[267] P. Wollgramm, H. Buck, K. Neuking, A. B. 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*, 628:382–395, 2015.

[268] 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: 411–420, 2016.

[269] S. Schuwalow, J. Rogal, und R. Drautz. Vacancy mobility and interaction with transition metal solutes in Ni. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(48):485014, 2014.

Das Ziel dieser Arbeit war es, mithilfe von mikromechanischen Methoden ein besseres Verständnis über mikrostrukturelle Inhomogenitäten und den Auswirkungen von Legierungselementen auf die mechanischen Eigenschaften von Nickel- und Kobaltbasis-Superlegierungen zu erlangen. Gerade bei Superlegierungen sind mikrostrukturelle Inhomogenitäten auf unterschiedlichen Längenskalen zu finden. Somit bestimmen beispielsweise Gusssegregationen, Korngrenzen, die γ und γ'-Phasen, und auch weitere Phasen wie Boride maßgeblich die mechanischen Eigenschaften.

Moderne mikromechanische Methoden erlauben die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften auf den unterschiedlichsten Längenskalen von Superlegierungen. Mikrostrukturelle Bestandteile, wie etwa einzelne γ'-Ausscheidungen, können sogar bis in den Nanometerbereich mechanisch charakterisiert werden. Ein Fokus dieser Arbeit lag auf der Charakterisierung von Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen, die möglichst nah an den Einsatztemperaturen liegen. In der vorliegenden Arbeit konnten bei Temperaturen von bis zu 785 °C zuverlässige Daten bestimmt werden. Eng gekoppelt mit den lokalen mechanischen Tests ist die mikrostrukturelle Charakterisierung, um Rückschlüsse auf das zugrunde liegende Verformungsverhalten zu ziehen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können daher für eine weitere Legierungsentwicklung und Optimierung dienen, um die Einsatztemperaturen von Nickelbasis-Superlegierungen weiter zu erhöhen, und Kobaltbasis-Superlegierungen einen Schritt weiter in Richtung Anwendung zu bringen.

ISBN 978-3-96147-248-2

9 783961 472482

FAU UNIVERSITY PRESS 2019