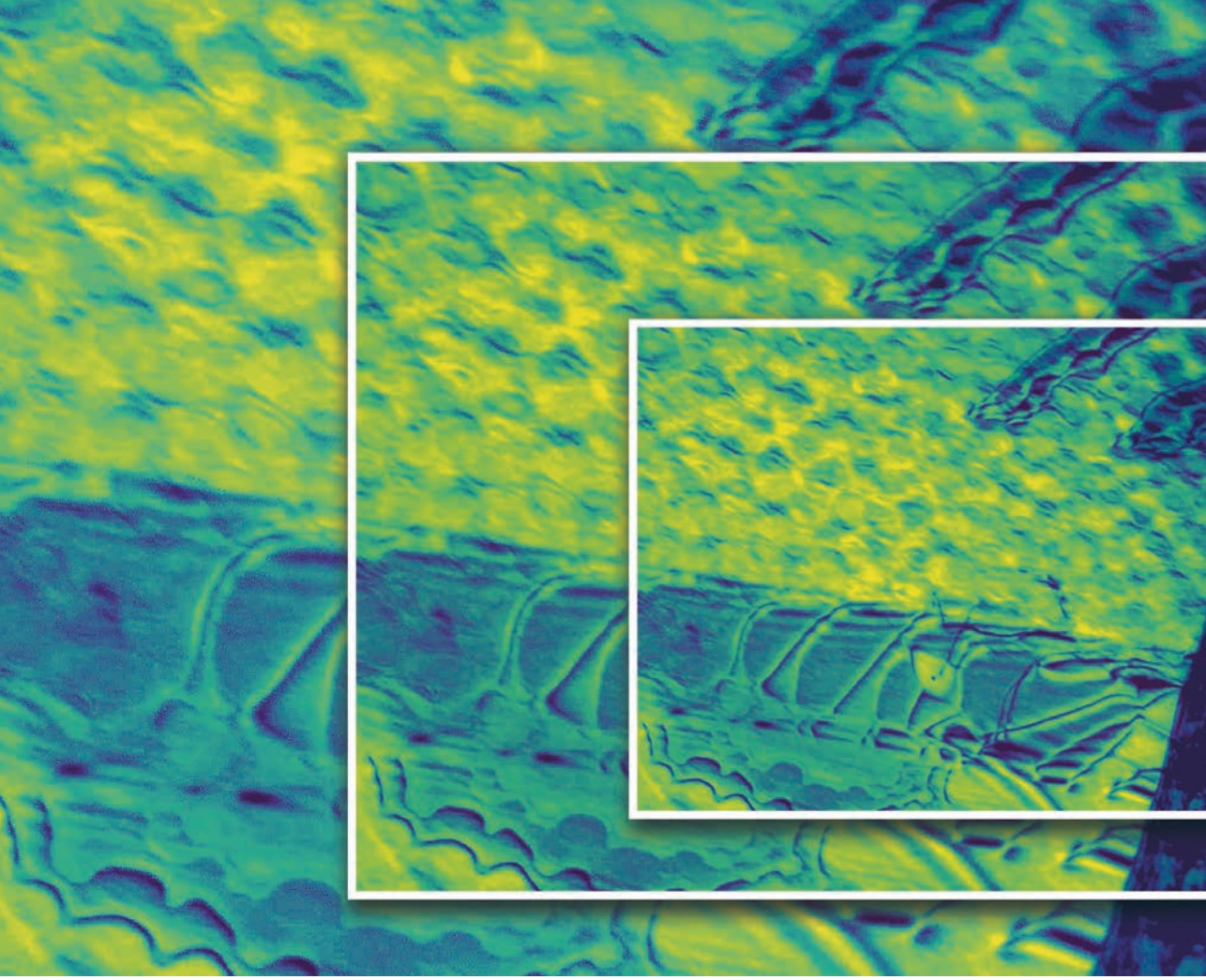


FAU Forschungen, Reihe B, Medizin, Naturwissenschaft, Technik 31

Lisa Freund

Mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung von polykristallinen ausscheidungsgehärteten Co-Basis Superlegierungen unter besonderer Berücksichtigung der Verformungsmechanismen

FAU UNIVERSITY PRESS

Lisa Freund

Mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung von polykristallinen ausscheidungsgehärteten Co-Basis Superlegierungen unter besonderer Berücksichtigung der Verformungsmechanismen

FAU Forschungen, Reihe B
Medizin, Naturwissenschaft, Technik
Band 31

Herausgeber der Reihe:
Wissenschaftlicher Beirat der FAU University Press

Lisa Freund

Mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung von polykristallinen ausscheidungsgehärteten Co-Basis Superlegierungen unter besonderer Berücksichtigung der Verformungsmechanismen

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
Freund, Lisa. 2019. *Mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung von polykristallinen ausscheidungsgehärteten Co-Basis Superlegierungen unter besonderer Berücksichtigung der Verformungsmechanismen.* FAU Forschungen, Reihe B, Medizin, Naturwissenschaft, Technik Band 31. Erlangen: FAU University Press, DOI: 10.25593/978-3-96147-265-9.

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: 978-3-96147-264-2 (Druckausgabe)
eISBN: 978-3-96147-265-9 (Online-Ausgabe)
ISSN: 2198-8102
DOI: 10.25593/978-3-96147-265-9

Mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung von polykristallinen ausscheidungsgehärteten Co-Basis Superlegierungen unter besonderer Berücksichtigung der Verformungsmechanismen

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

DOKTOR DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN
(DR.-ING.)

vorgelegt von
Lisa Freund
aus Offenbach am Main

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

Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2019

Vorsitzender des Promotionsorgans: Prof. Dr.-Ing. Reinhard Lerch

Gutachter: Prof. Dr. Mathias Göken

Prof. Dr. Uwe Glatzel

Danksagung

Die Durchführung einer wissenschaftlichen Arbeit ist in gewisser Weise eine Teamarbeit, da sie ohne die Unterstützung und die Beiträge einer Vielzahl von Personen nicht möglich wäre. Darum möchte ich mich im Folgenden für die mir zugekommene Unterstützung bedanken.

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Mathias Göken meinen Dank aussprechen, der mir das interessante Thema übertragen hat und sich bezüglich der Umsetzung der Arbeit stets diskussionsbereit gezeigt hat. Besonders bedanken möchte ich mich außerdem dafür, dass er meine wissenschaftliche Weiterbildung beispielsweise über Konferenzen, einen Forschungsaufenthalt sowie mehrere Messzeiten an Großforschungseinrichtungen stets gefördert hat und mir damit eine breite Kenntnis an Methoden und Themen ermöglicht hat.

Mein Dank gilt außerdem meinem Zweitgutachter Prof. Dr. Uwe Glatzel für die Auseinandersetzung mit dem Thema Co-Basis Superlegierungen und die wertvollen Hinweise zur Arbeit. Herr Glatzel war außerdem auf Seiten der Universität Bayreuth federführend verantwortlich für das DFG Graduiertenkolleg 1229 „Stabile und metastabile Mehrphasensysteme bei hohen Anwendungstemperaturen“, in dessen Rahmen ein Großteil meiner Promotion eingebunden war. Die Förderung durch die DFG sei dementsprechend hier ebenfalls dankend anerkannt.

Den stärksten Einfluss auf meine Arbeit hatte sicherlich mein Gruppenleiter Steffen Neumeier, dem ich an dieser Stelle auch sehr herzlich danken möchte. Neben seiner Fachkenntnis und seinem Ideenreichtum haben seine Motivation, sein Optimismus und seine Begeisterungsfähigkeit sehr ansteckend gewirkt und mir das Arbeiten leicht gemacht. Während unserer vielen gemeinsamen Messzeiten und Konferenzen haben wir uns auch außerhalb der Arbeitswelt gut kennengelernt und ich hoffe wir bleiben weiterhin auch freundschaftlich verbunden.

Eine besondere Erfahrung war mein Forschungsaufenthalt an der Cambridge University. Hier möchte ich insbesondere Catherine Rae danken, die mich sehr herzlich in ihre Arbeitsgruppe aufgenommen hat und immer für Diskussionen zur Verfügung stand. Besonderer Dank gilt hier außerdem Olivier Messé, der meine direkte Betreuung übernommen hat und dessen hochauflösende EELS- und EDX-Messungen einen wesentlichen Beitrag zu meiner Arbeit geleistet haben. An dieser Stelle sei auch

Jonathan Barnard dankend erwähnt, der das hochauflösende Transmissionselektronenmikroskop bedient hat. Weiterhin der gesamten Arbeitsgruppe in Cambridge herzlichen Dank für die schöne Zeit auch nach Feierabend.

Ohne meine Bachelor- und Masterarbeiter sowie meine studentischen Hilfskräfte hätte die Arbeit wohl nur halb so viele Seiten und auch nur halb so viel Spaß gemacht. Ich möchte ihnen allen daher sehr herzlich danken: Kiran Assad, Bastian Böhnlein, Daniel Elitzer, Sven Giese, Lukas Haußmann, Negar Khazerouni, Moritz Kuglstatter, Benedikt Schönberger, Taulant Sinani, Annika Wever, Burak Yeni und Kai Zissel. Außerdem möchte ich mich bei Andreas Bezold und Manuel Köbrich bedanken, die mir ab und an als Leih-HIWIs ausgeholfen haben. Besonders hervorheben muss ich an dieser Stelle Andreas Kirchmayer, der mich sehr lange als HIWI und zusätzlich als Bachelorarbeiter unterstützt hat, sowie Florian Fischer, der nahezu über meine gesamte Promotion als HIWI, Bachelor- und Masterarbeiter mit mir zusammengearbeitet hat und den ich erfreulicherweise weiterhin zu meinen Kollegen zählen darf.

Zusätzlich wurde ich von vielen Kollegen auch bei der Durchführung von Messungen unterstützt. Daher möchte ich Sabine Fieder und Peter Randelzhofer für DSC-Messungen, Jonas Harrer für die Messung der Dichte, Christina Hasenest für die E-Modul Messungen, Richard Kosmala insbesondere für die Unterstützung der TEM- Probenpräparation, Werner Langner für die Messung der thermischen Ausdehnung, Wolfgang Maier für die Unterstützung an der Druckinstron, Lothar Sommer für die Probenfertigung sowie Daniel Schwimmer für die Ermüdungsversuche danken. Im Rahmen meiner Messzeiten am DESY in Hamburg und dem FRMII in Garching standen mir außerdem Florian Pyczak, Andreas Stark, Norbert Schell, Ralph Gilles und André Heinemann zur Seite, auch dafür vielen Dank.

Für eine angenehme Arbeitsatmosphäre sorgten insbesondere meine Büromitbewohner. Für die Möglichkeiten der kontroversen Diskussion verschiedener Lehrstuhlangelegenheiten sowie die hervorragende Süßigkeitenversorgung danke ich daher Michaela Prell, Martin Pröbstle, Bernd Häßler, Fei Xue, Jonas Harrer, Nicklas Volz, Benedikt Diepold und unseren wechselnden studentischen Mitbewohnern.

Außerdem möchte ich mich bei Amanda Zenk für morgendliche Unterhaltung und ein sauberes, frisch gelüftetes Büro und bei Kerstin Ebentheuer und Brigitte Saigge für die organisatorische Unterstützung bedanken.

Neben den bereits genannten haben noch viele weitere Kollegen und Freunde fachlich aber auch persönlich zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen. Einige davon waren bereits Freunde, andere sind es geworden und auch ihnen gilt natürlich mein Dank, insbesondere:

Matthias Dix für geteiltes Leid und handgezogene Nudeln, Marta Carton für ein bisschen Spanien, Felix Glöckel und Markus Kolb für die spalterischen Kaffeepausen, Jonas Harrer für Wochenendschichten, moralischen Support, Pasta auf dem Balkon und eine Couch, Frederik Houllé für Empanadas und seine 007-Admintätigkeit, Jan Philipp Liebig für musikalische Inspiration, Telefonate, Technisches und immer solide Sicherung, Matthias Korn für die Ausbildung im Kolben-Team, Markus Ramsperger für die badische Sozialisierung in Wort und Tat, Mathis Ruppert für den perfekten Roadtrip-Soundtrack, Christopher Schunk für sein Fahr- und Feingefühl sowie das sympathische Proletentum, Aviral Vaid für Ausflüge ins Marvel-Universum, Carolin Zenk für natürlich immer rein sachliche Gespräche, Christopher Zenk für das zumindest theoretische Weltverbessern und Kreatives sowie Fei Xue für eine Einführung in die chinesische Kultur.

Ganz besonders bin ich meiner Familie dankbar dafür, dass sie mir immer vorbehaltlos den Rücken gestärkt hat und bei allen Schwierigkeiten ansprechbar ist. Insbesondere mein Mann hat mir Rückhalt und eine gesunde Perspektive auf meine Arbeit gegeben, lange Arbeitstage und Wochenendschichten toleriert und sogar mindestens 150 Seiten gelesen.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Serie von anwendungsnahen, γ′ gehärteten Co-Basis Schmiedelegierungen entwickelt und charakterisiert. Optimierte Wärmebehandlungen führten für alle Legierungen zur Ausbildung einer γ/γ′-Mikrostruktur, welche bi- oder tridisperse γ′-Teilchenverteilungen aufwies und einen möglichst hohen Härtungsbeitrag lieferte. Durch das Einbringen von korngrenzenpinnenden intermetallischen Phasen konnte die Korngröße auch bei hohen Anwendungstemperaturen stabil gehalten werden. Die Druckfestigkeit der Legierungen lag auf vergleichbarem Niveau wie die von Ni-basierten Schmiedelegierungen. Insbesondere bei Temperaturen über 750 °C sind die Co-Basis Schmiedelegierungen stabiler hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften und weisen in Relation höhere Festigkeiten auf. Besonderes gute mechanische Stabilität zeigten die untersuchten Legierungen unter Kriechbelastung, wo teilweise um zwei Größenordnungen niedrigere Kriechraten erzielt wurden als für vergleichbare etablierte Ni-Basis Schmiedelegierungen. Untersuchungen der vorliegenden Verformungsmechanismen zeigten, dass in den Co-Basis Schmiedelegierungen Mikroverzwillingung der dominante Verformungsmechanismus ist. Mit Hilfe von hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie konnte nachgewiesen werden, dass das Wachstum der Zwillinge durch das Gleiten von einzelnen Shockley-Partialversetzungen erfolgt, was durch Segregationsprozesse an der Zwillingsgrenze unterstützt wird. Die chemische Zusammensetzung der Legierung beeinflusst das Segregationsverhalten und könnte somit Unterschiede in der Kriechfestigkeit erklären. Durch eine umfassende Analyse verschiedener mikrostruktureller Parameter wie der Korngröße, der γ′-Teilchengrößenverteilung und des γ′–Volumenanteils und der Gitterfehlpassung sowie der elementaren Zusammensetzung von γ- und γ′-Phasen konnten die Festigkeitsbeiträge in den Legierungen abgeschätzt werden. Es zeigte sich, dass neben einem hohen γ′-Anteil insbesondere auch eine erhöhte Gitterfehlpassung zu hohen Festigkeiten führt. Die gewonnenen Erkenntnisse können dazu genutzt werden, die Eigenschaften der entwickelten Schmiedelegierungen weiter zu verbessern.

Abstract

A series of application-oriented γ′ hardened Co-base cast-and-wrought superalloys was developed and analyzed in the course of this thesis. Optimized heat treatments led to the development of bi- or tridispersive γ′ particle distributions in all alloys that result in high strength. The introduction of intermetallic phases at the grain boundaries stabilized the grain structure up to high application temperatures. The compression strength of the alloys was comparable to commercially available cast-and-wrought alloys. At temperatures above 750 °C, the Co-base superalloys proved to be even more stable than their Ni-base counterparts and provided even higher strength. In addition, the Co-base alloys exhibited excellent creep properties with minimum creep rates reduced by up to two orders of magnitude compared to Ni-base cast-and-wrought alloys. Investigations of the creep mechanisms revealed microtwinning as the dominating deformation mechanism prevailing in the Co-base alloys. High-resolution transmission electron microscopy could be used to identify single Shockley partial dislocations that lead to twin growth by a segregation assisted slip along the twin boundary. The chemical composition of the alloys influences the segregation behavior and therefore could explain differences in creep strength. A comprehensive analysis of several microstructural parameters like grain size, γ′ particle distribution and volume fraction and lattice mismatch as well as a chemical analysis of the composition of γ and γ′ phase allowed to evaluate the different hardening contributions in the alloys. It appeared that in addition to a high volume fraction of γ′ a high lattice mismatch gives rise to a high strength. Based on the derived results, the properties of the new cast-and-wrought alloys can be further improved and optimized.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis **13**

Symbolverzeichnis **15**

1 Einleitung und Motivation **1**

2 Wissenschaftliche Grundlagen **5**

2.1 Der mikrostrukturelle Aufbau von Superlegierungen 5

2.2 Versetzungskonfigurationen und Planarfehler im L12-Gitter 7

2.3 Härtungsmechanismen in Superlegierungen 11

2.4 Das ternäre System Co-Al-W 15
2.4.1 Einfluss verschiedener Legierungselemente 17

2.5 Schmiedelegierungen 21

2.6 Verformungsmechanismen in Schmiedelegierungen 24

3 Experimentelles **29**

3.1 Legierungsherstellung 29

3.2 Wärmebehandlung 29

3.3 Oxidation 31

3.4 Thermophysikalische Eigenschaften 31

3.5 Mikrostrukturelle Charakterisierung 32
3.5.1 Mikroskopie 32
3.5.2 Streu- und Beugungsmethoden 36
3.5.3 Atomsondentomographie 38

3.6 Mechanische Eigenschaften 39
3.6.1 Härteprüfung 39
3.6.2 Druck- und Zugprüfung 39
3.6.3 Kriechversuche 40
3.6.4 Ermüdungsversuche 41

4 Neue Co-Basis Schmiedelegierungen **43**

5	**Physikalische Eigenschaften und Mikrostruktur**	**47**
5.1	Thermophysikalische Eigenschaften	47
5.2	Wärmebehandlung und Mikrostruktur	52
5.2.1	Einstellung eines festigkeitsoptimierten Gefüges durch Wärmebehandlung	52
5.2.2	Charakterisierung des vollausgelagerten Gefüges	62
5.2.3	Verteilungsverhalten der Elemente zwischen γ- und γ′-Phase	88
5.2.4	γ/γ′ Gitterfehlpassung	94
5.2.5	Langzeitstabilität bei 750 °C	99
5.3	Effekt von korngrenzpinnenden Phasen	103
6	**Hochtemperatureigenschaften**	**113**
6.1	Oxidationsverhalten	113
6.2	Schmiedbarkeit	116
6.3	Hochtemperaturfestigkeit	124
6.4	Ermüdung	130
7	**Kriechen und zeitabhängige Verformung**	**133**
7.1	Kriechverhalten und –mechanismen	133
7.2	Verformungsmechanismenkarte	157
8	**Legierungsübergreifender Vergleich**	**163**
8.1	Einordnung der Härtungsbeiträge	163
8.2	Vergleich zu Ni-Basis Superlegierungen	169
9	**Schlussfolgerungen und Ausblick**	**173**
10	**Anhang**	**175**
11	**Literatur**	**195**

Abkürzungsverzeichnis

APB	*Antiphasengrenzfläche, engl. antiphase boundary*
BSE	*Rückstreuelektronen, engl. backscattered electrons*
C&W	*cast-and-wrought*
COS	*Symmetriezentrum, engl. center of symmetry*
CSF	*komplexer Stapelfehler, engl. complex stacking fault*
CTE	*thermischer Ausdehnungskoeffizient, engl. coefficient of thermal expansion*
EBSD	*Elektronenrückstreubeugung, engl. electron back scatter diffraction*
EDX	*Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. energy-dispersive X-ray spectroscopy*
EELS	*Elektronenenergieverlustspektroskopie, engl. electron energy loss spectroscopy*
HAADF	*Großwinkel-Dunkelfeld, engl. high angle annular dark field*
HEXRD	*Hochenergetische Röntgenbeugungsmessungen, engl. high energy X-Ray diffraction*
kfz	*kubisch flächenzentriert*
krz	*kubisch raumzentriert*
nRX	*neue Rekristallisationswärmebehandlung*
REM	*Rasterelektronenmikroskopie*
RT	*Raumtemperatur*
SANS	*Neutronenkleinwinkelstreuung, engl. small angle neutron scattering*
SE	*Sekundärelektronen*
SESF	*superextrinsischer Stapelfehler, engl. superlattice extrinsic stacking fault*
SF	*Stapelfehler*
SISF	*superintrinsischer Stapelfehler, engl. superlattice intrinsic stacking fault*
STEM	*Rastertransmissionsmikroskopie, engl. scanning transmission electron microscopy*
TEM	*Transmissionselektronenmikroskopie*

Symbolverzeichnis

a_i	Gitterparameter
$\boldsymbol{b}$	*Burgersvektor*
b	*Burgersvektorlänge*
c_i	*Elementkonzentration*
d	*Korngröße*
d_{hkl}	*Netzebenenabstand*
d_{Oxi}	*Oxidschichtdicke*
f	*Volumenanteil der γ′-Phase*
$f_{\gamma'}$	*γ′-Anteil*
$f_{\gamma'}^{H\text{-}II}$	*γ′-Anteil aus Hebelgesetz, basierend auf der Zusammensetzung der sekundären γ′-Teilchen*
$f_{\gamma'}^{H\text{-}III}$	*γ′-Anteil aus Hebelgesetz, basierend auf der Zusammensetzung der tertiären γ′-Teilchen*
$f_{\gamma' korr}$	*γ′-Anteil*
$f_{\gamma'}^{p}$	*primärer γ′-Anteil*
$f_{\gamma'}^{s}$	*sekundärer γ′-Anteil*
$f_{\gamma'}^{t}$	*tertiärer γ′-Anteil*
f_m	*Formparameter*
f_R	*Rissanteil*
$\boldsymbol{g}$	*reziproker Gittervektor*
G	*Schubmodul*
H_v	*Vickershärte*
I	*Intensität*
$\hat{I}$	*mittlere Intensität*
I_n	*Intensität*
$k^{\gamma'/\gamma}$	*Verteilungskoeffizient*
k_{HP}	*Hall-Petch Konstante*
L	*mittlerer Teilchenabstand*
l_1	*Länge der führenden Versetzung bei gekoppeltem Schneiden von Teilchen*
m	*Dehnratenempfindlichkeit*
N	*Anzahl von Messpunkten*

$\boldsymbol{Q}$	*Streuvektor*
r	*Teilchenradius*
$R^{D}_{p0.2}$	*Stauchgrenze*
r_{Kv}	*γ'-Größe als Radius einer volumenäquivalenten Kugel*
R_q	*quadratische Rauheit*
t	*Zeit*
T	*Temperatur*
T_L	*Versetzungslinienenergie*
w	*Konstante, angenommen mit 1*
w_i	*Normierter γ'-Anteil*
α_δ	*Korrekturfaktor für Kohärenzhärtung*
β_i	*Mischkristallhärtungskonstante*
δ	*Gitterfehlpassung*
$\Delta\sigma_K$	*Kohärenzspannungsbeitrag*
$\Delta\sigma_{MK}$	*Mischkristallhärtungsbeitrag*
$\Delta\sigma_{HP}$	*Feinkornhärtungsbeitrag*
$\Delta\sigma_T$	*Ausscheidungshärtungsbeitrag*
$\Delta\tau_{SP}$	*Festigkeitsbeitrag durch starke Paarkopplung*
$\Delta\tau_{WP}$	*Festigkeitsbeitrag durch schwache Paarkopplung*
$\varepsilon_{w,pl}$	*wahre plastische Dehnung*
γ_{APB}	*Antiphasengrenzflächenenergie*
θ	*Bragg-Winkel*
λ	*Wellenlänge*
Λ_1	*Einheitsabstand der Teilchen*
λ_T	*Wärmeleitfähigkeit*
σ	*Spannung*
σ_o	*Grundfestigkeit*
σ_w	*wahre Spannung*
σ_y	*Fließspannung*
ξ	*Weg*

1 Einleitung und Motivation

Der weltweite Flugverkehr beförderte im Jahr 2017 ca. 4 Milliarden Passagiere und die internationalen Personenkilometer verzeichnen seit Jahren einen konstanten Anstieg. Täglich befinden sich also mehrere Millionen Menschen in Flugzeugen, mit steigender Tendenz [1]. Um diese Flugzeuge anzutreiben, werden ca. 333 Milliarden Liter Kerosin verbrannt, was neben einem enormen Kostenfaktor auch zu einem hohen CO_2-Ausstoß führt. Die Hersteller von Flugzeugturbinen arbeiten daher in verschiedenen Initiativen daran, den CO_2-Ausstoß moderner Triebwerke deutlich zu reduzieren. Ein Ansatz hierfür ist, die Verbrennungstemperaturen zu erhöhen und so einen höheren Wirkungsgrad für das Triebwerk zu erreichen. Eine erhöhte Temperatur im Triebwerk bedeutet jedoch auch erhöhte Anforderungen an die eingesetzten Materialien. Dabei gehören die Anforderungen an Materialien in Flugzeugturbinen bereits heute zu den anspruchsvollsten überhaupt.

Ca. eine Tonne Luft pro Sekunde wird im Triebwerk auf einen Bruchteil ihres Ausgangsvolumens komprimiert, mit Kerosin verbrannt und mit fast 1500 km/h durch eine Turbine geleitet [2]. Jede der Turbinenschaufeln erzeugt dabei in etwa den Schub eines Formel-1-Rennwagens. Die Verbrennungstemperaturen betragen bis zu 1800 °C, die Rotationsgeschwindigkeiten bis zu 10 000 U/min. Dadurch wirken hohe Zentrifugalkräfte auf die eingesetzten Bauteile.

Die im Hochtemperaturbereich der Turbine eingesetzten Materialien sind daher hochentwickelte Werkstoffe mit optimierten Eigenschaften. Für Turbinenschaufeln und die sie aufnehmenden Turbinenscheiben werden hier sogenannte Superlegierungen verwendet. Diese Legierungen sind aufgrund ihrer besonderen, ausscheidungsgehärteten Mikrostruktur in der Lage, sehr hohen mechanischen Belastungen bei homologen Temperaturen von deutlich über 0.5 standzuhalten. Superlegierungen wurden seit den 1940er Jahren entwickelt und befinden sich heute dank einer Vielzahl von Legierungselementzusätzen und Entwicklungsschritten nahe dem Höhepunkt ihrer Leistungsfähigkeit. Eine weitere Temperaturerhöhung erfordert daher aber auch die Entwicklung von neuen, noch leistungsfähigeren Superlegierungen.

Neben den höchstbelasteten Schaufellegierungen müssen auch die Materialien der Turbinenscheiben zunehmend höhere Spannungs- und Temperaturbelastungen ertragen.

Derzeit beträgt die maximale Temperaturbelastung für Turbinenscheiben in Militärtriebwerken bis zu 815 °C [3]. Herkömmliche Scheibenlegierungen haben eine Temperaturkapazität von ca. 750 °C, was auf Dauer nicht ausreicht, um die erwartete Entwicklung der Einsatztemperaturen zu gewährleisten. Pulvermetallurgisch hergestellte Scheibenlegierungen ermöglichen eine Verbesserung der Eigenschaften, sind jedoch teuer in der Herstellung.

Daher war es Ziel dieser Arbeit, eine Serie von Schmiedelegierungen zu entwickeln und charakterisieren, die über den klassischen, kostengünstigeren Guss-und-Schmiedeprozess hergestellt werden kann. Wichtig hierfür ist insbesondere eine gute Prozessierbarkeit des Materials, wozu ein großes Schmiedefenster zählt.

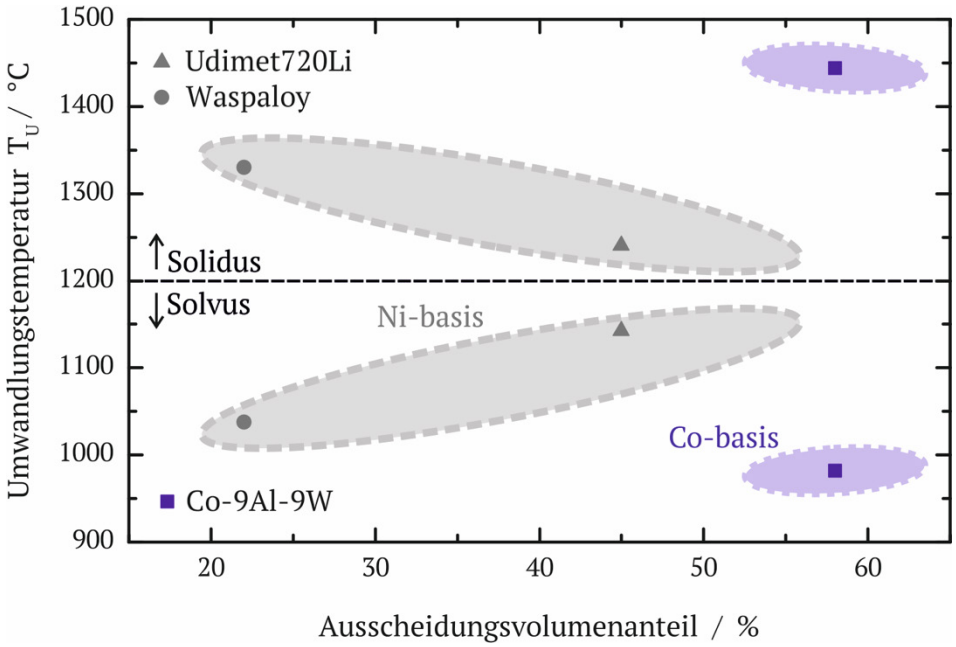


Abbildung 1.1: Graphische Darstellung des Schmiedefensters für zwei Ni-Basis Schmiedelegierungen (Udimet720Li und Waspaloy) im Vergleich mit der ternären γ′-gehärteten Co-Basis Superlegierung Co-9Al-9W . Daten für Co-9Al-9W aus [4], für Udimet720Li und Waspaloy aus [5–7].

Das Schmiedefenster beschreibt den Temperaturbereich, in dem die Ausscheidungsphase gelöst ist, das Material aber auch noch keine Anschmelzungen aufweist. Nachdem für Turbinenscheiben zugleich hohe Festigkeiten erzielt werden müssen, ist auch ein hoher Anteil der Ausscheidungsphase in den neu zu entwickelnden Legierungen erwünscht. Als Basis der

Legierungsentwicklung wurde das System Co-Al-W gewählt, da bereits das ternäre Grundsystem Co9Al9W (Konzentrationsangaben in At.%) im Vergleich zu etablierten Ni-Basis Superlegierungen wie Waspaloy oder Udimet720Li ein großes Schmiedefenster bei zugleich hohem Ausscheidungsanteil aufweist, vgl. Abbildung 1.1.

Die Möglichkeit der Ausscheidungshärtung in Legierungen basierend auf diesem System ist erst seit 2006 bekannt und hat großes Interesse in der Hochtemperaturforschung hervorgerufen, da Co als Grundelement für Superlegierungen einen um 40 °C höheren Schmelzpunkt und damit Potential für die Entwicklung hochtemperaturfester Superlegierungen besitzt. Aufgrund der Neuheit dieses Legierungssystems existieren bislang jedoch hauptsächlich grundlegende Untersuchungen an einfachen Systemen. Die Legierungsentwicklung wurde vorrangig in Richtung der Anwendung als einkristalline Schaufellegierungen vorangetrieben, es existieren jedoch nahezu keine Co-Al-W-basierten Guss-Schmiedelegierungen. Neben der Entwicklung solcher Legierungen war es zudem Ziel dieser Arbeit, auch die während der Hochtemperaturbelastung ablaufenden Verformungsmechanismen zu identifizieren und zu verstehen, da die Festigkeit bei hohen Temperaturen stark von den auftretenden Verformungs-mechanismen abhängt.

2 Wissenschaftliche Grundlagen

Superlegierungen lassen sich im Allgemeinen als hochlegierte Werkstoffe charakterisieren, die bei Temperaturen von deutlich über 500 °C hohen mechanischen Belastungen standhalten und zugleich gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen [8–10]. Diese Legierungen basieren auf Fe, Co oder Ni als Grundmaterial. Für besonders hochbeanspruchte Bauteile sind Ni-Basis Superlegierungen die verbreitetsten Werkstoffe. Es stellt sich die Frage, welche mikrostrukturellen Gegebenheiten die exzellenten Eigenschaften im Hochtemperaturbereich garantieren. Ni als Grundwerkstoff bietet zunächst einen akzeptabel hohen Schmelzpunkt (1455 °C) und aufgrund seiner kubisch-flächenzentrierten (kfz) Gitterstruktur zugleich gute Verformbarkeit und Duktilität. Diffusionsgetragene Prozesse, welche bei hohen Temperaturen eine starke Rolle spielen, laufen in kfz-Materialien zudem deutlich langsamer ab als in kubisch-raumzentrierten (krz) Materialien. Die als γ bezeichnete Ni-Matrix weist außerdem eine hohe Löslichkeit für verschiedene Elemente auf, sodass die Mischkristallhärtung genutzt werden kann. Der wohl wichtigste Faktor ist jedoch, dass ein Zulegieren von Al zur Ausscheidung der $L1_2$-geordneten sogenannten γ'-Phase Ni_3Al aus dem Ni-Mischkristall (γ-Phase) führen kann, welche neben den klassischen Effekten der Teilchenhärtung noch einen zusätzlichen Härtungseffekt durch die Ordnungshärtung aufweist. In den folgenden Kapiteln sollen zunächst die typische Mikrostruktur von Superlegierungen sowie die charakteristischen Gitterfehler vorgestellt werden, welche die mechanischen Eigenschaften bestimmen. Diese bilden die Grundlage für die in Superlegierungen nutzbaren Härtungsmechanismen. Anschließend wird das ternäre Legierungssystem Co-Al-W und der Einfluss verschiedener Legierungselement in diesem Legierungssystem eingeführt. Da dieser Arbeit die Entwicklung von polykristallinen Co-Basis Schmiedelegierungen zugrunde liegt, wird ein Überblick über die Anforderungen an polykristalline Schmiedelegierungen sowie über einige Legierungssysteme gegeben. Zuletzt werden die auftretenden Verformungsmechanismen in Ni- und Co-Basis Superlegierungen gegenübergestellt.

2.1 Der mikrostrukturelle Aufbau von Superlegierungen

Der typische Aufbau von Ni-Basis Superlegierungen besteht aus einem Ni-Mischkristall (γ-Phase) , in dem die $L1_2$-geordnete γ'-Phase Ni_3Al ausgeschieden ist. Die $L1_2$ Struktur entspricht von den verfügbaren Gitterplätzen her dem kfz-Gitter, vgl. Abbildung 2.1.

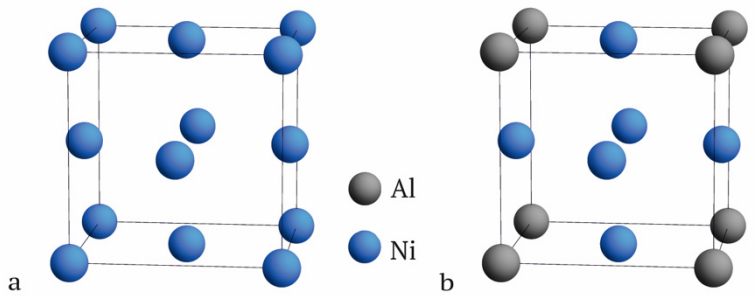


Abbildung 2.1: Elementarzellen des a) kubisch-flächenzentrierten und b) $L1_2$-geordneten Kristallgitter am Beispiel des Systems Ni-Al.

Die $L1_2$ Struktur von A_3B-Phasen ist allerdings geordnet, was bedeutet, dass die Flächenmittenpositionen (A-Positionen) und Eckpositionen (B-Position) der Einheitszelle jeweils von den unterschiedlichen Legierungsbestandteilen A und B besetzt werden, welche sich im kfz-Gitter dagegen regellos verteilen. Die verwandte Struktur ermöglicht eine kohärente Ausscheidung der γ'-Phase in der γ-Matrix, wenn die Gitterparameter der beiden Phasen ähnlich groß sind. Basierend auf den Gitterparametern a_i kann die Gitterfehlpassung δ zwischen den beiden Phasen berechnet werden:

$$\delta = 2\left(\frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}}\right) \tag{2.1}$$

Der Betrag der Gitterfehlpassung beeinflusst aufgrund der Asymmetrie der elastischen Konstanten auch die Morphologie der Ausscheidungen, wobei geringe Gitterfehlpassungen zu sphärischen, höhere Gitterfehlpassungen zu kubischen und sehr hohe Gitterfehlpassungen zu eher undefinierten Geometrien der Ausscheidungsteilchen führen [11,12]. Die kohärent ausgeschiedenen Teilchen haben eine sogenannte cube-cube Orientierung zur umgebenden Matrix.

Diese Orientierungsbeziehung wird wie folgt beschrieben:

$$\{100\}_{\gamma} \parallel \{100\}_{\gamma'}$$

$$\langle 010\rangle_{\gamma} \parallel \langle 010\rangle_{\gamma'}$$

Bei würfelförmigen Ausscheidungen liegen die Würfelflächennormalen parallel zu den $\langle 100\rangle$-Richtungen, da diese die elastisch weichen Richtungen darstellen.

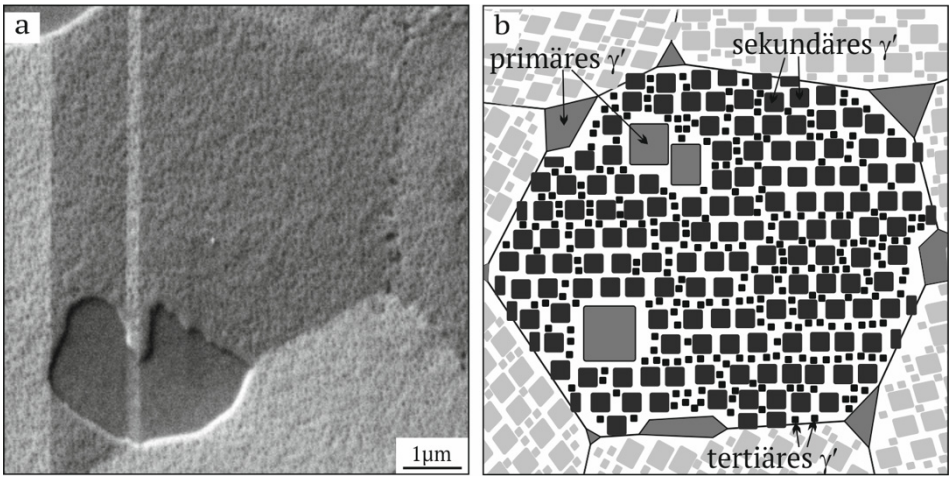


Abbildung 2.2: Typische γ/γ′-Mikrostruktur von Superlegierungen a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Udimet720Li (SE-Kontrast), b) Skizze einer tridispersen Ausscheidungsverteilung.

Abbildung 2.2 a zeigt ein typisches Beispiel einer γ/γ′-Mikrostruktur in einer Ni-Basis Superlegierung. Die γ′-Ausscheidungen sind hier deutlich als dunkle Ausscheidungen in der γ-Matrix zu erkennen. In polykristallinen Superlegierungen liegen häufig zusätzlich Karbide oder Boride an den Korngrenzen vor. Charakteristisch für polykristalline Superlegierungen ist außerdem, dass über mehrere Wärmebehandlungsschritte eine multidisperse γ/γ′-Mikrostruktur eingestellt wird. Häufig finden sich hier tridisperse γ′-Verteilungen, die sich aus primären, sekundären und tertiären γ′-Populationen zusammensetzen, vgl. Abbildung 2.2 b. Primäre γ′-Teilchen entstehen häufig bereits während der Umformung oder der nachfolgenden Rekristallisation und können zum Pinnen der Korngrenzen eingesetzt werden [13,14]. Sekundäre und tertiäre γ′-Teilchenverteilungen werden über die Auslagerungswärmebehandlungen erzeugt. Es wurde gezeigt, dass das Vorhandensein tertiärer γ′-Teilchen die Kriecheigenschaften und die Duktilität verbessert [15–17], allerdings auch zu höheren Risswachstumsraten führt [18].

2.2 Versetzungskonfigurationen und Planarfehler im L12-Gitter

Die geordnete γ′-Phase bestimmt zu großen Teilen die herausragenden mechanischen Eigenschaften von Superlegierungen bei hohen Anwendungstemperaturen. Um die Hintergründe dieses verfestigenden Effekts zu

verstehen, müssen zunächst die wichtigsten auftretenden Versetzungskonfigurationen und zugehörigen Planarfehler analysiert werden, siehe hierzu auch einschlägige Literatur [19–21]. Die Ordnung der γ′-Phase bedeutet, dass nicht alle Gitterpositionen gleichwertig sind, sodass eine im kfz-Gitter legitime Atomverschiebung durch Versetzungsbewegung im $L1_2$-Gitter energetisch ungünstige Nächste-Nachbar-Beziehungen erzeugen kann. Verformung wird im kfz-Gitter durch das Gleiten von $\frac{a}{2}\langle 110\rangle\{111\}$ Versetzungen getragen.

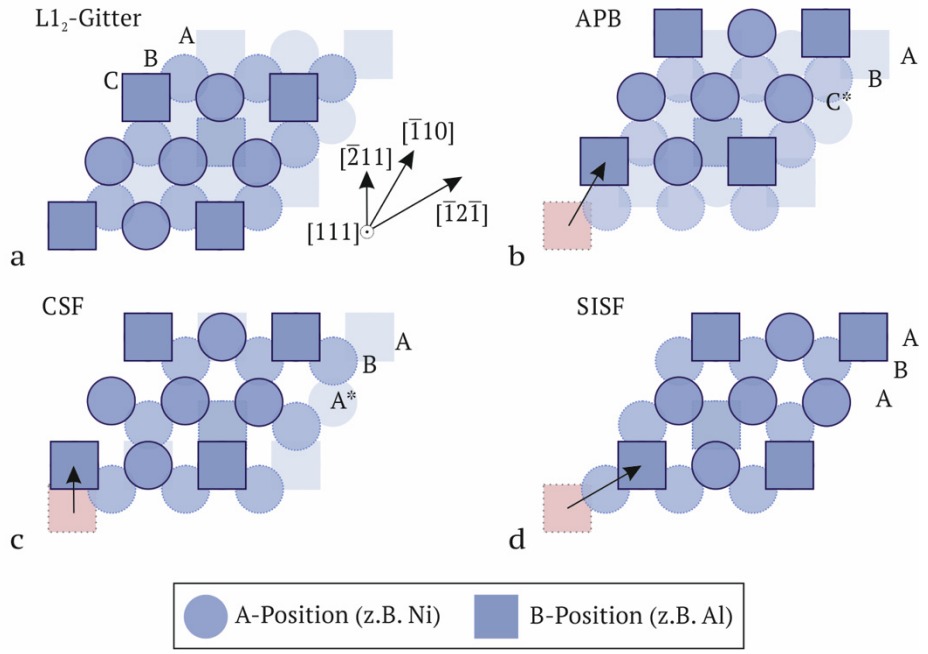


Abbildung 2.3: Darstellung der Planarfehler im $L1_2$-Gitter anhand von drei (111)-Ebenen: a) Ungestörte $L1_2$-Gitterstruktur mit der Stapelung ABC, b) Verschiebung der Ebene C um $\boldsymbol{a/2}$ $[\bar{1}\boldsymbol{10}]$ unter Erzeugung einer APB, c) Verschiebung der Ebene C um $\boldsymbol{a/6}$ $[\bar{2}\boldsymbol{11}]$ unter Erzeugung eines CSF, d) Verschiebung der Ebene C um $\boldsymbol{a/3}$ $[\bar{1}\boldsymbol{2}\bar{\boldsymbol{1}}]$ unter Erzeugung eines SISF. Quadratische Symbole zeigen die B-Positionen (Al-Position), kreisförmige Symbole die A-Positionen (Ni-Position) der $L1_2$ Struktur. Die Stapelfolge ist durch Buchstaben angedeutet, ein * verdeutlicht einen Wechsel der Atompositionen bei eigentlich korrekter Stapelung.

Eine solche Versetzung verschiebt ein Atom von einer Eckposition der Elementarzelle auf die Flächenmittenposition. Dies kommt im $L1_2$-Gitter einer Verschiebung eines Atoms aus einer B-Position auf eine A-Position gleich und zerstört somit die Ordnung. Für eine vollständige Gittertranslation im $L1_2$-Gitter wird daher eine Versetzung mit doppelt so langem Burgersvektor von $a\langle 110\rangle$ benötigt, die als Superversetzung bezeichnet wird [19]. Da die

Linienenergie einer Versetzung jedoch quadratisch mit der Burgersvektorlänge ansteigt, kann es günstiger sein, die vollständige Superversetzung dennoch in zwei $\frac{a}{2}\langle 110\rangle$ Versetzungen aufzuspalten, die dann einen Planarfehler zwischen sich einschließen. Der entstehende Flächendefekt wird als Antiphasengrenzfläche (APB) und die beiden Versetzungen als Superpartialversetzungen bezeichnet. Abbildung 2.3 a zeigt eine schematische Darstellung dreier (111)-Ebenen im $L1_2$-Gitter. B-Positionen sind durch quadratische Symbole, A-Positionen durch kreisförmige Symbole dargestellt. Abbildung 2.3 b illustriert die durch eine $\frac{a}{2}\langle 110\rangle$-Versetzung eingebrachte Verschiebung der Ebene C und somit eine APB. Abbildung 2.4 stellt die entsprechenden Defekte jeweils aus $[1\bar{1}0]$-Richtung dar. Die APB ist dadurch gekennzeichnet, dass hier unerwünschte Al-Al-Bindungen vorliegen, welche die Energie des Systems erhöhen. Die führende Superpartialversetzung muss daher die Antiphasengrenzflächenenergie aufbringen, um sich durch das $L1_2$-Gitter zu bewegen und wird dadurch im Vorankommen gehindert.

Wie auch im kfz-Gitter können die einzelnen Superpartialversetzungen zusätzlich in Shockley-Partialversetzungen mit dem Burgersvektor $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$ aufspalten. Eine Shockley-Partialversetzung bewirkt im $L1_2$-Gitter neben den ungünstigen Al-Al-Bindungen zugleich eine Änderung der Stapelfolge, vgl. Abbildung 2.3 c und Abbildung 2.4. Der entstehende Stapelfehler (SF) wird daher als komplexer Stapelfehler (CSF) bezeichnet. Zusätzlich zur Aufspaltung einer Superversetzung in zwei Superpartial- bzw. gegebenenfalls in vier Shockley-Partialversetzungen gibt es auch die Möglichkeit, in zwei $\frac{a}{3}\langle 112\rangle$ Versetzungen aufzuspalten. Eine sogenannte $\frac{a}{3}\langle 112\rangle$ Kear-Superpartialversetzung im $L1_2$ entspricht einer $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$ Shockley-Partialversetzung im kfz-Gitter und erzeugt somit einen intrinsischen Supergitterstapelfehler (SISF) ohne gestörte Nächste-Nachbar-Beziehungen, vgl. Abbildung 2.3 d und Abbildung 2.4. Der intrinsische Stapelfehler ist dadurch charakterisiert, dass eine Gitterebene fehlt. Im Kontrast dazu gibt es auch sogenannte extrinsische Supergitterstapelfehler (SESF), welche sich durch eine eingeschobene Ebene auszeichnen, wie in Abbildung 2.4 gezeigt. SESFs werden durch das Gleiten von zwei unterschiedlichen $\frac{a}{3}\langle 112\rangle$-Kear-Partialversetzungen auf benachbarten Ebenen oder zwei gleichen $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$-Shockley-Partialversetzungen auf benachbarten Ebenen in Verbindung mit einem Umordnungsschritt erzeugt und werden oft mit dem Auftreten von Mikrozwillingen in Verbindung gebracht [22–26]. Aus der Vielzahl der möglichen Versetzungen und Planarfehler ergeben sich sehr komplexe Versetzungskonfigurationen, wie bereits 1969 von Kear vorgestellt [27].

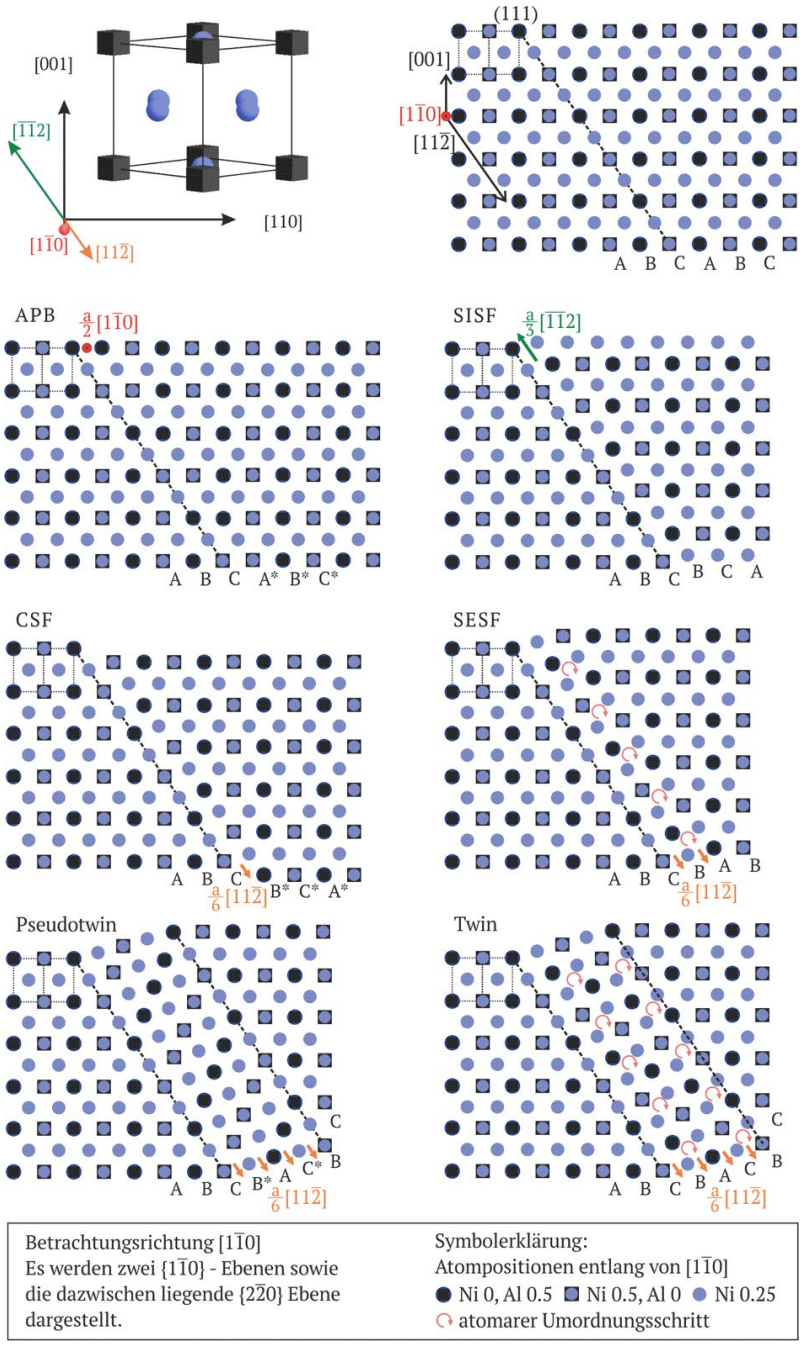


Abbildung 2.4: Planarfehler und Zwillinge im $L1_2$-Gitter, betrachtet entlang der [$\bar{1}$**10**]-Richtung. Die jeweils den Fehler verursachenden Versetzungen sind als farbige Pfeile dargestellt. Nach [21].

Bestimmend für die auftretenden Fehlerkonfigurationen und die damit einhergehenden Verformungsmechanismen sind letztlich die Fehlerenergien. Reed und Rae bieten eine Übersicht über experimentell bestimmte und berechnete Fehlerenergien in Ni_3Al bzw. einigen Legierungen [21] (S.2228). Die SISF-Energie stellt sich dabei zumeist als sehr niedrig heraus, die CSF-Energie liegt auf einem ähnlichen Niveau wie die APB-Energie.

In diesem Zusammenhang wird auch die APB-Energie auf {100}-Ebenen gezeigt, die zumeist niedriger liegt als die APB-Energie auf den dichtest gepackten {111}-Ebenen. Dieser Fakt ist ursächlich für die in $L1_2$-Phasen beobachtete Fließspannungsanomalie, also einen Anstieg der Fließspannung mit zunehmender Temperatur. Es ist für Schraubensegmente der führenden Superpartialversetzung möglich, auf eine {100}-Ebene querzugleiten, wenn dort die APB-Energie deutlich niedriger ist. Die {100}-Ebene ist jedoch im niedrigeren Temperaturbereich keine Gleitebene, die Peierlsspannung ist daher sehr hoch und die quergeglittene Versetzung ist unbeweglich (Kear-Wilsdorf-Lock) [28]. Die nachfolgende Versetzung bleibt an der Schnittlinie der {111} und {100}-Ebene gepinnt. Mit Zunahme der Temperatur entsteht so eine höhere Dichte an unbeweglichen Versetzungsstrukturen, die zu einem Anstieg der Fließspannung führt. Erst wenn die Temperatur hoch genug ist, dass das Gleitsystem zu $a\langle 110\rangle\{100\}$ wechselt und auch die nachfolgende Superpartialversetzung auf die {100}-Ebene quergleiten kann, werden die Kear-Wilsdorf-Locks aufgelöst und die Fließspannung sinkt wieder. Der festigkeitssteigernde Effekt wird in Legierungen mit niedriger CSF-Energie hin zu höheren Temperaturen verschoben [29], da hier die Superpartialversetzungen im Allgemeinen in Shockley-Partialversetzungen aufspalten, welche vor dem Quergleiten eines Segmentes zunächst rekombinieren müssen.

2.3 Härtungsmechanismen in Superlegierungen

Die Behinderung von Versetzungsbewegung ist die Grundlage für festigkeitssteigernde Maßnahmen. Die exzellenten mechanischen Eigenschaften der Superlegierungen beruhen auf der Ausnutzung verschiedener Härtungsmechanismen. Um eine Aussage zu treffen, welchen Einfluss die unterschiedlichen Härtungsmechanismen auf die Fließspannung σ_y der Legierungen haben, können die verschiedenen Beiträge zur Verfestigung betrachtet werden. Die Fließspannung kann wie folgt genähert werden [30]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \Delta\sigma_{HP} + \Delta\sigma_T + \Delta\sigma_{MK} + \Delta\sigma_K \qquad (2.2)$$

Dabei steht σ_0 für die Grundfestigkeit des Materials , $\Delta\sigma_{HP}$ für den Feinkornhärtungsbeitrag, $\Delta\sigma_T$ für den Ausscheidungshärtungsbeitrag, $\Delta\sigma_{MK}$ für den Mischkristallhärtungsbeitrag und $\Delta\sigma_K$ für den Härtungsbeitrag der Kohärenzspannungen.

Feinkornhärtung

In polykristallinen Superlegierungen kann aufgrund der im Allgemeinen niedrigen Einsatztemperaturen im Gegensatz zu einkristallinen Superlegierungen die Feinkornhärtung genutzt werden. Der Härtungsbeitrag der Korngröße kann nach der Hall-Petch-Formel abgeschätzt werden [31].

$$\Delta\sigma_{HP} = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d}} \tag{2.3}$$

Hier steht k_{HP} für die Hall-Petch Konstante und d für die Korngröße. Für Ni-Basis Superlegierungen kann basierend auf Messungen an mehreren Legierungen ein Wert von 750 MPa$\sqrt{\mu m}$ angenommen werden [32].

Um während des Schmiedens und der dazwischen erfolgenden Wärmebehandlungsschritte feine Körner zu erhalten, können korngrenzenpinnende Phasen genutzt werden. Hierfür eignet sich zum einen die γ′-Phase, wenn sie an den Korngrenzen ausgeschieden wird [13,14], zum anderen jedoch auch zusätzliche Phasen wie die δ-Phase in Inconel718 [33–35] oder die η-Phase in Allvac718Plus [36].

Mischkristallhärtung

Der Mischkristallhärtung kommt eine wichtige Bedeutung zu, da sie auch bei hohen Temperaturen wirksam bleibt, wenn langsam diffundierende Elemente zur Mischkristallhärtung eingebracht wurden. Über Mischkristallhärtung wird insbesondere die γ-Matrix zusätzlich gefestigt. In Ni-Basis Superlegierungen werden hier häufig Refraktärmetalle eingesetzt [37–40]. Um das vollständige Mischkristallhärtungspotential auszuschöpfen, ist das Verteilungsverhalten des Legierungselements entscheidend, da eine stärkere Verteilung in die γ-Phase auch zu einer stärkeren Mischkristallhärtung führt [38,40]. Als Maß für das Verteilungsverhalten wird der Verteilungskoeffizient $k^{\gamma'/\gamma}$ herangezogen:

$$k^{\frac{\gamma'}{\gamma}} = \frac{c_{\gamma'}}{c_{\gamma}} \tag{2.4}$$

c_i steht hier für die Konzentration des Elements in der jeweiligen Phase.

Der mischkristallhärtende Beitrag zur Fließspannung kann nach Galindo-Nava mit folgender Formel berechnet werden [30]:

$$\Delta\sigma_{MK} = (1-f)\left(\sum \beta_i^{\frac{3}{2}} c_i\right)^{\frac{2}{3}} \tag{2.5}$$

f ist der Volumenanteil der γ′-Phase, der Faktor *(1-f)* berücksichtigt damit nur die Mischkristallhärtung in der γ-Phase. β_i bezeichnet eine mischkristallhärtende Konstante, welche die Atomradien- und E-Modulunterschiede berücksichtigt. c_i steht für die Konzentration des Elements *i* in der γ-Phase.

Ausscheidungshärtung

Den wichtigsten Beitrag zur Festigkeit der Superlegierungen leistet jedoch die Ausscheidungshärtung. Hier können mehrere Beiträge unterschieden werden, wie beispielsweise im Kapitel *„Particle strengthening“* des Lehrbuchs *„Physical metallurgy“* ausführlich dargelegt [41]. Im Folgenden wird allerdings nur auf einige relevante Aspekte der Teilchenhärtung eingegangen. Grundsätzlich stellen Teilchen Hindernisse für die Versetzungsbewegung dar. Nicht schneidbare oder sehr große Teilchen können gemäß des Orowan-Mechanismus umgangen werden, wobei sich eine invers proportionale Abhängigkeit vom mittleren Teilchenabstand *L* ergibt [30].

$$\tau_{Oro} = \frac{3Gb}{2L} \tag{2.6}$$

G bezeichnet den Schubmodul, *b* die Burgersvektorlänge. *L* lässt sich in Zusammenhang mit dem ausgeschiedenen Volumenanteil *f* und dem Teilchenradius *r* bringen [30]:

$$L = \left(\frac{2\pi}{3f}\right)^{1/2} r \tag{2.7}$$

Der Volumenteil und der Teilchenradius sind damit entscheidende Einflussfaktoren auf die Teilchenhärtung.

Während der Orowan-Mechanismus bei großen Ausscheidungen effektiv ist, können kleinere kohärent eingebettete Ausscheidungen wie γ′-Teilchen auch von Versetzungen geschnitten werden. Der Hauptgrund für die besondere Effizienz der Festigkeitssteigerung durch die γ′-Ausscheidung ist die $L1_2$-Ordnung der Ausscheidungsphase, welche das Einschneiden von Versetzungen aus der kfz γ-Phase stark erschwert, da wie in Kapitel 2.2 erläutert eine kfz-Gitterversetzung zur Erzeugung einer APB im γ′-Teilchen

führt, was mit einem erheblichen energetischen Aufwand verbunden ist. Je nach Teilchenradius und Anteil können die Härtungsbeiträge bei Scherung durch gekoppelte $\frac{a}{2}\langle 110\rangle\{111\}$ Versetzungen durch zwei verschiedene Ansätze beschrieben werden. Bei kleinen Teilchen liegt eine sogenannte schwache Paarkopplung vor, was bedeutet, dass die führende $\frac{a}{2}\langle 110\rangle\{111\}$ Versetzung und die nachfolgende Versetzung sich nicht in der gleichen Ausscheidung befinden, sondern mehrere Teilchen hintereinander liegen können, vgl. [8]. Der Festigkeitsbeitrag $\Delta\tau_{WP}$ kann in diesem Fall nach Gleichung (2.8) bestimmt werden [8].

$$\Delta\tau_{WP} = \frac{\gamma_{APB}}{2b}\left[\left(\frac{6\gamma_{APB} f r}{\pi T_L}\right)^{\frac{1}{2}} - f\right] \tag{2.8}$$

γ_{APB} bezeichnet die APB-Energie, r den Teilchenradius und T_L die Linienenergie einer Versetzung, die als $\frac{1}{2}Gb^2$ angenommen wird.

Bei größeren Teilchen befindet sich das gekoppelte Versetzungspaar in einem Teilchen. Hier ergibt sich der Festigkeitsbeitrag $\Delta\tau_{SP}$ zu [8]:

$$\Delta\tau_{SP} = \sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{Gb}{r}\right)\sqrt{f}\left(\frac{w}{\pi^{\frac{3}{2}}}\right)\sqrt{\frac{2\pi\gamma_{APB} r}{wGb^2} - 1} \tag{2.9}$$

w steht hier für eine Konstante, die mit 1 angenommen wird. Es existieren bereits verschiedene Erweiterungen dieser Modelle, um die Ausdehnung der Teilchen oder multidisperse Teilchenverteilungen zu berücksichtigen [32,41–43]. Maximale Festigkeit wird für eine Teilchengröße genau am Übergang zwischen schwacher und starker Paarkopplung erwartet. Dieser Bereich wird durch die beiden Modelle jedoch nur ungenügend beschrieben, weshalb Galindo-Nava et al. die beiden Modelle zu einem einheitlichen Ansatz kombiniert und zusätzlich für multidisperse Teilchenverteilungen angepasst haben, unter der Annahme dass die Teilchenradii der sekundären und tertiären γ′-Teilchen kleiner als der Orowan-Radius sind [30].

$$\Delta\sigma_T = 3\frac{\gamma_{APB}}{2b}\left(w_s\frac{l_1^s}{(\Lambda_1^s + 2r_s)} + w_t\frac{l_1^t}{(\Lambda_1^t + 2r_t)}\right) \tag{2.10}$$

Die Indizes s und t verweisen jeweils auf sekundäre und tertiäre γ′-Teilchenverteilungen. l_i bezeichnet die Länge der führenden Versetzung, Λ_i den Einheitsabstand der Teilchen und w_i beschreibt den normierten Anteil der jeweiligen γ′-Teilchen an der Gesamtteilchenanzahl, der auch aus dem

γ′-Volumenanteil und den Teilchenradien bestimmt werden kann. Als Taylor-Faktor wurde 3 angenommen, um die kritische Schubspannung in einen Fließspannungsbeitrag zu überführen [44]. Galindo-Nava et al. zeigen, dass mit dem neu entwickelten Modell die kritische Schubspannung und auch die Fließspannung für verschiedene Legierungen und Volumenanteile sehr gut in Abhängigkeit vom Teilchenradius gefittet werden kann.

Neben dem Ordnungshärtungsbeitrag der Teilchen ergibt sich ein zusätzlicher Beitrag aus der Gitterfehlpassung beziehungsweise der kohärenten Einpassung in die γ-Phase und den dadurch entstehenden Kohärenzspannungen um das Ausscheidungsteilchen [41,45].

Der Härtungsbeitrag der durch die Gitterfehlpassung eingebrachten Kohärenzspannungen wird je nach Teilchenradius basierend auf der Friedel-Fleischer- oder der Schwarz-Labusch-Theorie bestimmt [41].

$$\Delta\sigma_K = \alpha_\delta G \delta^{3/2} \left(\frac{fr}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.11}$$

Wird statt der im Original definierten Gitterfehlpassung ε die bereits definierte Gitterfehlpassung δ verwendet, ergibt sich ein Faktor von 0.54, der über den Korrekturfaktor α_δ ausgeglichen werden kann. Während für ε Korrekturfaktoren von 3-4.1 vorgegeben werden, können daher Korrekturfaktoren von 1.6-2.4 bei der Verwendung von δ eingesetzt werden. Anhand solcher Berechnungen können die einzelnen Härtungseffekte zumindest näherungsweise bestimmt werden.

Wie durch die Vielzahl an Härungsbeiträgen ersichtlich, beruhen die exzellenten mechanischen Eigenschaften der Ni-Basis Superlegierungen auf einem komplexen Zusammenspiel der verschiedenen Härtungsmechanismen und damit der charakteristischen Einflussparameter Gitterfehlpassung, γ′-Volumenanteil sowie Teilchengrößen und –verteilungen aber auch Planarfehlerenergien. Alle diese Parameter können stark durch die Legierungszusammensetzung beeinflusst werden. In modernen Ni-Basis Superlegierungen werden diese Härtungsmechanismen nahezu bis an ihre Grenzen ausgereizt, weshalb auch an alternativen Werkstoffen geforscht wird.

2.4 Das ternäre System Co-Al-W

Co wurde aufgrund seines im Vergleich zu Ni um 40 °C erhöhten Schmelzpunktes sowie seiner guten Heißgaskorrosionseigenschaften bereits früh als Basismaterial für Superlegierungen untersucht. Das System Co-Al weist

im Gegensatz zum System Ni-Al jedoch keine stabile $L1_2$ Phase Co_3Al auf, sodass die Festigkeit in den seither entwickelten, fortan als „konventionell" bezeichneten, Co-Basis Superlegierungen nur durch Mischkristallhärtung und Dispersionshärtung erzielt werden konnte. Sato et al. veröffentlichten im Jahr 2006, dass es gelungen war, im System Co-Al-W Co-basierte Superlegierungen zu erzeugen, welche wie auch Ni-Basis Superlegierungen durch eine $L1_2$-geordnete Ausscheidungsphase gehärtet werden [46]. Die mechanischen Eigenschaften dieser einfachen, ternären γ′-gehärteten Legierungen übersteigen bereits die Festigkeiten vieler konventioneller, karbidgehärteter Co-Basis Superlegierungen. Die geordnete γ′-Phase wird als $Co_3(Al,W)$ beschrieben, wobei Co die Flächenmitten und damit die A-Positionen und Al und W die Eckpositionen der Elementarzelle und damit die B-Positionen der A_3B-Struktur besetzen. Atomsondenuntersuchungen lassen zudem eine nicht-stöchiometrische Verteilung von Al und W im B-Untergitter vermuten [47,48], woraus sich eine Zusammensetzung von etwa $Co_3(Al_{0.4}W_{0.6})$ ableiten lässt. Im Phasendiagramm des Systems Co-Al-W ist zu erkennen, dass die reine γ′-Phase $Co_3(Al,W)$ bei etwa 9 % Al und 10 % W vorliegt und sich ein sehr schmales γ/γ′-Zweiphasengebiet zur γ-Co-Matrix erstreckt. Insbesondere die Al-Konzentration ist auf einen sehr schmalen Zustandsbereich begrenzt, sodass nur eine sehr geringe Legierungsvariation möglich ist. Zudem deuten verschiedene Untersuchungen an, dass die $Co_3(Al,W)$-Phase metastabil ist [49–54] und sich daher bei längeren Auslagerungszeiten zugunsten der Gleichgewichtsphasen χ-Co_3W, μ-Co_7W_6 und β-CoAl zurückbildet. Um anwendungsnahe Legierungen zu entwickeln, muss daher insbesondere die Phasenstabilität verbessert werden.

Für potentielle Hochtemperaturanwendungen der Legierungen sind zudem die γ′-Solvustemperatur sowie der γ′-Volumenanteil von entscheidender Bedeutung. Wie bereits in Abbildung 1.1 gezeigt, liegt die γ′-Solvustemperatur für ternäre Co-Al-W-Legierungen mit weniger als 1000 °C verhältnismäßig niedrig, der γ′-Volumenanteil mit ca. 55 % im mittleren Bereich. Ziel einer Legierungsentwicklung sollte daher sein, die Solvustemperatur zu erhöhen und einen mittleren bis hohen γ′-Volumenanteil einzustellen.

Die Gitterfehlpassung zwischen γ und γ′-Phase ist für γ′-gehärtete Superlegierungen im Gegensatz zu vielen Ni-Basis Superlegierungen positiv. Dies könnte sich positiv auf die Kriecheigenschaften von einkristallinen Legierungen auswirken [55]. Allerdings liegt die Gitterfehlpassung im ternären System mit etwa 0.5 % relativ hoch, was zu Vergröberung und

Inkohärenz führen könnte. Bei der weiteren Legierungsentwicklung sollte daher eine zusätzliche Erhöhung der Gitterfehlpassung vermieden werden.

Ein großer Schwachpunkt der ternären Co-Al-W Legierungen ist auch ihre geringe Oxidationsbeständigkeit. Generell sind höher-Al-haltige Legierungen in der Lage, Al_2O_3-Schichten auszubilden, die eine stabile Oxidationsbarriere bilden können [56]. Der Al-Gehalt in Co-Al-W-Legierungen bietet aufgrund des sehr schmalen Zustandsgebiets kaum Anpassungsmöglichkeiten und liegt bei ca. 9 %. Die Massenverlustraten bei Oxidation des ternären Systems liegen trotz des relativ hohen Al-Anteils etwa eine Größenordnung über den Verlustraten konventioneller Co-Basis Superlegierungen, können jedoch durch die Zugabe von Cr deutlich gesenkt werden [57–60].

2.4.1 Einfluss verschiedener Legierungselemente

Insbesondere die aufgezeigten Probleme der ternären Legierungen bilden die Grundlage für weitere Legierungsentwicklung. Der Einfluss verschiedener Legierungselemente auf die ternären γ/γ′ Co-Basis Superlegierungen wurde hauptsächlich an niedriglegierten quaternären und quinären Systemen untersucht. Im Folgenden soll eine kurze Übersicht über die zu erwartenden Effekte verschiedener Legierungsbestandteile gegeben werden.

Nickel

Als wichtiges Legierungselement hat sich Ni herausgestellt. Ni und Co weisen auch bei Raumtemperatur (RT) vollständige Mischbarkeit auf, wobei für Gehalte von weniger als etwa 30 % Ni und Temperaturen unter 420 °C eine Änderung der Gitterstruktur von kubisch-flächenzentriert (kfz) zu hexagonal-dichtestgepackt (hdp) im binären Ni-Co-System stattfindet [61]. Die Schmelztemperatur von Ni liegt bei 1455 °C im Vergleich zu 1495 °C für Co. Die Dichte beider Elemente ist nahezu gleich mit jeweils 8.9 g/cm³. Die Löslichkeit für viele Legierungselemente ist deutlich höher in Ni als in Co [62]. Auch die γ′-Phase erlaubt im ternären System Ni-Al-W eine deutlich größere Varianz an Legierungszusammensetzungen [63]. Der wohl wichtigste Aspekt der Zugabe von Ni ist daher die signifikante Aufweitung des γ/γ′-Zweiphasengebietes [64]. Die Zugabe von Ni zu simplen Co-Al-W-basierten Legierungen führt außerdem zu einem Anstieg der γ′-Solvustemperatur [64–67] sowie des γ′-Volumenanteils [64]. Die Gitterfehlpassung wird reduziert bzw. auf der Ni-reichen Seite auch ins Negative verschoben [64,67]. Bezüglich der Stapelfehler- und Antiphasengrenzflächenenergien wurde zumeist der Einfluss von Co in Ni- oder Ni-Basis

Superlegierungen untersucht. Co senkt die Stapelfehlerenergie von Ni-Legierungen deutlich [68–70], sodass umgekehrt eine Ni-Zugabe die Stapelfehlerenergie erhöhen dürfte, was auch durch eine Abschätzung basierend auf thermodynamischen Berechnungen bestätigt wird [71]. In Bezug auf die Antiphasengrenzflächenenergie ist die Literaturlage weniger deutlich. Hier wurden experimentell je nach Ni:Al-Verhältnis für Ni_3Al Werte zwischen 111 und 250 mJ/m² bestimmt [71], Kalkulationen für stöchiometrisches Ni_3Al ergaben Werte zwischen 141 und 170 mJ/m² [72]. Für $Co_3(Al,W)$ wurden APB-Energien von 146 mJ/m² gemessen [73] und von 193 mJ/m² [74] und 280 mJ/m² [75] berechnet. Diese Resultate lassen eventuell eine höhere APB-Energie in Co-Basis Superlegierungen vermuten. Dass jedoch ein Zulegieren von Ni eine niedrigere APB-Energie verursacht, kann bislang nicht belegt werden. Die komplexe Stapelfehlerenergie von $Co_3(Al,W)$ wird durch Ni deutlich gesenkt, weshalb Ni das Einsetzen der Fließspannungsanomalie zu niedrigeren Temperaturen verschieben kann [76].

Aluminium

Al ist in Co-Basis Superlegierungen essentiell für die Ausbildung der γ′-Mikrostruktur, auch wenn keine stabile Co_3Al Phase vergleichbar zu Ni_3Al existiert [77]. Die Löslichkeit von Al in kfz-Co ist maximal etwa 15 %, höhere Al-Gehalte führen zur Ausscheidung der geordneten B2-Phase β-CoAl. Die Dichte von Al ist mit 2.7 g/cm³ sehr gering, sodass ein erhöhter Al-Gehalt dazu genutzt werden kann, die Dichte von Co-Basis Superlegierungen zu senken [78,79]. In ternären Co-Al-W-Legierungen ist der Verteilungskoeffizient nahezu 1 [47,48], weshalb eine Erhöhung des Al-Gehalts keine direkte Erhöhung des γ′-Volumenanteils bedingt. Eine Zugabe von Ni erhöht dagegen den Anteil an Al in der γ′-Phase und ermöglicht damit beispielsweise eine Reduktion des W-Gehalts [64,80]. Die Planarfehlerenergien der $Co_3(Al_xW_{1-x})$-Phase werden beim Überschreiten des stöchiometrischen Al-Anteils von 0.5 gesenkt [75,81]. Zusätzlich ist Al von entscheidender Bedeutung für den Oxidationsschutz, da sich nur mit einem genügend hohen Al-Anteil eine schützende Al_2O_3-Oxidationsschutzschicht ausbilden kann. Während in ternären Co-Al-W Legierungen kein ausreichender Schutz durch die enthaltenen etwa 9 % Al gewährleistet ist, berichten Knop et al. von einem deutlich verringerten Masseverlust in einem Oxidationstest einer mehrkomponentigen CoNi-Basis Superlegierung mit einem auf 10.5 % erhöhten Al-Gehalt [78].

Wolfram

Wolfram stabilisiert die Co_3Al Phase und ist damit ein entscheidendes Element in γ′-gehärteten Co-Basis-Legierungen. Maximal etwa 18 % W ist in Co lösbar, wobei die Löslichkeit bei Raumtemperatur nur sehr gering ist. W bildet mit Co die Do_{19}-geordnete χ-Phase Co_3W sowie insbesondere bei höheren Temperaturen die $D8_5$-geordnete μ-Phase Co_7W_6. Des Weiteren ist W aus Ni-Basis Superlegierungen als Karbidbildner bekannt. Die Dichte von W ist mit 19.3 g/cm³ sehr hoch, der W-Anteil sollte daher niedrig gehalten werden. W diffundiert sehr langsam in Co und eignet sich damit wie in Ni-Basis Superlegierungen gut als Mischkristallhärter [82]. Allerdings verteilt sich W als γ′-Former in Co-Al-W bevorzugt in die γ′-Phase, sodass das mischkristallhärtende Potential für die γ-Phase nicht ausgeschöpft werden kann. Pyczak et al. zeigten, dass ein erhöhter W-Gehalt im System Co-Al-W die γ′-Solvustemperatur sowie den γ′-Volumenanteil erhöht [83]. Die Stapelfehlerenergien werden durch W gesenkt, weshalb W oft an Stapelfehler segregiert [81]. Titus et al. zeigten, dass es durch W Segregationen an Stapelfehler auch zur lokalen Nukleation der χ-Phase kommen kann [84].

Titan

Ti fungiert in Co-Al-W-basierten Legierungen ebenfalls als γ′-Bildner. Die maximale Löslichkeit von Ti in Co ist mit ca. 15 % relativ hoch. Ti bildet mit Co außerdem eine $L1_2$-geordnete Co_3Ti-Phase, die ebenfalls kohärent ausgeschieden werden kann. Allerdings weist die Co_3Ti-Phase eine sehr hohe Gitterfehlpassung auf und erweist sich auch in etwas komplexeren Legierungen als nicht sehr stabil [85–87]. Da Ti jedoch in der Lage ist, W in der γ′-Phase zu ersetzen und dabei zugleich eine geringe Dichte von 4.5 g/cm³ aufweist, ist es ein sehr attraktives Legierungselement. Bei Zugabe zu Co-Al-W-basierten Superlegierungen werden der γ′-Volumenanteil sowie die γ′-Solvustemperatur deutlich erhöht und zudem die mechanischen Eigenschaften verbessert [66,88–90]. Dies könnte neben dem erhöhten γ′-Volumenanteil auch auf eine Erhöhung der Stapelfehlerenergie zurückzuführen sein, wie sie von Mottura et al. berechnet wurde [91]. Auch die hohe Gitterfehlpassung kann über die eingebrachten Kohärenzspannungen zu einer gesteigerten Festigkeit beitragen.

Tantal

Auch Ta wird zur Stabilisierung der γ′-Phase zu Co-Basis Superlegierungen zulegiert. Etwa 5 % Ta können maximal in Co gelöst werden. Es kommt bei

Übersättigung zur Bildung einer χ-Co_7Ta_2-Phase, allerdings wurde auch das Auftreten einer metastabilen γ′-Phase Co_3Ta beobachtet [92]. Ta verteilt sich sehr stark in die γ′-Phase [48,93] und kann dort W ersetzen, was trotz der relativ hohen Dichte von 16.7 g/cm³ eine geringe Dichteabnahme bringen kann. Ta zeigt außerdem den stärksten positiven Effekt auf die γ′-Solvustemperatur sowie den γ′-Volumenanteil [4]. Die Zugabe von Ta zu Co-Al-W-Legierungen hat eine deutliche Steigerung der mechanischen Eigenschaften zu Folge [76,94]. Dies kann über den gesteigerten Volumenanteil, aber auch über verschiedene weitere festigkeitssteigernde Effekte erklärt werden. Zum einen führt Ta zu einer hohen Gitterfehlpassung [95], zum anderen hat es einen nicht zu hohen Diffusionskoeffizienten und wirkt stark mischkristallhärtend in γ- und γ′-Phase [39,82]. Wie auch Ti, erhöht Ta zudem deutlich die Energie der intrinsischen Supergitterstapelfehler [29,81], was ebenfalls festigkeitssteigernde Effekte haben kann. In Ni_3Al steigert Ta auch die Antiphasengrenzflächenenergie und die Energie der komplexen Stapelfehler sehr stark [96].

Chrom

Die Zugabe von Cr zu Superlegierungen dient der Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit [97,98]. Da Cr bei Temperaturen über ca. 1000 °C jedoch mit Sauerstoff das flüchtige Oxid CrO_3 bildet, muss für diesen Temperaturbereich auf Al-oxidformende Legierungen zurückgegriffen werden [97,99,100]. Die Zugabe von Cr unterstützt jedoch die Bildung der schützenden Al_2O_3-Schicht auch schon bei niedrigeren Al-Gehalten, sodass häufig beide Elemente zugegeben werden. Zur Formung von Cr-Schichten auf Superlegierungen werden typischerweise Gehalte von 16-25 % Cr zugegeben [56] (S.309). Hohe Gehalte an Cr begünstigen allerdings auch die Bildung von unerwünschten topologisch-dichtgepackten Phasen (TCPs) [89,101]. Auch in Co-Al-W-basierten Superlegierungen wurde ein positiver Effekt von Cr auf die Oxidationseigenschaften festgestellt [57,58,102,103]. Zugleich senkt Cr allerdings die γ′-Solvustemperatur [4,95,104]. Cr verteilt sich wie in Ni-Basis Superlegierungen stark in die γ-Phase [80,105,106] und segregiert an Stapelfehler und Antiphasengrenzflächen, da es die Stapelfehlerenergie senkt [84,107].

Molybdän

Mo ist ein schweres Element (Dichte 10.3 g/cm³) mit sehr niedrigem Diffusionskoeffizienten in Ni und Co und eignet sich daher gut zur Mischkristallhärtung. Es bildet jedoch auch zusätzliche Phasen, insbesondere die χ-Co_3Mo- und die μ-Co_7Mo_6-Phase [65,108–110]. Bezüglich des Einflusses

auf die charakteristischen Materialparameter wie γ′-Solvustemperatur und γ′-Volumenanteil liegen widersprüchliche Ergebnisse vor. Die γ′-Solvustemperatur wurde gesteigert [4,65,109,111], gesenkt [89,108] oder zeigte keine Änderung [105]. Der γ′-Volumenanteil wurde in einigen Fällen gesenkt [65,108,109], in anderen jedoch gesteigert [4,89]. In Co-Basis Superlegierungen verteilt sich Mo im Gegensatz zu Ni-Basis Superlegierungen in die γ′-Phase [46,93,105], sodass nur eine geringe Mischkristallhärtung in der γ-Phase erreicht werden kann. Nachdem Mo die hdp-Struktur von Co stabilisiert, ist auch eine Senkung der Stapelfehlerenergie zu erwarten [112]. Mo bildet zudem gemeinsam mit Nb oder Ta die Grundlage für ein weiteres $L1_2$-härtbares Legierungssystem Co-Al-Mo-Nb/Ta [113–116] und kann außerdem zum Teil W in Co-Al-W-Systemen ersetzen [117].

Niob

Nb wird in Ni-Basis Superlegierungen als mischkristallhärtendes Element sowie zur Erzeugung der γ′′-Phase Ni_3Nb und korngrenzpinnenden δ-Phase eingesetzt [34,118]. Das Co-Nb Phasendiagramm weist verschiedene intermetallische Phasen auf wie z.B. χ-Co_3Nb, Co_2Nb, μ-Co_7Nb_6 und Co_7Nb_2 [119–121]. Xue et al. beobachteten das Auftreten einer $D0_{19}$ geordneten χ- sowie der μ-Phase auch im quaternären System Co-Al-W-Nb [109]. Nb verteilt sich in Co-Basis Superlegierungen in die γ′-Phase [105,117] und erhöht die γ′-Solvustemperatur sowie den γ′-Volumenanteil [4,108,109]. Aufgrund der geringen Dichte von 8.6 g/cm³ und der Möglichkeit, W in der γ′-Phase zu ersetzen, ist Nb damit ein vielversprechendes Legierungselement. Da es zudem nach Berechnungen von Mottura et al. die Stapelfehlerenergien erhöht, könnte Nb zusätzlich einen Festigkeitsgewinn bringen [29,91].

Über das Legieren des ternären Co-Al-W Systems mit den vorgestellten Elementen lassen sich gezielt die Eigenschaften der Legierung für bestimmte Anwendungsfälle optimieren.

2.5 Schmiedelegierungen

Unter Schmiedelegierungen werden im Allgemeinen Superlegierungen zusammengefasst, die für polykristalline Anwendungen optimiert sind. Das wohl wichtigste Anwendungsbeispiel sind Turbinenscheiben, welche die Turbinenschaufeln aufnehmen und zur Lastübertragung auf die Turbinenwelle dienen. Turbinenscheiben machen ca. 10 % der Gesamtkosten einer Turbine aus. Typische Rotationsgeschwindigkeiten von Turbinenscheiben

in Flugzeugturbinen können 10 000 Umdrehungen pro Minute überschreiten und zu Belastungen von 1000 MPa führen [8]. Im Bereich der zivilen Hochdruckturbinen sind die eingesetzten Werkstoffe dabei Temperaturen von bis zu 760 °C ausgesetzt. Im Falle eines Bauteilversagens führen Turbinenscheiben häufig zu katastrophalen Schäden, sodass eine besonders hohe Schadenstoleranz gefordert wird und strenge Lebensdauerkriterien angesetzt werden müssen.

Aufgrund der Sicherheitsrelevanz und der hohen Kosten sind Schmiedewerkstoffe daher sehr anspruchsvolle Werkstoffe, in die viel Entwicklungsarbeit investiert wird.

Der Name Schmiedelegierungen bezieht sich darauf, dass sie durch Schmiedeverfahren in ihre Endform gebracht werden. Es existieren jedoch zwei grundlegend verschiedene Prozessrouten für die Herstellung der Barren. Es wird zwischen der moderneren pulvermetallurgischen und der klassischen Gussroute unterschieden.

Pulvermetallurgisch hergestellte Legierungen ermöglichen die Einbringung höherer Legierungselement- und γ'-Ausscheidungsgehalte und damit die Einstellung höherer Festigkeiten. Die Herstellung ist aufgrund der komplexen Pulvererzeugung allerdings teurer und es besteht die Gefahr von Einschlüssen oder Poren [3].

Die Gussroute zeichnet sich im Allgemeinen durch geringere Kosten aus. Das Material wird abgegossen, teilweise mehrfach umgeschmolzen und anschließend wird die Gussstruktur in mehreren Umformschritten aufgebrochen, bis eine homogene, feinkörnige Mikrostruktur vorliegt. Erst dann folgt die endkonturnahe Formgebung. Eine gute Verformbarkeit ist hier essentiell, um hohe Kosten durch viel Verschnitt zu vermeiden. Daher sind für die sogenannte cast-and-wrought-Route (C&W) die γ'-Gehalte und Solvustemperaturen limitiert, da es sonst zu Rissbildung während der Umformschritte kommen kann.

Beide Routen erfordern hohes technisches Können, um homogene Endprodukte mit den geforderten Eigenschaften zu produzieren. Bei der Entwicklung von Schmiedelegierungen sind daher verschiedene wichtige Aspekte zu beachten [3,6]. Historisch gesehen wurde zunächst Wert auf das Erzielen besonders hoher Festigkeiten durch das Einstellen einer feinen Korngröße gelegt. Die Möglichkeit, durch Pulvermetallurgie höhere γ'-Gehalte zu realisieren, trug entscheidend zur Entwicklung weiterer hochfester Legierungen bei. Im weiteren Entwicklungsverlauf rückte die

Schadenstoleranz in den Mittelpunkt, wobei insbesondere der Ermüdungsrisswiderstand verbessert wurde. Zudem wurde ein Fokus auf Minimierung der prozessbedingten Eigenspannungen gelegt. Zukünftige Schmiedelegierungen sollen daher ein ausgewogenes Verhältnis von Korngröße und γ′-Gehalt zur Rissfestigkeit aufweisen [3,122]. Aufgrund der kontinuierlichen Erhöhung der Anwendungstemperatur wird außerdem die mikrostrukturelle Stabilität immer bedeutsamer und bereits bei der Entwicklung berücksichtigt [3]. Ein moderner Ansatz ist zudem die Einstellung gradierter Mikrostrukturen, beispielsweise unterschiedliche Korngrößen im Kern- und Randbereich der Turbinenscheiben zur optimalen Anpassung an die unterschiedlichen Lastfälle [123,124].

Es wird aktuell eine Vielzahl von Schmiedelegierungen eingesetzt, die sich jedoch in ihren Eigenschaften teils deutlich unterscheiden. Gute Verformbarkeit und hohe mikrostrukturelle Stabilität bei gleichzeitig hervorragenden Korrosionseigenschaften und hohen Festigkeiten bietet beispielsweise Waspaloy. Die wohl festeste etablierte Schmiedelegierung ist Udimet720Li, eine Weiterentwicklung von U720 mit erhöhter Phasenstabilität, die aufgrund des hohen γ′-Gehalts und der hohen γ′-Solvustemperatur jedoch nur mit hohem Kostenaufwand und mit viel Verschnitt produzierbar ist [125,126].

In modernen C&W Legierungen wird versucht, die Eigenschaften der Legierungen weiter zu optimieren. So verfolgt eine Gruppe um H. Harada den Ansatz, den Co und Ti Anteil in Udimet720Li zu erhöhen, um zum einen die Stapelfehlerenergien zu senken, die γ′-Solvustemperatur anzupassen und zugleich mischkristallhärtende Effekte auszunutzen [70,127–135]. Die entstandenen sogenannten TMW-Legierungen weisen erhöhte Festigkeiten und eine verbesserte Kurzzeitschwingfestigkeit im Vergleich zu Udimet720Li auf. Insbesondere die Kriechfestigkeiten sind deutlich besser als die des Ursprungsmaterials. Als Erklärungsansatz liefern die Autoren eine Veränderung des Verformungsmechanismus vom APB-Scheren hin zur Ausbildung ausgedehnter Stapelfehler und Mikrozwillinge [132,136].

Eine weitere neu entwickelte Schmiedelegierung ist AD730. Hier war der Entwicklungsansatz, die Eigenschaften von Udimet720Li zu erreichen, aber zugleich die Prozessierbarkeit zu verbessern und dabei die Materialkosten auf dem Niveau der sehr weitverbreiteten Legierung Inconel718 zu halten. Dafür wurde Fe zuglegiert, der Co-Anteil relativ gering gehalten und das (Ti+Nb)/Al-Verhältnis wurde so gewählt, dass sich eine relativ niedrige γ′-Solvustemperatur einstellt und keine unerwünschten Phasen

ausscheiden [125,126]. In verschiedenen Publikationen wurde gezeigt, dass die Festigkeit und die Kriechfestigkeit von AD730 in etwa auf dem Niveau von Udimet720Li liegt, bessere Risswiderstände als für Inconel718 erzielt werden und gleichzeitig eine gute Umformbarkeit gegeben ist [126,137,138]. Besondere Aufmerksamkeit galt dabei der Wärmebehandlung und damit der Einstellung einer optimierten Mikrostruktur, welche die Eigenschaften deutlich beeinflusst [139–143].

Durch gezielte Legierungsentwicklung können also weitere Verbesserungen der existierenden C&W Schmiedelegierungen erreicht werden. Vor dem Hintergrund, dass Co-Basis Superlegierungen mit ihren relativ geringen γ′-Solvustemperaturen, der jedoch hohen Solidustemperatur und der niedrigen Stapelfehlerenergie sehr gute Umformfähigkeit bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften versprechen, ist eine Entwicklung von C&W Schmiedelegierungen hin zu Co-basierten Systemen durchaus vielversprechend.

Bislang gibt es nur eine publizierte anwendungsnahe polykristalline γ′-gehärtete Co-Basis Superlegierung, welche allerdings pulvermetallurgisch hergestellt wurde. Die Legierung V208C basiert auf dem Co-Al-W-System und wurde im Hinblick auf eine Anwendung als Scheibenlegierung konzipiert [78,79]. Die Autoren verwendeten ein Co:Ni-Verhältnis von nur wenig über 1, um einen relativ hohes Al/W-Verhältnis realisieren zu können. Dies ermöglicht hohe Festigkeiten bei gleichzeitig niedriger Dichte von ≤8.5 g/cm³. Außerdem zeigt die Legierung eine gute Oxidationsbeständigkeit im Anwendungstemperaturbereich. Weitere Veröffentlichungen oder erste Anwendungen sind jedoch bislang nicht bekannt.

2.6 Verformungsmechanismen in Schmiedelegierungen

In polykristallinen Superlegierungen treten verschiedene Verformungsmechanismen auf, die sich zum Teil von den in einkristallinen Legierungen beobachteten Mechanismen unterscheiden. Dies kann zum einen an den im Allgemeinen niedrigeren Versuchstemperaturen und zugleich höheren Spannungen liegen, zum anderen auch an den Unterschieden der γ′-Mikrostruktur (γ′-Volumenanteil, -Größe, -Verteilung). Zudem hängt das Auftreten eines Verformungsmechanismus stark von der Energiebilanz der involvierten Gitterdefekte ab. Smith et al. veröffentlichten eine Übersicht über die auftretenden Kriechmechanismen in einer PM Ni-Basis Schmiedelegierung in polykristalliner und auch einkristalliner Form,

welche illustriert, wie breit das Spektrum an unterschiedlichen Verformungsmechanismen bereits in einem relativ schmalen Temperatur- und Spannungsbereich sein kann [144].

Bei hohen Spannungen von mehr als 800 MPa und eher niedrigen Temperaturen von 600-700 °C wird hauptsächlich das Schneiden von γ und γ′ durch gekoppelte Superpartialversetzungen mit zwischenliegender APB beobachtet, wie es bereits in Kapitel 2.2. ausführlich beschrieben wurde. Höhere Temperaturen und zugleich niedrigere Spannungen verursachen einen Wechsel hin zu einem vermehrten Auftreten SF-korrelierter Verformungsmechanismen. Hier treten sowohl isoliert in γ′ vorliegende SF, also auch über γ und γ′ ausgedehnte SF, Stapelfehlerbänder sowie Mikroverzwillingung auf. Bei vergleichsweise hohen Temperaturen von über 750 °C wird dann ein Klettern bzw. Umgehen der Ausscheidungen beobachtet. Ähnliche Übergänge von Scheren unter Bildung von APBs hin zu SF-Bildung und Mikroverzwillingung mit zunehmender Temperatur werden auch von anderen Autoren beobachtet und könnten auf eine thermische bzw. diffusive Aktivierung der Zwillingsbildung hinweisen [136,145].

Die Mechanismen, welche die Bildung von SF involvieren und insbesondere die Bildung von Mikrozwillingen sollen im Folgenden etwas detaillierter vorgestellt werden. Hierbei wird nur auf einige ausgewählte Modelle eingegangen. Bezüglich der Beschreibung der Versetzungskonfigurationen wird die Thompson-Notation nach Hirth verwendet [146].

Zunächst werden Schervorgänge betrachtet, welche SF in den γ′-Teilchen zurücklassen, jedoch keine SF in der γ-Phase erzeugen, sogenannte isolierte SF [15,136,147,149–151]. Die Bildung von SISF in der γ′-Phase lässt sich durch das Einschneiden einer $\frac{a}{2}\langle 110\rangle$-Versetzung unter Bildung einer APB erklären, welche die Nukleation einer $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$-Shockley-Partialversetzung auf der Gleitebene verursacht, mit der die Superpartialversetzung zu einer $\frac{a}{3}\langle 112\rangle$-Kear-Partialversetzung reagieren kann, vgl. Abbildung 2.5 a. Die Kear-Partialversetzung kann dann das γ′-Teilchen schneiden, während die Shockley-Partialversetzung in der γ/γ′-Grenzfläche abgelegt wird. Hat die Kear-Partialversetzung das Teilchen komplett durchlaufen, kann sie mit der Shockley-Partialversetzung rekombinieren und als vollständige $\frac{a}{2}\langle 110\rangle$-Versetzung in γ weitergleiten, während ein SISF im γ′-Teilchen zurückbleibt [16,149,152].

Die Bildung isolierter SESF erklären Viswanathan et al. mit dem in Abbildung 2.5 b dargestellten Modell [147]. Eine $\frac{a}{2}\langle 110\rangle$-Versetzung liegt in der γ-Phase aufgespalten in zwei Shockley Partialversetzungen αC und Dα vor.

Die führende Dα Shockley-Partialversetzung schneidet in das γ′-Teilchen unter Bildung eines energetisch ungünstigen CSF ein.

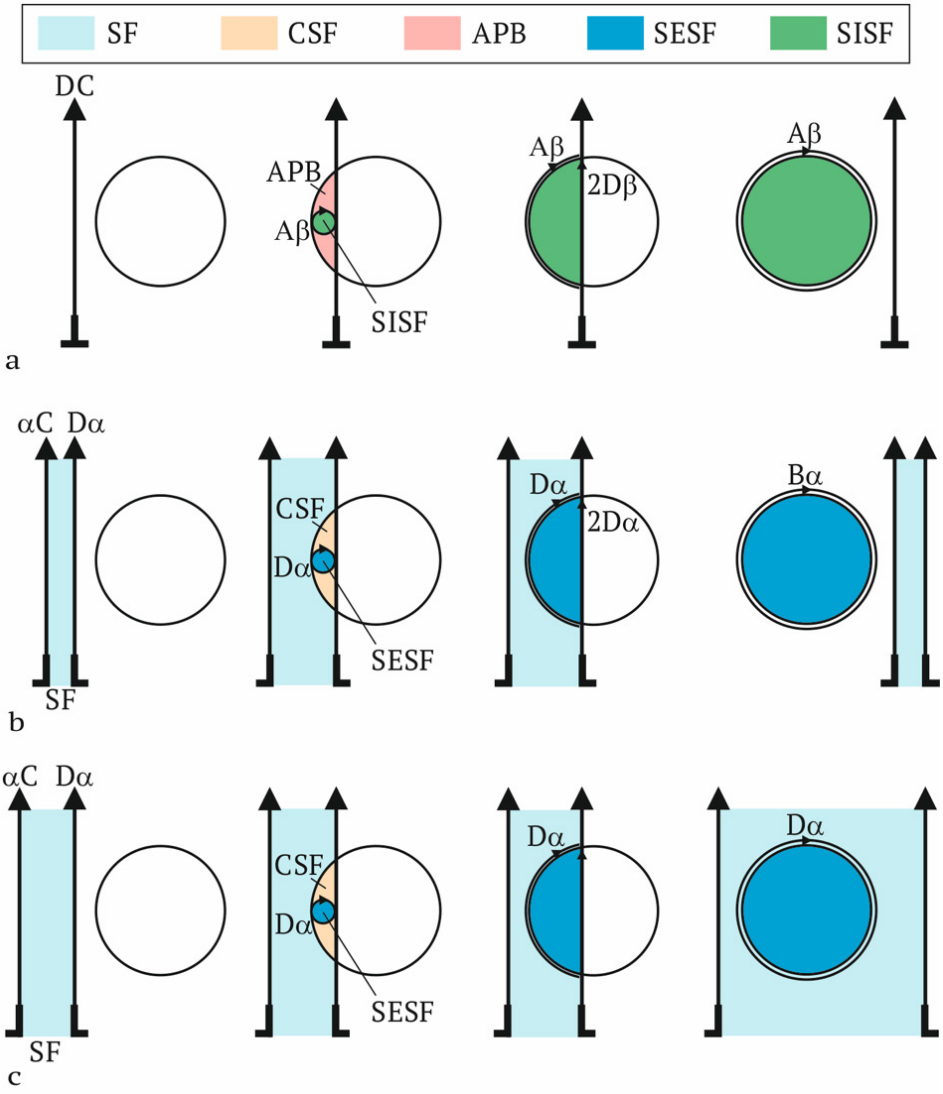


Abbildung 2.5: Modellhafte Darstellungen von häufig in Schmiedelegierungen beobachteten SF-Verformungsmechanismen: a) Bildung von isolierten superintrinsischen Stapelfehlern in γ′ nach [16], b) Bildung von isolierten superextrinsischen Stapelfehlern in γ′ nach [147], c) Bildung von ausgedehnten Stapelfehlerstrukturen nach [148].

Dies führt zur Nukleation einer identischen Dα Shockley-Partialversetzung auf der benachbarten Gleitebene. Gleiten diese Shockley-Partialversetzung gemeinsam durch das Teilchen und findet zusätzlich ein diffusiver

Umordnungsprozess statt, entsteht ein SESF im γ′-Teilchen. Die nachfolgende αC Shockley-Partialversetzung umgeht das Teilchen, sodass ein Bα Versetzungsring um das Teilchen verbleibt, die $\frac{a}{2}\langle 110\rangle$-Versetzung jedoch weiter gleiten kann.

Der vorgeschlagene Mechanismus ist bis auf die Forderung des Umordungsschrittes identisch mit einem Modell von Décamps et al., die allerdings damit die Verformung über sogenannte ausgedehnte Stapelfehler, welche in γ- und γ′-Phase vorliegen, beschreiben [148]. Diese Konfigurationen werden ebenfalls häufig beobachtet [16,26,136,148,153,154]. Das Auftreten dieser ausgedehnten SF wird begünstigt durch niedrige SF-Energien, geringe Teilchenabstände und hohe Orowan-Spannungen [16,148].

Die Tatsache, dass das gleiche Modell verwendet wird, um sowohl die Entstehung von isolierten, als auch von ausgedehnten Stapelfehlern zu beschreiben ist kein Widerspruch, sondern lässt sich durch die Stapelfehlerenergie der Matrix erklären, die eine unterschiedlich weite Aufspaltung der ursprünglichen $\frac{a}{2}\langle 110\rangle$-Versetzung bedingen kann (Abbildung 2.5 c).

Die Bildung von SF wird zumeist auch als Grundlage für das Entstehen von Mikrozwillingen angenommen. Hier existieren im Wesentlichen zwei verschiedene Modelle, die entweder auf dem Gleiten von Kear-Partialversetzungen oder dem Gleiten von Shockley-Partialversetzungen unter Voraussetzung des oben bereits erwähnten Umordnungsschrittes beruhen.

Knowles und Chen postulierten, dass Zwillinge ausgehend von SESF wachsen, indem zwei unterschiedliche $\frac{a}{3}\langle 112\rangle$-Kear-Partialversetzungen auf benachbarten Ebenen gleiten, z.B. 2αC und 2αB [150]. In Summe erzeugen diese Versetzungen dann eine Verschiebung von 2αD über zwei Gitterebenen und damit einen weiteren SESF, der den Zwilling um zwei Ebenen wachsen lässt. Dieses Modell erzeugt einen perfekten Zwilling in der geordneten $L1_2$-Struktur, erfordert aber dabei das Gleiten in Richtungen mit eigentlich niedrigem Schmidfaktor, was aus energetischer Sicht unwahrscheinlich erscheint.

Kolbe erstellte ein komplett unterschiedliches Modell, welches auf dem paarweisen Gleiten von zwei gleichartigen $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$-Shockley-Partialversetzungen beruht, die so jedoch einen Pseudozwilling im $L1_2$ erzeugen würden (vgl. Abbildung 2.4), welcher wiederum ungünstige Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen im $L1_2$-Gitter beinhaltet. Um einen solchen Pseudozwilling in einen vollwertigen Zwilling umzuwandeln, ist laut Kolbe daher ein lokaler, diffusiver Umordnungsschritt („Reordering“) nötig (Abbildung

2.6 a). Dieses Modell wurde von der Gruppe um Mills zunächst experimentell bestätigt [23,26,147] und um detaillierte Vorschläge zu den atomistischen Vorgängen der Umordnung ergänzt [15,22,25,155]. Hochauflösende TEM-Untersuchungen bestätigten hier eine relativ enge Kopplung von jeweils zwei gleichartigen Shockley-Partialversetzungen, die auf benachbarten Ebenen gleiten und den Zwilling wachsen lassen.

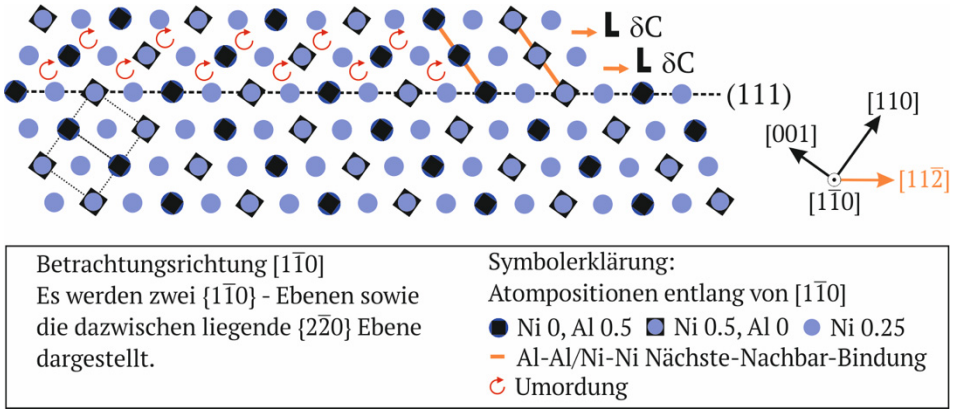


Abbildung 2.6: Zwillingsbildung im $L1_2$-Gitter: zwei Shockley-Partialversetzungen gleiten auf benachbarten (111)-Ebenen und generieren so einen Pseudozwilling mit ungünstigen Al-Al/Ni-Ni-Nächsten-Nachbar-Bindungen. Atomare Umordnungsschritte wandeln den Pseudozwilling in einen idealen Zwilling um.

Verschiedene Autoren berichten zudem neben einer Abhängigkeit der auftretenden Verformungsmechanismen von der Temperatur auch von einer deutlichen Abhängigkeit von der Teilchengröße. Kleinere γ′-Ausscheidungen und das Vorhandensein von tertiärem γ′ scheinen das Auftreten von SF und Mikrozwillingen zu begünstigen [16,136,149,156]. Eine gezielte Variation der γ/γ′-Mikrostruktur scheint damit eine Möglichkeit, die Kriecheigenschaften zu optimieren.

3 Experimentelles

3.1 Legierungsherstellung

Alle Legierungen des neu entwickelten Legierungssystems CoWAlloy wurden von der Firma Vacuumschmelze GmbH in Hanau in 5 kg Brammen abgegossen und bei 1250 °C für 3 h lösungsgeglüht. Diese wurden auf einen Durchmesser von 40 mm abgedreht und in drei Teile getrennt. Die einzelnen Teilstücke wurden anschließend für 30 min bei einer Vorwalz- bzw. Einlegetemperatur gehalten und dann auf einer kalten Walze mit achteckigem Profil in mehreren Stichen und mit kurzen Zwischenglühungen gewalzt, bis Risse auftraten. Die erreichten Kaliberdurchmesser sind mit dem korrespondierenden Umformgrad und den Einlegetemperaturen in Tabelle 1 dargestellt. Nach dem letzten Walzschritt wurden die Legierungen an Luft abgekühlt.

Tabelle 1: Einlegetemperaturen, erzieltes Endkaliber und Umformgrad für alle untersuchten Legierungen

Legierung	Einlege- bzw. Zwischenglühtemperatur / °C	Kaliber / mm	Umformgrad / [ ]
CoWAlloy 1	1150	25	-0.47
CoWAlloy 2	1100	15	-0.98
CoWAlloy 3	1100	15	-0.98
CoWAlloy 4	1150	18	-0.80
CoWAlloy 5	1125	36	-0.11
CoWAlloy 6	1100	15	-0.98
CoWAlloy 7	1175	40	-0.01
CoWAlloy 8	1175	15	-0.98

3.2 Wärmebehandlung

Um die starke Verformung durch das Walzen abzubauen, wurde für alle Legierungen zunächst eine Rekristallisationswärmebehandlung durchgeführt. Da die Legierungen unterschiedlich stark umgeformt werden konnten, musste zunächst jeweils eine geeignete Rekristallisationswärmebehandlung gefunden werden. Hierzu wurden keilförmige Abschnitte aus den gewalzten Stäben entnommen und bei verschiedenen Temperaturen

zwischen 900 °C und 1150 °C für 0.5-8 h in einem Linn High Therm VMK 1600 Kammerofen *(Linn High Therm GmbH, Hirschbach, Deutschland)* an Luft ausgelagert und anschließend in Öl abgeschreckt. Anschließend wurde eine Rekristallisationswärmebehandlung ausgewählt, für die die Proben möglichst über den gesamten Stabquerschnitt rekristallisiert waren, die Korngröße jedoch noch möglichst gering war. An die Rekristallisation anschließend erfolgte für alle Legierungen eine zweistufige Ausscheidungswärmebehandlung. Auch hier wurden Temperaturen und Auslagerungszeiten variiert, um eine auf Festigkeit optimierte γ/γ′ Mikrostruktur zu erzeugen. Der erste Auslagerungsschritt wurde für 1-4 h bei 800-950 °C im Linn High Therm VMK 1600 Kammerofen durchgeführt. Die Abkühlung erfolgte an Luft. Der zweite Auslagerungsschritt wurde für 16 h bei 725 °C und 750 °C durchgeführt und die Proben ebenfalls an Luft abgekühlt. Die Auswahl der finalen Wärmebehandlung erfolgte anhand von Vickers Härtemessungen. Als Standardauslagerung wurde für alle Legierungen eine Auslagerung bei 900 °C für 4 h und 750 °C für 16 h gewählt. Die vollständige Wärmebehandlung ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Eine tabellarische Übersicht über die finalen Standardwärmebehandlungsparameter für jede Legierung findet sich in der Übersichtstabelle in Kapitel 5.2 (Tabelle 6).

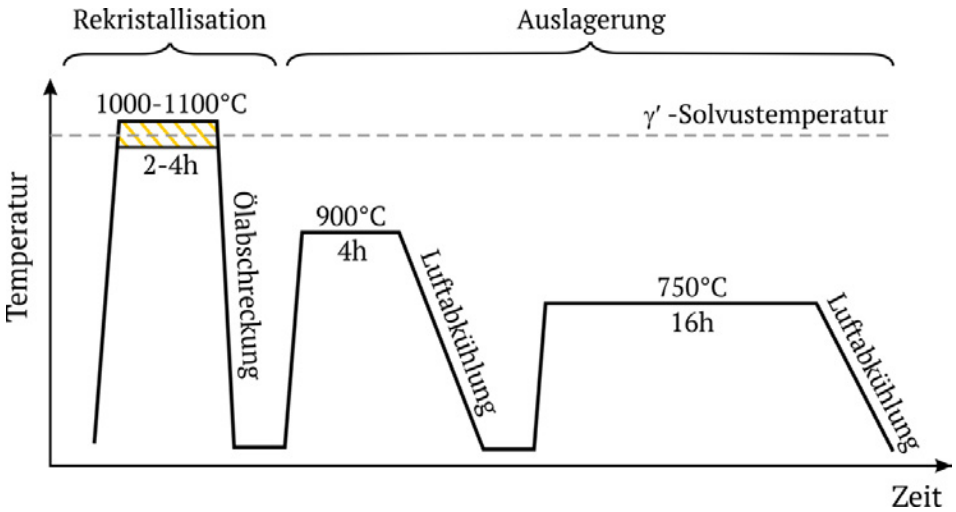


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der durchgeführten Standardwärmebehandlung.

Um die Langzeitstabilität der Mikrostruktur zu beobachten, wurden Proben der Legierungen CoWAlloy1-7 auch bei 750 °C für 1024 h ausgelagert.

3.3 Oxidation

Das Oxidationsverhalten der Legierungen wurde anhand von Ofenauslagerungen an Luft untersucht. Hierzu wurden ca. 2 mm dicke Probenstücke auf der Oberseite bis zu einer Körnung von 4000 geschliffen und anschließend für 50 h bei 900 °C im Linn High Therm VMK 1600 Kammerofen in Luftatmosphäre geglüht. Die Proben wurden anschließend an Luft abgekühlt. Um die entstandene Oxidschicht zu beurteilen, wurde die Probenoberseite zunächst mit Silberlack versiegelt und die Probe anschließend senkrecht zur Oberfläche eingebettet. So konnte der Probenquerschnitt im Rasterelektronenmikroskop betrachtet werden und sowohl die Oxidschichtdicke als auch mittels EDX die chemische Zusammensetzung der Schicht analysiert werden. Um den Einfluss des Vorwärmens vor dem Walzen zu untersuchen, wurden zusätzlich Proben für 1 h bei 1100 °C, 1150 °C und 1200 °C ausgelagert und ebenfalls die Oxidschicht vermessen.

3.4 Thermophysikalische Eigenschaften

Von besonderer Wichtigkeit bezüglich der Prozessierung und Anwendung von Superlegierungen sind die Umwandlungstemperaturen. Liquidus-, Solidus- und γ'-Solvustemperaturen sowie die Solvustemperaturen weiterer Ausscheidungsphasen wurden durch Differenzkalorimetrie (DSC, engl. differential scanning calorimetry) bestimmt. Die Messungen wurden von den jeweiligen Gerätebetreuern am Lehrstuhl WTM mit einer Netzsch *STA409 (Netzsch, Selb, Deutschland)* und am Lehrstuhl WW3 mit einer Netzsch STA 404 F1 durchgeführt. Für die Messungen wurden 1 mm dicke Scheiben des Probenmaterials abgetrennt und planparallel geschliffen. Anschließend wurden Scheibchen mit 4 mm Durchmesser erodiert und gemessen. Die Messungen erfolgten mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von +/-5 K/min zwischen 850 °C und 1495 °C. Die γ'-Solvustemperaturen wurden durch eine Interpolation der jeweils aus der Heiz- und Kühlkurve bestimmten Onset-Temperaturen auf eine Heizrate von 0 K/min bestimmt. Zusätzlich wurde für CoWAlloy1 und CoWAlloy2 der thermische Ausdehnungskoeffizient mit einem Vertikaldilatometer bis 1365 °C bzw. aufgrund eines Ofenabbruchs bis 960 °C gemessen. Dafür wurden zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 30 mm verwendet. Für CoWAlloy2 wurde außerdem der E-Modul gemessen. Hierzu wurde eine zylinderförmige Probe mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 50 mm mittels der Resonanzfrequenzmethode von Raumtemperatur bis 1000 °C untersucht. Details zum Messaufbau finden sich in einer Publikation von Fahrmann et al. [157]. Die Dichte der

Legierungen wurde nach dem Archimedes-Prinzip bestimmt. Dazu wurde eine Analysewaage AG204 *(Mettler-Toledo, Columbus, Ohio, USA)* am Institut für Glas und Keramik des Departments Werkstoffwissenschaften genutzt.

3.5 Mikrostrukturelle Charakterisierung

Die Untersuchung der Mikrostruktur wie beispielsweise der Korngröße, der γ/γ' Struktur, auftretender Phasen sowie der auftretenden Verformungsmechanismen erfolgte mittels Raster- (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

3.5.1 Mikroskopie

Der Großteil der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde an einem Crossbeam 1540 EsB (*Zeiss, Oberkochen, Deutschland)* durchgeführt. Zur Untersuchung wurden die Proben leitfähig heißeingebettet und mit SiC-Papier in mehreren Schritten bis zu einer Körnung von 2500 geschliffen. Anschließend erfolgte eine Politur mit Diamantsuspensionen der Körnung 3 µm und 1 µm sowie eine abschließende Politur im Vibrapol mit einer chemisch-mechanischen Politurlösung OPS (*Struers, Willich, Deutschland)* für 20 h. Aufnahmen erfolgten im Sekundär- (SE) und Rückstreuelektronenkontrast (BSE). Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde genutzt, um die qualitative und quantitative Elementverteilung zu messen. Dazu wurde der Detektor INCA Energy 350 EDX (Oxford Instruments, *Abingdon, UK)* mit einem Arbeitsabstand von 8 mm sowie einer Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet. Für quantitative Messungen wurde ein Co-Standard zur Kalibrierung verwendet. Die Auswertung der Messungen wurde mit der Software INCA (*Oxford Instruments, Abingdon, UK*) durchgeführt. Zur Ermittlung der Korngrößenverteilung wurden Elektronenrückstreubeugungs-Aufnahmen (EBSD) mit einem Nordlys Detektor *(Oxford Instruments, Abingdon, UK)* gemacht, unter Verwendung einer Beschleunigungsspannung von 20 kV. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit der Software Tango (*Oxford Instruments, Abingdon, UK)*. Für Rastertransmissionsaufnahmen (STEM) wurde ein XB 540 (*Zeiss, Oberkochen, Deutschland)* verwendet. Der Arbeitsabstand wurde hierfür auf 2 mm eingestellt und mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Strahlstrom von etwa 300 pA gearbeitet.

REM-Aufnahmen wurden auch genutzt, um Phasenanteile zu bestimmen. Bei Phasen mit deutlichem Kontrastunterschied wurde eine automatisierte stereologische Analyse mittels der Software ImageJ durchgeführt. Für die

Bestimmung der sekundären γ′-Anteile wurde eine manuelle Auswertung mittels des Linienschnittverfahrens durchgeführt.

Weitere mikrostrukturelle Untersuchungen wurden am TEM durchgeführt. Zur Probenherstellung wurden 200 µm dicke Folien vom zu untersuchenden Probenmaterial abgetrennt und falls erforderlich mit SiC Schleifpapier der Körnung 2500 weiter gedünnt. Anschließend wurden Scheibchen mit Durchmesser 3 mm ausgestanzt oder senkerodiert. Die elektrolytische Dünnung der TEM-Folien erfolgte in Erlangen mit dem Elektrolyt Struers A2 bei etwa -25 °C in einem Double Jet Tenupol-5 (*Struers GmbH, Willich, Deutschland*). Für Untersuchungen an der University of Cambridge wurde eine 6 volumenprozentige Perchlorsäurelösung in Methanol verwendet und die Dünnung erfolgte ebenfalls in einem Double Jet Tenupol-5 (*Struers GmbH, Willich, Deutschland*) bei -25 °C. Für konventionelle TEM-Analysen wurde standardmäßig ein CM200 (ehem. *Philips*, heute *FEI, Hillsboro, Oregon, USA*) mit einer Arbeitsspannung von 200 kV genutzt, während für einige Aufnahmen ein JEOL200CX (*JEOL Ltd., Akishima, Japan*) bei 200 kV der Wolfson Electron Microscopy Suite der University of Cambridge verwendet wurde. Entsprechend des Untersuchungszwecks wurden unterschiedliche Bildgebungsmodi (Hellfeld- und Dunkelfeldmodus sowie Beugungsmodus) genutzt, die jeweils in der Bildunterschrift angegeben sind.

Die Kontrastbildung im konventionellen TEM basiert in Kristallen auf einer Verminderung der Intensität des transmittierten Strahls (Primärstrahl) durch Streuung (Massen-Dicken-Kontrast) oder Beugung (Beugungskontrast) der eingestrahlten Elektronenwelle. Die Beugung im Kristall wird durch das Braggsche Gesetz beschrieben [158]:

$$\lambda = 2\, d_{hkl}\ \mathrm{SIN}\,\theta \tag{3.1}$$

wobei λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, d_{hkl} den Netzebenenabstand und θ den Winkel zwischen Netzebene und einfallendem Strahl beschreibt. Das Braggsche Gesetz berücksichtigt, dass im Kristallgitter gebeugte Wellen nur unter bestimmten Bedingungen konstruktiv interferieren und nur dann ein Peak im Beugungsraum entsteht. Anschaulich gedeutet bedeutet dieser Zusammenhang, dass konstruktive Interferenz im Kristall nur stattfindet, wenn die Gitterebenen des Kristalls in einem bestimmten Winkel (Bragg-Winkel/Beugungswinkel) zur Einstrahlrichtung orientiert sind. Für Elektronen im TEM, die mit einer Spannung von 200 kV beschleunigt werden, ergibt sich eine Wellenlänge von 2.51 pm und zusammen mit einem durchschnittlichen Gitterparameter von 0.35 nm

ergibt sich ein Beugungswinkel von 0.2°. Jede Netzebenenschar im Gitter erzeugt somit bei günstiger Orientierung einen Beugungsreflex in der hinteren Brennebene der Objektivlinse. Wird entlang einer Richtung in den Kristall eingestrahlt, in der sich mehrere Gitterebenen schneiden (Zonenachse), ergibt sich ein für die Kristallstruktur charakteristisches Beugungsbild mit mehreren Beugungsreflexen.

Im TEM ist es mit Hilfe einer Blende möglich, einzelne Beugungsreflexe auszuwählen, und so den Kontrast zu bestimmen. Wird der transmittierte Strahl (0-Reflex) ausgewählt, spricht man von einem Hellfeldbild. Charakteristisch hierfür ist, dass Bereiche, die die Bragg-Bedingung erfüllen, dunklen Kontrast aufweisen, weil hier die Intensität des Primärstrahls vermindert wurde. Wird ein abgebeugter Strahl zur Abbildung verwendet, entsteht ein Dunkelfeldbild. Für die Darstellung von γ′-Teilchen eignet sich dieser Aufnahmemodus besonders, da γ′-Teilchen aufgrund ihrer geordneten Kristallstruktur Überstrukturreflexe im Beugungsbild erzeugen, die zur Dunkelfeldabbildung genutzt werden können.

Mit Hilfe der Bragg-Bedingung lässt sich auch erklären, warum Versetzungen im TEM beobachtet werden können. Wird eine Versetzung in ein Kristallgitter eingebracht, erzeugt sie eine lokale Verzerrung der umgebenden Gitterebenen. Ist der Kristall bereits nahe der Bragg-Bedingung orientiert, können diese Gitterebenen durch die Verzerrung lokal die Bragg-Bedingung erfüllen, Intensität wird aus dem Primärstrahl gebeugt und Kontrast erzeugt. Die Verzerrung der Gitterebenen ist jedoch nur für bestimmte Einstrahlrichtungen wirksam. Da das Verzerrungsfeld einer Versetzung proportional zum Burgersvektor ist, ergibt sich im TEM die Möglichkeit, den Burgersvektor der vorliegenden Versetzung zu bestimmen. Hierzu muss zunächst eine sogenannte Zweistrahlbedingung eingestellt werden, für die genau eine Netzebenenschar in Beugungsbedingung orientiert wird, sodass sich die gesamte Intensität zwischen dem Primärstrahl und genau einem gebeugten Strahl verteilt. Der reziproke Gittervektor, der im Beugungsbild vom Primärstrahl zum Beugungsreflex verläuft, entspricht dem Normalenvektor der beugenden Ebenen und wird als $\boldsymbol{g}$ bezeichnet. Sind die beugenden Ebenen parallel zum Verzerrungsfeld und damit zum Burgersvektor $\boldsymbol{b}$, wird die Bragg-Bedingung nicht erfüllt und die Versetzung ist unsichtbar ($\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{b} = 0$, Unsichtbarkeitskriterium). Treten daher zwei Zweistrahlbedingungen bzw. $\boldsymbol{g}$-Vektoren auf, für die der zu untersuchende Burgersvektor unsichtbar ist, kann der Burgersvektor bestimmt werden. Diese Methode wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandt, um die Defektstrukturen in gekrochenen Proben zu untersuchen.

Anhand von Dunkelfeldaufnahmen der γ′-Mikrostruktur wurde von Andreas Bezold die Morphologie der γ′-Teilchen bestimmt. Dazu wurden die Aufnahmen mit der Software ImageJ binarisiert und anschließend nach MacSleye et al. [159] für jedes Teilchen über die Momentinvariante der Formfaktor und der volumenäquivalente Radius der Teilchen bestimmt. Eine detaillierte Anleitung zur Vorgehensweise findet sich in [160].

Zusätzlich zu den Untersuchungen im konventionellen TEM-Modus wurden an der University of Cambridge chemische Untersuchungen im STEM-Modus an einem FEI Tecnai Osiris 80-200 *(FEI, Hillsboro, Oregon, USA)* durchgeführt. Hierzu wurden Großwinkel-Dunkelfeldaufnahmen (HAADF) von γ′-Teilchen gemacht und die Elementverteilung mittels EDX-Scans gemessen. Hierzu wurde ein Super-X EDX System *(FEI, Hillsboro, Oregon, USA)* verwendet. Um die Defektstrukturen im Gitter auch hochauflösend untersuchen zu können, wurde zusätzlich ein FEI Titan³ 80-300 (FEI, Hillsboro, Oregon, USA), ausgestattet mit einer CESCOR Hexapol-Abberationskorrektur der Firma CEOS *(CEOS GmbH, Heidelberg, Deutschland)* in der strahlformenden Linse, verwendet. Es wurden zunächst HAADF-Bilder mit atomarer Auflösung von den auftretenden Defektstrukturen aufgenommen. Um diese Strukturen in einigen der Aufnahmen besser sichtbar zu machen, wurden Berechnungen des Symmetriezentrums (COS) durchgeführt. Hierzu wurde ein von Dr. Olivier Messé entwickeltes Matlab-Programm verwendet, das zunächst die einzelnen Atomsäulen identifiziert und anschließend für jede Atomsäule die Symmetrie der sechs umgebenden nächsten Nachbarpositionen ermittelt. Die Abweichung von der Symmetrie kann als Konturdiagramm zusammen mit den ermittelten Atomsäulenpositionen geplottet werden. Für weitere Details zu dieser Auswertemethode sei der Leser auf folgende Publikation verwiesen [161].

Aus den hochauflösenden Aufnahmen wurde ebenfalls der Burgersvektor von Versetzungen bestimmt. Hierzu wurde mit Hilfe des Burgersumlaufs die Länge des Verschiebungsvektors gemessen und anschließend mit der Länge potentieller Burgersvektoren verglichen. Dabei wurde berücksichtigt, dass die Burgersvektoren nicht immer in der Bildebene liegen, indem jeweils die auf die Bildebene projizierte Länge der möglichen Vektoren berechnet wurde. Diese Analyse ermöglichte eine Unterscheidung zwischen $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$ und $\frac{a}{3}\langle 112\rangle$ Partialversetzungen.

Um Zusammensetzungsvariationen entlang der beobachteten Defekte zu untersuchen, wurde außerdem Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) eingesetzt. Die EELS-Maps wurden mit einem Gatan Tridiem 865

Bildgebungsfilter aufgenommen und die Daten wurden mit Hilfe der Software DigitalMicroscope (*Gatan Inc., Pleasanton, Californien, USA*) analysiert.

3.5.2 Streu- und Beugungsmethoden

Beugungsmethoden bieten eine weitere Möglichkeit, Strukturaufklärung zu betreiben. Insbesondere zur strukturellen Phasenanalyse kristalliner Materialien, sowie zur Analyse von Gitterparametern, Korn- und Teilchengrößen oder Eigenspannungen sind Beugungsmethoden ein bewährtes Instrument. Auch hier findet die Braggsche Gleichung Anwendung.

Synchrotronuntersuchungen

Hochenergetische Röntgenbeugungsmessungen (HEXRD) zur Bestimmung der Gitterfehlpassung in Abhängigkeit von der Temperatur sowie während in-situ Verformungsversuchen wurden am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY (Hamburg, Deutschland) an der HEMS Beamline von Petra III durchgeführt, die vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) betreut wird. Der Beamline Scientist Dr. Norbert Schell sowie Dr. Andreas Stark und Prof. Dr. Florian Pyczak vom HZG unterstützten bei der Durchführung der Experimente.

Zur Bestimmung der Gitterparameter, der γ'-Solvustemperatur sowie des Vergröberungsverhaltens wurden zylindrische Proben mit einer Länge von 11 mm und einem Durchmesser von 5 mm in einem für den Einsatz im Synchrotronstrahl modifizierten Abschreck- und Umformdilatometer DIL 805A/D (*TA Instruments/Bähr Thermoanalyse, Hüllhorst, Deutschland*) unter Argonatmosphäre in mehreren Schritten von je 15 min Haltedauer bis auf 1050 °C bzw. 1200 °C aufgeheizt. Hierbei wurden die Proben schnell auf 500 °C erwärmt und die Temperatur anschließend in 50 °C Schritten auf 850 °C erhöht. Ab 850 °C wurden dann 25 °C Schritte verwendet, um eine genauere Eingrenzung von in diesem Bereich auftretenden Phasenumwandlungen zu ermöglichen. Die Analyse erfolgte im Transmissionsmodus mit einer Strahlenergie von 100 keV, entsprechend einer Wellenlänge von 0.124 Å, und einem Strahldurchmesser von 1 mm x 1 mm. Die Bildaufnahme erfolgte mit einem Perkin Elmer XRD 1622 Flächendetektor (*Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA*).

Zur Auswertung der Daten wurden das Programm Fit2D (*ESRF, Grenoble, France*) sowie die Software Maud (*University of Trento, Trento, Italien*) genutzt.

Fit2D wurde verwendet, um die Messungen radial zu integrieren. Die so erzeugten Beugungsprofile konnten anschließend zur Phasenidentifikation verwendet werden oder übereinandergelegt werden, um den Gesamtverlauf über eine einzelne Messung hinweg darzustellen. Zusätzlich wurden zur Betrachtung der Vergröberung einzelne Beugungsringe azimutal entrollt, wie in Kapitel 5.3 genauer erläutert. Zur Bestimmung der Gitterparameter wurden die in Transmission aufgenommenen Beugungsbilder in Maud radial integriert. Mit Hilfe des Wizards wurden der Hintergrund sowie die einfallende Intensität und der Strahlmittelpunkt verfeinert. Anschließend wurde der Gitterparameter der γ-Phase automatisch angepasst. Der Gitterparameter der γ′-Phase wurde manuell an den 001-Peak angepasst, da die Peaks der γ′-Phase so gering ausfielen, dass eine automatische Anpassung nicht möglich war. Dies wurde an jeweils 3 Aufnahmen der gleichen Temperatur durchgeführt, um einen mittleren Gitterparameter für die jeweilige Temperatur angeben zu können. Aus den so bestimmten Gitterparametern wurde nach Formel (2.1) die Gitterfehlpassung berechnet.

Neutronenkleinwinkelstreuung

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Mikrostruktur ist die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS). Hierbei wird die kohärente Streuung von Neutronenstrahlen in kleine Winkelbereiche ausgenutzt, um Strukturen im Größenbereich von ca. 1 – 100 nm aufzulösen [162–164]. Form, Volumenanteil und Größe der streuenden Strukturen beeinflussen das Streusignal und können daher aus den Messdaten gewonnen werden. Voraussetzung ist, dass die zu messenden Strukturen eine im Vergleich zum Umgebungsmedium unterschiedliche Neutronenstreulänge aufweisen, da die Streulängendifferenz maßgeblich für die Kontrastbildung ist [163]. Der Vorteil der Verwendung von Neutronen für die Kleinwinkelstreuung gegenüber elektromagnetischer Strahlung ist insbesondere die hohe Eindringtiefe, die es ermöglicht, große Probenvolumina zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen am Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (FRM-II) der TU München an der Kleinwinkelstreuanlage SANS-1 mit Unterstützung von Dr. André Heinemann sowie Dr. Ralph Gilles durchgeführt [165]. Für Hochtemperaturmessungen war ein Vakuumofen im Strahlverlauf eingebaut. Die Messungen erfolgten an ca. 1 mm dicken Plättchen des jeweiligen Probenmaterials in Transmission mit einem Strahldurchmesser von 8 mm. Um den maximalen Streuwinkelbereich abzudecken, wurden pro Messung drei Detektorkonfigurationen verwendet und in der anschließenden Auswertung zusammengefügt. Es erfolgten

daher jeweils Einzelmessungen bei einem Detektorabstand von 2 m, 8 m und 20 m. Die Streumessung bei 20 m wurde dabei mit einer Wellenlänge von 12 Å durchgeführt, bei den beiden anderen Detektorabständen wurde eine Wellenlänge von 6 Å verwendet. In dieser Arbeit werden zwei in-situ Heizversuche an CoWAlloy2 vorgestellt, die die Wärmebehandlung nachstellen sollten. Das Probenmaterial wurde daher im rekristallisierten Zustand vorbereitet und zunächst bei Raumtemperatur gemessen sowie anschließend unter Vakuum auf jeweils 800 °C bzw. 900 °C erhitzt, wo zwei weitere Messungen erfolgten. Anschließend wurden die Proben mit einer Kühlrate von 20 K/min auf 725 °C bzw. 750 °C abgekühlt und erneut zwei Messungen durchgeführt. Zuletzt erfolgte an beiden Proben noch eine Raumtemperaturmessung. Die aufgenommenen Streubilder wurden mit Hilfe der Software BerSANS (*Hahn-Meitner-Institut, Berlin, Deutschland*) unter Nutzung einer Anleitung von Herrn Ralph Gilles [166] mit Wassermessungen kalibriert und ausgewertet.

3.5.3 Atomsondentomographie

Mit Hilfe von Atomsondenmessungen wurde die Zusammensetzung von γ und γ'–Phasen und damit das Verteilungsverhalten der Elemente bestimmt.

Hierzu wurden 15 mm lange Stäbe mit einem quadratischen Querschnitt mit einer Kantenlänge von 300 µm zurechtgesägt. Diese wurden dann zunächst durch eine Grobpolitur bei 20 V mit einer 25 %igen Perchlorsäurelösung in Eisessig vorgedünnt. Die Feinpolitur erfolgte anschließend mit einer 2 %igen Perchlorsäurelösung in Butanol bei 10-15 V. Hierzu wurde ein am Institut eingerichtetes Poliersetup verwendet. Der Aufbau besteht aus einem ringförmig gebogenen Platindraht als Kathode, in den ein Tropfen des Elektrolyten eingebracht wird. Das vorgedünnte Probenstäbchen ist als Anode geschaltet und wird im Tropfen hin- und herbewegt, bis sich kurz hinter der Spitze eine Einschnürung bildet. Der Bereich wird anschließend so lange weiter gedünnt, bis im Bereich der Einschnürung eine vollständige Trennung des Materials erfolgt, sodass dort eine sehr feine Spitze mit einem Radius von weniger als 50 nm verbleibt. Der Polieraufbau wird unter einem Lichtmikroskop betrieben, sodass der Dünnvorgang mit Hilfe einer Kamera am Bildschirm kontrolliert werden kann.

Die Messung erfolgte an einer Atomsonde mit Reflektron LEAP 4000X HR (*Cameca Instruments, Madison, WI, USA*) im Spannungsmodus bei 40 K mit einem Pulsanteil von 20 %. Zur Auswertung wurde die Software IVAS verwendet.

Aus den ermittelten Elementkonzentrationen wurde der Verteilungskoeffizient $k_i^{\gamma/\gamma}$ gemäß Formel (2.4) bestimmt.

3.6 Mechanische Eigenschaften

Um die mechanischen Eigenschaften der Legierungsserie im Vergleich zu den Referenzlegierungen Udimet720Li und Waspaloy zu untersuchen, wurden verschiedene Prüfverfahren angewandt.

3.6.1 Härteprüfung

Zur schnellen Erfassung der mechanischen Eigenschaften wurden Vickers Härtemessungen durchgeführt. Dazu wurde ein Härteprüfer vom Typ KBW 10-V (*KB Prüftechnik GmbH, Hochdorf-Assenheim, Deutschland*) mit einer Prüfkraft von 10 kp (98,07 N) verwendet. Für den Härtevergleich wurde jeweils über 5 Eindrücke aus dem Randbereich des gewalzten Probenstabes gemittelt.

3.6.2 Druck- und Zugprüfung

Von besonderer Bedeutung für Superlegierungen ist die Hochtemperaturfestigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Fließspannung wurde anhand von Druckversuchen ermittelt. Hierzu wurden zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von 4,5 mm aus dem Randbereich der Probenstäbe erodiert. Die Druckversuche erfolgten an einer elektromechanischen Instron 4505 Prüfmaschine (*Instron, Darmstadt, Deutschland*) mit einer Dehnrate von 10^{-4} s^{-1} bei Raumtemperatur, 600 °C, 750 °C, 800 °C und 850 °C. Je Temperatur wurden mindestens drei Versuche durchgeführt und anschließend gemittelt. Zusätzlich wurden bei 750 °C und 850 °C für einige Legierungen Versuche mit veränderten Dehnraten (10^{-3} s^{-1}, 10^{-5} s^{-1}) durchgeführt, welche entweder im Rahmen eines Dehnratenwechselversuches ausgeführt wurden oder nach 1 % plastischer Dehnung unterbrochen und unter Last abgekühlt wurden, um die Dehnratenabhängigkeit der Festigkeit sowie die zugrundeliegenden Verformungsmechanismen zu untersuchen. Die Dehnratenwechselversuche wurden zunächst mit einer Dehnrate von 10^{-4} s^{-1} bis zu einer Dehnung von 8 % gefahren und dann mit Dehnraten von 10^{-3} s^{-1}, 10^{-4} s^{-1}, 10^{-5} s^{-1} und zuletzt nochmals 10^{-4} s^{-1} jeweils um weitere 4 % Dehnung gestaucht. Zur Auswertung der Dehnratenempfindlichkeit m wurden die Spannungsniveaus am Ende des jeweiligen Dehnungsschritts über der zugehörigen Dehnrate doppelt-logarithmisch aufgetragen und mit einer Potenzfunktion gefittet, deren Exponent der Dehnratenempfindlichkeit entspricht. Weiterhin

kamen Druckversuche bei hohen Dehnraten von 10^{-3} s^{-1} und 10^{-2} s^{-1} zum Einsatz, um die Schmiedbarkeit der Materialien zu prüfen. Hierzu wurde ein lösungsgeglühter Zustand verwendet und die Probengeometrie auf einen Durchmesser von 6 mm und eine Länge von 9 mm verändert. Die Proben wurden bei 1100 °C bzw. 1200 °C für 30 min vorgeheizt und anschließend bei Temperaturen von 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C und 1150 °C umgeformt. Komplementär zu den Druckfestigkeiten wurde für die Legierung CoWAlloy2 sowie die Referenz Udimet720Li auch die Zugfestigkeit untersucht. Dafür wurden Gewindeproben mit einer Messlänge von 25 mm und einem Durchmesser von 5 mm aus den Probenstäben gefertigt (siehe Anhang 0) und in einer weiteren Instron 4505 Prüfmaschine mit einer Dehnrate von 10^{-4} s^{-1} bei RT, 750 °C, 800 °C und 850 °C gezogen. Die Dehnungsmessung erfolgte hier mit einem Laserextensometer. Dafür wurden mit Hilfe einer Maske TiO_2-Markierungsstreifen im Abstand von 20 mm auf der Messlänge aufgebracht, die vom Laserextensometer für die Messung erfasst werden konnten.

3.6.3 Kriechversuche

Zur Auslegung von Bauteilen bei hohen Anwendungstemperaturen ist auch das Kriechverhalten der Legierung von Bedeutung. Dies wurde mit Druckkriechversuchen erfasst. Als Probengeometrie wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 6 mm gewählt. Je nach Legierung wurden verschiedene Spannungen zwischen 500 MPa und 1000 MPa sowie verschiedene Temperaturen von 700 °C bis 850 °C getestet. Die verwendete pneumatische Druckkriechapparatur ist in der Lage, die wahre Spannung während des Versuchs konstant zu halten und über einen Widerstandsofen Versuchstemperaturen bis etwa 1200 °C zu realisieren. Um die während des Kriechens auftretenden Mechanismen charakterisieren zu können, wurden die Versuche nach verschiedenen Dehnungen unterbrochen und unter Last im Ofen abgekühlt. Anschließend wurden aus den Druckkriechproben Folien für die TEM- Präparation entnommen.

Für die Legierung CoWAlloy2 wurden zusätzlich Zugkriechversuche durchgeführt. Hierfür wurden Gewindeproben mit einer Messlänge von 30 mm und einem Durchmesser von 6 mm gefertigt, siehe Anhang J. Die Kriechversuche wurden an einer mechanischen Zugkriechapparatur durchgeführt, die mittels eines Hebelarms das Aufrechterhalten einer konstanten wahren Spannung ermöglicht.

Hierbei wurden bei einer Temperatur von 750 °C die Spannungen 530 MPa und 630 MPa angelegt. Zur Untersuchung der Verformungsmechanismen wurde ein Versuch bei 530 MPa nach 1 % plastischer Dehnung unterbrochen und unter angelegter Last an Luft abgekühlt. Anschließend wurden senkrecht zur Zugrichtung Folien für die TEM-Präparation entnommen.

3.6.4 Ermüdungsversuche

Von besonderem Interesse für den Einsatz in Triebwerken ist auch das zyklische Verhalten der Hochtemperaturwerkstoffe. Für eine erste Einschätzung des Ermüdungsverhaltens wurde daher jeweils ein niederzyklischer Ermüdungsversuch (LCF, engl. low cycle fatigue) für CoWAlloy2, Waspaloy und Udimet720Li bei 750 °C mit einer Frequenz von 0.5 Hz, einer Gesamtdehnungsamplitude von 0.5 und einem Gesamtdehnungsverhältnis R = -1 durchgeführt. Schulterkopfproben mit einer Messlänge von 14 mm und einem Durchmesser von 6 mm wurden aus Probenstäben gedreht (Anhang J) und die Messlänge anschließend mit Schleifpapier der Körnung 4000 entsprechend einer Politur mit 6 µm poliert. Für die Versuche stand die elektromechanische Ermüdungsapparatur MTS810 (*MTS, Eden Prairie, Minnesota, USA*) zur Verfügung. Die Versuchsdurchführung erfolgte durch den Geräteadministrator.

4 Neue Co-Basis Schmiedelegierungen

Um konkurrenzfähige Co-Basis Legierungen zu entwickeln, die potentiell einige der etablierten Ni-Basis Scheibenwerkstoffe ersetzen könnten, musste das Basissystem Co-Al-W um verschiedene Elemente erweitert werden. Für die Entwicklung der CoWAlloy-Serie wurde daher zunächst ein hoher Anteil an Ni hinzugegeben, um das γ/γ' Phasengebiet aufzuweiten und höhere Legierungsgehalte realisieren zu können [64]. Für eine hohe Oxidationsbeständigkeit wurden wie auch für Ni-Basis Superlegierungen Cr und in geringer Konzentration auch Si zugegeben [58]. Eine Erhöhung der Korngrenzfestigkeit wurde durch die Zugabe von B, Zr und C erzielt [88,167,168]. Zur γ' Bildung wurden neben den Basiselementen Al und W, auch Ti und Ta zulegiert, was zu einer höheren γ'-Solvustemperatur sowie höheren γ'-Volumenanteilen führen soll [4,76,108] und zusätzlich positiven Einfluss auf die Stapelfehlerenergie ausübt [29,81]. Die Verhältnisse der Anteile der verschiedenen γ' bildenden Elemente sind zugleich der Hauptunterschied zwischen den einzelnen Legierungen. Alle entwickelten Legierungen werden in Tabelle 2 und Tabelle 3 vorgestellt. Als Basislegierungen wurden CoWAlloy1 und CoWAlloy2 erstellt. In CoWAlloy1 wurde Al und W durch einen höheren Gehalt an Ta und Ti ersetzt, um einerseits eine höhere γ'-Solvustemperatur sowie einen höheren γ'-Volumengehalt und damit eine hohe Festigkeit bei gleichzeitig relativ geringer Dichte zu erzielen. CoWAlloy2 dagegen basiert stark auf dem ternären System Co-9Al-9W, nutzt also hauptsächlich Al und W als γ'-Bildner. Ausgehend von diesen beiden Basislegierungen wurden verschiedene zusätzliche Legierungen entwickelt, um die Eigenschaften weiter zu modifizieren. CoWAlloy3, CoWAlloy6 und CoWAlloy7 wurden als Schmiedelegierungen mit einer dritten Phase zur Korngrenzenpinnung konzipiert. Bei CoWAlloy3 und CoWAlloy7 sollte dabei die Zugabe von Mo bzw. Nb zur Bildung der korngrenzpinnenden Phase führen, wohingegen bei CoWAlloy6 ein erhöhtes Al/W-Verhältnis die Ausscheidung der B2-Phase CoAl bei gleichzeitig niedriger Dichte ermöglichen sollte. Die Legierungen CoWAlloy4 und CoWAlloy5 weisen einen ebenso niedrigen W-Gehalt auf wie CoWAlloy1. Die Ausscheidungshärtung erfolgt hier durch einen höheren Gehalt an Ti und Al, sodass die Legierungen eine reduzierte Dichte erzielen. Dichtereduktion war außerdem ein Ziel der Entwicklung der Legierung CoWAlloy8. Diese weicht vom Basissystem Co-Al-W ab und basiert stattdessen auf dem quaternären Co-Al-Mo-Ta-System, das 2015 von Makineni et al. vorgestellt wurde [114].

Alle Legierungen wurden darauf ausgelegt, in einem Temperaturbereich von etwa 750 °C bis 850 °C eingesetzt zu werden, da dies die aktuellen Einsatztemperaturen von vergleichbaren Ni-Basis Schmiedelegierungen deutlich übersteigt und somit den steigenden Anforderungen an die Temperaturkapabilität von Superlegierungen entspricht.

Tabelle 2: Die elementare Zusammensetzung der Legierungen der CoWAlloy-Serie in At. %.

At.%	Co	Ni	Al	W	Ti	Ta	Cr	Si	Hf	Zr	B	C	Mo	Nb
CoWAlloy 1	42.2	32.0	6.0	3.0	2.5	1.5	12.0	0.4	0.1	0.01	0.08	0.08		
CoWAlloy 2	40.8	32.0	9.0	5.0	0.3	0.2	12.0	0.4	0.1	0.01	0.08	0.08		
CoWAlloy 3	39.8	32.0	9.0	5.0	0.3	0.2	12.0	0.4	0.1	0.01	0.08	0.08	1.0	
CoWAlloy 4	40.6	32.0	9.0	3.0	2.5	0.2	12.0	0.4	0.1	0.01	0.08	0.08		
CoWAlloy 5	42.1	32.0	6.0	3.0	4.0	0.2	12.0	0.4	0.1	0.01	0.08	0.08		
CoWAlloy 6	40.8	32.0	11.0	3.0	0.3	0.2	12.0	0.4	0.1	0.01	0.08	0.08		
CoWAlloy 7	39.8	32.0	9.0	5.0	0.3	0.2	12.0	0.4	0.1	0.01	0.08	0.08		1.0
CoWAlloy 8	40.5	32.0	10.0		0.3	1.5	12.0	0.4	0.1	0.01	0.08	0.08	3.0	
Waspaloy	13.0	56.4	2.7		3.6		21.3				0.03	0.37	2.5	
U720Li	14.3	54.9	5.2		5.9		17.3				0.09	0.12	1.8	

Tabelle 3: Die elementare Zusammensetzung der Legierungen der CoWAlloy-Serie in Gew. %.

Gew.%	Co	Ni	Al	W	Ti	Ta	Cr	Si	Hf	Zr	B	C	Mo	Nb
CoWAlloy 1	40.7	30.6	2.7	9.0	2.0	4.4	10.2	0.2	0.3	0.015	0.014	0.02		
CoWAlloy 2	39.1	30.5	4.0	14.9	0.2	0.6	10.1	0.2	0.3	0.015	0.014	0.02		
CoWAlloy 3	37.9	30.3	3.9	14.9	0.2	0.6	10.1	0.2	0.3	0.015	0.014	0.02	1.6	
CoWAlloy 4	40.7	32.0	4.1	9.4	2.0	0.6	10.6	0.2	0.3	0.016	0.014	0.02		
CoWAlloy 5	41.7	31.5	2.7	9.3	3.2	0.6	10.5	0.2	0.3	0.015	0.015	0.02		
CoWAlloy 6	41.2	32.2	5.1	9.5	0.3	0.6	10.7	0.2	0.3	0.016	0.015	0.02		
CoWAlloy 7	37.9	30.4	3.9	14.9	0.2	0.6	10.1	0.2	0.3	0.015	0.014	0.02		1.5
CoWAlloy 8	41.4	32.6	4.7		0.3	4.7	10.8	0.2	0.3	0.016	0.015	0.02	5.0	
Waspaloy	13.5	58.3	1.3	0.007	3.0		19.5			0.03	0.06	0.08	4.3	
U720Li	15.0	57.2	2.5	1.25	5.0		16.0			0.05	0.018	0.025	3.0	

5 Physikalische Eigenschaften und Mikrostruktur

Die neu entwickelten Legierungen wurden umfassend im Hinblick auf thermophysikalische und mikrostrukturelle Eigenschaften untersucht. Hierbei wurde ein besonderer Fokus auf die beiden Referenzlegierungen CoWAlloy1 und CoWAlloy2 gelegt.

5.1 Thermophysikalische Eigenschaften

Kenntnisse über die physikalischen bzw. thermophysikalischen Eigenschaften wie beispielsweise die thermische Ausdehnung, die Dichte oder den E-Modul der Legierungen sind essentiell, um Bauteile auszulegen. Für die Festlegung von Walztemperaturen und Wärmebehandlungsschritten sind zudem die Transformationstemperaturen der Legierungen von entscheidender Bedeutung. Der thermische Ausdehnungskoeffizient (CTE, engl. coefficient of thermal expansion) wurde für die beiden Referenzlegierungen CoWAlloy1 und CoWAlloy2 bis 1200 °C bzw. 950 °C bestimmt. Der E-Modul wurde für CoWAlloy2 bis 1000 °C ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 Literaturwerten für Udimet720Li und Waspaloy gegenübergestellt. Der E-Modul für CoWAlloy2 ist mit 254 GPa relativ hoch im Vergleich zu den Ni-Legierungen.

Tabelle 4: E-Moduli und thermische Ausdehnungskoeffizienten (gemittelt bis 900 °C) von CoWAlloy1 und CoWAlloy2 im Vergleich mit Udimet720Li und Waspaloy.

	CoWAlloy1	CoWAlloy2	Udimet720Li	Waspaloy
E-Modul (RT) / GPa	-	254	237 [171]	213 [172]
CTE / 1/K	$1.32\ 10^{-5}$	$1.40\ 10^{-5}$	$1.22\ 10^{-5}$ [173]	$1.64\ 10^{-5}$ [172]

Dieses Ergebnis stimmt mit Berechnungen der elastischen Konstanten für die $Co_3(Al,W)$-Phase überein [169], die wesentlich höhere Werte voraussagen, als für die γ′ Phase Ni_3Al in Ni-Basis Superlegierungen. Ein hoher E-Modul kann positiv für eine hohe Kriechfestigkeit gewertet werden, da im stationären Kriechbereich die Dehnrate invers proportional zum Schermodul ist [170] (S.66) und somit ein höherer E-Modul zur Senkung der minimalen Kriechrate bei konstanter Spannung führen kann [10] (S.116). Für die thermomechanische Ermüdungsfestigkeit kann ein hoher E-Modul

jedoch eher nachteilig sein. Der thermische Ausdehnungskoeffizient liegt im Bereich der verglichenen Ni-Basis Superlegierungen und stimmt gut mit den Werten überein, die für das ternäre Co-Al-W System veröffentlicht wurden [108]. Der vollständige Temperaturverlauf der thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Für beide Legierungen ist ab etwa 650 °C eine deutliche Zunahme des thermischen Ausdehnungskoeffizienten festzustellen. Dies könnte darauf hindeuten, dass sich die γ′-Phase in diesem Bereich bereits aufzulösen beginnt.

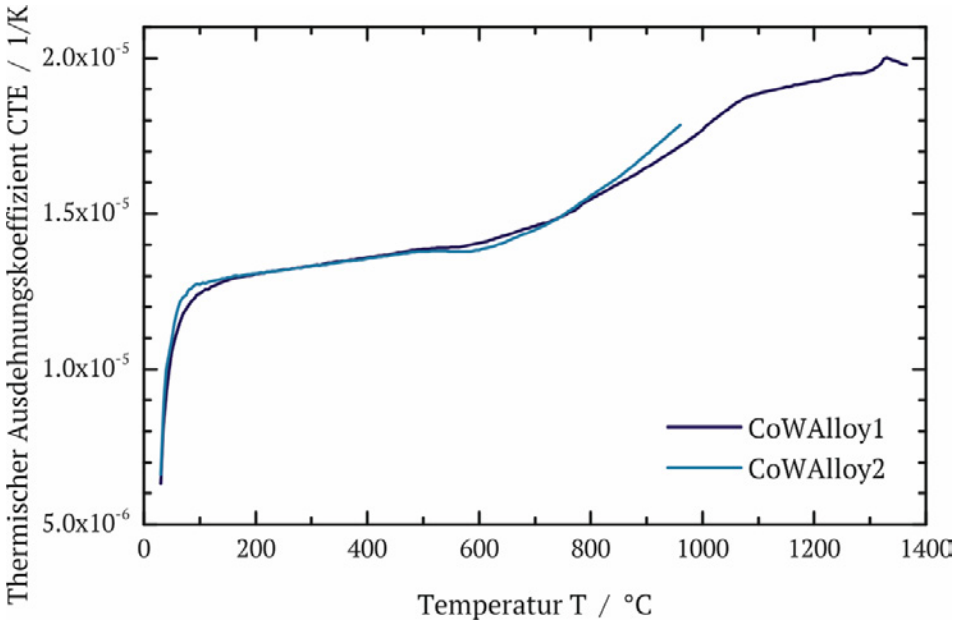


Abbildung 5.1: Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von CoWAlloy1 und CoWAlloy2.

Dies korreliert auch mit dem Verlauf des E-Moduls von CoWAlloy2 (Abbildung 5.2), der ebenfalls bei etwa 600 °C stärker abzufallen beginnt.

Die Dichte der Legierungen ist in Tabelle 5 aufgeführt. Sie liegt für die CoWAlloys mit bis zu 8.92 g/cm³ eher im höheren Bereich, was auf die Notwendigkeit zurückzuführen ist, W zuzulegieren. Die Werte zeigen außerdem, dass die verschiedenen Ansätze um die Dichte zu reduzieren für CoWAlloy4-6 zu Werten um 8.5 g/cm³ und für die W-freie Legierung CoWAlloy8 zu 8.31 g/cm³ führen und somit den Unterschied zur Dichte der Ni-Basis Vergleichslegierungen deutlich reduzieren können.

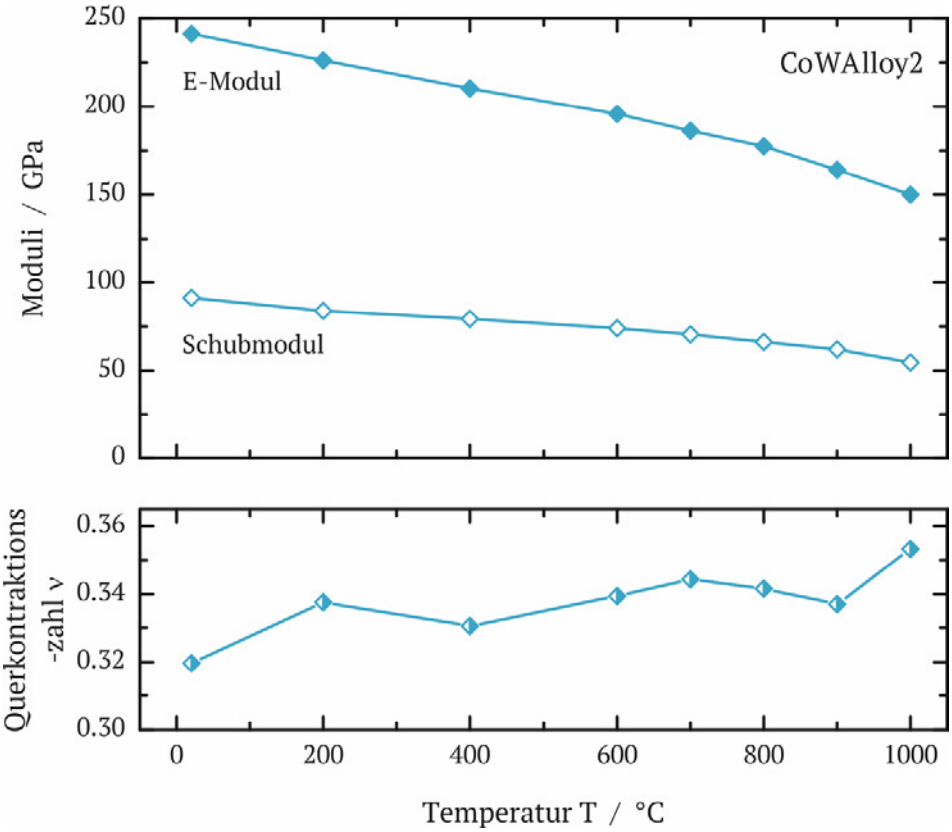


Abbildung 5.2: Temperaturabhängigkeit von E-Modul, Schubmodul und Querkontraktionszahl für CoWAlloy2.

Wie bereits in Kapitel 2.4.1 für verschiedene Elemente erläutert, können auch die Transformationstemperaturen der Legierungen durch die elementare Zusammensetzung deutlich beeinflusst werden. Tabelle 5 stellt die aus den DSC-Messungen ermittelten Umwandlungstemperaturen T_U für alle Legierungen gegenüber, die zugehörigen Abkühlkurven sind in Anhang A dargestellt. Im Vergleich zur γ′-Solvustemperatur der ternären Legierung Co9Al9W von 963 °C [4], konnten die Solvustemperaturen deutlich gesteigert werden. Trägt man die Umwandlungstemperaturen gegenüber dem summierten Gehalt an Ti und Ta auf, bestätigt sich der starke positive Einfluss dieser beiden Elemente auf die γ′-Solvustemperatur, jedoch auch die negativen Auswirkungen auf die Solidustemperatur, vgl. Abbildung 5.3. Die Liquidustemperatur bleibt für alle Legierungen weitestgehend unbeeinflusst.

Tabelle 5: Umwandlungstemperaturen bestimmt aus DSC-Messungen, sowie die Dichte.

Legierung	Liquidustemperatur / °C	Solidustemperatur / °C	γ′-Solvustemperatur / °C	Solvustemperatur Zusatzphase / °C	Dichte / g/cm³
CoWAlloy 1	1396	1305	1070		8.83
CoWAlloy 2	1425	1365	1030		8.92
CoWAlloy 3	1406	1352	1006	1160	8.91
CoWAlloy 4	1389	1300/1353	1072		8.49
CoWAlloy 5	1381	1305/1364	1077		8.55
CoWAlloy 6	1403	1358	986	1107	8.52
CoWAlloy 7	--	--	--		8.92
CoWAlloy 8	--	--	--		8.31
Udimet720Li	1335 [5]	1240 [5]	1160 [6]		8.08
Waspaloy	1360 [5]	1330 [5]	1038 [7]		8.18

-- noch nicht bestimmt

Im Vergleich zu den beiden Referenzlegierungen Udimet720Li und Waspaloy liegen die γ′-Solvustemperaturen deutlich niedriger als für Udimet720Li, aber im Bereich von Waspaloy. Der große Vorteil der Co-Basis Superlegierungen offenbart sich allerdings beim Vergleich des Schmiede- bzw. Umformfensters, also des Unterschieds zwischen Solidus- und γ′-Solvustemperatur, wie mit Pfeilen in Abbildung 5.3 angedeutet.

Hier wird deutlich, dass die Co-Basis Superlegierungen im Allgemeinen ein breites Umformfenster aufweisen, was sie sehr interessant für die Anwendung als Schmiedelegierungen macht.

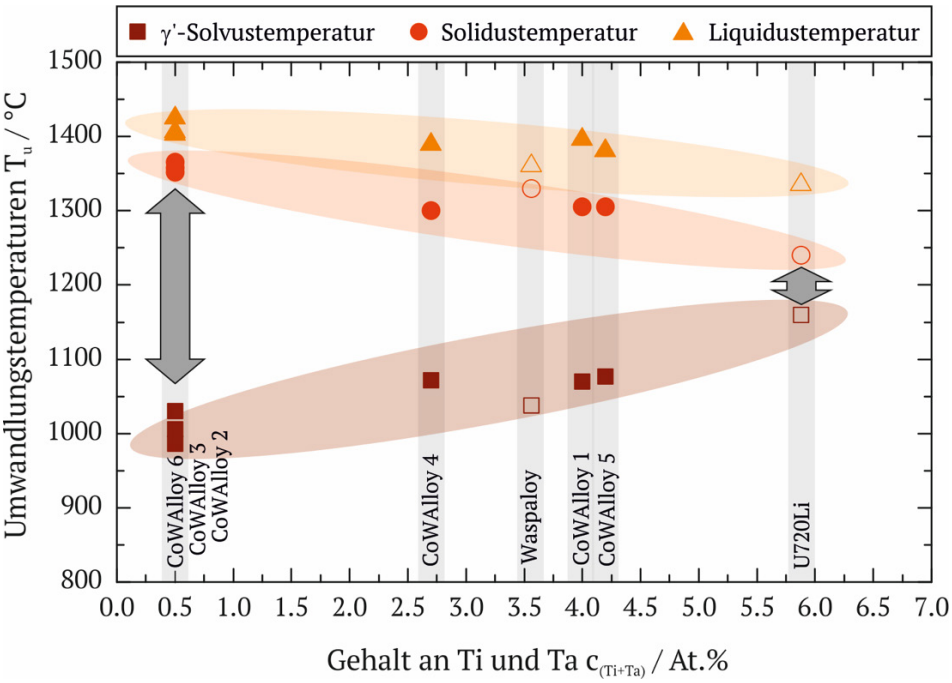


Abbildung 5.3: Zusammenhang der Umwandlungstemperaturen mit dem Gehalt an Ti und Ta. Daten für Udimet720Li und Waspaloy aus [5–7].

Allerdings geht ein breites Umformfenster häufig mit geringerer Festigkeit einher. Wichtig ist daher auch die Korrelation zwischen Umformbarkeit und Festigkeit, die im weiteren Verlauf der Arbeit hergestellt wird.

5.2 Wärmebehandlung und Mikrostruktur

Da die mechanischen Eigenschaften von Superlegierungen, wie in den Grundlagen an verschiedenen Stellen erörtert, stark von der eingestellten Mikrostruktur abhängen, wurde zunächst über gezielte Wärmebehandlungsvariationen eine festigkeitsoptimierte Mikrostruktur eingestellt. Diese wurde anschließend ausführlich charakterisiert, wobei neben den mikrostrukturellen Parametern wie der Korngröße und der γ′-Ausscheidungsverteilung sowie der Identifikation weiterer Phasen auch die chemische Zusammensetzung von γ- und γ′-Phase sowie die Gitterfehlpassung bestimmt wurden.

5.2.1 Einstellung eines festigkeitsoptimierten Gefüges durch Wärmebehandlung

Das durch das Walzen stark verformte Gefüge muss zunächst durch eine Rekristallisationswärmebehandung in ein versetzungsarmes Gefüge mit rekristallisierten Körnern überführt werden. Je nach Walzablauf und eingebrachter Verformung variiert die Rekristallisationstemperatur, weshalb für jede Legierung unterschiedliche Temperatur- und Zeitkombinationen untersucht wurden. Ziel war es, eine möglichst vollständige Rekristallisation, aber zugleich eine feine Korngröße zu erlangen. Abbildung 5.4 zeigt exemplarisch die Gefügestruktur von CoWAlloy1 nach unterschiedlichen Rekristallisationswärmebehandlungen. Bei 1000°C reichen 4 h nicht aus, um eine flächige Rekristallisation zu erzielen. Auch bei 1025 °C finden sich nach 4 h nur schmale rekristallisierte Bereiche entlang der Korngrenzen. Bei 1050 °C ergibt sich ein deutlich unterschiedliches Bild, das Gefüge scheint komplett rekristallisiert zu sein, wobei sich Bereiche mit gröberen Körnern sowie Bereiche mit feinen Körnern unterscheiden lassen. Nach 4 h bei 1075 °C ist das Gefüge ebenfalls vollständig rekristallisiert, allerdings sind die Bereiche mit größeren Körnern noch deutlicher vergröbert, es scheint also bereits sekundäre Rekristallisation eingetreten zu sein. Da diese Temperatur auch knapp über der γ′-Solvustemperatur liegt, ist eine Kornvergröberung zu erwarten, da der korngrenzpinnende Effekt von primärem γ′ wegfällt. Ziel der Rekristallisationswärmebehandlung ist es, ein komplett rekristallisiertes, jedoch noch möglichst feines, homogenes Korngefüge einzustellen. Als Rekristallisationswärmebehandlung wurde für CoWAlloy1 daher 1050 °C für 4 h gewählt, um eine feine Korngröße zu gewährleisten. Allerdings ergab sich aufgrund des Herstellungsprozesses eine recht inhomogene Verformungsstruktur, insbesondere in der Nähe von Rissen.

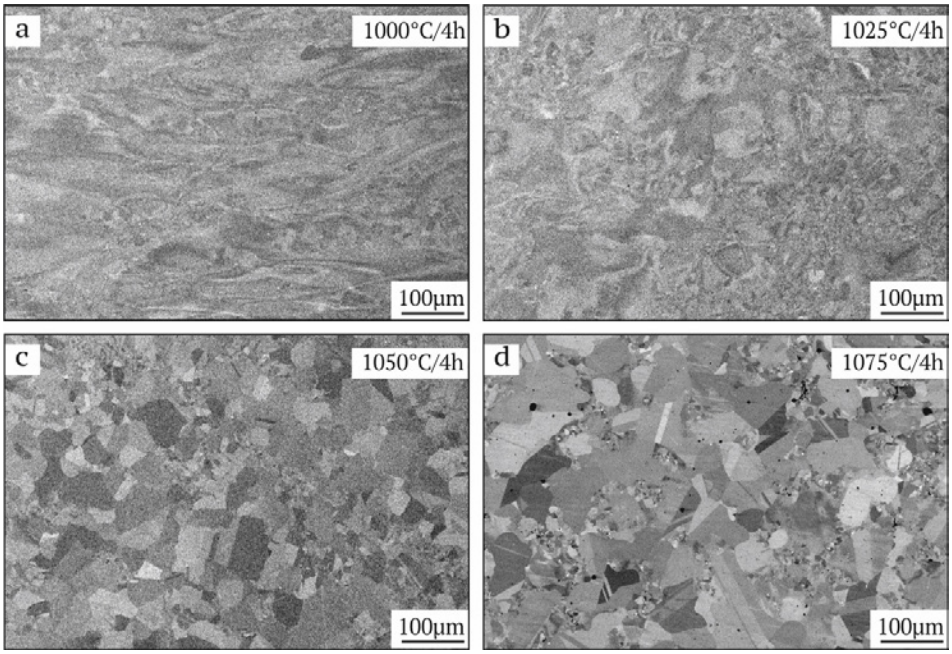


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen im BSE-Kontrast des Gefüges von CoWAlloy1 nach einer Rekristallisationswärmebehandlung bei a) 1000 C für 4h, b) 1025 C für 4h,c) 1050 C für 4h und d) 1075 C für 4h.

Eine vollständige Rekristallisation konnte deshalb mit den gewählten Parametern nicht immer erzielt werden. Für CoWAlloy1 wurde daher auch eine zusätzliche Rekristallisation für 4 h bei 1075 °C durchgeführt, um einen hohen Rekristallisationsgrad, jedoch eine noch immer feine Korngrößenverteilung zu erhalten. Eine Übersicht über die gewählten Rekristallisationsparameter für alle Legierungen bietet Tabelle 6 auf Seite 83. Hierbei ergibt sich eine deutliche Korrelation zum Umformgrad bzw. dem erreichten Kaliberdurchmesser, vgl. Tabelle 1. Die entsprechenden Mikrostrukturuntersuchungen des Rekristallisationsverhaltens für die Legierungen CoWAlloy2-8 zur Festlegung der jeweiligen Rekristallisationsparameter sind in mehreren Bachelor- und Masterarbeiten zu finden [174–179].

Im Anschluss an die Rekristallisation erfolgte die zweistufige Wärmebehandlung, um γ′ Ausscheidungen im Gefüge zu erzeugen. Auch hier wurden mehrere Parameter variiert und es wurde über die Messung der Vickershärte eine Bewertung hinsichtlich optimaler Festigkeit durchgeführt. Das Vorgehen wird im Folgenden exemplarisch anhand einiger Untersuchungen im Rahmen der Masterarbeit von Burak Yeni an CoWAlloy2 dargestellt [174], ähnliche Untersuchungen finden sich in weiteren

Bachelor- und Masterarbeiten [175–179]. Im ersten Wärmebehandlungsschritt wurde für CoWAlloy2 die Auslagerungsdauer zwischen 2, 4, 8 und 16 h sowie die Temperatur zwischen 800, 850 und 900 °C variiert. Zunächst soll der Einfluss der Auslagerungsdauer auf die γ′-Struktur betrachtet werden, vergleiche Abbildung 5.5.

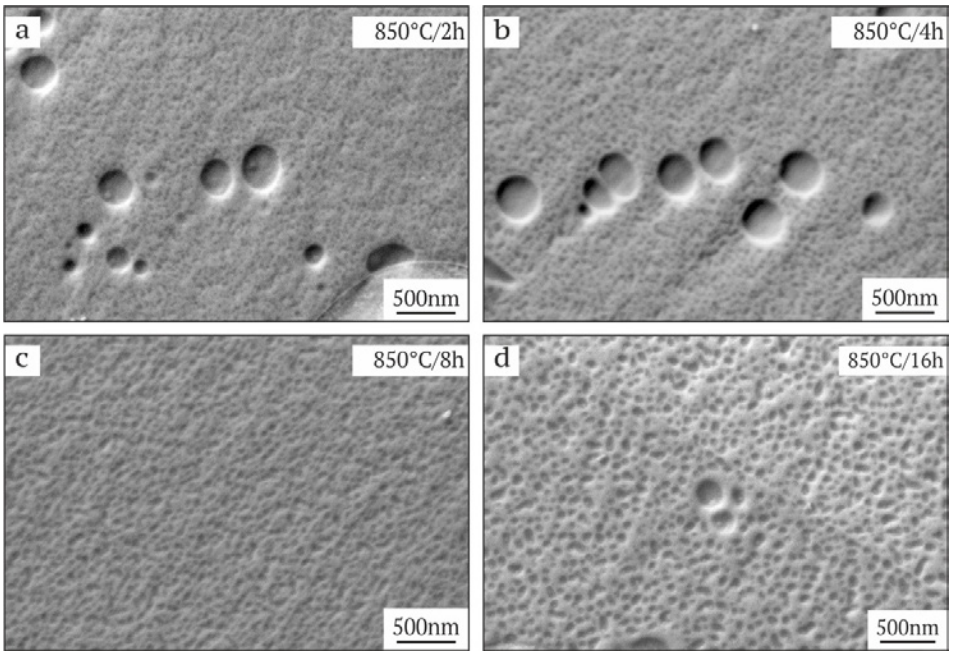


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen der γ′-Struktur der Legierung CoWAlloy2 nach Auslagerung bei 850 °C für a) 2 h, b) 4 h, c) 8 h und d) 16 h im SE-Kontrast.

Zunächst fällt auf, dass die Legierung zwei verschiedene γ′-Verteilungen aufweist. Bei den großen Teilchen handelt es sich um die bereits erwähnten primären γ′-Ausscheidungen, die bereits während des Rekristallisationsschrittes entstehen. Zusätzlich findet sich eine zweite γ′-Verteilung mit deutlich kleineren Teilchen, die während des ersten Auslagerungsschrittes erzeugt wurden. Es zeigt sich, dass die Ausscheidungsgröße mit zunehmender Auslagerungsdauer deutlich zunimmt. Eine Vermessung von jeweils 50 Teilchen aus den REM-Bildern ergab eine Teilchenradiuszunahme von etwa 20 nm nach 2 h auf ca. 40 nm nach 16 h. Die Vergröberung gehorcht dabei einem $\sqrt[3]{t}$–Gesetz, wie durch die Anpassung in Abbildung 5.6 a verdeutlicht wird. Ein solcher Zusammenhang wird für Teilchenvergröberung im Zuge der Ostwald-Reifung erwartet [180].

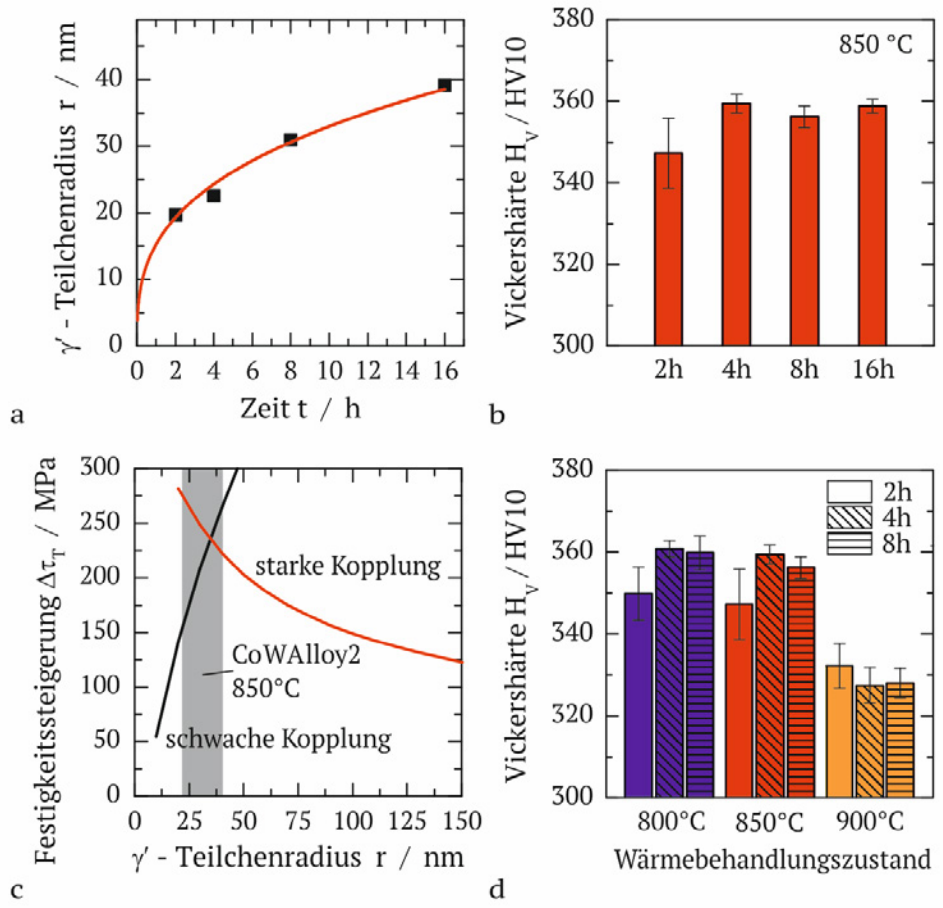


Abbildung 5.6: Korrelation von Teilchengrößen und Festigkeit für CoWAlloy2 a) Teilchenwachstum in Abhängigkeit der Zeit, b) gemessene Härte in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer, c) Einordung der Teilchengrößen in die errechnete Festigkeitskurve, d) gemessene Härte in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer und Auslagerungstemperatur.

Wird die für den jeweiligen Zustand gemessene Vickershärte H_V aufgetragen, zeigt sich, dass die Härte von zwei bis vier Stunden zunimmt und danach in etwa das gleiche Niveau hält (Abbildung 5.6 b).

Die Festigkeit ist wie bereits in den Grundlagen erläutert in Superlegierungen eng mit dem Teilchenradius verknüpft, da ab einem kritischen Teilchenradius der Verformungsmechanismus von schwacher Paarkopplung zu starker Paarkopplung wechselt und sich dabei der Festigkeitsbeitrag ändert (vgl. Kapitel 2.3). Basierend auf Gleichung 2.8 und 2.9 kann der theoretische Verlauf der Festigkeitssteigerung über den Teilchenradius für das ternäre System Co-Al-W berechnet werden. Als APB-Energie wurde

155 mJ/m² [73], als Schubmodul 101 GPa [181] und als Burgersvektorlänge die Länge einer $\frac{a}{2}\langle 110\rangle\{111\}$ Versetzung basierend auf einem γ-Gitterparameter von 0.358 nm [46,89], entsprechend also 0.253 nm, verwendet. Werden die ermittelten Teilchenradien von CoWAlloy2 mit der berechneten Kurve für Co-Al-W verglichen (Abbildung 5.6c), liegen sie in etwa im Bereich des Härtungsmaximums. Die für 2 h ausgelagerte Probe befindet sich noch im unteralterten Zustand, während die Teilchengröße nach 4 h Auslagerung vermutlich bereits kurz vor dem Härtungsmaximum liegt. Nach 8 h und 16 h ist das Maximum dementsprechend gerade erreicht bzw. knapp überschritten und es finden sich keine deutlichen Festigkeitsunterschiede.

Die Teilchengröße wird auch stark durch die Auslagerungstemperatur beeinflusst. Abbildung 5.7 a-c zeigt das γ/γ′-Gefüge nach Auslagerungen für jeweils 4 h bei 800, 850 und 900 °C. Wie auch über der Zeit nimmt hier die Teilchengröße deutlich zu, wobei ein Zusammenhang gemäß der Arrhenius-Gleichung zu erwarten ist. Werden die zugehörigen Härtewerte betrachtet, ist sehr deutlich ein Härteabfall von 850 °C bis 900 °C erkennbar.

Die niedrige Härte bei einer Auslagerung bei 900 °C weist zum einen darauf hin, dass die Teilchen im überalterten Zustand vorliegen, zum anderen kann jedoch auch ein mit der Temperatur abnehmender Volumenanteil die Festigkeit beeinflussen. Die Mikrostruktur nach dem zweiten Auslagerungsschritt bei 750 °C für 16 h ist in Abbildung 5.7 d-f dargestellt. Im Vergleich zum ersten Auslagerungsschritt (Abbildung 5.7 a-c) ist nur eine geringe Zunahme der Teilchengröße zu erkennen. Werden allerdings die Härtewerte betrachtet, ergeben sich deutliche Unterschiede, vgl. Abbildung 5.8.

Während für die bei 800 °C ausgelagerten Proben durch die zusätzliche Auslagerung kaum ein härtender Effekt erkennbar ist, steigt die Härte für die weniger festen Zustände nach Auslagerung bei 900 °C deutlich an. Die leichte Vergröberung der sekundären Ausscheidungen würde eigentlich einen gegenteiligen Effekt erwarten lassen. Ursächlich für die deutliche Zunahme der Festigkeit kann jedoch zum einen ein zusätzlicher Anstieg des γ′-Anteils aufgrund der niedrigeren Auslagerungstemperatur, zum anderen auch die Bildung einer dritten γ′-Verteilung in den γ Kanälen sein. Das tertiäre γ′ wird wie in Kapitel 2.1 erläutert in einigen Ni-Basis Superlegierungen genutzt, um die Festigkeit zu erhöhen.

Abbildung 5.7: REM-Aufnahmen der γ′-Struktur der Legierung CoWAlloy2 nach Auslagerung für 4 h bei a) 800 °C, b) 850 °C, c) 900 °C sowie nach zusätzlicher Auslagerung für 16 h bei 750 °C nach dem ersten Schritt für 4 h bei d) 800 °C, e) 850 °C, f) 900 °C im SE-Kontrast.

Die tertiären γ′-Ausscheidungen haben im Allgemeinen Durchmesser kleiner als 50 nm [30]. Liegen solche Ausscheidungen in der γ-Matrix vor, müssen Versetzungen neben dem Effekt der starken Paarkopplung durch die sekundären Ausscheidungen zugleich die Hinderniswirkung der schwachen Paarkopplung in der sonst leicht durchschneidbaren Matrix überwinden. Damit können tertiäre Ausscheidungen durchaus erheblich zur Festigkeitssteigerung beitragen. Allerdings müssen die Matrixkanäle breit genug sein, um eine neue Keimbildung und Ausscheidung zu ermöglichen.

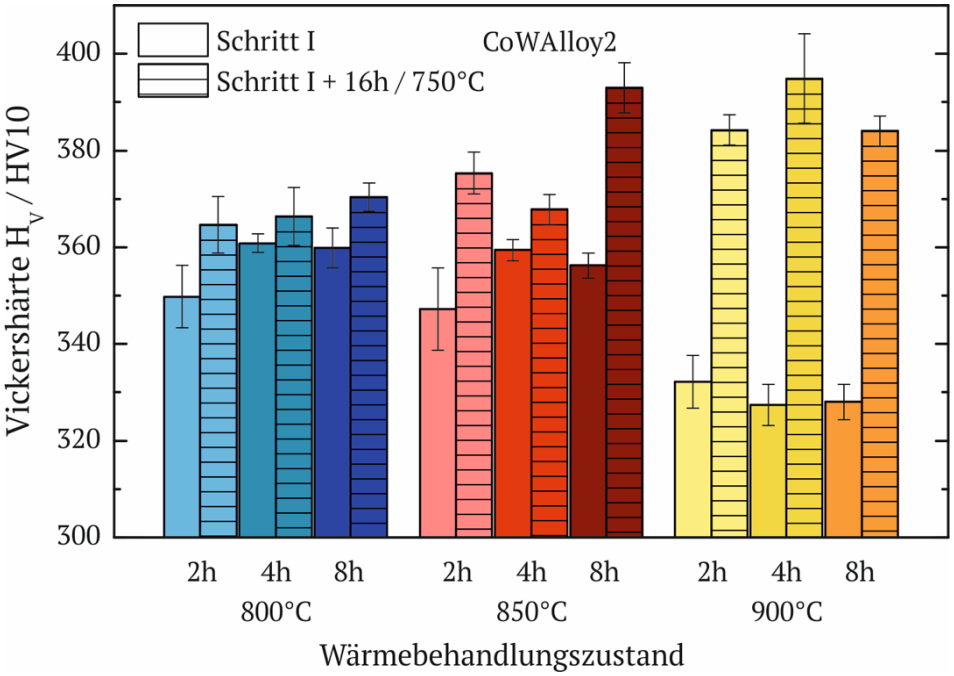


Abbildung 5.8: Härte von CoWAlloy2 in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer und –temperatur nach dem ersten und zweiten Auslagerungsschritt.

Für die bei 800 °C ausgelagerte Mikrostruktur liegt ein hoher Anteil an sehr feinen sekundären γ′-Ausscheidungen vor. Damit könnten die Diffusionswege so kurz sein, dass statt einer Neubildung von tertiären γ′-Teilchen eher ein Wachstum der sekundären γ′-Ausscheidungen stattfindet. Wird zusätzlich tertiäres γ′ gebildet, scheint dies nur in geringer Menge und mit ähnlichem Durchmesser möglich, sodass auch nur eine sehr geringe Festigkeitszunahme erzielt wird. Das deutlich gröbere sekundäre γ′-Gefüge

nach der Auslagerung bei 900 °C bietet dagegen viel Potential für weitere Härtung durch tertiäre γ′-Teilchen in den relativ breiten Matrixkanälen.

Die Ausscheidung der unterschiedlichen γ′-Teilchenverteilungen kann mit Hilfe von SANS-Messungen in-situ nachvollzogen werden. In Abbildung 5.9 sind zwei zweistufige Auslagerungsversuche am rekristallisierten Zustand (1000 °C/4h) von CoWAlloy2 dargestellt, welche jeweils zunächst aus einer Messung bei Raumtemperatur und anschließend jeweils zwei Messungen bei 900 °C bzw. 800 °C sowie 750 °C bzw. 725 °C sowie einer weiteren RT-Messung nach der Auslagerung bestehen. Jede Messung dauert ca. 1 h, sodass die beiden Messungen Wärmebehandlungen von 2 h/900 °C +2 h/750 °C sowie 2 h/800 °C +2 h/725 °C entsprechen. Es ist jeweils die gemessene Intensität I in Abhängigkeit des Streuvektors Q dargestellt.

Wird zunächst Abbildung 5.9 a betrachtet, liegt im rekristallisierten Ausgangszustand eine Population von sehr feinen γ′-Teilchen vor, was sich in einem Peak im SANS-Spektrum äußert. Basierend auf der Peakposition bei etwa 0.45 nm^{-1} lässt sich eine mittlere Teilchengröße von etwa 14 nm abschätzen. Das Auslagern bei 800 °C für 2 h führt zu einer leichten Vergröberung dieser Teilchen auf ca. 20 nm, erkennbar an einer Verschiebung des Peaks hin zu kleineren Streuvektoren. Der zweite Auslagerungsschritt ändert kaum noch etwas an der Teilchenverteilung, allerdings lässt sich eine deutlichere Ausprägung eines zweiten Peaks bei größeren Streuvektoren von ca. 0.6 nm^{-1} beobachten. Dies weist auf die Ausscheidung einer zweiten, wiederum deutlich feineren Ausscheidungspopulation, d.h. von tertiären γ′-Teilchen hin. Diese weisen eine mittlere Teilchengröße von ca. 10 nm auf.

In Abbildung 5.9 b ist die Auslagerung bei 900 °C und 750 °C dargestellt. Hier zeigt sich eine sehr ähnliche Anfangsteilchenverteilung mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 14 nm. Der Auslagerungsschritt bei 900 °C bewirkt nun jedoch eine deutliche Vergröberung der Teilchen auf einen Durchmesser von etwa 63 nm (Streuvektor ca. 0.1 nm^{-1}) sowie die Ausbildung einer zweiten Teilchenverteilung mit ca. 20 nm Durchmesser. Eine weitere Auslagerung bei 750 °C führt nicht zu einem merklichen Anwachsen der Teilchendurchmesser, jedoch zu einer deutlicheren Ausprägung des zweiten Peaks, was auf einen höheren Volumenanteil als für die 800 °C/725 °C-Messung schließen lässt. Abbildung 5.10 stellt die Härte nach einer ex-situ Wärmebehandlung bei 800 °C bzw. 900 °C für jeweils 2 h der Härte nach den SANS-Experimenten gegenüber.

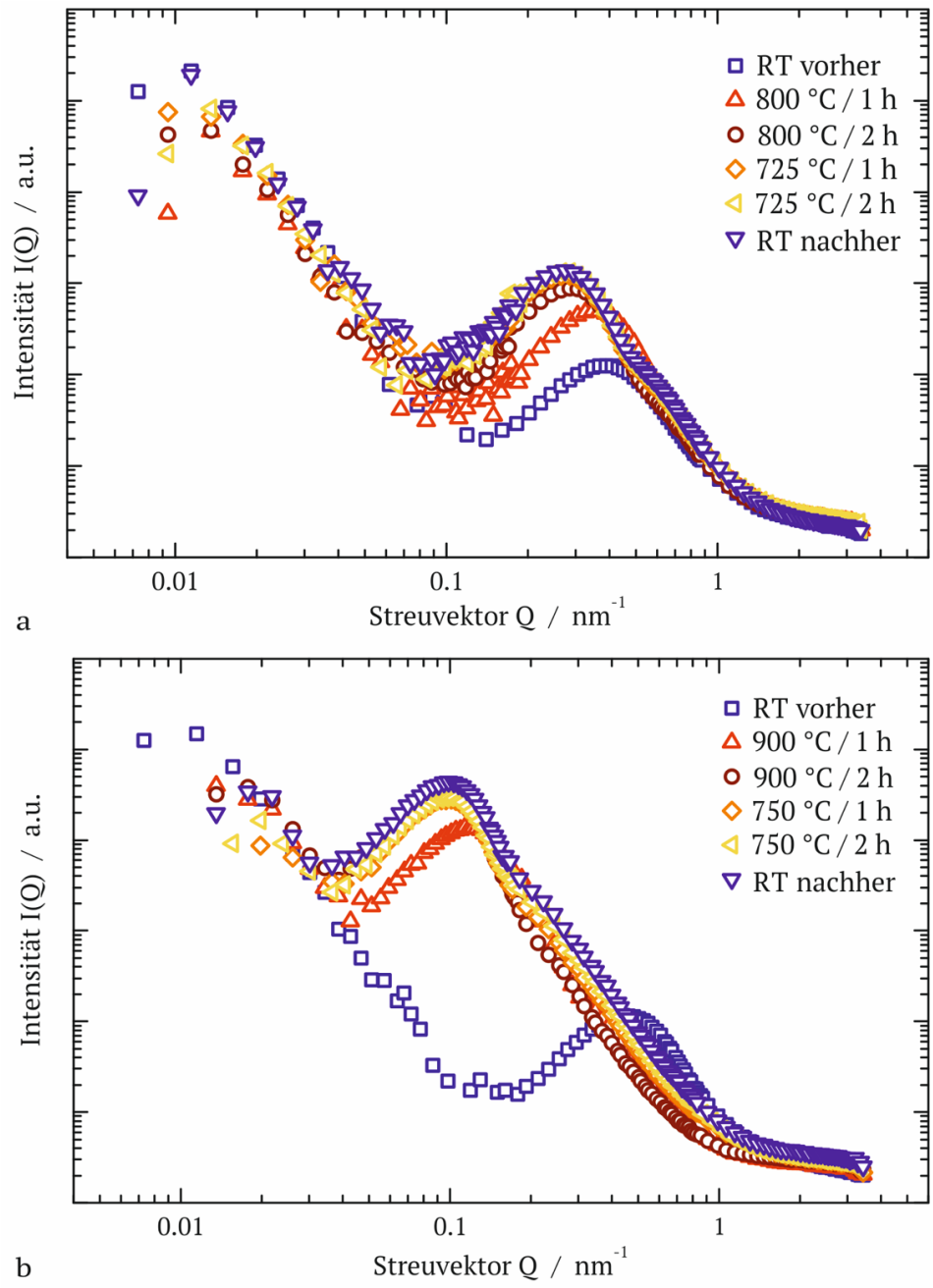


Abbildung 5.9: SANS-Spektren von Auslagerungswärmebehandlungen an CoWAlloy2 a) bei 800 °C und 725 °C und b) bei 900 °C und 750 °C. CoWAlloy2 lag vor den in-situ Messungen im rekristallisierten Ausgangszustand vor (1000 °C/4 h).

Es wird deutlich, dass der zweite Auslagerungsschritt bei 725 °C nach der 800 °C Auslagerung während der SANS-Messung keinen Härtegewinn bringt, wohingegen die zusätzlichen 2 h bei 750 °C nach der Auslagerung bei 900 °C eine deutliche Härtesteigerung bewirken. Diese Messungen bestätigen damit die aus den Härtemessungen gezogene Schlussfolgerung, dass eine Auslagerung bei niedrigen Temperaturen sehr feine sekundäre Teilchen erzeugt, sodass eine weitere Ausscheidung von tertiären Teilchen in den γ-Kanälen schwierig ist.

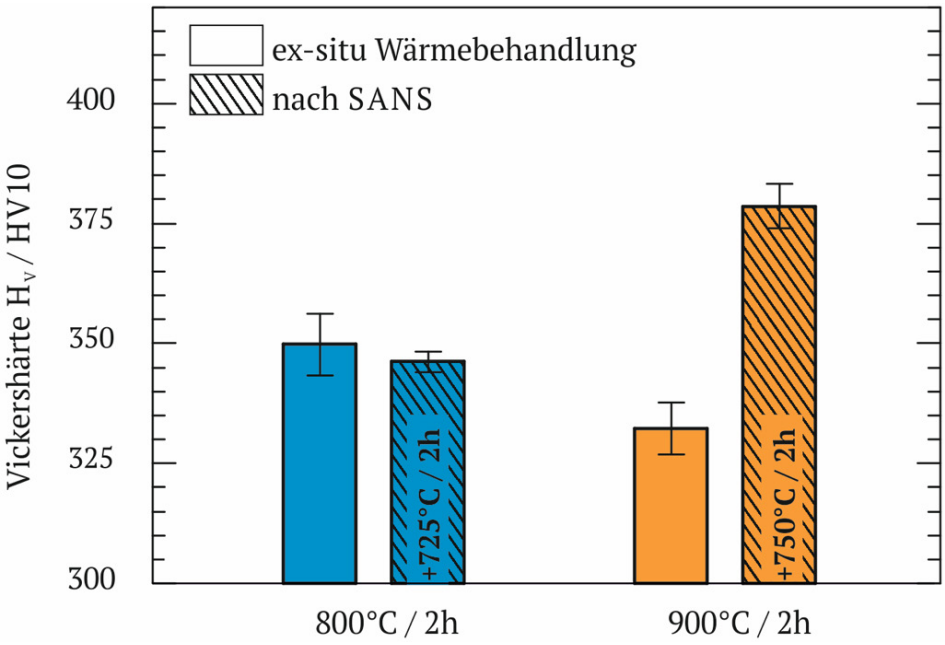


Abbildung 5.10: Härte von CoWAlloy2 nach den SANS-Messungen sowie dazu korrespondierenden ex-situ Wärmebehandlungen.

Zusätzlich ist der Temperaturunterschied relativ gering und damit auch der zu erwartende Anstieg des γ′-Volumenanteils. Beides führt dazu, dass der zweite Wärmebehandlungsschritt bei 725 °C nach voriger Auslagerung bei 800 °C nicht zu einer signifikanten Härtesteigerung führen kann. Die Ausscheidung von deutlich gröberem sekundärem γ′ ermöglicht die Ausscheidung von feinem tertiärem γ′ in den γ-Kanälen und zugleich eine Erhöhung des Volumenanteils. Damit kann der höhere Härtezuwachs durch den zweiten Auslagerungsschritt nach Auslagerung bei 900 °C im ersten Schritt erklärt werden.

Die höchste Härte wurde in der durchgeführten Versuchsreihe bei einer Auslagerung mit einem ersten Schritt bei 900 °C für 4 h und einem zweiten

Schritt bei 750 °C für 16 h erreicht. Ein ähnliches Bild ergab sich für nahezu alle untersuchten Legierungen (aufgeführt in Anhang B) und die Auslagerungswärmebehandlung 900 °C/4 h + 750 °C/16 h wurde für alle Legierungen daher als Standardwärmebehandlung ausgewählt. An diesem Zustand wurden umfassende REM sowie TEM-Untersuchungen durchgeführt, um das Gefüge sowie die drei Ausscheidungspopulationen zu charakterisieren.

5.2.2 Charakterisierung des vollausgelagerten Gefüges

Die Mikrostruktur aller Legierungen wurde im Hinblick auf die Korngrößenverteilung, sowie die beinhalteten Phasen und deren Anteile untersucht.

CoWAlloy1

Abbildung 5.11 zeigt zunächst eine Übersicht über das Gefüge der Legierung CoWAlloy1. In Abbildung 5.11 a ist eine EBSD-Aufnahme der Kornstruktur dargestellt, wobei die Farbcodierung auf die Lage der jeweiligen Kornnormalen im Standardorientierungsdreieck hinweist. Es ist erkennbar, dass CoWAlloy1 Bereiche mit sehr feinen Körnern, aber auch Bereiche mit deutlich gröberen Körnern aufweist. Zusätzlich finden sich auch einige größere nicht-rekristallisierte Bereiche, die durch ihre wasserfarbenartigen Farbverläufe gekennzeichnet sind. Diese entstehen durch die hohe noch vorhandene Versetzungsdichte und die damit verbundenen großen Kristallorientierungsunterschiede. Abbildung 5.11 b zeigt eine BSD-Aufnahme der Kornstruktur. Hier ist wiederum die inhomogene Korngrößenverteilung zu erkennen. Zusätzlich ist ein geringer Anteil einer Phase mit sehr hellem Kontrast an den Korngrenzen sichtbar, bei der es sich vermutlich um Karbide oder Boride handelt.

Bei höherer Vergrößerung wird auch die γ/γ'-Struktur sichtbar. In Abbildung 5.11 c heben sich die γ'-Teilchen mit hellem Kontrast deutlich vom dunkleren γ-Mischkristall ab. Es lassen sich hier zwei der bereits erwähnten γ'-Verteilungen unterscheiden, die größeren Primär- und kleineren Sekundärteilchen. Der helle Kontrast spiegelt das Verteilungsverhalten der Elemente wieder und impliziert, dass sich schwere Elemente wie W und Ta in den γ'-Ausscheidungen anreichern. Die Morphologie der Teilchen ist relativ kubisch, was auf eine höhere Gitterfehlpassung hindeutet. Der hohe Anteil an primären γ'-Ausscheidungen könnte eine korngrenzenpinnende Wirkung haben, was im späteren Verlauf des Kapitels beim Vergleich der Korngrößenverteilungen noch diskutiert wird.

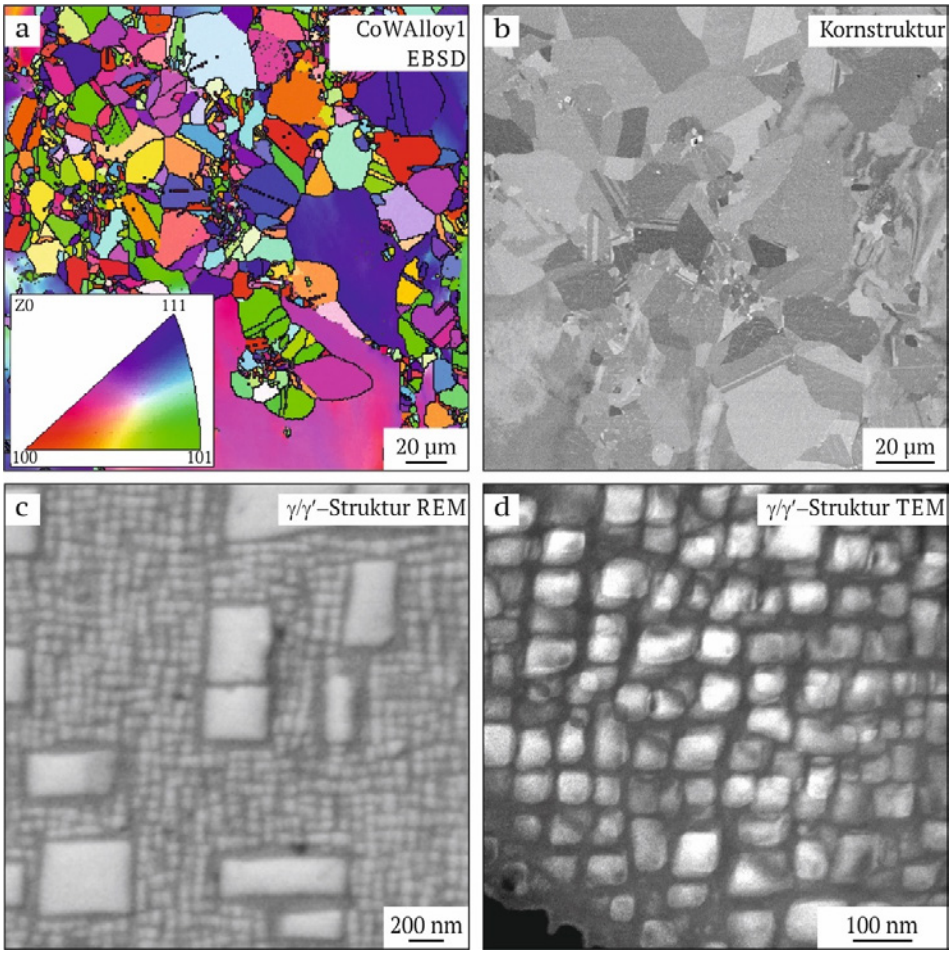


Abbildung 5.11: Mikrostruktur der vollausgelagerten Legierung CoWAlloy1: a) EBSD Mapping, b) REM-Aufnahme der Kornstruktur im BSE-Kontrast, c) REM-Aufnahme der γ/γ′-Struktur im BSE-Kontrast und d) TEM-Dunkelfeldaufnahme der γ/γ′-Struktur entlang einer [100]-Zonenachse unter Verwendung eines [010]-Beugungsreflexes.

Eine Untersuchung am TEM ermöglicht eine deutlichere Auflösung der sekundären γ′-Ausscheidungen. Bei genauer Betrachtung des dünnsten Probenbereiches am Rand des Dünnungsloches (links unten im Bild) können auch vereinzelt tertiäre γ′-Teilchen ausgemacht werden. Die sehr kleinen Ausscheidungen scheinen noch keine kubische Form zu besitzen, sondern eher rund zu sein. Dies entspricht auch der Theorie der Teilchenvergröberung in Superlegierungen, wobei davon ausgegangen wird, dass sehr kleine kohärente Teilchen sich zunächst sphärisch ausscheiden und erst ab einem bestimmten Teilchenradius der Einfluss der Gitterfehlpassung und der damit eingebrachten Kohärenzspannung groß genug ist, um

eine Morphologieänderung hin zu kubischen Teilchen zu bewirken [11]. Eine höhere Gitterfehlpassung führt demnach zu einem früheren Übergang von sphärischen zu kubischen Ausscheidungen.

CoWAlloy2

Das Gefüge der Legierung CoWAlloy2 ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Wie auch für CoWAlloy1 zeigt sich eine inhomogene Korngrößenverteilung.

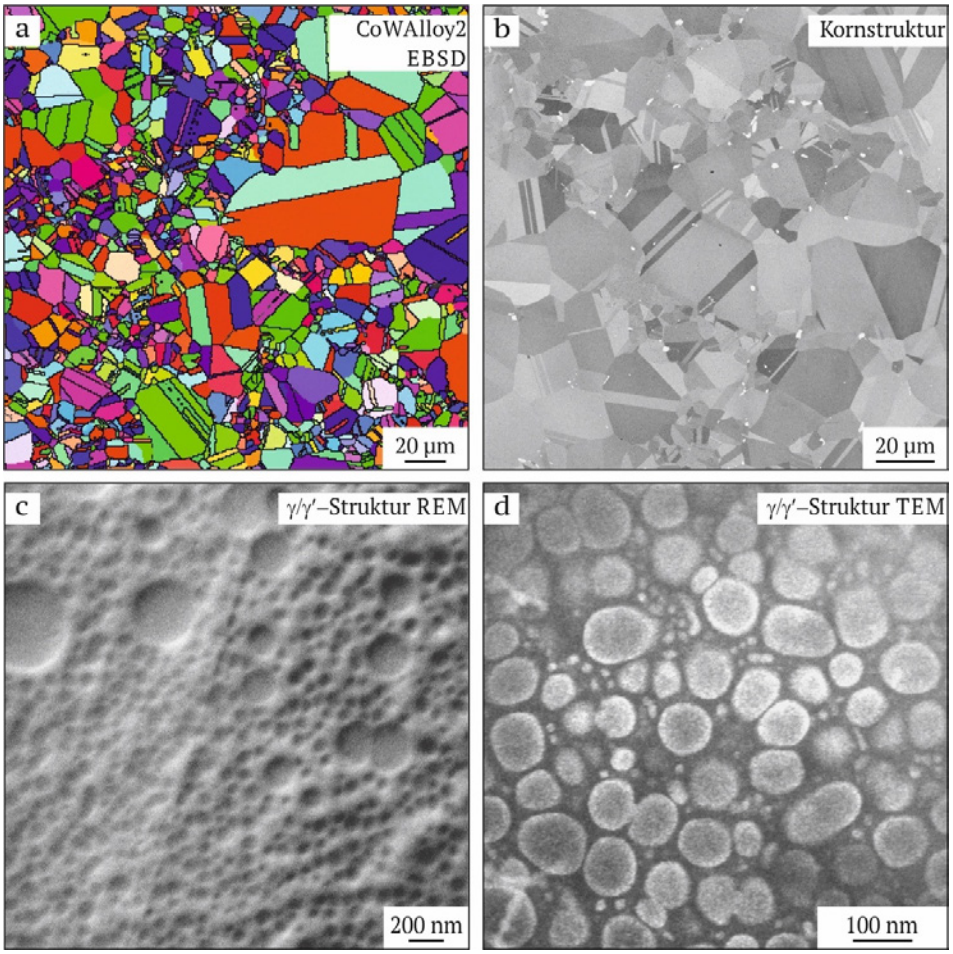


Abbildung 5.12: Mikrostruktur der vollausgelagerten Legierung CoWAlloy2: a) EBSD Mapping, b) REM-Aufnahme der Kornstruktur im BSE-Kontrast, weiße Pfeile markieren nicht rekristallisierte Bereiche, c) REM-Aufnahme der γ/γ′-Struktur im SE-Kontrast und d) TEM-Dunkelfeldaufnahme der γ/γ′-Struktur entlang einer [100]-Zonenachse unter Verwendung eines [010]-Beugungsreflexes.

Das EBSD-Mapping zeigt keine nicht rekristallisierten Bereiche, die REM-Aufnahme in Abbildung 5.12 b lässt jedoch wenige dieser Bereiche erkennen (markiert mit weißen Pfeilen). Es wurde wiederum ein geringer Anteil an Karbiden oder Boriden ausgeschieden, die an ihrem sehr hellem Kontrast zu erkennen sind. Die Analyse der γ′-Struktur (Abbildung 5.12 c,d) zeigt ebenfalls eine trimodale Verteilung, wobei sowohl die primären, also auch die tertiären und sekundären γ′-Ausscheidungen eine sphärische Morphologie aufweisen. Im Vergleich zu CoWAlloy1 ist dies ein deutlicher Unterschied. Der Anteil an primären γ′-Ausscheidungen ist wesentlich geringer als für CoWAlloy1, der Anteil an tertiärem γ′ scheint für CoWAlloy2 allerdings höher zu sein. Die Ausscheidung von tertiärem γ′ könnte durch die aufgrund der sphärischen Form breiteren γ-Kanäle begünstigt werden. Um die auftretenden Karbide oder Boride zu identifizieren, wurden Datensätze für verschiedene Karbide/Boride mit Hilfe der Software Maud an ein Beugungsspektrum der Legierung CoWAlloy2 angepasst, vgl. Abbildung 5.13. Die Reflexpositionen von γ- und γ′-Phase sind oberhalb angezeigt. Die zusätzlichen Reflexe (schwarze Pfeile) werden vermutlich von zu untersuchenden Karbiden oder Boriden verursacht, da keine weiteren Phasen in der Mikrostruktur identifiziert werden konnten.

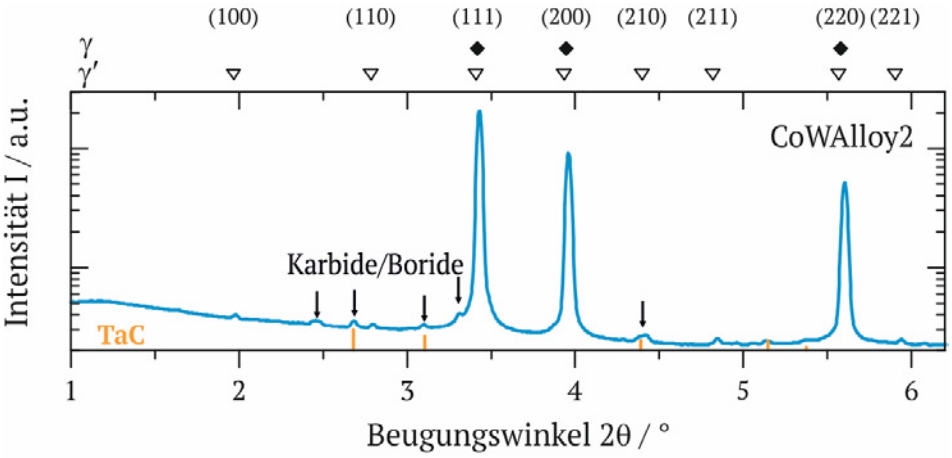


Abbildung 5.13: Synchrotron-Beugungsspektrum von CoWAlloy2. Die Peaks der Karbide oder Boride sind mit schwarzen Pfeilen markiert, die Reflexe von γ und γ′ oberhalb angezeichnet. Die Positionen des TaC sind als Balken in orange dargestellt. Nach [182]

Nur für kubisches TaC der Raumgruppe Fm3m konnte eine Übereinstimmung für einige der Karbidreflexe ermittelt werden, wobei der angegebene Gitterparameter von 4.4540 Å [183] auf 4.5798 Å erhöht wurde. Dies könnte darauf hindeuten, dass noch weitere Elemente wie beispielsweise Zr oder

Hf eingelagert sind, welche den Gitterparameter erhöhen. Da nicht alle der zusätzlichen Reflexe TaC zugeordnet werden können, könnten auch mehrere Karbide oder Boride im Gefüge vorliegen.

CoWAlloy3

Für die Mo-haltige Legierung CoWAlloy3 ergibt sich ein deutlich anderes Gefüge, vgl. Abbildung 5.14.

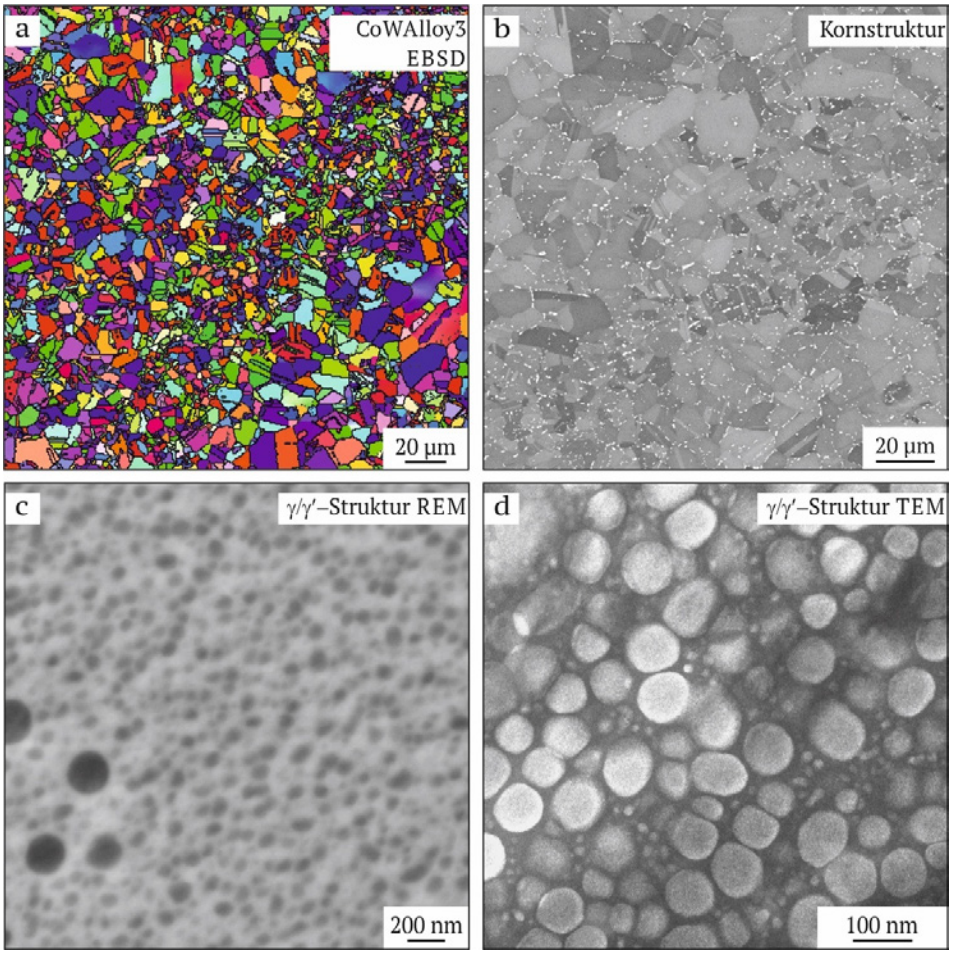


Abbildung 5.14: Mikrostruktur der vollausgelagerten Legierung CoWAlloy3: a) EBSD Mapping, b) REM-Aufnahme der Kornstruktur im BSE-Kontrast, c) REM-Aufnahme der γ/γ′-Struktur im SE-Kontrast und d) TEM-Dunkelfeldaufnahme der γ/γ′-Struktur entlang einer [100]-Zonenachse unter Verwendung eines [010]-Beugungsreflexes.

Die EBSD-Aufnahme zeigt ein extrem feines Korngefüge mit deutlich geringerer Inhomogenität und wenigen nicht rekristallisierten Bereichen.

Eine REM-Analyse der Kornstruktur in Abbildung 5.14 b lässt erkennen, dass sich eine Phase mit hellem Kontrast entlang der Korngrenzen zu einem relativ hohen Anteil ausgeschieden hat. Die Zugabe von Mo zur Referenz CoWAlloy2 hat damit erfolgreich die Ausscheidung einer dritten Phase bewirkt, die eine Verfeinerung des Gefüges und damit ein Pinnen der Korngrenzen während der Rekristallisation bewirkt hat. Der Effekt von korngrenzpinnenden Phasen wird in Kapitel 5.3 im Detail analysiert. Bezüglich der γ/γ′-Struktur ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei CoWAlloy2, es liegen wenige primäre γ′-Teilchen vor, die TEM-Analyse in Abbildung 5.14 c zeigt jedoch neben den sekundären auch einen deutlichen Anteil an tertiären γ′-Teilchen. Die Morphologie ist für alle drei Größenverteilungen sphärisch und deutet somit auf eine geringe Gitterfehlpassung hin.

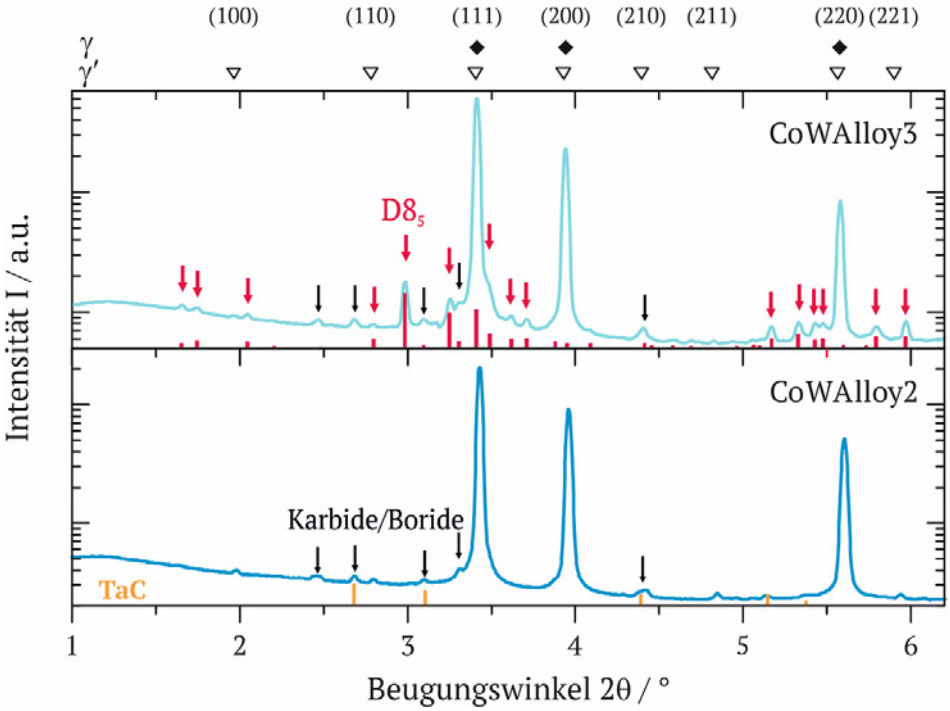


Abbildung 5.15: Synchrotron-Beugungsspektren von CoWAlloy3 und CoWAlloy2. Die Peaks der Karbide oder Boride sind mit schwarzen Pfeilen markiert. Die zusätzlichen Peaks in CoWAlloy3 (rote Pfeile) korrespondieren mit einer $D8_5$-Struktur. Nach [182]

Von besonderem Interesse war es für CoWAlloy3, die eingebrachte Phase zu identifizieren. Dazu wurden Synchrotronbeugungsmessungen zur Analyse der Kristallstruktur sowie TEM-EDX zur Bestimmung der Zusammensetzung eingesetzt. Basierend auf vorhergehenden Untersuchungen

lässt sich bei Zugabe von Mo zu Co-Basis Superlegierungen die Ausscheidung der χ-Phase Co_3Mo mit $D0_{19}$ Kristallstruktur [65,105,108,109], der β-Phase CoAl mit B2 Struktur [65,105], sowie der μ-Phase Co_7Mo_6 mit $D8_5$ Struktur [109] erwarten.

Die Ergebnisse der Beugungsuntersuchung sind in Abbildung 5.15 für CoWAlloy3 im Vergleich zu der oben bereits gezeigten CoWAlloy2 gezeigt. Während das Röntgenspektrum für CoWAlloy2 nur Peaks der γ und γ′-Phase sowie einige Reflexe der Karbide/Boride aufweist (markiert mit schwarzen Pfeilen), sind mehrere spezifische Peaks im Spektrum von CoWAlloy3 sichtbar (markiert mit roten Pfeilen). Diese konnten der $D8_5$ Struktur zugeordnet werden. Die EDX-Messung am TEM ergab für die Phase eine Zusammensetzung von etwa 32 At. % Co, 10.5 At. % Ni, 10.5 At. % Cr, 40.6 At. % W und 5.4 At. % Mo. Dies deutet auf eine μ-Phase mit der Zusammensetzung $(Co,Ni,Cr)_7(W,Mo)_6$ hin. Der Hauptbestandteil der μ-Phase ist W, das Vorhandensein von Mo scheint also die Ausscheidung der W-haltigen Co_7W_6 Phase zu begünstigen.

CoWAlloy4

Das Gefüge von CoWAlloy4, einer Legierung mit erhöhtem Ti-Gehalt im Vergleich zu CoWAlloy2, ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Hier ist hervorzuheben, dass sich eine deutlich gröbere Kornstruktur eingestellt hat, die für die EBSD-Aufnahme verwendete Vergrößerung ist deutlich kleiner als für die vorherigen Aufnahmen. Grund hierfür sind die höhere Walztemperatur und der geringere Umformgrad, die dazu führten, dass weniger Verformung bzw. Versetzungen eingebracht wurden. Damit war die Triebkraft für die Rekristallisation verringert und es mussten auch höhere Rekristallisationstemperaturen gewählt werden, vgl. Tabelle 6.

Das Gefüge wirkt insgesamt homogener und es finden sich nur die auch in den anderen Legierungen vorkommenden Karbide in geringer Konzentration. Die höhere Rekristallisationstemperatur führt auch dazu, dass kaum primäres γ′ gebildet wird. Die sekundären γ′-Teilchen haben im Gegensatz zu CoWAlloy2 eine leicht kubische Struktur, es finden sich aber auch sphärische tertiäre γ′-Teilchen (Abbildung 5.16 c,d).

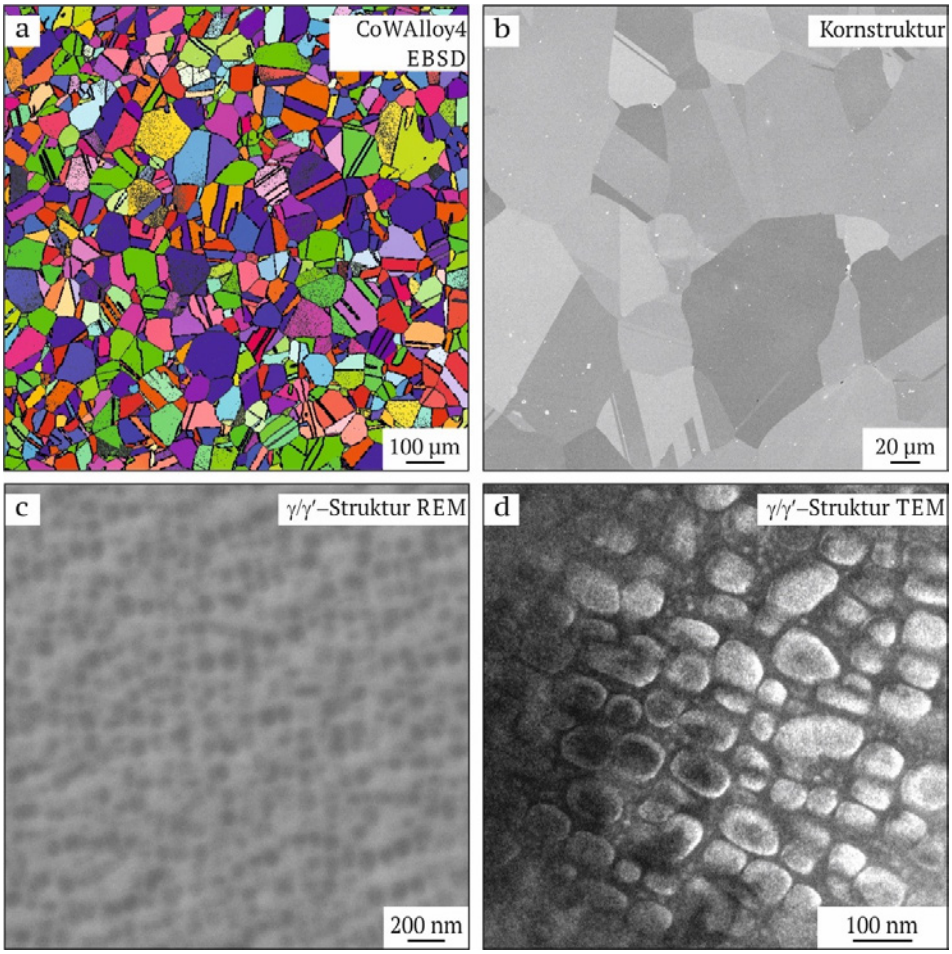


Abbildung 5.16: Mikrostruktur der vollausgelagerten Legierung CoWAlloy4: a) EBSD Mapping, b) REM-Aufnahme der Kornstruktur im BSE-Kontrast, c) REM-Aufnahme der γ/γ'-Struktur im SE-Kontrast und d) TEM-Dunkelfeldaufnahme der γ/γ'-Struktur entlang einer [100]-Zonenachse unter Verwendung eines [010]-Beugungsreflexes.

CoWAlloy5

Die Legierung CoWAlloy5 mit noch höherem Ti/(Al+W)-Verhältnis zeigt ein ähnlich grobes Korngefüge (Abbildung 5.17 a,b), da sie ebenfalls bei einer höheren Temperatur von 1075 °C rekristallisiert werden musste. Auch hier findet sich eine geringe Menge an Karbiden im Gefüge.

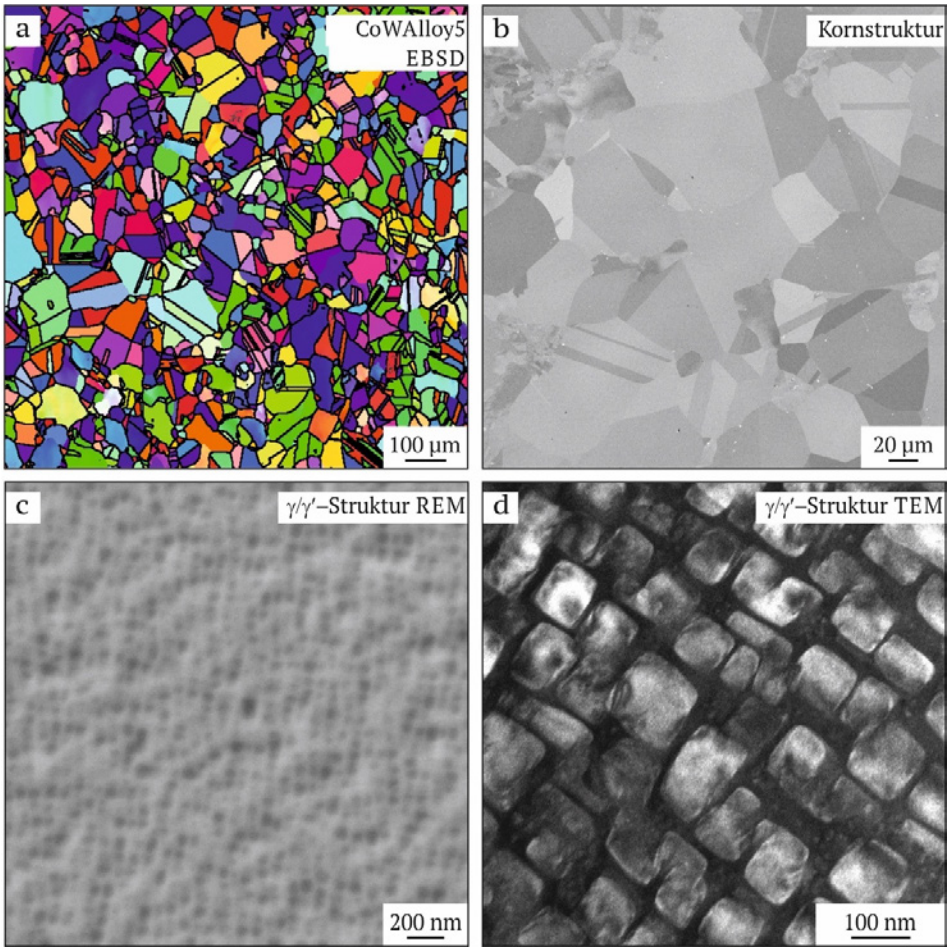


Abbildung 5.17: Mikrostruktur der vollausgelagerten Legierung CoWAlloy5: a) EBSD Mapping, b) REM-Aufnahme der Kornstruktur im BSE-Kontrast, c) REM-Aufnahme der γ/γ′-Struktur im SE-Kontrast und d) TEM-Dunkelfeldaufnahme der γ/γ′-Struktur entlang einer [100]-Zonenachse unter Verwendung eines [010]-Beugungsreflexes. Weiße Pfeile verdeutlichen die tertiären γ′-Teilchen.

Bei Betrachtung der γ′-Struktur wird erneut deutlich, dass primäre γ′-Teilchen kaum vorkommen. Die sekundären γ′-Ausscheidungen zeigen eine deutlich kubische Struktur, was auf eine hohe Gitterfehlpassung hinweist. In den γ-Kanälen befinden sich ebenfalls kleine sphärische tertiäre γ′-Teilchen (mit weißen Pfeilen markiert).

CoWAlloy6

Die Mikrostruktur von Legierung CoWAlloy6 mit einem sehr hohen Al-Gehalt unterscheidet sich deutlich von den Ti-angereicherten Legierungen, wie aus Abbildung 5.18 hervorgeht.

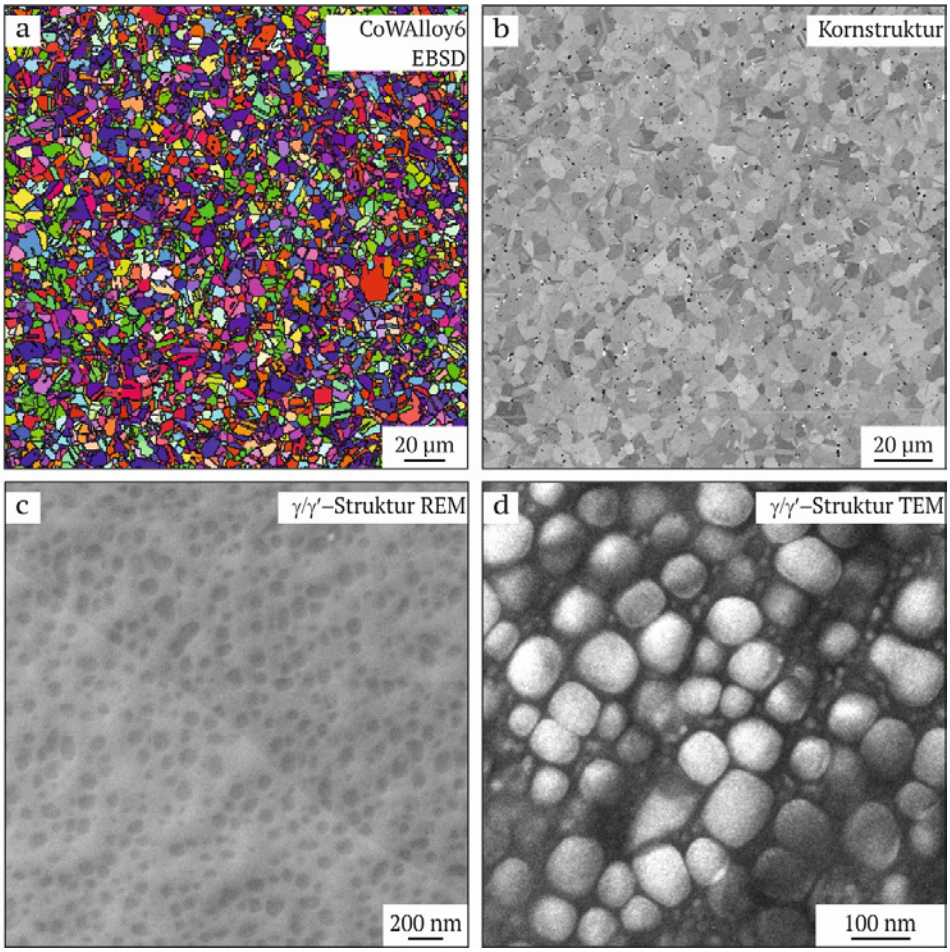


Abbildung 5.18: Mikrostruktur der vollausgelagerten Legierung CoWAlloy6: a) EBSD Mapping, b) REM-Aufnahme der Kornstruktur im BSE-Kontrast, c) REM-Aufnahme der γ/γ'-Struktur im SE-Kontrast und d) TEM-Dunkelfeldaufnahme der γ/γ'-Struktur entlang einer [100]-Zonenachse unter Verwendung eines [010]-Beugungsreflexes.

Die EBSD-Aufnahme zeigt ein sehr feines und gleichzeitig homogenes Korngefüge. Wird das Gefüge im BSE-Kontrast betrachtet, zeigt sich, dass eine Phase mit dunklem Kontrast zu einem relativ hohen Anteil an den Korngrenzen vorliegt. Diese Phase scheint wie für die Legierung CoWAlloy3 ein Pinnen der Korngrenzen während der Rekristallisation zu

gewährleisten. Die γ/γ′-Mikrostruktur ist in Abbildung 5.18 c und d dargestellt. Im Vergleich zu den vorherigen Mikrostrukturen scheint der γ′-Anteil in diesen Legierungen etwas geringer zu sein und es finden sich wiederum kaum primäre γ′-Ausscheidungen. Die Ausscheidungen sind sphärisch, es scheint daher keine große Gitterfehlpassung vorzuliegen. Die TEM-Aufnahme lässt auch wieder deutlich tertiäres γ′ erkennen.

Um die Struktur der zusätzlich erzeugten Phase zu bestimmen, wurden wieder HEXRD-Messungen herangezogen. Ein Röntgenbeugungsspektrum von CoWAlloy6 ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Es zeigen sich die deutlichen Peaks der γ-Phase, nur sehr kleine Peaks der γ′-Phase, einige Peaks die vermutlich den Karbiden zugeordnet werden können, sowie einige weitere Peaks. Diese entsprechen Peaks der B2-Struktur. Dieses Ergebnis wurde zusätzlich durch EBSD-Spotmessungen bestätigt.

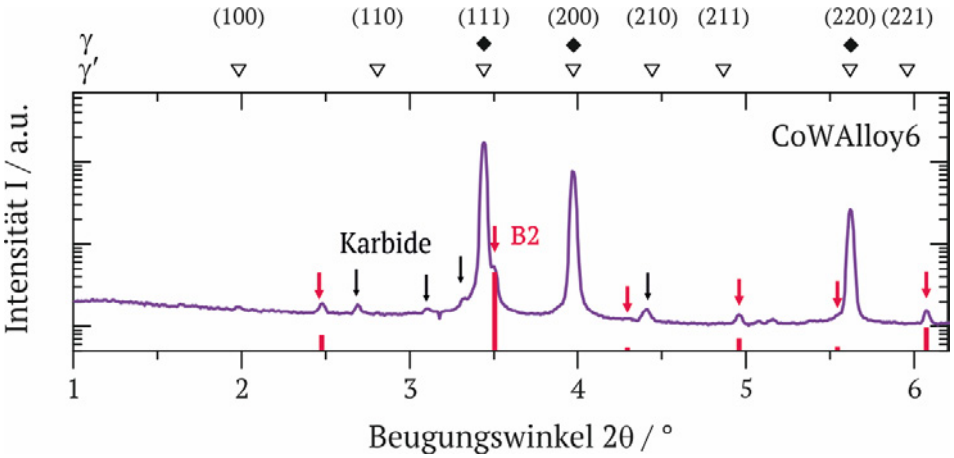


Abbildung 5.19: Synchrotron-Beugungsspektrum von CoWAlloy6. Die Peaks der Karbide/Boride sind mit schwarzen Pfeilen markiert. Die zusätzlichen Peaks in CoWAlloy6 (rote Pfeile) korrespondieren mit einer B2-Struktur. Nach [184]

Abbildung 5.20 zeigt eine REM-Aufnahme eines Korngrenzenbereichs von CoWAlloy6 mit der zusätzlichen Phase (dunkelgrau), sowie einiger Karbidteilchen und die zugehörigen EDX-Elementverteilungskarten. Es zeigt sich deutlich, dass die Korngrenzphase an Al und Ni angereichert ist, während Co und Cr nur in geringem Maße detektiert werden. Zusammen mit der B2-Gitterstruktur lässt dies eine Identifikation der Korngrenzphase als β-(Ni,Co)Al zu.

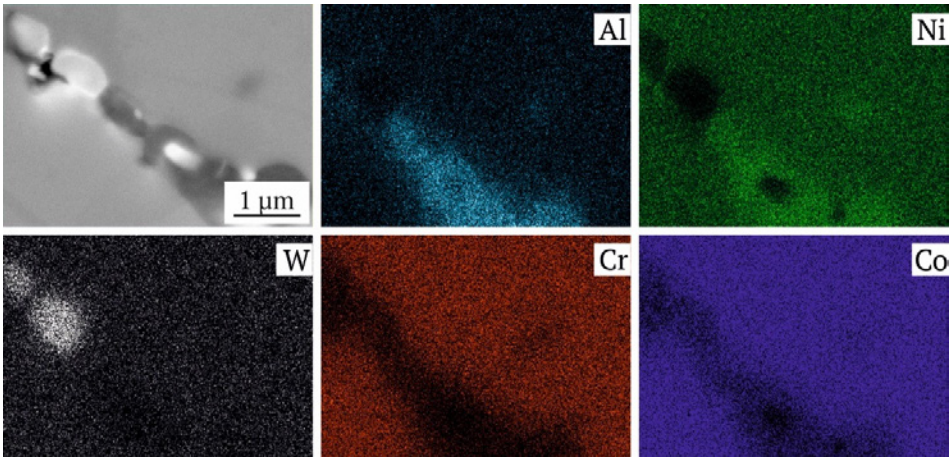


Abbildung 5.20: EDX-Elementverteilungskarten der Zusatzphase in CoWAlloy6. Nach [184]

CoWAlloy7

Auch die Legierung CoWAlloy7 sollte eine korngrenzenpinnende Phase ausscheiden, wobei dies hier statt eines erhöhten Al/W-Verhältnisses oder der Zugabe von Mo durch die Zugabe von Nb realisiert werden sollte. Die Mikrostruktur in Abbildung 5.21 zeigt jedoch, dass keine Kornfeinung erreicht wurde, sondern im Gegenteil die aus dem geringen Umformgrad resultierende hohe Rekristallisationstemperatur zu einem sehr grobkörnigen Gefüge geführt hat. Im Gefüge findet sich auch nur ein sehr geringer Anteil einer Phase mit hellem Kontrast. Nb zeigt damit ein deutlich geringeres Ausscheidungspotential als Mo in CoWAlloy3. Die γ/γ'-Struktur besteht aus sekundären und tertiären γ'-Ausscheidungen, die im Gegensatz zu CoWAlloy2 eine undefiniertere Form aufweisen. Die Ausscheidungen sind leicht kubisch und teilweise zusammengewachsen, sodass sich höhere Aspektverhältnisse ergeben als in den anderen Legierungen.

Zur Analyse der hellen Phase wurde REM-EDX verwendet. Ein erstes Mapping ergab, dass es sich bei den hell kontrastierten Bereichen um zwei verschiedene Phasen handelt (vgl. Abbildung 5.22). In Phase A reichern sich Hf, Ta, Nb und C an, wohingegen Phase B einen deutlich erhöhten W-Gehalt zeigt.

Quantitative Messungen bestätigen dieses Ergebnis, wie den in Abbildung 5.23 aufgetragenen Messdaten entnommen werden kann.

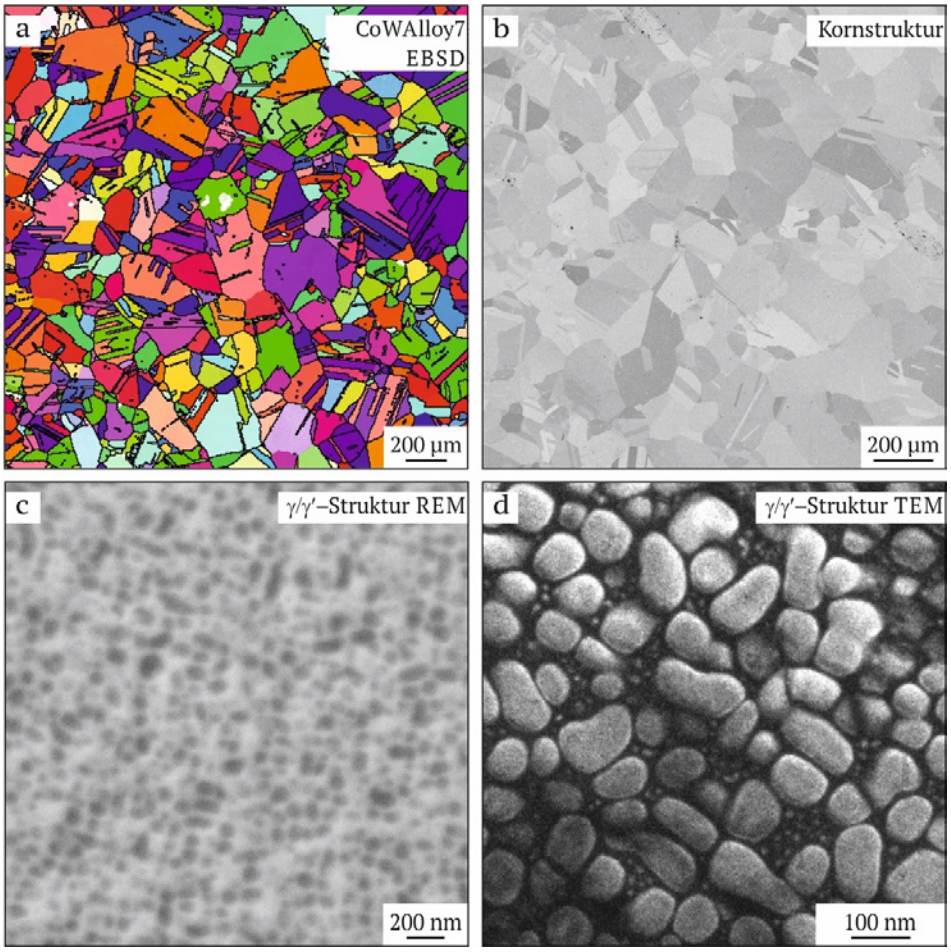


Abbildung 5.21: Mikrostruktur der vollausgelagerten Legierung CoWAlloy7: a) EBSD Mapping, b) REM-Aufnahme der Kornstruktur im BSE-Kontrast, c) REM-Aufnahme der γ/γ′-Struktur im SE-Kontrast und d) TEM-Dunkelfeldaufnahme der γ/γ′-Struktur entlang einer [100]-Zonenachse unter Verwendung eines [010]-Beugungsreflexes.

Die Messung von C mittels EDX ist nur schwer möglich, da sowohl die Probenkammer, als auch die Probenoberfläche mit C kontaminiert sind und zusätzlich EDX nicht sehr sensitiv für leichte Elemente ist. Für eine quantitative Auswertung wurde daher zunächst der Kohlenstoffgehalt im γ/γ′-Verbund als Hintergrund-Kohlenstoffgehalt eingestuft, der sich auf etwa 10 % belief. Für Phase A wurde allerdings ein Gehalt von 40 % C gemessen (Abbildung 5.23 a), sodass ca. 30 % wirklich in der Phase enthalten sein dürften. Zusätzlich wird aufgrund der geringen Größe der Phase und des großen Wechselwirkungsbereichs von Elektronen und Material im REM neben der Phase auch der γ/γ′-Verbund mitgemessen.

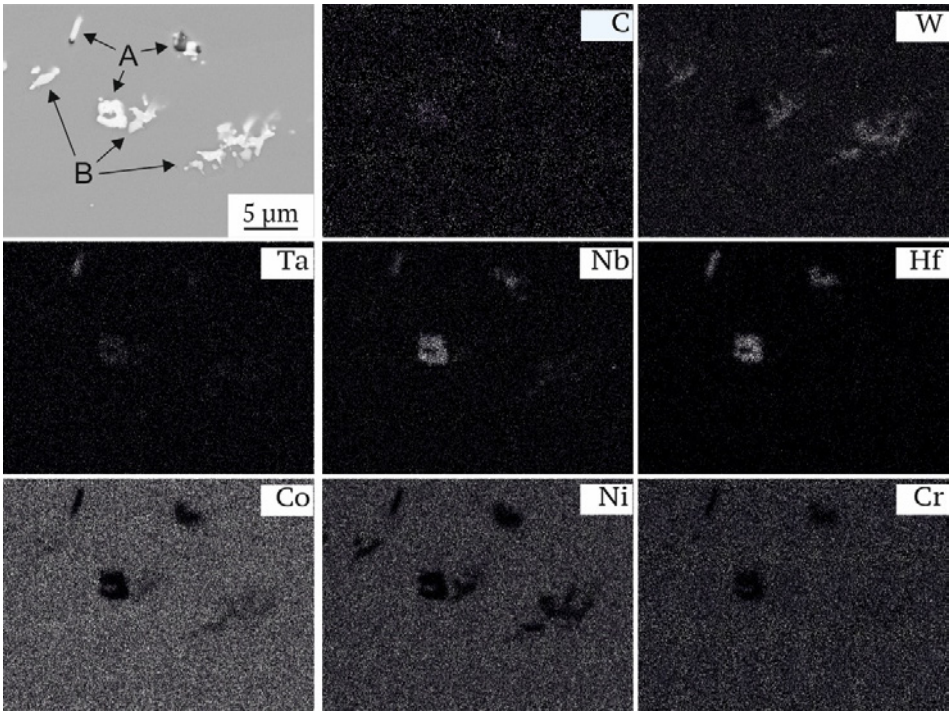


Abbildung 5.22: EDX-Elementverteilungskarten der Zusatzphasen in CoWAlloy7.

Daher wurden für die Auswertung nur diejenigen Elemente, die eine deutliche Veränderung zum γ/γ′-Verbund zeigten, herangezogen. Die gemessenen Gehalte an Hf, Ta, Nb und C wurden dann auf 100 % normiert, um eine Einschätzung über die Phasenzusammensetzung treffen zu können. Hier ergibt sich eine etwa 50:50 Zusammensetzung zwischen C und Metall, was auf ein Karbid vom Typ MC schließen lässt. Hf, Ta und W gelten allgemein als starke Karbidbildner und MC-Former [10] und TaC konnte auch in der Legierung CoWAlloy2 identifiziert werden. Damit scheint es sich bei Phase A um die Karbide zu handeln, die auch in allen anderen Legierungen vorhanden sind.

Für Phase B wurde wie im γ/γ′-Verbund ein C-Gehalt von etwa 10 % gemessen und dieser daher nicht in die Auswertung übernommen. Im Vergleich zwischen γ/γ′-Verbund und Phase B in Abbildung 5.23 b, zeigt sich, dass die Elemente Co, Ni, Cr, W und Nb sich anders Verteilen als es für den mitgemessenen γ/γ′-Verbund zu erwarten wäre und wurden deshalb für die Auswertung berücksichtigt. Auch hier wurde wieder eine Normierung auf 100 % durchgeführt, um die relativen Elementgehalte zu vergleichen.

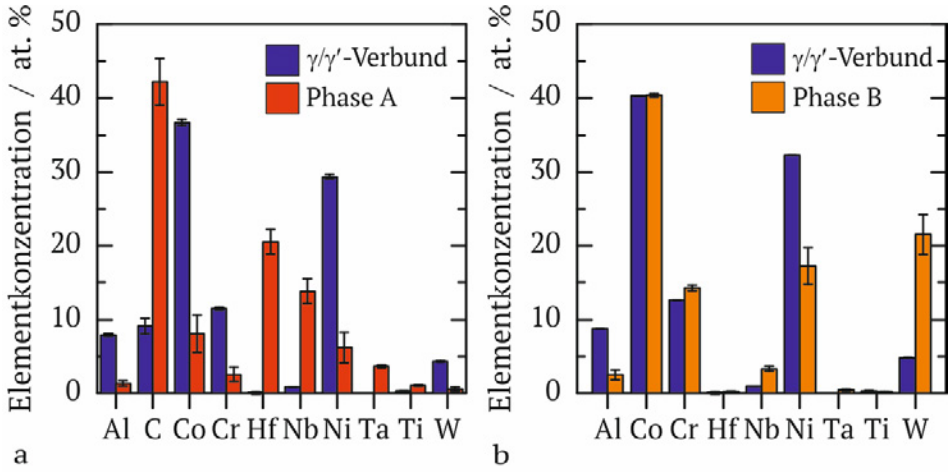


Abbildung 5.23: Elementkonzentrationen in CoWAlloy7 a) γ/γ′-Verbund und Phase A sowie b) des γ/γ′-Verbunds und der Phase B. Für Phase B ist die Konzentration ohne Kohlenstoff angegeben.

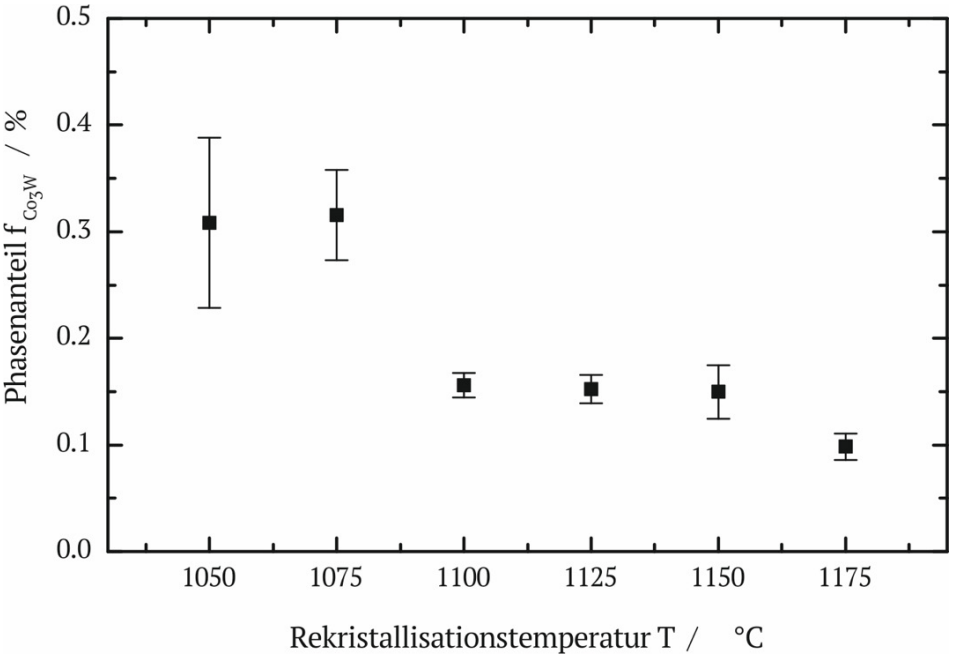


Abbildung 5.24: Phasenanteil der beiden zusätzlichen Ausscheidungsphasen in CoWAlloy7 in Abhängigkeit von der Rekristallisationstemperatur. Der Anteil wurde durch stereologische Bildanalyse aus REM-Aufnahmen bestimmt.

Typische W-reiche Phasen in Co-Legierungen sind wie bereits erwähnt χ-Co_3W und μ-Co_7W_6. Wird der Anteil von Co, Ni und Cr dem W- und Nb-Anteil gegenübergestellt, ergibt sich ein Verhältnis von 75:25, was für eine Co_3W-Phase spricht. Die Phase enthält einen signifikanten Nb-Anteil und scheint durch die Nb-Zugabe stabilisiert zu werden. Allerdings ist der insgesamt an beiden Phasen ausgeschiedene Volumenanteil von 0.3 % bei 1050 °C sehr gering, vgl. Abbildung 5.24. Daher konnte keine korngrenzpinnende Wirkung während der Rekristallisation erzielt werden. Eine Bestimmung des Flächenanteils beider Phasen in Abhängigkeit von der Rekristallisationstemperatur ergab zudem, dass es einen deutlichen Abfall des Flächenanteils zwischen 1075 °C und 1100 °C gibt, sich danach allerdings keine weitere signifikante Abnahme messen lässt. Dies lässt darauf schließen, dass sich eine der beiden Phasen in diesem Bereich auflöst. Da MC-Karbide im Allgemeinen thermisch sehr stabil sind und sich erst oberhalb von 1300 °C auflösen [185], scheint es sich bei der aufgelösten Phase um die χ-Phase zu handeln. Der Auflösungsbereich stimmt auch gut mit Ergebnissen aus der Literatur überein, wonach im System Co-W-Mo die Co_3M -Phase oberhalb von 1100 °C nicht mehr ausgeschieden wird [186].

CoWAlloy8

Diese Legierung der CoWAlloy-Serie basiert im Gegensatz zu den bislang vorgestellten Legierungen nicht auf dem System Co-Al-W, sondern auf dem quaternären System Co-Al-Mo-Ta. Die durch die Wärmebehandlung erzeugte Mikrostruktur unterscheidet sich jedoch kaum von den anderen Legierungen, wie aus Abbildung 5.25 hervorgeht.

Es wurde aufgrund des hohen Umformgrades eine relativ kleine Korngröße erreicht, wobei die Kornverteilung wiederum inhomogen zu sein scheint. Vorwiegend an den Korngrenzen ist erneut eine Phase mit hellem Kontrast erkennbar (Abbildung 5.25 b). Trotz des Verzichts auf W werden auch γ'-Ausscheidungen erzeugt, wobei der Volumenanteil etwas geringer ist, als bei den Vergleichslegierungen.

Während der Rekristallisation bei 1050 °C haben sich keine primären γ'-Teilchen gebildet, die TEM-Aufnahme in Abbildung 5.25 d zeigt allerdings, dass neben den sekundären auch tertiäre γ'-Ausscheidungen vorliegen. Die Morphologie der Ausscheidungen ist leicht kubisch, sodass auf eine hohe Gitterfehlpassung geschlossen werden kann.

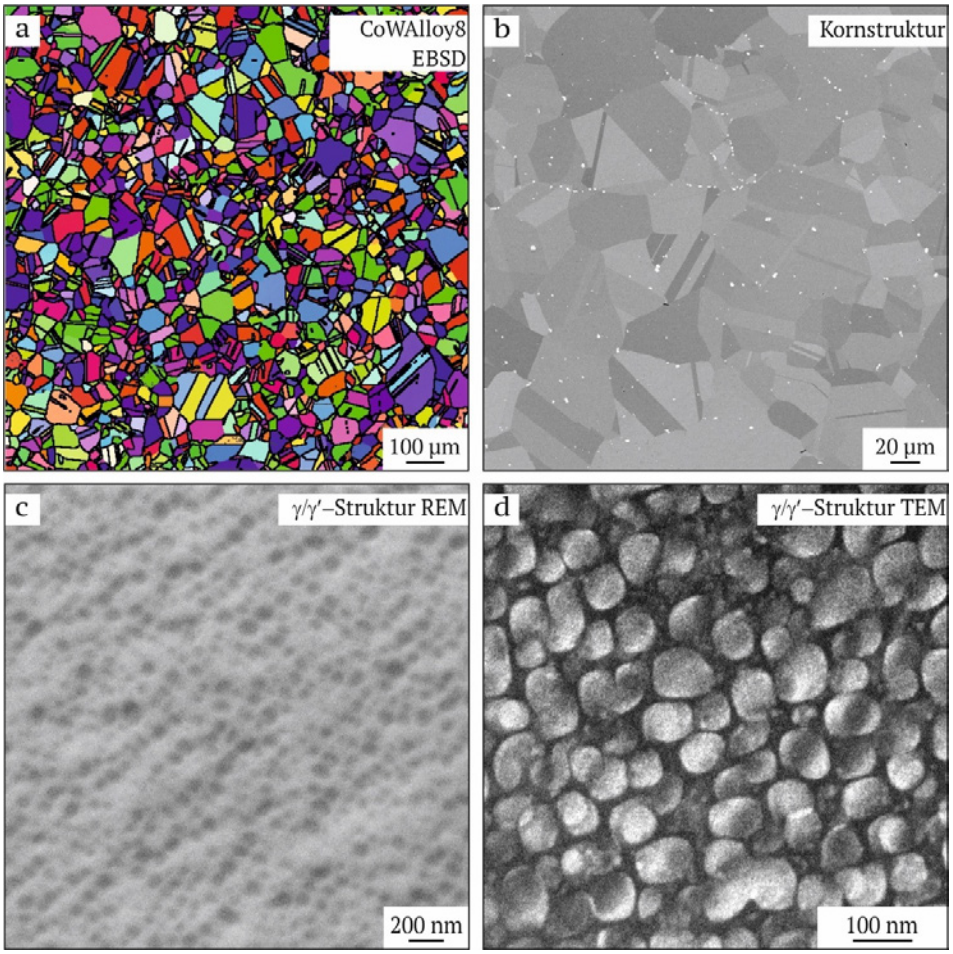


Abbildung 5.25: Mikrostruktur der vollausgelagerten Legierung CoWAlloy8: a) EBSD Mapping, b) REM-Aufnahme der Kornstruktur im BSE-Kontrast, c) REM-Aufnahme der γ/γ'-Struktur im SE-Kontrast und d) TEM-Dunkelfeldaufnahme der γ/γ'-Struktur entlang einer [100]-Zonenachse unter Verwendung eines [010]-Beugungsreflexes.

Auch für diese Legierung wurden mittels EDX Elementverteilungskarten aufgenommen, um die Phase an den Korngrenzen genauer zu untersuchen. Die Resultate sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Auch hier wird bei näherer Betrachtung deutlich, dass zwei verschiedene Phasen vorliegen. Phase A scheint dabei deutlich an C, Hf und Ta, sowie leicht an W angereichert zu sein. Dies deutet wie bei CoWAlloy7 auf ein Karbid hin. Phase B dagegen scheint stark angereichert an Mo und Ta, beinhaltet jedoch auch Co. Hierbei dürfte es sich entsprechend wieder um die hexagonale χ-Phase $Co_3(Mo,Ta)$ handeln.

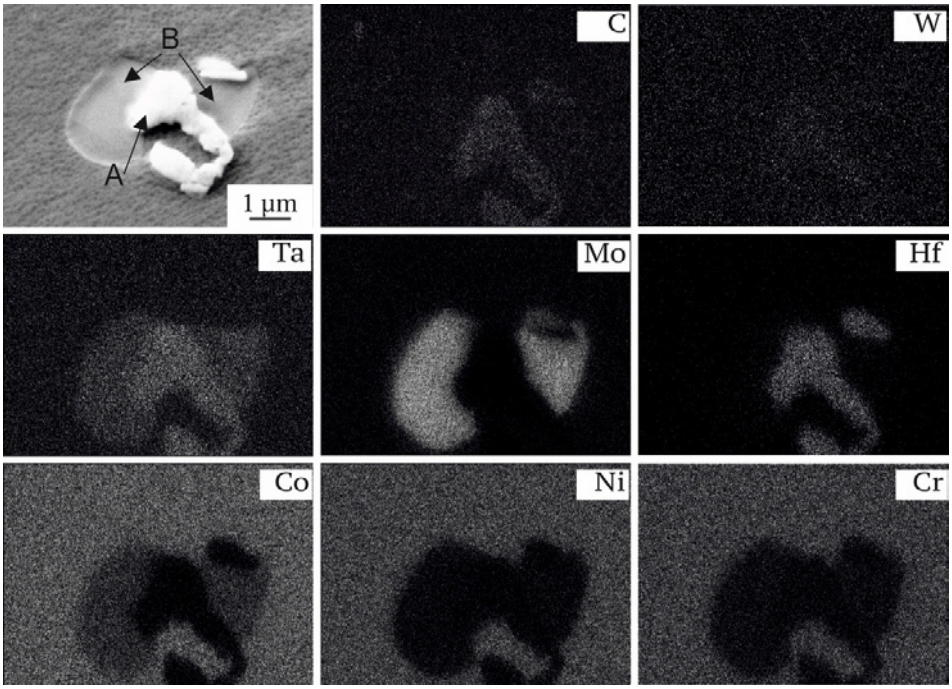


Abbildung 5.26: EDX-Elementverteilungskarten der Zusatzphasen in CoWAlloy8.

Zum Vergleich wurden außerdem die Ni-Basis Referenzlegierungen U720Li und Waspaloy charakterisiert, wie in Abbildung 5.27 und Abbildung 5.28 dargestellt.

Udimet720Li zeigt eine sehr feine Korngröße, was durch den korngrenzenpinnenden Effekt von an den Korngrenzen vorliegenden, stark vergröberten, primären γ′-Teilchen erklärt werden kann, die in Abbildung 5.27 c gut zu erkennen sind. Sehr vereinzelt liegen auch kleinere primäre γ′-Teilchen im Korninneren vor (vgl. Abbildung 5.27 d). Hier dominieren jedoch deutlich die fein verteilten sekundären γ′-Teilchen, welche eine sphärische Morphologie aufweisen.

Waspaloy weist eine vergleichsweise hohe Korngröße auf (Abbildung 5.28 a). An den Korngrenzen findet sich kein primäres γ′ und auch im Korninneren liegen nur sehr vereinzelt primäre γ′-Teilchen vor. Die sekundären γ′-Teilchen sind sphärisch. Der Volumenanteil erscheint im Vergleich zu Udimet720Li und auch den CoWAlloy-Legierungen sehr niedrig.

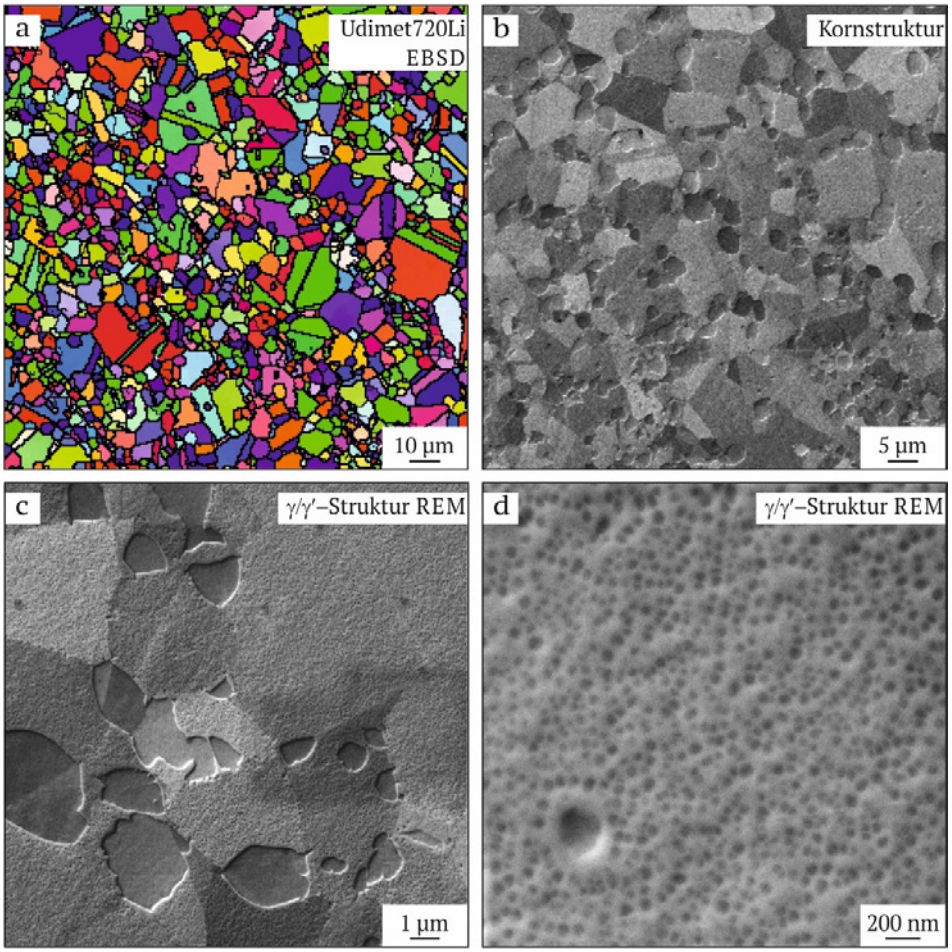


Abbildung 5.27: Mikrostruktur der Legierung Udimet720Li: a) EBSD Mapping, b) REM-Aufnahme der Kornstruktur im SE-Kontrast, c) Detailaufnahme der Korngrenzen und d) REM-Aufnahme der γ/γ′-Struktur.

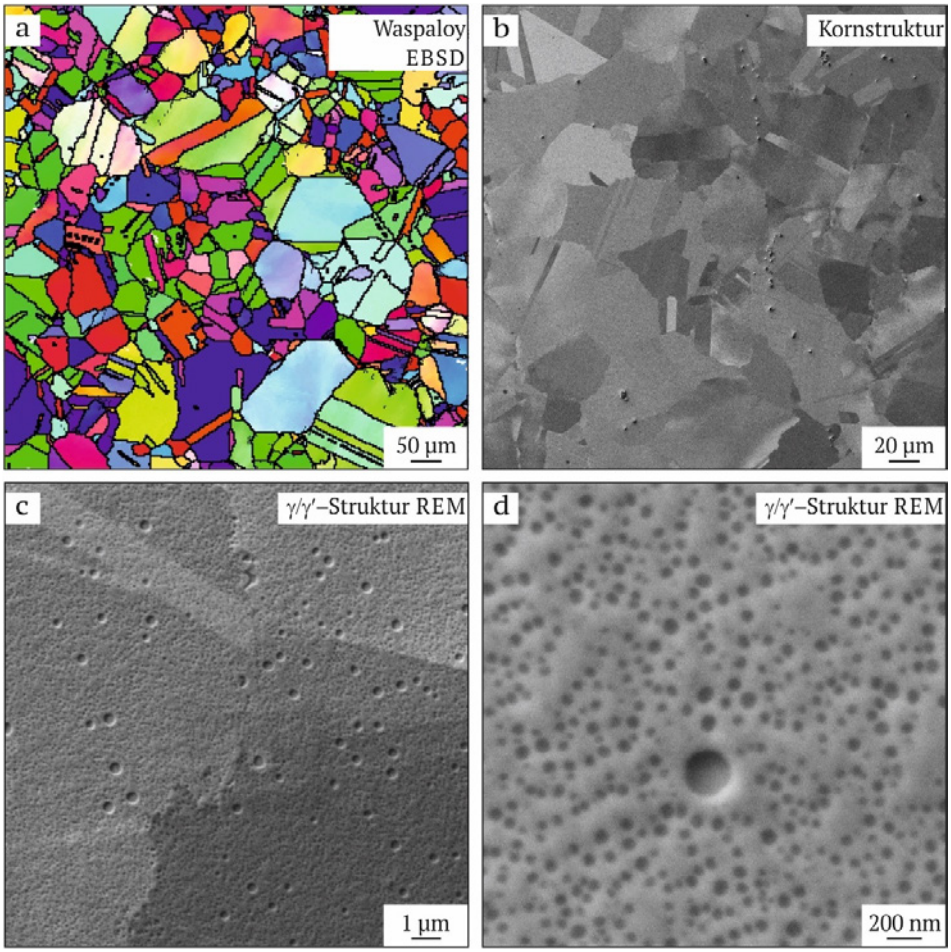


Abbildung 5.28: Mikrostruktur der Legierung Waspaloy: a) EBSD Mapping, b) REM-Aufnahme der Kornstruktur im SE-Kontrast, c) Detailaufnahme der Korngrenzen und d) REM-Aufnahme der γ/γ′-Struktur.

Gegenüberstellung der CoWAlloy-Legierungen

Um die Legierungen im Hinblick auf erzielte Korngrößen und Phasenanteile direkt zu vergleichen, werden im Folgenden die jeweiligen Größen gegenübergestellt. Für die Korngröße werden die Korngrößenverteilungen in Abbildung 5.29 in Form von Boxplots verglichen.

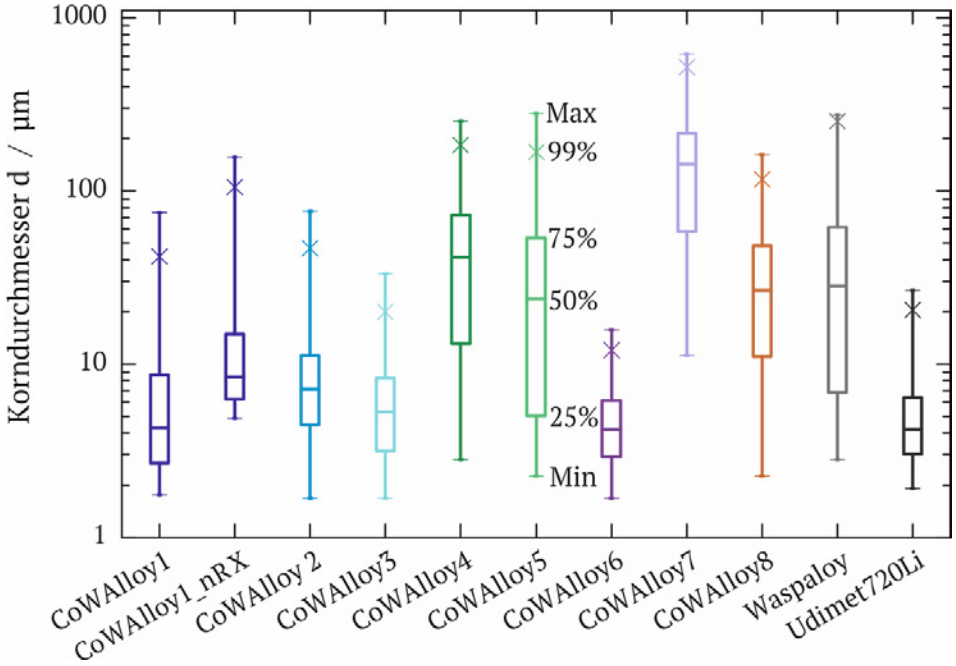


Abbildung 5.29: Korngrößenverteilungen für alle Legierungen der CoWAlloy-Serie im Vergleich zu Waspaloy und Udimet720Li.

Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Legierungen. Die deutlich geringste Korngröße und gleichzeitig schmalste Verteilung liegt in CoWAlloy6 vor, direkt gefolgt von CoWAlloy3. In beiden Legierungen ist eine korngrenzpinnende Phase vorhanden, die das Kornwachstum und auch die Vergröberung einzelner Körner durch sekundäre Rekristallisation behindert. Die erzielte Kornverteilung ähnelt der der Ni-Basis Legierung Udimet720Li, wo primäres γ′ als korngrenzpinnende Phase wirkt [14,187]. Die übrigen Legierungen weisen deutlich breitere Verteilungen auf, die teilweise stark unsymmetrisch sind. Diese Asymmetrie ist auf die Bimodalität der Kornstruktur zurückzuführen. Insbesondere CoWAlloy1 zeigt zwar einen sehr niedrigen Median, beinhaltet jedoch auch einige Körner, die eine Größenordnung über dem Median liegen. Sehr deutlich wird auch der Einfluss der Rekristallisationstemperatur, die für CoWAlloy4, CoWAlloy5 und CoWAlloy7 zu einem starken Anstieg der

mittleren Korngröße geführt hat, vgl. auch Tabelle 6. CoWAlloy1, welche ursprünglich bei 1050 °C und zusätzlich für die Kriechversuche bei 1075 °C (CoWAlloy1_nRX) rekristallisiert wurde, weist trotz der leicht erhöhten Rekristallisationstemperatur dagegen relativ feine Kornverteilungen auf, wie auch der zugehörigen EBSD-Aufnahme in Anhang C entnommen werden kann. Die Erhöhung der Rekristallisationstemperatur um 25 °C verdoppelte zwar die Korngröße, der Großteil der Körner ist jedoch weiterhin kleiner als 20 µm.

Tabelle 6: Wärmebehandlungsparameter und zugehörige Kornverteilung.

	Rekristallisation	Ausscheidungswärmebehandlung	Korngröße / µm	Log-Normalverteilung der Körner / µm
CoWAlloy 1	1050°C/4h	900°C/4h + 750°C/16h	4.3	4.96 ×/ 2.3
nRX	1075°C/4h		8.5	10.69 ×/ 2.3
CoWAlloy 2	1000°C/4h		7.2	7.260 ×/ 2.0
CoWAlloy 3	1000°C/4h		5.3	5.18 ×/ 1.6
CoWAlloy 4	1075°C/2h		39.4	28.24 ×/ 1.7
CoWAlloy 5	1075°C/2h		35.5	17.93 ×/ 3.2
CoWAlloy 6	1000°C/4h		4.2	4.23 ×/ 1.5
CoWAlloy 7	1100°C/4h		142	105.39 ×/ 1.6
CoWAlloy 8	1050°C/4h		33	20.61 ×/ 2.8
Udimet720Li			4.2	4.53 ×/ 1.5
Waspaloy			28.3	22.22 ×/ 1.8

CoWAlloy8 wurde bei den gleichen Parametern rekristallisiert wie CoWAlloy1, die Kornstruktur ist jedoch wesentlich gröber. Dies könnte verschiedene Ursachen wie eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit in CoWAlloy8 oder die stärkere Rekristallisationstriebkraft aufgrund des höheren Umformgrades haben. Es könnte sich jedoch auch für Co-Basis Superlegierungen ein korngrenzpinnender Effekt der primären γ′-Ausscheidungen ableiten lassen, die in CoWAlloy1 mit einem relativ hohen Flächenanteil vorliegen, wohingegen CoWAlloy8 keine primären γ′-Ausscheidungen enthält. Dieser korngrenzenpinnende Effekt scheint jedoch deutlich schwächer ausgeprägt zu sein, als in Udimet720Li.

Ursache hierfür könnte die wesentlich geringere Größe der primären γ′-Teilchen (ca. 200 nm in CoWAlloy1, > 1 µm in Udimet720Li) in den CoWAlloy-Legierungen sein, welche zudem noch kohärent in der γ-Phase eingebettet sind und damit eine vergleichsweise geringe Phasengrenzflächenenergie aufweisen.

Neben dem Korngefüge wurde auch die γ/γ′-Struktur detailliert untersucht. Die charakteristischen Parameter sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Zunächst ist hier der die Morphologie beschreibende Formparameter f_m gezeigt. Dieser wurde wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben für alle CoWAlloy-Legierungen anhand von TEM-Aufnahmen bestimmt. Ein Formparameter von 0 beschreibt dabei perfekt sphärische, 1 perfekt kubische Teilchen. Damit ergibt sich eine Bestätigung des optischen Eindrucks, dass insbesondere die Legierungen CoWAlloy1 und CoWAlloy5 relativ kubische γ′-Teilchen aufweisen. Die ebenfalls aus dem TEM-Aufnahmen ermittelte γ′-Teilchengröße wird in Tabelle 7 als Radius einer volumenäquivalenten Kugel r_{Kv} angegeben und liegt mit 35-55 nm relativ niedrig.

Auch die Anteile der verschiedenen γ′-Ausscheidungspopulationen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Bestimmung der γ′-Anteile gestaltete sich aufgrund der multidispersen Verteilungen sowie der geringen γ′-Größe als herausfordernd. So konnte der Anteil an primärem und sekundärem γ′ mittels Stereologie aus REM-Bildern ermittelt werden, wohingegen der Anteil an tertiärem γ′ abgeschätzt werden musste. Für die Ermittlung des Anteils an sekundärem γ′ $f_{\gamma'}{}^{s}$ wurde das Linienschnittverfahren verwendet und somit unter der Prämisse, dass der Linienanteil gleich dem Flächenanteil bzw. dem Volumenanteil ist, der γ′-Anteil angegeben. Diese Annahme gilt jedoch nicht für kubische Teilchen, weshalb für die Legierungen CoWAlloy1, CoWAlloy4, CoWAlloy5 und CoWAlloy7 eine Korrekturrechnung wie in [10] beschrieben durchgeführt wurde. Da in beiden Fällen jedoch keine stark kubischen Teilchen vorliegen, führt dies vermutlich zu einer Unterschätzung des tatsächlichen Volumenanteils. Für den Anteil an primärem γ′ $f_{\gamma'}{}^{p}$ war dieses Vorgehen nicht direkt umzusetzen, da für einige Legierungen die primären γ′-Ausscheidungen sehr inhomogen verteilt sind. Es existieren Bereiche, die sehr dicht mit primären γ′-Teilchen besiedelt sind, aber auch Bereiche, die keine primären γ′-Teilchen aufweisen. Daher war eine Auswertung anhand eines Übersichtsbildes nicht möglich. Für die Bestimmung des Primäranteils wurde deshalb zunächst der Anteil von γ′ in Bereichen ausgewertet, die dicht mit γ′-Ausscheidungen besiedelt waren. Anschließend wurde dann der Anteil des Gesamtgefüges bestimmt, den diese Bereiche ausmachen, und damit der Anteil an primärem γ′ auf

das Gesamtgefüge bezogen. Die tertiären γ′-Ausscheidungen konnten nur am TEM sichtbar gemacht werden. Allerdings hängt hier der Volumenanteil deutlich von der Foliendicke ab, die nicht konstant gehalten werden konnte. Der Anteil an tertiärem γ′ $f_{\gamma'}{}^{t}$ wurde daher wie im Folgenden erläutert abgeschätzt. Aus den TEM-Dunkelfeldbildern geht hervor, dass sich ein deutlich höherer Anteil an tertiärem γ′ in den Legierungen mit sphärischen sekundären γ′-Ausscheidungen zu bilden scheint, als in den Legierungen mit kubischen Teilchen und dass die tertiären γ′-Ausscheidungen bevorzug in den Kreuzungen der γ-Kanäle vorliegen. Für sphärische Teilchen ergeben sich bei dichter Packung in der Fläche 6 solcher Kreuzungspunkte um das Teilchen, für kubische nur 4. Damit wird in Legierungen mit kubischen Teilchen ein geringerer Tertiäranteil erwartet, als in Legierungen mit sphärischen Teilchen. Basierend auf dieser Annahme wurde daher jeweils eine Grundeinheitsfläche betrachtet, durch deren Wiederholung sich die Probenfläche für sphärische bzw. kubische Ausscheidungen darstellen lässt, vergleiche Abbildung 5.30.

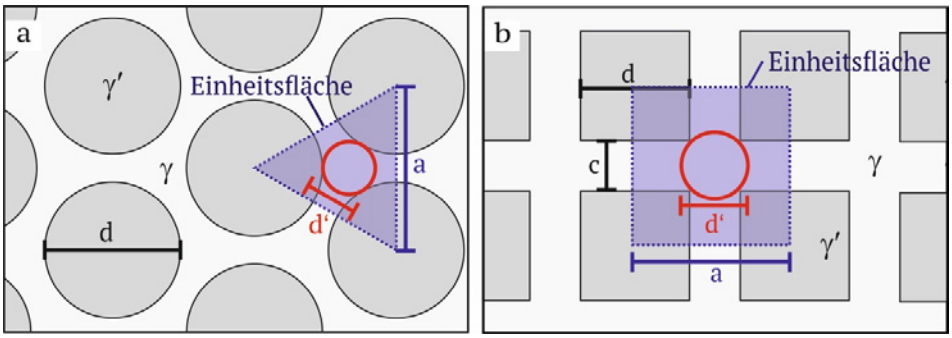


Abbildung 5.30: Schematische Darstellung der Mikrostruktur mit a) sphärischen und b) kubischen sekundären γ′-Ausscheidungen zur Kalkulation des Anteils an tertiärem γ′. Durch die blau eingezeichnete Einheitszelle lässt sich das gesamte Gefüge zweidimensional erzeugen. Die rot dargestellten Kreise stellen den Bereich dar, in dem die Ausscheidung von tertiären γ′-Teilchen möglich ist.

Ähnlich dem Konzept der Gitterlücken wurde in die Kreuzungspunkte der Matrixkanäle ein Kreis mit dem Radius d´ in Abhängigkeit vom Durchmesser der sekundären γ′-Ausscheidungen und damit auch vom bestimmten Flächenanteil angepasst. Das Verhältnis der so definierten Kreisfläche zur Grundeinheitsfläche wurde als zur Verfügung stehender Flächenanteil zur Ausscheidung von Tertiärteilchen verwendet. Anschließend wurde angenommen, dass sich in diesen Bereichen der gleiche Anteil an tertiärem γ′ ausscheidet, wie sekundäres γ′ in der Legierung vorliegt, und damit der Tertiäranteil abgeschätzt. Die Anpassung von Kreisen in der Einheitsfläche

definiert jedoch zugleich Untergrenzen für den Geltungsbereich der Näherung. Für sphärische Teilchen überschreitet die eingepasste Kreisfläche den Innenkreis des Einheitsdreiecks bei Volumenanteilen kleiner 30 %, weshalb für diesen Fall angenommen wurde, dass der gesamte γ-Phasenanteil für die Ausscheidung der tertiären γ′-Teilchen zur Verfügung steht. Für kubische Teilchen überschneiden sich die eingepassten Kreise für Sekundär-γ′–Anteile von weniger als 9 %, was für die untersuchten Legierungen somit nicht relevant ist. Eine detaillierte Herleitung findet sich in Anhang D.

Diese Auswertung führt durch die Abschätzung des Tertiäranteils zu vergleichsweise hohen γ′-Anteilen für einige Legierungen, sodass sie vermutlich eher eine obere Grenze darstellt. Zudem ist auch die Auswertung insbesondere des Sekundäranteils aus den REM-Bildern fehlerbehaftet, da hier neben dem für alle Legierungen zu erwartenden Ablesefehler bei der Bestimmung der Position der Phasengrenze auch ein unterschiedliches Ätzverhalten der einzelnen Legierungen zu veränderten Kontrastverhältnissen und damit leichten Unterschieden im ausgewerteten Volumenanteil führen kann. Wird zusätzlich berücksichtigt, dass für kubische Teilchen der Flächenanteil nicht dem Volumenanteil entspricht und der Volumenanteil dahingehend korrigiert, ergeben sich für die entsprechenden Legierungen wiederum niedrigere Volumenanteile. Da die Morphologie der γ′-Teilchen jedoch nicht stark kubisch ist, wird hierbei vermutlich der Volumenanteil unterschätzt, sodass der tatsächliche Volumenanteil zwischen den beiden Werten $f_{\gamma'}$ und $f_{\gamma'\mathrm{korr}}$ liegen dürfte.

Eine weitere Abschätzung des Volumenanteils kann aus den Messdaten der Atomsonde über das sogenannte Hebelgesetz erfolgen. Hierzu muss die Zusammensetzung der unterschiedlichen γ′-Phasen sowie der Matrixphase bestimmt werden und jeweils in Relation zur Sollzusammensetzung der Legierung bzw. der Zusammensetzung des γ/γ′-Verbundes gesetzt werden. Auch hier finden sich jedoch zahlreiche Fehlerquellen. Zum einen ist hier ein hoher statistischer Fehler zu erwarten, da nur ein bis zwei Ausscheidungen pro Messung ausgewertet werden können. Zudem wird die Zusammensetzung nur in einem wenige nm großen Bereich bestimmt und ist damit stark von lokalen Schwankungen beeinflusst.

Tabelle 7: Formfaktoren f_m, Radien der volumenäquivalenten Kugeln r_{Kv}, stereologisch ermittelte primäre $(f_{\gamma'}{}^{p})$, sekundäre $(f_{\gamma'}{}^{s})$ und abgeschätzte tertiäre $(f_{\gamma'}{}^{t})$ γ′ -Volumenanteile, sowie die daraus berechneten Gesamtvolumenanteile mit $(f_{\gamma'korr})$ und ohne $(f_{\gamma'})$ kubische Korrektur. Zum Vergleich über das Hebelgesetz aus Atomsondendaten ermittelte Volumenanteile basierend auf der Zusammensetzung der sekundären $(f_{\gamma'}{}^{H\text{-}II})$ und tertiären $(f_{\gamma'}{}^{H\text{-}III})$ γ′-Teilchen.

	f_m	r_{Kv} / nm	$f_{\gamma'}{}^{p}$ / %	$f_{\gamma'}{}^{s}$ / %	$f_{\gamma'}{}^{t}$ / %	$f_{\gamma'}$ / %	$f_{\gamma'korr}$ / %	$f_{\gamma'}{}^{H\text{-}II}$ / %	$f_{\gamma'}{}^{H\text{-}III}$ / %
CoWAlloy 1	0.47	35	18	54	6	78	66	44	45
CoWAlloy 2	0.20	47	3	53	15	71	71	52	55
CoWAlloy 3	0.20	43	2	37	18	57	57	50	63
CoWAlloy 4	0.26	40	-	43	8	51	38	54	62
CoWAlloy 5	0.53	55	0.06	48	7	55	42	47	
CoWAlloy 6	0.22	49	-	23	18	41	41		
CoWAlloy 7	0.26	46	-	39	18	57	42		
CoWAlloy 8	0.25	45	-	34	9	43	43		
Udimet720Li			19	29		48	48		
Waspaloy				30		30	30		

Zuletzt liegt der Auswertung nach dem Hebelgesetz die Annahme einer zweiphasigen Mikrostruktur zugrunde, der Gesamtvolumenanteil wird also basierend auf der Zusammensetzung einer einzigen γ′-Population bestimmt. Da für die unterschiedlichen γ′-Populationen jedoch auch unterschiedliche Zusammensetzungen zu erwarten sind, ergibt sich hier ebenfalls ein Fehlerbeitrag. Die mittels des Hebelgesetzes bestimmten γ′-Volumenanteile $f_{\gamma'}^{H\text{-}II}$, basierend auf der Zusammensetzung von sekundären γ′-Teilchen und $f_{\gamma'}^{H\text{-}III}$, basierend auf der Zusammensetzung von tertiären γ′-Teilchen sind ebenfalls in Tabelle 7 dargestellt und die zugehörigen Graphen in Anhang E aufgetragen. Aus der Auswertung des Hebelgesetzes ergibt sich ein deutlich anderes Bild im Vergleich zur stereologischen Auswertung. CoWAlloy1 und CoWAlloy5 weisen die niedrigsten Volumenanteile auf, CoWAlloy3 und CoWAlloy4 dagegen die höchsten Anteile. Dies würde den theoretischen Erwartungen jedoch sehr deutlich widersprechen, da insbesondere die Legierungen mit sehr hohem Ti- und Ta-Gehalt auch höhere Volumenanteile aufweisen sollten. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden daher die stereologisch ermittelten Volumenanteile (ohne kubische Korrektur) verwendet.

5.2.3 Verteilungsverhalten der Elemente zwischen γ- und γ′-Phase

Neben einem optimalen Volumenanteil der γ′-Phase ist auch die Verteilung der Elemente zwischen den Phasen von Interesse, um beispielsweise gezielt die γ-Phase durch Mischkristallhärtung zu festigen. Die Atomsondentomographie (APT) bietet die Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung auf sehr lokaler Ebene zu messen. Für einige Legierungen der CoWAlloy-Serie konnten Atomsondenmessungen durchgeführt werden. Die Zusammensetzung der γ- und γ′-Phase ist für alle untersuchten Legierungen in Tabelle 8 und Tabelle 9 zusammengefasst, wobei zwischen sekundären und, wenn in der Spitze vorhanden, tertiären γ′-Ausscheidungen unterschieden wurde. Abbildung 5.31 zeigt exemplarisch die gemessenen Atomsondenspitzen der Legierungen CoWAlloy1 und CoWAlloy2, wobei jeweils Isokonzentrationsflächen für einen Al-Gehalt von 8.6 % mit geplottet sind. Zur Veranschaulichung des Verteilungsverhaltens wurden die Elemente Cr, Co, W, Ta und Ti ausgewählt. Es ist klar erkennbar, dass sich in beiden Legierungen jeweils größere, sekundäre γ′-Teilchen und einige der feinen tertiären γ′-Teilchen befinden.

Tabelle 8: Aus Atomsondenmessungen ermittelte Konzentration der Legierungselemente in der γ-Phase sowie in sekundären γ′-Ausscheidungen in At.%.

	CoWAlloy1		CoWAlloy2		CoWAlloy3		CoWAlloy4		CoWAlloy5	
	γ′	γ	γ′	γ	γ′	γ	γ′	γ	γ′	γ
W	3.66	3.37	6.06	4.36	5.42	3.42	3.95	2.35	3.46	2.14
Ti	5.65	0.72	0.50	0.04	0.52	0.06	4.25	1.38	7.62	1.71
Ta	3.59	0.26	0.37	0.03	0.28	0.03	0.36	0.03	0.36	0.04
Si	0.39	0.68	0.35	0.64	0.38	0.66	0.35	0.62	0.40	0.63
Ni	43.50	20.24	39.37	21.26	42.34	22.24	42.22	19.73	44.17	20.25
Hf	0.20	0.05	0.14	0.02	0.17	0.03	0.17	0.04	0.18	0.03
Cr	3.19	20.61	5.45	20.95	5.08	21.87	4.35	21.96	3.10	21.78
Co	27.55	50.93	32.80	49.0	30.56	47.04	30.81	50.25	29.81	51.04
B	0.14	0.10	0.02	0.01	0.02	0.02	0.13	0.05	0.20	0.07
Al	11.98	2.83	14.53	3.63	13.85	3.60	13.25	3.47	10.54	2.24
Mo	-	-	-	-	0.73	0.90	-	-	-	-

Bei Betrachtung der Verteilung der einzelnen Elemente zwischen γ- und γ′-Phase wird deutlich, dass sich Co und Cr für beide Legierungen in der γ-Phase anreichern, während Ta und Ti sehr stark in der γ′-Phase angereichert sind. Die Verteilung von W scheint im Vergleich dazu etwas homogener.

Basierend auf den gemessenen Zusammensetzungen von γ- und γ′-Phase wurden die Verteilungskoeffizienten $k_i^{\gamma'/\gamma}$ der verschiedenen Elemente nach Formel (2.4) berechnet und in Abbildung 5.32 zunächst für die sekundären γ′-Ausscheidungen aufgetragen. Für alle Legierungen ergibt sich grundsätzlich ein ähnliches Verteilungsverhalten. Die Elemente Cr, Co und auch Si reichern sich deutlich in der γ-Phase an und gelten daher als γ-Former. Die Elemente Ti, Ta und Hf sind stark in γ′ angereichert und können daher als γ′-Former identifiziert werden. Insbesondere für Ti und Ta wurde sowohl für Co- als auch Ni-Basis Superlegierungen bereits eine sehr starke Segregationstendenz in die γ′-Phase gezeigt [47,48,80].

Tabelle 9: Aus Atomsondenmessungen ermittelte Konzentration der Legierungselemente in der γ-Phase sowie in tertiären γ′-Ausscheidungen in At.%.

	CoWAlloy1		CoWAlloy2		CoWAlloy3		CoWAlloy4	
	γ′	γ	γ′	γ	γ′	γ	γ′	γ
W	5.30	3.40	7.42	4.48	5.74	3.28	4.47	2.20
Ti	4.35	1.18	0.44	0.07	0.59	0.05	3.57	1.34
Ta	2.36	0.52	0.19	0.03	0.15	0.02	0.17	0.03
Si	0.39	0.58	0.38	0.61	0.25	0.54	0.36	0.67
Ni	40.18	22.51	38.17	22.01	38.95	21.16	39.23	19.88
Hf	0.08	0.06	0.06	0.02	0.14	0.03	0.09	0.03
Cr	4.35	19.04	5.43	20.04	8.26	20.52	5.54	20.16
Co	31.93	48.76	34.90	48.46	33.41	49.71	34.00	52.30
B	0.11	0.14	0.01	0.02	0.01	0.01	0.10	0.09
Al	10.84	3.64	12.54	4.15	11.12	3.59	12.26	3.17
Mo	-	-	-	-	0.81	1.05	-	-

Für Ni-haltige Co-Basis Superlegierungen wurde eine Anreicherung von Ni in der γ′-Phase beobachtet [47], was auch für alle untersuchten CoWAlloys gemessen wurde. Al wies in bisher veröffentlichen Messergebnissen für Co-Basis Superlegierungen eine deutlich geringere Segregationstendenz in die γ′-Phase auf, als für Ni-Basis Superlegierungen, wo Verteilungskoeffizienten von etwa 4 gemessen wurden [188,189]. Mehrere Autoren veröffentlichten Verteilungskoeffizienten für Al von etwa 1 in reinen Co-Basis Superlegierungen [48,83,93,190]. In den untersuchten CoWAlloys liegt der Al-Verteilungskoeffizient dagegen über 3, was eine deutliche Segregation von Al in die γ′-Phase bedeutet. Der hohe Ni-Anteil in den Legierungen beeinflusst also das Verteilungsverhalten von Al eher in Richtung von Ni-Basis Superlegierungen. Für W konnte ein ähnliches Verhalten beobachtet werden. In den untersuchten CoWAlloys reichert sich W in γ′ an, jedoch weniger stark als im rein ternären System Co-Al-W [46,83,190]. Da sich W in Ni-Basis Superlegierungen tendenziell eher in der γ-Phase anreichert [189], könnte auch hier der hohe Ni-Gehalt eine Veränderung des Verteilungsverhaltens bewirkt haben.

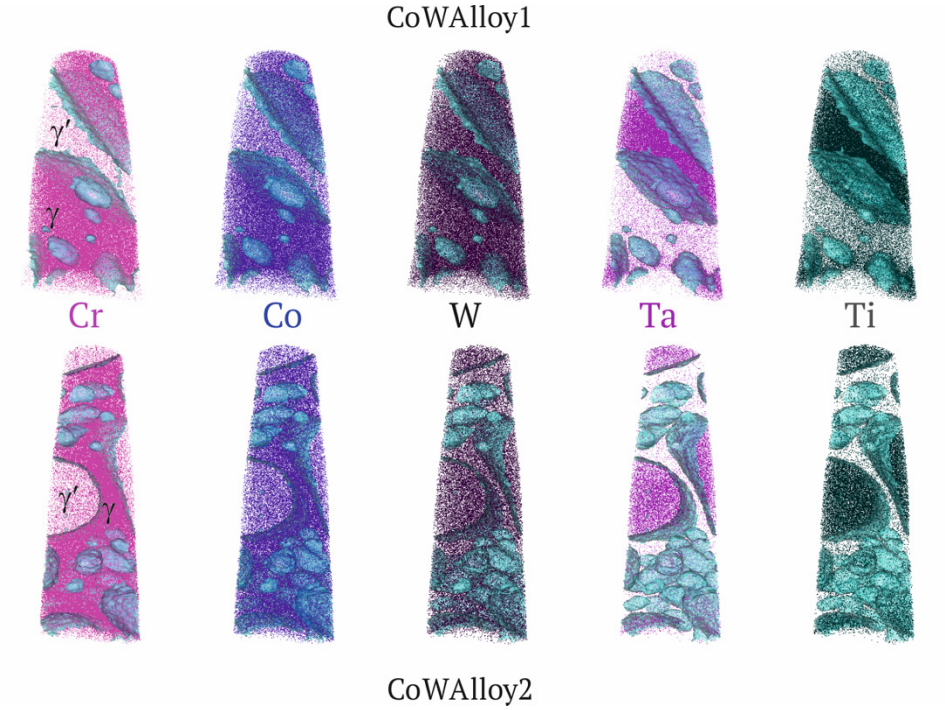


Abbildung 5.31: Atomsondenspitzen der Legierungen CoWAlloy1 und CoWAlloy2, jeweils geplottet mit Cr-, Co-, W-, Ta- und Ti-Atomen. Die dargestellten Grenzflächen entsprechen den Isokonzentrationsflächen für 8.6 At.% Al.

Das zur Steigerung der Korngrenzenfestigkeit zugegebene B konnte auch im γ/γ′-Verbund nachgewiesen werden. Auch hier wurde eine Tendenz zur Anreicherung in den γ′-Teilchen festgestellt, was mit Ergebnissen von Kolb et al. am quaternären System Co-Al-W-B übereinstimmt [191]. In Ni-Basis Superlegierungen wurde dagegen eine Anreicherung in der γ-Phase festgestellt [188,189,192]. Die Messungen an der einzigen Mo-haltigen Legierung CoWAlloy3 ergaben, dass sich Mo ähnlich wie bei Ni-Basis Superlegierungen [189,192,193] in der γ-Phase anreichert. Dies ist konträr zu dem Verteilungsverhalten in reinen Co-Legierungen, für die von mehreren Forschungsgruppen eine Anreicherung von Mo in der γ-Phase gemessen wurde [46,93,105]. Der hohe Anteil von Ni in CoWAlloy3 scheint daher das Verteilungsverhalten von Mo eher in die Richtung von Ni-Basis Superlegierungen zu verschieben. Dies passt auch gut zu Ergebnissen von Titus et al. [194], die eine Erhöhung des γ-Gitterparameters in einer Mo-haltigen Co-Ni-Basis Superlegierung auf eine Anreicherung von Mo in der γ-Phase zurückführen. Dies wurde bestätigt durch APT-Messungen von Meher et al. [80].

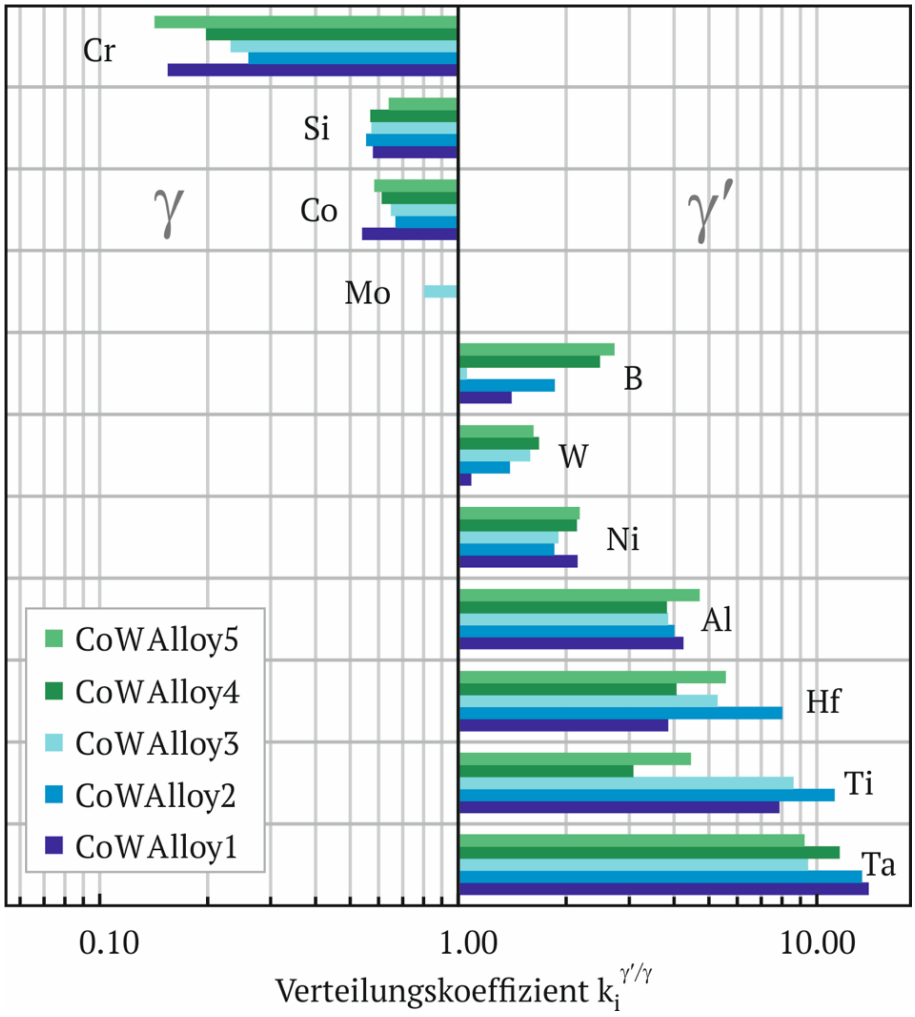


Abbildung 5.32: Verteilungskoeffizienten zwischen γ-Phase und sekundären γ′-Ausscheidungen für alle untersuchten Legierungen. Teile der Daten wurden veröffentlicht in [182].

Die einzige Legierung mit einem erhöhten Ta-Gehalt, CoWAlloy1, zeigt im Vergleich zu den anderen Legierungen mit gleichem W-Gehalt eine verringerte Tendenz von W, sich in der γ′-Phase anzureichern. Das stark in die γ′-Phase segregierende Ta scheint damit W aus den γ′-Teilchen zu verdrängen. Dies könnte die Mischkristallhärtung der γ-Phase verstärken und somit einen positiven Effekt auf die mechanischen Eigenschaften haben.

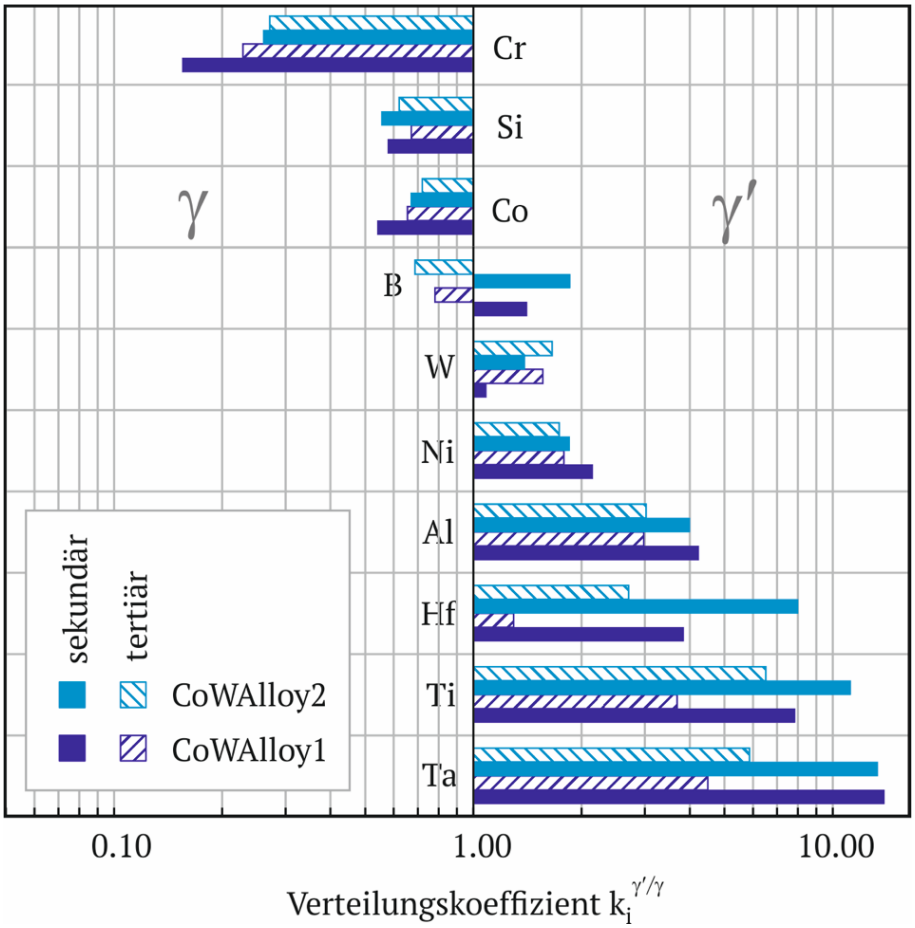


Abbildung 5.33: Verteilungskoeffizienten zwischenγ-Phase und tertiären γ′-Ausscheidungen für CoWAlloy1 und CoWAlloy2 im Vergleich mit den Verteilungskoeffizienten zwischen γ-Phase und sekundären γ′-Ausscheidungen. Teile der Daten wurden veröffentlicht in [182].

Auch die Zusammensetzung der tertiären γ′-Ausscheidungen wurde analysiert und die Verteilungskoeffizienten berechnet. Abbildung 5.33 stellt exemplarisch die Verteilungskoeffizienten zwischen γ und tertiären bzw. sekundären γ′-Ausscheidungen von CoWAlloy1 und CoWAlloy2 gegenüber.

Beim Vergleich der beiden γ′-Teilchenpopulationen wird deutlich, dass das Verteilungsverhalten der Elemente in den tertiären γ′-Ausscheidungen deutlich weniger ausgeprägt zu sein scheint. Insbesondere die γ′-Former sind wesentlich weniger stark segregiert. Einzige Ausnahme bildet hier W, das in beiden Legierungen stärker in die tertiären γ′-Teilchen segregiert. Ursächlich hierfür könnte die geringe Diffusionsgeschwindigkeit von W

sein. Diese könnte verhindern, dass W zu den umliegenden sekundären γ′-Teilchen diffundiert und damit dafür sorgen, dass mehr W in γ zur Verfügung steht, um tertiäres γ′ zu bilden.

Eine Umkehr des Verteilungsverhaltens scheint es dagegen für B zu geben. Hier zeigt sich eine Abreicherung für die kleinen Tertiärausscheidungen, wohingegen wie bereits erwähnt eine Anreicherung in der γ′-Phase für die Sekundärausscheidungen festgestellt wurde. Werden die direkten Elementkonzentrationen verglichen (Tabelle 8 und Tabelle 9), liegen bis auf W auch jeweils weniger γ′-Former in den tertiären γ′-Ausscheidungen vor, wohingegen der Anteil an γ-Formern in den Tertiärausscheidungen erhöht ist im Vergleich zu den Sekundärausscheidungen.

5.2.4 γ/γ′ Gitterfehlpassung

Bei der Analyse der γ/γ′ Mikrostruktur fielen bereits deutliche Unterschiede bezüglich der Morphologie der Ausscheidungsteilchen zwischen den Legierungen auf. Eine kubische Morphologie der γ′-Teilchen bildet sich aufgrund der Anisotropie der Kohärenzspannungen im Gitter aus. Die Höhe der Kohärenzspannungen hängt von der Gitterfehlpassung und damit dem Gitterparameterunterschied zwischen der γ und γ′ Phase ab. Für eine niedrige Gitterfehlpassung ergeben sich nur geringe Kohärenzspannungen und damit auch sphärische Teilchen. Höhere Gitterfehlpassungen führen zur Bildung von kubischen Teilchen, bei zu hohen Gitterparameterunterschieden verlieren die Ausscheidungen dann irgendwann ihre Kohärenz und die Morphologie wird eher sphärisch bis undefiniert [12,119]. Der Formfaktor, welcher die Morphologie beschreibt, kann somit in Zusammenhang mit der Gitterfehlpassung gebracht werden, vgl. Tabelle 10 und Abbildung 5.34. Durch eine lineare Anpassung zwischen beiden Parametern konnte eine Abschätzung der Gitterfehlpassung für die Legierungen CoWAlloy5, CoWAlloy7 und CoWAlloy8 vorgenommen werden, für die keine Beugungsdaten vorliegen.

Es wurden außerdem Zusammenhänge zwischen der Gitterfehlpassung und den auftretenden Verformungsmechanismen sowie der Fließspannung [45] bzw. der Härte [195] nachgewiesen. Die Bestimmung der Gitterparameter von γ- und γ′-Phase in Abhängigkeit von der Temperatur ist daher auch wichtig, um die mechanischen Eigenschaften der Legierungen bei Einsatztemperatur erklären zu können. Für einige Legierungen der CoWAlloy-Serie wurden daher Synchrotron-Beugungsmessungen durch-

geführt und die Gitterparameter für die γ und γ′-Phase bis nahe der Solvustemperatur bestimmt. Abbildung 5.35 zeigt die ermittelten Gitterparameter über der Temperatur für die untersuchten Legierungen.

Zunächst lassen sich einige Gemeinsamkeiten feststellen: Für alle untersuchten Legierungen weist die γ′-Phase im gesamten Temperaturbereich einen höheren Gitterparameter auf als die γ-Phase. Dies wurde bereits für viele andere Co-Basis Superlegierungen gezeigt [46,64,66,85,89,196] und führt dazu, dass die Gitterfehlpassung in Co-Basis Superlegierungen positiv ist.

Tabelle 10: γ′–Formfaktor f_m und Gitterfehlpassung δ bei 750 °C. *Die Gitterfehlpassung für CoWAlloy5, CoWAlloy7 und CoWAlloy8 wurde nicht gemessen, sondern basierend auf dem Formfaktor linear abgeschätzt, siehe **Abbildung 5.34**.

	Formfaktor f_m	Gitterfehlpassung δ bei 750 °C %
CoWAlloy1	0.47	0.46
CoWAlloy2	0.20	0.18
CoWAlloy3	0.20	0.04
CoWAlloy4	0.26	0.25
CoWAlloy5	0.53	0.61*
CoWAlloy6	0.22	0.10
CoWAlloy7	0.26	0.20*
CoWAlloy8	0.25	0.18*

Für alle Legierungen steigt zudem der Gitterparameter der γ-Phase stärker mit der Temperatur an als der der γ′-Phase. Dieses Phänomen wurde ebenfalls bereits für Co- und Ni-Basis Superlegierungen beobachtet [83,196–199] und wird auf zwei Effekte zurückgeführt. Zum einen nimmt der γ′-Volumenanteil mit der Zeit ab, sodass sich auch das Verteilungsverhalten der Elemente ändert. Dadurch werden mehr γ′-Bildner in das γ-Gitter eingebaut und der Gitterparameter nimmt zu. Zum anderen weist die γ-Phase auch häufig einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf [45,198,200], sodass sich neben der chemischen auch eine thermische Komponente als Ursache für die unterschiedliche Gitterdehnung finden lässt.

Interessant ist auch, dass der Gitterparameter der γ-Phase für alle Legierungen sehr ähnlich ist, einzig die Mo-haltige Legierung CoWAlloy3 weist schon bei Raumtemperatur einen signifikant höheren γ-Gitterparameter auf, als die anderen Legierungen. Eine Erhöhung des γ-Gitterparameters wurde von Titus et al. auch für eine andere Mo-haltige Co-Ni-Basis Superlegierung beobachtet, die als Ursache eine Anreicherung von Mo in der γ-Phase vermuteten [194]. Die bereits vorgestellten Atomsondenmessungen (siehe Kapitel 5.2.3) zeigen eine Anreicherung von Mo in der γ-Phase von CoWAlloy3 und bestätigen damit, dass Mo aufgrund seines großen atomaren Radius den Gitterparameter der γ-Phase erhöht.

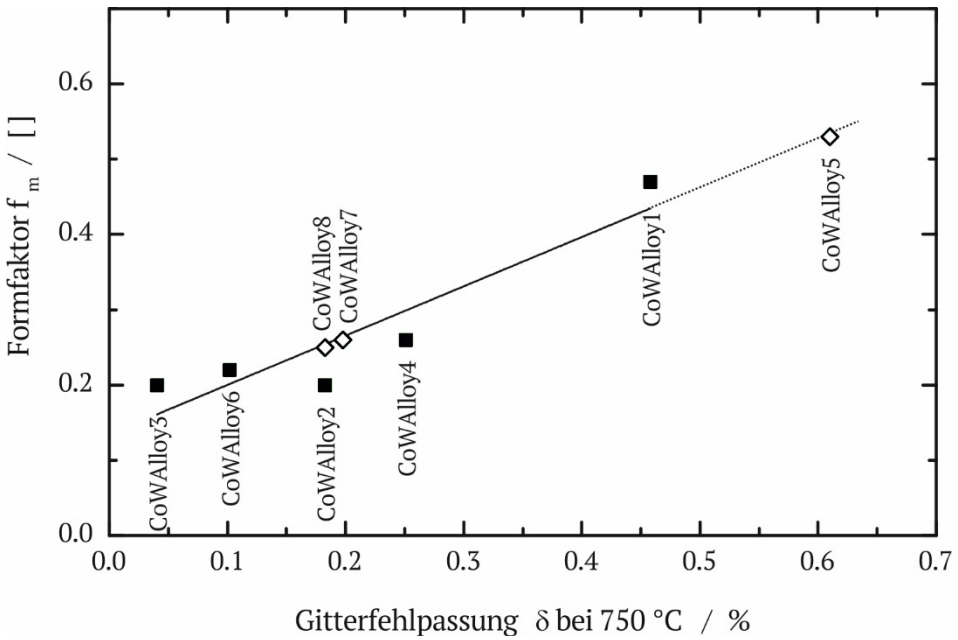


Abbildung 5.34: Zusammenhang zwischen Formfaktor f_m und Gitterfehlpassung δ. Die angepasste Gerade wurde benutzt, um anhand des gemessenen Formfaktors die Gitterfehlpassung für CoWAlloy5, CoWAlloy7 und CoWAlloy8 zu berechnen (offene Symbole).

Der Hauptunterschied, der bei Betrachtung der Gitterparameter ins Auge sticht, ist der je nach Legierung deutlich verschiedene Gitterparameter der γ′-Phase. Für CoWAlloy1 liegt der Gitterparameter der γ′-Phase deutlich über dem der γ-Phase. Die starke Segregation von Ti und Ta in die γ′-Phase kann hier als Ursache ausgemacht werden, da das Gitter durch den Einbau dieser Atome stark aufgeweitet werden muss. Dieser Effekt konnte von verschiedenen Forschungsgruppen bereits für Ti- und Ta-haltige Co-Basis Superlegierungen nachgewiesen werden [66,85,196].

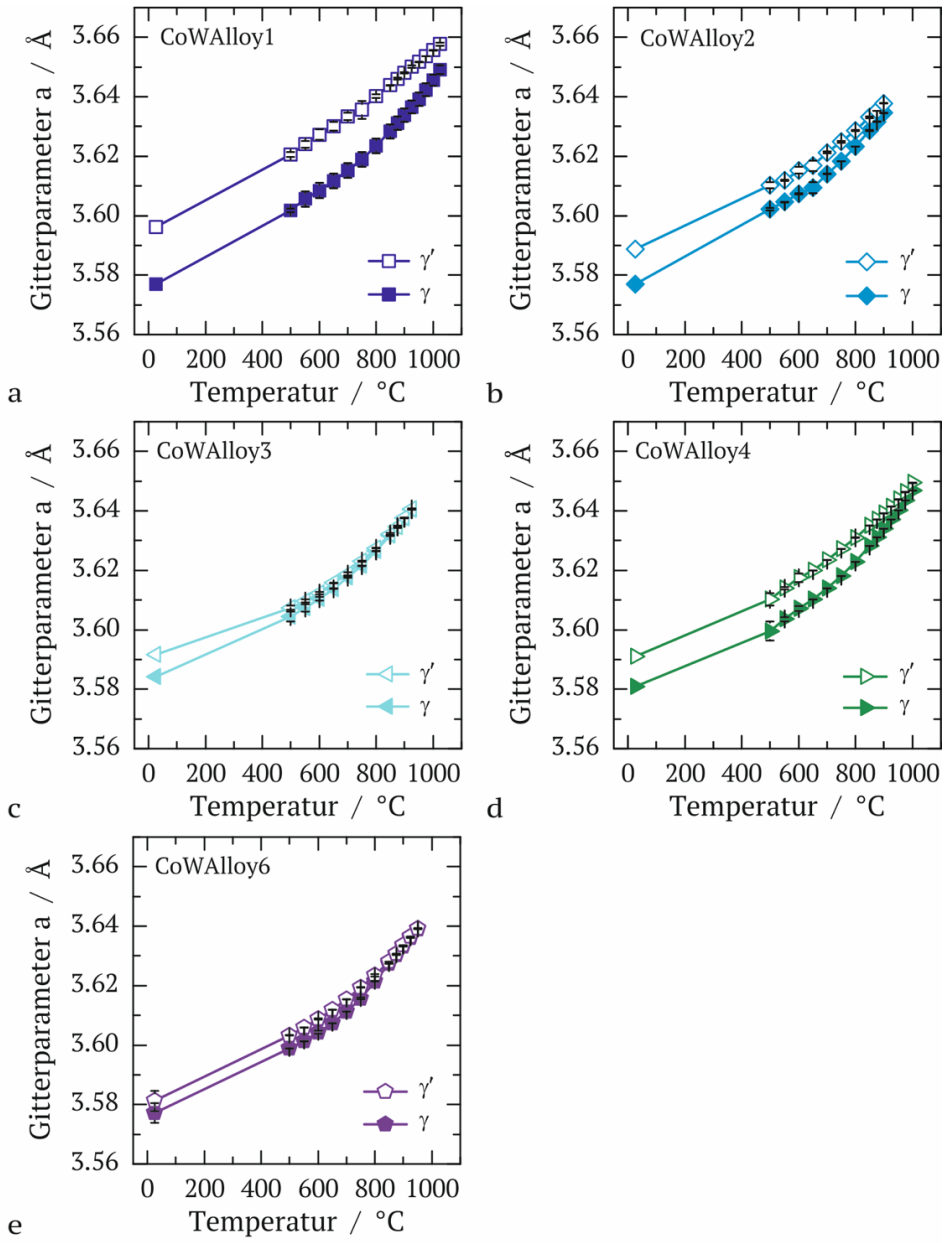


Abbildung 5.35: Veränderung der Gitterparameter von γ- und γ′-Phase in Abhängigkeit von der Temperatur für a) CoWAlloy1, b) CoWAlloy2, c) CoWAlloy3, d) CoWAlloy4, e) CoWAlloy6.

Insbesondere CoWAlloy3 und CoWAlloy6 zeigen dagegen nur einen sehr geringen Unterschied der beiden Gitterparameter. Für CoWAlloy3 kann dies durch den im Vergleich zu den anderen Legierungen erhöhten γ-Gitterparameter erklärt werden. Bei CoWAlloy6 ist dagegen der γ′-Gitterparameter deutlich geringer als für die anderen CoWAlloy-Legierungen. CoWAlloy6 weist das höchste Al/W-Verhältnis auf und zugleich keine signifikanten Anteile an weiteren γ′-Bildnern. Deshalb muss Al als Haupt-γ′-Bildner genutzt werden, was zu einer kompositionellen Annäherung an die Ni_3Al Phase und damit auch zu einem geringeren Gitterparameter der γ′-Phase führen könnte.

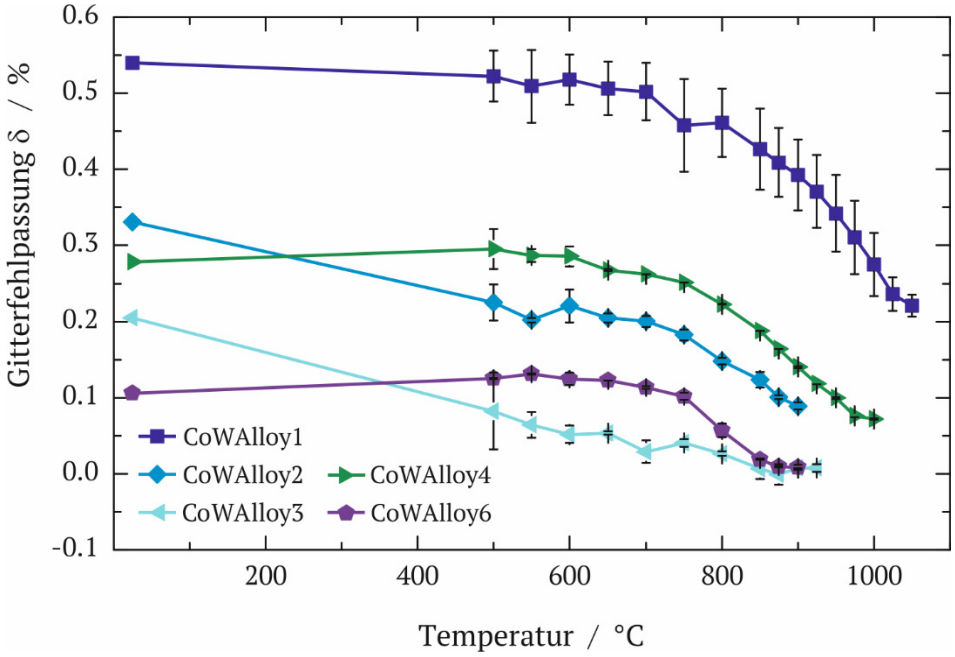


Abbildung 5.36: Verlauf der Gitterfehlpassung für verschiedene Legierungen der CoWAlloy-Serie über der Temperatur.

Aus den Gitterparametern der beiden Phasen konnte die Gitterfehlpassung für die Legierungen über der Temperatur berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.36 und Tabelle 10 dargestellt. Wie bereits angedeutet, zeigen alle Legierungen bei Raumtemperatur eine positive Gitterfehlpassung. Durch die stärkere Zunahme des γ-Gitterparameters sinkt die Gitterfehlpassung für alle Legierungen deutlich mit der Temperatur ab. Der leichte Anstieg der für CoWAlloy4 und CoWAlloy6 zwischen RT und 500 °C vorzuliegen scheint, dürfte im Rahmen der Messungenauigkeit liegen. Die Legierungen CoWAlloy4 und insbesondere CoWAlloy1 weisen im

Vergleich eine höhere Gitterfehlpassung auf, die auch im Bereich des letzten Wärmebehandlungsschrittes (750 °C / 16 h) noch relativ hoch bleibt.

Damit sind auch relativ hohe Kohärenzspannungen zu erwarten, was die kubische Form der Ausscheidungen erklärt. Wie bereits erwähnt kann diese Erhöhung der Gitterfehlpassung durch das Legieren mit Ti und Ta erklärt werden [66,85,196].

Die Legierungen CoWAlloy2, CoWAlloy3 und CoWAlloy6 haben bei 750 °C Gitterfehlpassungen von weniger als 0.2 % und damit relativ geringe zu erwartende Kohärenzspannungen, weshalb die γ′-Ausscheidungen eine sphärische Form annehmen können. Das Legieren mit Mo bewirkt im Gegensatz zu Ti oder Ta dabei eine Abnahme der Gitterfehlpassung, da es in der γ-Phase eingelagert wird, dort den Gitterparameter erhöht und somit an den der γ′-Phase annähert.

5.2.5 Langzeitstabilität bei 750 °C

Um die Stabilität der Mikrostruktur bei Anwendungstemperatur zu überprüfen, wurde eine Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1024 h durchgeführt und anschließend die Mikrostruktur untersucht sowie die Härte gemessen. Das Korngefüge nach der Langzeitauslagerung ist in Abbildung 5.37 dargestellt. Im Vergleich zum vollausgelagerten Zustand lassen sich keine offensichtlichen Unterschiede erkennen (Abbildung 5.38). Die Korngröße der meisten Legierungen scheint sich nicht signifikant verändert zu haben und es haben sich keine neuen Phasen gebildet. Einzig Abbildung 5.37 f vermittelt den Eindruck, dass eine leichte Kornvergröberung in CoWAlloy6 stattgefunden haben könnte, wobei zugleich der Phasenanteil der β-Phase in CoWAlloy6 auf ca. 1 % gefallen scheint. Der Phasenanteil der μ-Phase in CoWAlloy3 ist dagegen leicht gestiegen auf etwa 5.5 %.

Wird das γ′-Gefüge betrachtet (Abbildung 5.39), können für die meisten Legierungen ebenfalls keine signifikanten Veränderungen festgestellt werden. Form und Größe scheinen weitestgehend konstant geblieben. Erneut weichen die Ergebnisse für die Legierungen CoWAlloy3 und CoWAlloy6 etwas ab. In beiden Fällen scheint sich der Anteil an γ′-Phase erhöht zu haben. Für CoWAlloy3 könnte die Erhöhung des μ-Gehalts, welche zugleich Co und W aus dem γ/γ′-Verbund entfernt eine Verschiebung der Zusammensetzung γ/γ′-Verbund weiter hin zu Ni-Basis Superlegierungen verursachen und damit eine Veränderung des γ′-Anteils zu verursachen. Im Fall von CoWAlloy6 wurde der niedrige γ′-Gehalt auf den hohen β-Phasengehalt und den dadurch zu niedrigen Al-Gehalt erklärt.

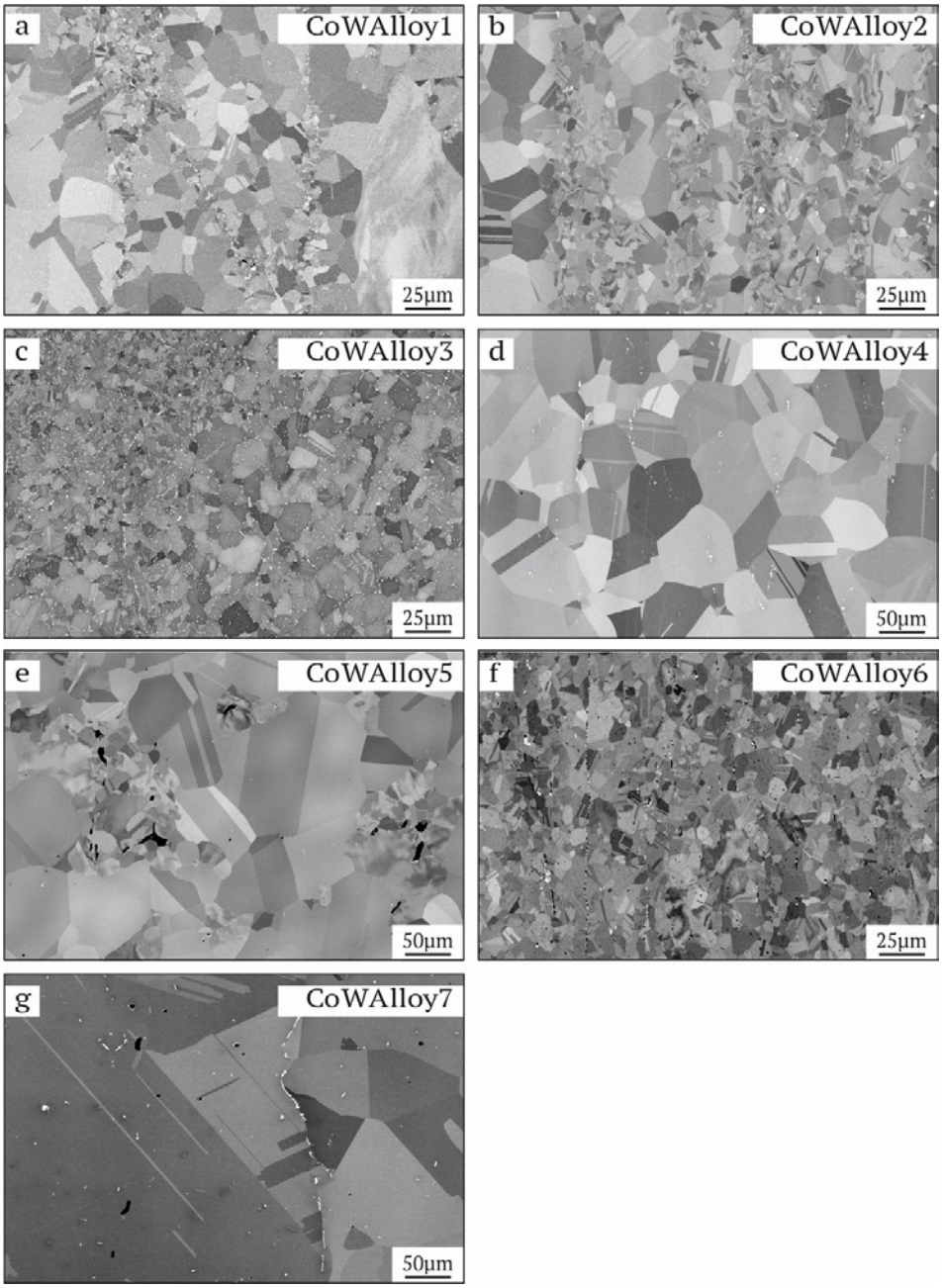


Abbildung 5.37: REM-Aufnahmen des Korngefüges im BSE-Kontrast nach Auslagerung bei 750 °C für 1024 h von a) CoWAlloy1, b) CoWAlloy2, c) CoWAlloy 3, d) CoWAlloy4, e) CoWAlloy5, f) CoWAlloy6 und g) CoWAlloy7.

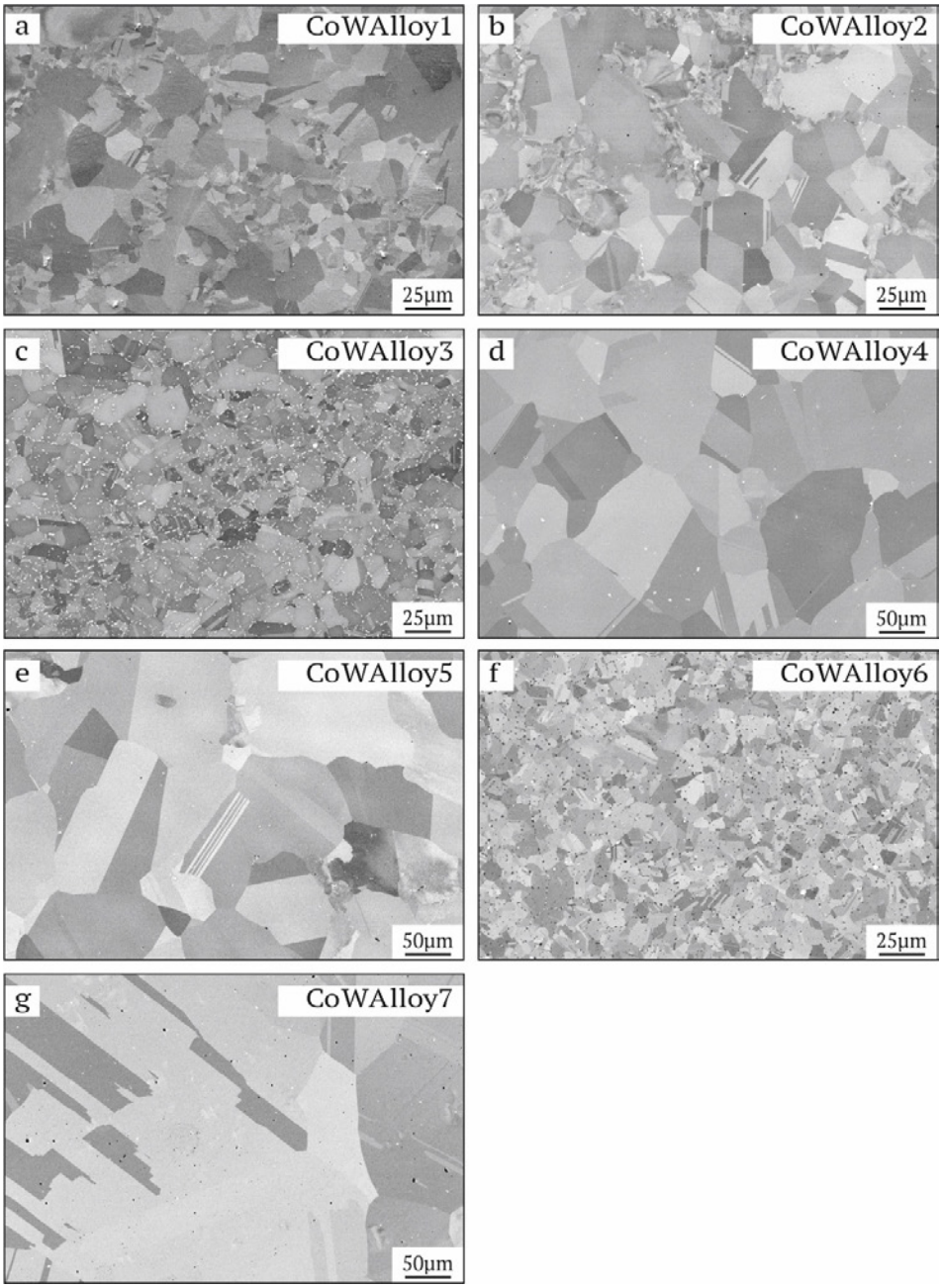


Abbildung 5.38: REM-Aufnahmen des Korngefüges im vollausgelagerten Zustand im BSE-Kontrast von a) CoWAlloy1, b) CoWAlloy2, c) CoWAlloy 3, d) CoWAlloy4, e) CoWAlloy5, f) CoWAlloy6 und g) CoWAlloy7.

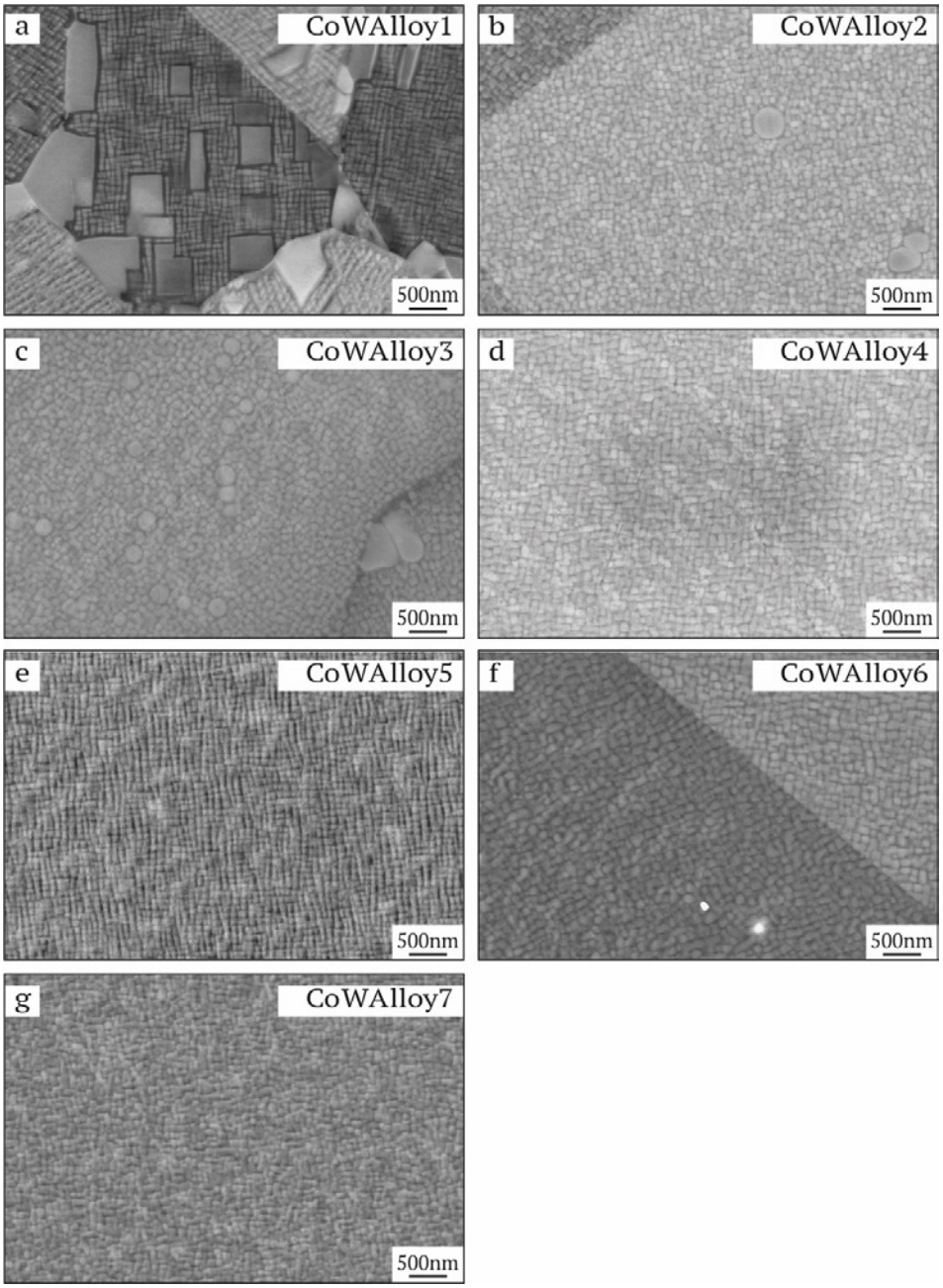


Abbildung 5.39: REM-Aufnahmen der γ/γ′-Mikrostruktur im BSE-Kontrast nach Auslagerung bei 750 °C für 1024 h von a) CoWAlloy1, b) CoWAlloy2, c) CoWAlloy 3, d) CoWAlloy4, e) CoWAlloy5, f) CoWAlloy6 und g) CoWAlloy7.

Die Auflösung der β-Phase während der Auslagerung scheint genug Al freigesetzt zu haben, um einen Anstieg des γ′-Anteils zu verursachen.

Die weitgehende Stabilität der Mikrostruktur bei 750 °C für mindestens 1000 h wird auch durch die Messung der Vickershärte bestätigt, die für den langzeitausgelagerten Zustand in Abbildung 5.40 gegenüber der Härte des vollständig wärmebehandelten Zustands aufgetragen ist.

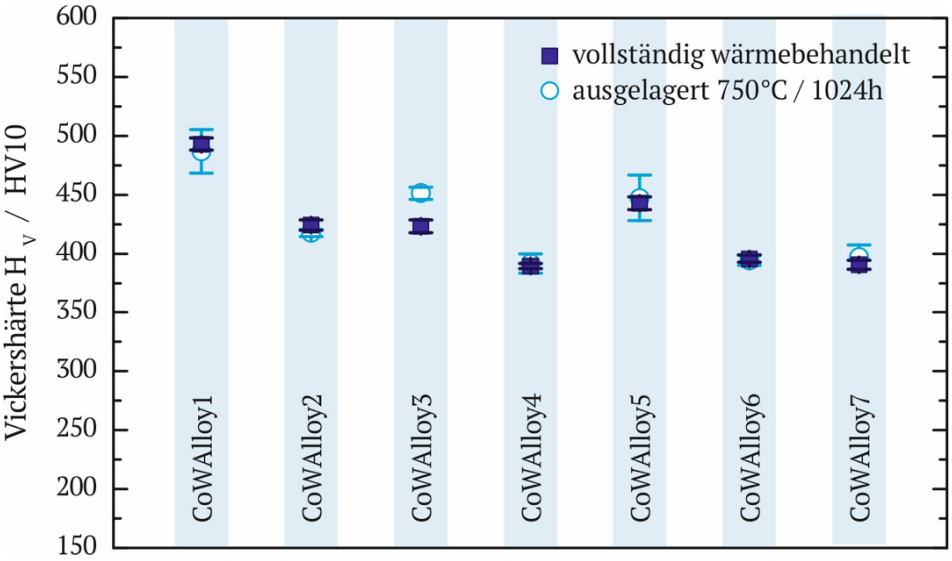


Abbildung 5.40: Vickershärte der Legierungen CoWAlloy1-7 nach Vollauslagerung sowie Langzeitauslagerung bei 750 °C für 1024 h. Teile der Daten veröffentlicht in [201].

Die Härte weist keine signifikanten Veränderungen durch die Auslagerung auf, einzig für CoWAlloy3 scheint der erhöhte Phasengehalt (μ und γ′) eine leichte Erhöhung der Härte bewirkt haben. Dass für CoWAlloy6 trotz des scheinbar ebenfalls erhöhten γ′-Gehalts keine Härtesteigerung gemessen wurde, könnte über die gleichzeitig beobachtete leichte Vergröberung der Mikrostruktur erklärt werden. Die insgesamt nur sehr geringen Eigenschaftsänderungen nach der Auslagerung bei 750 °C für 1024 h weisen daher auf eine hohe Stabilität der Mikrostruktur im Anwendungstemperaturbereich hin.

5.3 Effekt von korngrenzpinnenden Phasen

Wie bereits im Kapitel 4 dargelegt, wurde für die Legierungen CoWAlloy3 und CoWAlloy6 versucht, eine korngrenzpinnende Phase im Gefüge auszuscheiden, um ein starkes Kornwachstum während der Rekristallisation zu verhindern, aber auch um das eingestellte Gefüge während der weiteren

Wärmebehandlung und bei Einsatztemperatur zu stabilisieren. Sowohl die Zugabe von Mo zu CoWAlloy3, als auch die Erhöhung des Al/W-Verhältnisses in CoWAlloy6 führte zur Ausscheidung einer zusätzlichen Phase während der Rekristallisation, wie bereits im Kapitel 3.5.1 dargestellt. Die Zugabe von Mo führte zur Ausscheidung der μ-Phase $(Co,Ni,Cr)_7(W,Mo)_6$, während die Erhöhung des Al/W-Verhältnisses die Ausscheidung der β-Phase CoAl initiierte. Der Effekt beider Phasen wurde bereits in zwei Publikationen dargelegt [193, 200]. Abbildung 5.41 stellt nochmals die Mikrostrukturen beider Legierungen gegenüber. In Abbildung 5.41 a ist die hauptsächlich an den Korngrenzen ausgeschiedene μ-Phase mit hellem BSE-Kontrast deutlich zu erkennen. In Abbildung 5.41 b liegt die β-Phase mit dunkelgrauem Kontrast vor, ebenfalls häufig an den Korngrenzen, jedoch auch im Korninneren.

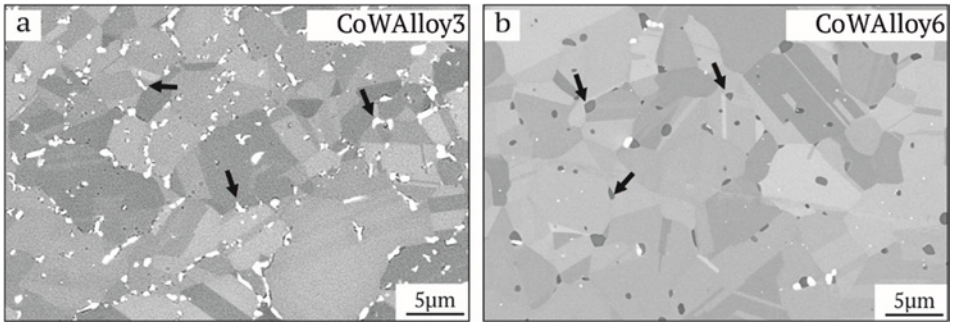


Abbildung 5.41: REM-Aufnahmen der Kornstruktur im BSE-Kontrast von a) CoWAlloy3 mit μ-Phase (weiß) und b) CoWAlloy6 mit β-Phase (dunkelgrau), jeweils exemplarisch mit Pfeilen gekennzeichnet.

In beiden Legierungen stellt sich bei den gewählten Rekristallisationsparametern eine sehr feine Korngröße von im Mittel deutlich weniger als 10 μm ein. Um den korngrenzpinnenden Effekt der Zusatzphasen während der Rekristallisation genauer zu untersuchen, wurden auch bei verschiedenen höheren Temperaturen weitere Rekristallisationswärmebehandlungen durchgeführt und jeweils der entstandene Zusatzphasengehalt sowie die erzielte Korngröße gemessen. Die Ergebnisse für CoWAlloy3 sind in Abbildung 5.42 dargestellt, vgl. auch [182]. Es wird deutlich, dass sich mit zunehmender Rekristallisationstemperatur ein immer geringerer μ-Phasenanteil ausscheidet, bis bei 1150 °C kaum noch μ-Phase in der Legierung vorliegt. Eine ähnliche Temperatur von 1160 °C konnte auch aus den DSC-Kurven als Lösungstemperatur für die μ-Phase bestimmt werden (siehe Tabelle 5). Es zeigt sich in Abbildung 5.42 auch ein sehr klarer Zusammenhang zwischen dem μ-Phasenanteil und der Korngrößenverteilung. Solange noch mindestens 1 % an μ-Phase in der Legierung vorliegt, ergibt sich nur eine

leichte Zunahme der mittleren Korngröße. Bei 1150 °C, wo sich kaum µ-Phase während der Rekristallisation bildete, setzte ein sehr starkes Kornwachstum sowie Kornvergröberung ein, sodass sich eine sehr breite Korngrößenverteilung mit einem Median von 70 µm ergibt.

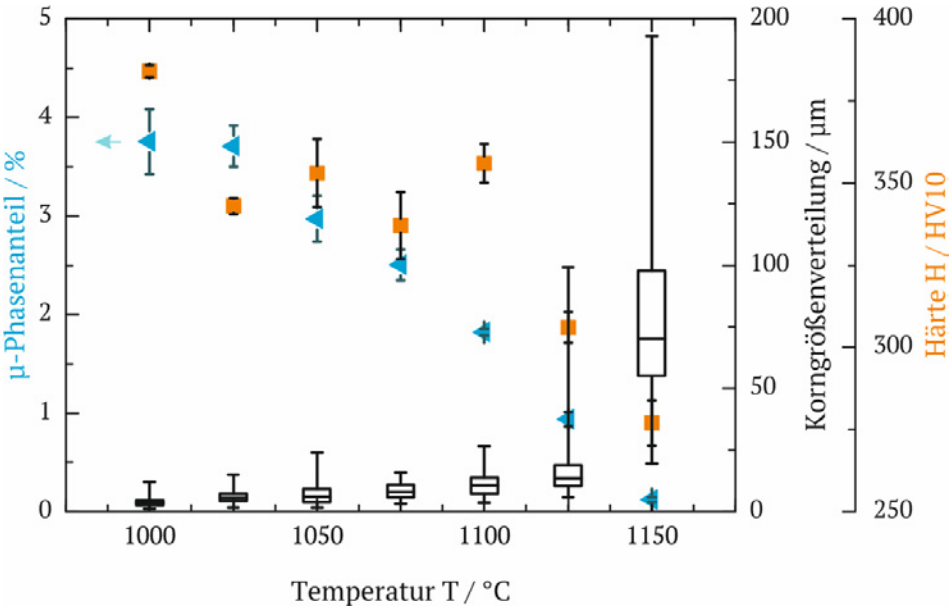


Abbildung 5.42: Abhängigkeit des µ-Phasenanteils sowie der Korngrößenverteilung und der zugehörigen Vickershärte von der Rekristallisationstemperatur für CoWAlloy3. Nach [182].

Die Korngrößenverteilung spiegelt sich auch stark im Härteverlauf wieder. Hier ergibt sich die höchste Härte für die feinste Korngrößenverteilung nach der Rekristallisation bei 1000 °C und die geringste Härte bei der deutlich vergröberten Probe nach Rekristallisation bei 1150 °C. Wird die Hall-Petch-Gleichung angewandt, um den Festigkeitsunterschied durch Feinkornhärtung zu bestimmen, ergibt sich mit einem Hall-Petch-Koeffizienten von 750 MPa $m^{1/2}$ [32] ein zu erwartender Spannungsunterschied von 310 MPa zwischen Rekristallisation bei 1000 °C und 1150 °C. Wird wie für Stähle üblich ein Faktor 3 als Zusammenhang von Festigkeit und Härte angenommen, ergibt sich daraus ein erwarteter Härteunterschied von ca. 100 HV10, was sehr gut mit dem gemessenen Härteunterschied übereinstimmt.

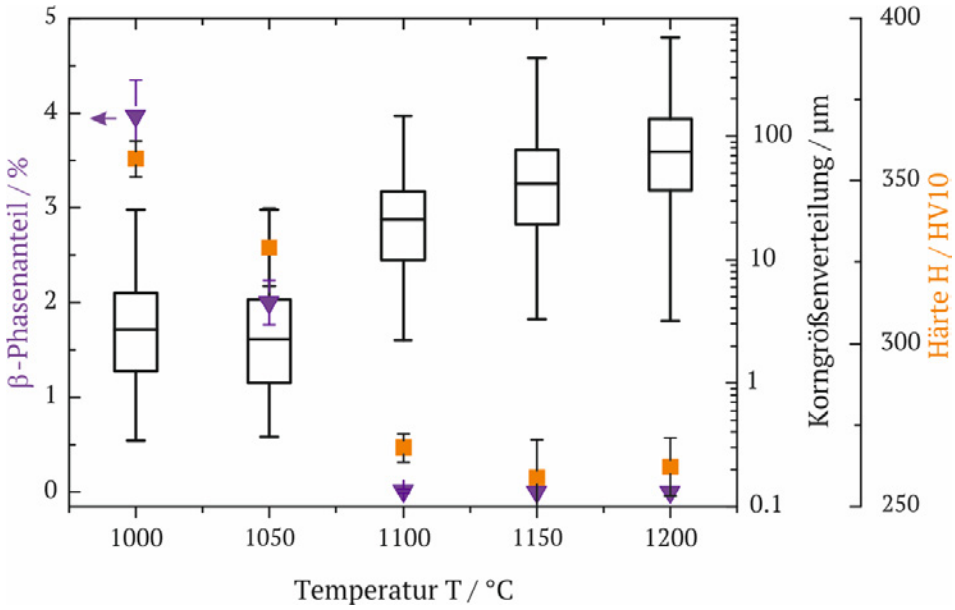


Abbildung 5.43: Abhängigkeit des β-Phasenanteils sowie der Korngrößenverteilung und der zugehörigen Vickershärte von der Rekristallisationstemperatur für CoWAlloy6. Nach [184].

Für die zweite Legierung mit korngrenzpinnender Phase, CoWAlloy6, ergibt sich ein ähnlicher Zusammenhang zwischen dem Phasenanteil, der Korngröße und der Härte, vergleiche auch [184]. Die Solvustemperatur der β–Phase liegt jedoch deutlich niedriger (1107 °C, siehe Tabelle 5), weshalb bereits ab 1100 °C kaum noch β-Phase ausscheidet. Ab dieser Temperatur steigt auch die mittlere Korngröße deutlich an, was zugleich zu einer starken Reduktion der Härte führt. Noch höhere Rekristallisationstemperaturen führen zu einem weiteren Anstieg der mittleren Korngröße und auch der Verteilungsbreite. Die Härte sinkt dabei nur noch leicht ab.

Neben der Korngrenzenpinnung während der Rekristallisation ist es jedoch auch von Bedeutung, die eingestellte Mikrostruktur während weiterer Wärmebehandlungsschritte und bei den späteren Einsatztemperaturen konstant zu halten. Daher wurde auch die Stabilität der Kornstruktur des vollständig wärmebehandelten Zustands untersucht. Um eine qualitative Nachverfolgung der Kornvergröberung während einer Wärmebehandlung zu erhalten, wurden in-situ Heizexperimente am Synchrotron durchgeführt. In Abbildung 5.44 sind exemplarisch die Evolution der Beugungsreflexe über die Dauer des Experiments sowie die zugehörigen Temperaturstufen für CoWAlloy3 dargestellt.

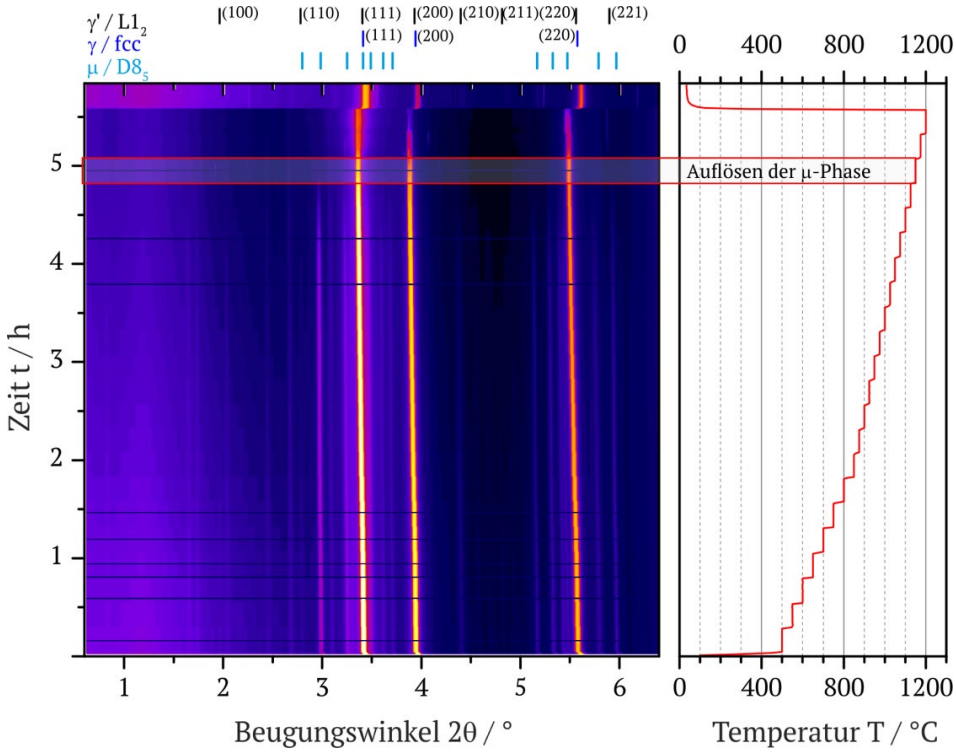


Abbildung 5.44: Evolution der Beugungsreflexe über die Dauer des Experiments sowie das zugehörige Temperaturprofil für Legierung CoWAlloy3. Nach [182].

Wie bereits in Abbildung 5.15 gezeigt, finden sich einige deutliche Reflexe der μ-Phase im Beugungsspektrum. Diese Reflexe verschwinden während des Heizschritts bei 1150°C, was wiederum mit der aus der DSC bestimmten Lösungstemperatur der μ-Phase übereinstimmt (siehe Tabelle 5).

Zur Auswertung der Kornvergröberung wurde ein Vergröberungsparameter anhand der Intensitätsverteilung entlang eines Beugungsrings erstellt. Grundlage hierfür ist, dass für ein homogenes, feinkörniges Gefüge jede Netzebenenschar in Bragg-Bedingung zu einem geschlossenen Beugungsring mit homogen verteilter Intensität führt. Vergröbern die Körner, lösen sich die Ringe langsam in einzelne Beugungsreflexe mit höherer Intensität auf. Die Intensitätsverteilung entlang eines Beugungsringes kann daher zur Nachverfolgung der Vergröberung bei in-situ Beugungsexperimenten verwendet werden. Dazu wird ein Beugungsring entlang des Azimutwinkels λ ausgerollt und die Intensität auf die mittlere Intensität normiert. In Abbildung 5.45 ist dies am Beispiel der Legierungen CoWAlloy2 und CoWAlloy3 für die Temperaturen 500 °C und 1050 °C dargestellt.

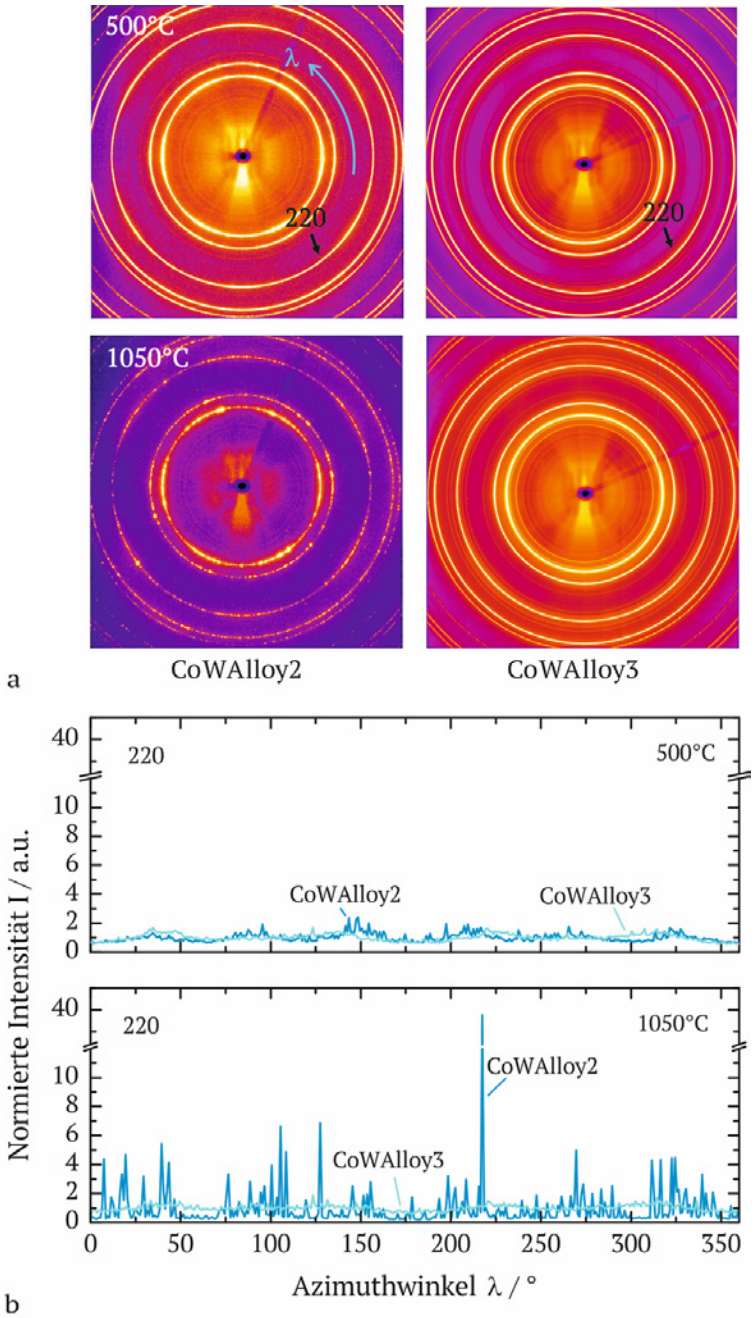


Abbildung 5.45: Vorgehen zur Bestimmung des Vergröberungsparameters R_q: a) Beugungsbilder für die Legierungen CoWAlloy2 und CoWAlloy3 bei 500 °C sowie 1050 °C, b) Verlauf der auf den Mittelwert normierten Intensität I des 220-Beugungsrings entlang des Azimutwinkels λ bei 500 °C und 1050 °C. Nach [193].

Bei 500 °C weisen beide Legierungen homogene, geschlossene Beugungsringe auf. Die Intensität des {220}-Beugungsringes entlang des Azimutwinkels λ ist entsprechend relativ gering und über den gesamten Ring sehr gleichmäßig. Werden die Beugungsbilder bei 1050 °C betrachtet, ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Legierung CoWAlloy2, bei der sich die Beugungsringe bei dieser Temperatur bereits in ein Punktmuster desintegriert haben, und der Legierung CoWAlloy3, die im Vergleich zu 500 °C nahezu unveränderte homogene Beugungsringe zeigt. Dies spiegelt sich sehr deutlich auch in der Intensität des {220}-Beugungsringes wieder, die für CoWAlloy3 weiterhin sehr niedrig und homogen ist, für CoWAlloy2 jedoch mehrere, teils sehr starke Peaks über den Winkelverlauf aufweist.

Als Vergröberungsparameter kann dann die mittlere quadratische Rauheit R_q der so erhaltenen Kurve herangezogen werden, die aus folgender Formel bestimmt wird:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left(I_n - \hat{I}\right)^2} \tag{5.1}$$

N steht hier für die Anzahl an gemessenen Punkten, I_n für die Intensität am Punkt *n* und $\hat{I}$ für die mittlere Intensität.

Diese Analyse verlangt jedoch eine gewisse Vorsicht bei der Interpretation, da insbesondere bei gröberem Korn die Hintergrundintensität die Unterschiede zwischen maximaler Peakhöhe und mittlerer Intensität reduzieren kann und somit ein Sinken des Vergröberungsparameters erzeugt werden kann, welches nicht automatisch mit einer Kornfeinung gleichzusetzen ist. Für stark vergröberte Beugungsmuster mit wenigen Reflexen wird die Auswertung zudem unverlässlich, da die mittlere Intensität nicht mehr als repräsentative Größe für die Normierung gelten kann. Wenn die Korngröße stark steigt, sind im untersuchten Volumen nicht mehr genügend Körner vorhanden, um eine statistische Verteilung der Kornorientierungen in Beugungsbedingung sicherzustellen, die jedoch als Grundlage für die Analyse angenommen wird. Die Auswertung des Vergröberungsparameters sollte daher stets mit den tatsächlichen Beugungsbildern verifiziert werden.

Abbildung 5.46 zeigt den Verlauf von R_q mit der Temperatur für die Legierungen CoWAlloy1, CoWAlloy2, CoWAlloy3 und CoWAlloy6. Das instabilste Vergröberungsverhalten zeigt die Legierung CoWAlloy2, die bereits

bei einer Temperatur von 600 °C einen ersten Anstieg des Vergröberungsparameters zeigt. Dies kann auf eine beginnende, leichte Vergröberung hindeuten. Allerdings kann auch eine Verschiebung von größeren Körnern in den durchstrahlten Probenbereich stattgefunden haben, was durch die inhomogene Korngrößenverteilung von CoWAlloy2 leicht möglich ist. Das erneute Absinken des Vergröberungsparameters kann wie bereits beschrieben auf eine Veränderung der Hintergrundintensität zurückgeführt werden. Ab einer Temperatur von 1000 °C setzt jedoch ein sehr deutlicher Anstieg des Vergröberungsparameters ein, der auch mit deutlich vergröberten Beugungsmustern korreliert werden kann. Hier setzt also starkes Kornwachstum ein.

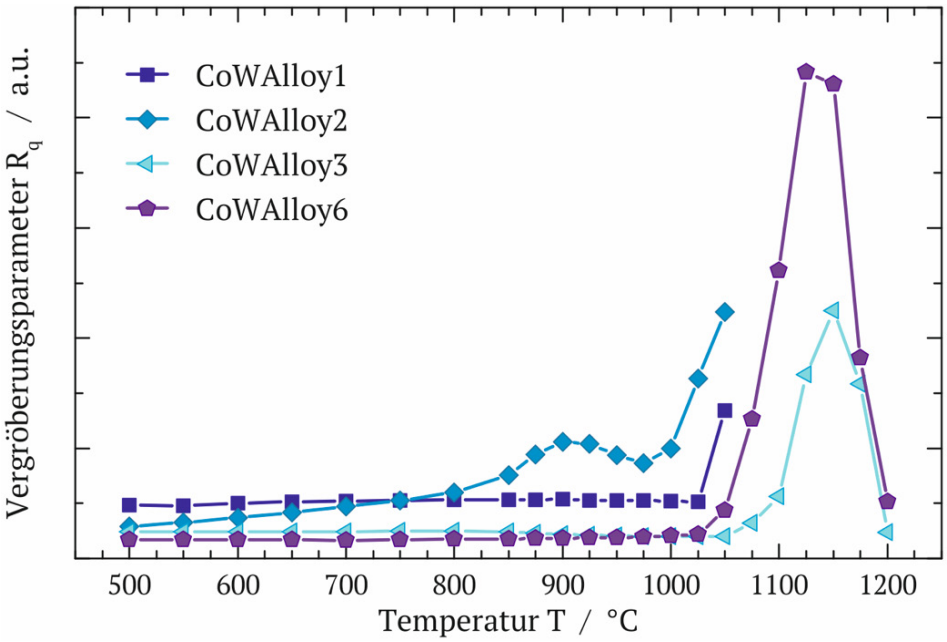


Abbildung 5.46: Verlauf des Vergröberungsparameters über der Temperatur. Nach [193, 200].

Die zweite Legierung ohne korngrenzpinnende Zusatzphase, CoWAlloy1, zeigt ein deutlich stabileres Verhalten über dem gesamten Temperaturbereich. Erst bei 1050 °C ist eine deutliche Vergröberung des Gefüges erkennbar. Auch wenn hier keine korngrenzpinnende Drittphase vorlag, könnte der hohe Anteil von primärem γ′ in der Legierung CoWAlloy1 zu einem korngrenzpinnenden Effekt geführt haben, wie es beispielsweise auch in der Legierung Udimet720Li beobachtet wird.

Da CoWAlloy1 eine γ′-Solvustemperatur von 1070 °C aufweist und der γ′-Gehalt bei 1050 °C dementsprechend bereits deutlich gesunken sein dürfte, kann dieser Effekt bei Temperaturen nahe der Solvustemperatur nicht mehr aufrechterhalten werden und eine Vergröberung setzt ein.

Die beiden Legierungen mit korngrenzpinnenden Phasen, CoWAlloy3 und CoWAlloy6, weisen beide ebenfalls einen sehr homogenen Verlauf des Vergröberungsparameters bis 1050 °C auf. Bei 1075 °C vergröbert dann zunächst die Legierung CoWAlloy6. CoWAlloy3 zeigt erst bei 1125 °C einen signifikanten Anstieg des Vergröberungsparameters. Die geringere Stabilität des Gefüges von CoWAlloy6 kann auf die auch deutlich geringere Stabilität der β-Phase zurückgeführt werden, die sich bei 1100 °C bereits nicht mehr während der Rekristallisation bildete, vgl. Abbildung 5.43. Die im Gegensatz hohe Stabilität der μ-Phase führt dazu, dass CoWAlloy3 ein über weite Strecken sehr stabiles Gefüge besitzt, das im Vergleich zu CoWAlloy2 eine Erhöhung der Temperaturkapabilität um 100 °C ermöglicht. Hierbei muss natürlich berücksichtigt werden, dass die möglichen Einsatztemperaturen bei deutlich niedrigeren Temperaturen von voraussichtlich <850 °C liegen. Die Ausscheidung zusätzlicher, stabiler Phasen kann daher vorteilhaft sein für Anwendungen, bei denen eine hohe Stabilität der Mikrostruktur erforderlich ist. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass die zusätzlichen Phasen nicht zu einer deutlichen Verringerung des γ′-Anteils und damit zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen.

6 Hochtemperatureigenschaften

Superlegierungen zeichnen sich durch ihre hervorragenden Eigenschaften bei hohen Temperaturen aus. Um diese für die neuen Co-Basis Schmiedelegierungen zu untersuchen, wurden wichtige mechanische Eigenschaften sowie das Oxidationsverhalten im Anwendungstemperaturbereich untersucht.

6.1 Oxidationsverhalten

Für eine potentielle Anwendung als Hochtemperaturwerkstoff ist eine ausreichende Oxidationsbeständigkeit bei Anwendungstemperatur essentiell. Für die neuentwickelten Legierungen wurden daher Auslagerungsversuche an Luft durchgeführt und anschließend die Dicke der entstandenen Oxidschicht vermessen. Für einige Legierungen wurde zusätzlich mittels REM-EDX die Oxidschicht analysiert.

Für alle untersuchten Legierungen bildeten sich nach Auslagerung für 50 h bei 900 °C an Raumluft mehrschichtig aufgebaute Oxidschichten aus. Abbildung 6.1 zeigt exemplarisch Oxidschichten auf CoWAlloy1 und der W-freien Legierung CoWAlloy8 sowie überlagert die Elementverteilungskarten einiger Legierungselemente.

CoWAlloy1 repräsentiert dabei das Verhalten aller untersuchten W-haltigen CoWAlloys. Es bildet sich eine äußere Oxidschicht, die hauptsächlich Cr zu enthalten scheint. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass eventuell direkt an der Oberfläche liegende Ni- oder Co-Oxidschichten während der Oxidation oder der Präparation abgeplatzt sind und dass somit nicht die komplette Oxidschicht aufgenommen werden konnte. Innen formt sich eine Lage aus Al-reichen fingerartigen Oxiden, die im Falle von CoWAlloy1 noch keine komplett durchgängige Al-Schicht zu erzeugen scheinen. Die Legierungen mit höherem Al-Anteil von 9 At. % weisen eine ähnliche Struktur der Al-reichen Schicht auf, allerdings ergibt sich zusätzlich eine dünne, geschlossene Al-Oxid Lage an der Grenzfläche, wie in Abbildung 6.2 a am Beispiel von CoWAlloy2 gezeigt. Ein sehr ähnliches Verhalten wurde von Giggins und Pettit für Ni-Cr-Al Legierungen als Typ II Oxidation beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sich aufgrund einer geringen Sauerstoffaktivität eine kontinuierliche äußere Cr_2O_3-Schicht bildet und die Diffusionsgeschwindigkeit von Cr durch die Cr_2O_3-Schicht die Oxidationsreaktion kontrolliert [98].

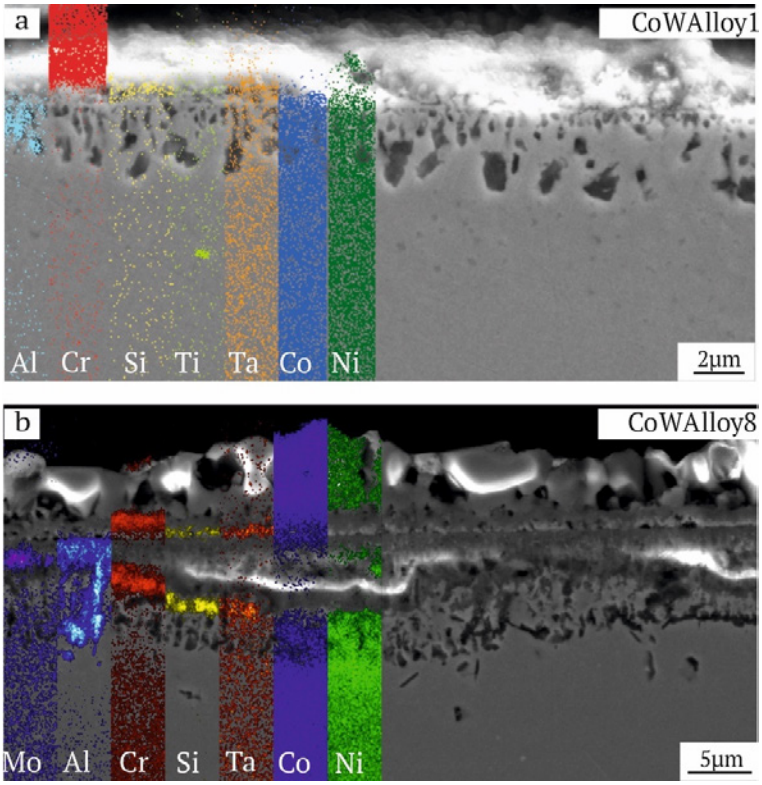


Abbildung 6.1: Oxidschichten von a) CoWAlloy1 und b) CoWAlloy8 nach 50 h bei 900°C mit überlagerten Elementverteilungskarten für ausgewählte Legierungselemente.

CoWAlloy6 mit einem Al-Anteil von 11 At. % weist dagegen kaum fingerartige Oxide, sondern eine geschlossene Lage Al-Oxid auf, vgl. Abbildung 6.2 b. Dies korrespondiert mit einer Typ III Oxidation, bei der sich eine kontinuierliche Al_2O_3 -Schicht ausbildet und die Diffusion durch die Al_2O_3-Schicht Reaktionsbestimmend wird [98]. An der Grenzfläche zwischen der inneren und äußeren Oxidschicht findet sich außerdem eine dünne Si-reiche Schicht, welche die Bildung der Al_2O_3 -Schicht begünstigt und so zu einer Steigerung der Oxidationsbeständigkeit beiträgt [99]. Bei allen Ti-reichen Legierungen wie CoWAlloy1 wurden außerdem im Bereich unterhalb der Oxidschicht kleine Ausscheidungen einer Ti-reichen Phase gefunden, die vermutlich aufgrund der Abreicherung der Oxidschichtelemente in diesem Bereich ausgeschieden wird. Hierbei könnte es sich um Ti-Oxide oder Nitride handeln, welche sich auch in kommerziellen Ti-haltigen Ni-Basis Superlegierungen bilden [202].

In der W-freien Legierung CoWAlloy8 bildet sich eine komplexere Oxidschicht aus, wie Abbildung 6.1 b zeigt. Die äußerste Schicht besteht hier

aus Co- und Ni-reichen Oxiden. Darunter bildet sich als weitere äußere Lage eine Cr-Oxidschicht aus. Die innere Oxidschicht weist zunächst eine Al-reiche Lage sowie die charakteristischen fingerartigen Al-Oxide auf. Unterhalb der Al-Oxidlage findet sich hier jedoch eine zweite Cr-Oxidschicht. Zusätzlich findet sich in diesem Bereich eine Mo-Anreicherung.

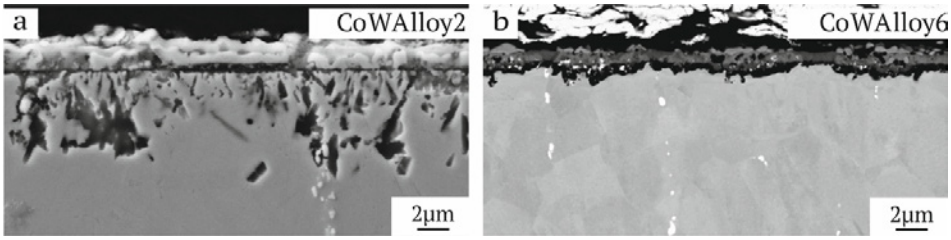


Abbildung 6.2: Oxidschichten von a) CoWAlloy2 und b) CoWAlloy6 nach 50 h bei 900°C.

Jeweils direkt unterhalb der Cr-Schichten reichert sich wie auch in den W-reichen Legierungen Si sowie zusätzlich auch Ta an. Dieser sehr komplexe Oxidaufbau weist darauf hin, dass sich die Legierung in einem Transitbereich zwischen den verschiedenen Oxidationstypen befinden könnte [98]. Da sowohl die Al-, als auch die Cr- und Si-Lage durchgängig zu sein scheinen, ist trotz des komplexen Schichtaufbaus eine gute Oxidationsbeständigkeit zu erwarten. Um dies zwischen den Legierungen zu vergleichen, wurde die Oxidschichtdicke d_{Oxi} an mehreren Stellen vermessen und der Mittelwert für alle CoWAlloy-Legierungen sowie Udimet720Li und Waspaloy in Abbildung 6.3 aufgetragen. Zusätzlich finden sich Literaturdaten für das ternäre System Co-9Al-9W [60]. Es ist zunächst deutlich zu erkennen, dass die Oxidationsbeständigkeit aller CoWAlloys im Vergleich zur ternären Legierung um eine Größenordnung gesenkt werden konnte und nun auf einem Niveau mit Udimet720Li und Waspaloy liegt. Einzig CoWAlloy7 weist eine etwas höhere Oxidschichtdicke auf, was darauf hindeutet, dass Nb die Oxidationseigenschaften negativ beeinflusst. Die niedrigsten Schichtdicken wurden von Legierungen mit hohem Al- und gleichzeitig niedrigem W-Anteil erzielt. Dies unterstreicht, dass eine gut ausgeprägte, möglichst durchgängige Al-Oxidschicht ausschlaggebend für eine besonders hohe Oxidationsbeständigkeit ist. Da alle Legierungen zusätzlich auch schützende Chrom-Oxidschichten ausbilden, liegen auch die Oxidschichtdicken für Legierungen mit etwas niedrigerem Al-Gehalt in einem ähnlichen Bereich, und weisen eine gute Oxidationsbeständigkeit auf.

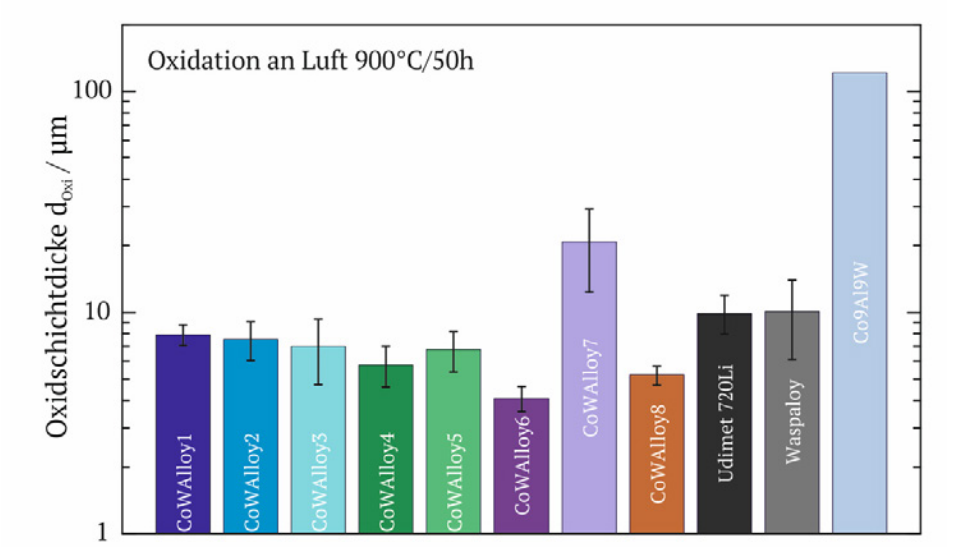


Abbildung 6.3: Oxidschichtdicken nach 50 h bei 900°C für alle untersuchten Legierungen im Vergleich mit Udimet720Li, Waspaloy und der ternären Legierung Co9Al9W. Teils bereits veröffentlicht in [203].

6.2 Schmiedbarkeit

Zu den wichtigen Eigenschaften von Schmiedelegierungen zählt auch das Umformverhalten bei hohen Temperaturen. Bereits während des Fertigungsprozesses zeigten sich hier erste Unterschiede zwischen den Legierungen. Die in Kapitel 3.1 aufgezeigten Walzparameter sind stark unterschiedlich für verschiedene Legierungen. Während beispielsweise CoWAlloy2 oder CoWAlloy6 problemlos bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur von 1100 °C bis zu Kaliber 15 gewalzt werden konnten, wurden für CoWAlloy1, CoWAlloy5 oder CoWAlloy7 trotz höherer Einlegetemperaturen nur deutlich größere Enddurchmesser erreicht, da bereits während der ersten Walzschritte Risse auftraten. Die Ursachen für die schlechtere Schmiedbarkeit wurden im Rahmen der Masterarbeit von Herrn Sven Giese anhand der Referenzlegierung CoWAlloy1 untersucht [204]. Hierbei wurden zum einen Stauchversuche mit Dehnraten von 10^{-2} s^{-1} [201] und 10^{-3} s^{-1} durchgeführt, zum anderen auch die Oxidation bei hohen Temperaturen betrachtet. Um den Einfluss der Einlegetemperatur zu untersuchen, wurden die Proben vor der eigentlichen Umformung bei 1100 °C und 1200 °C für 30 min gehalten und anschließend erst auf die gewählte Umformtemperatur gebracht.

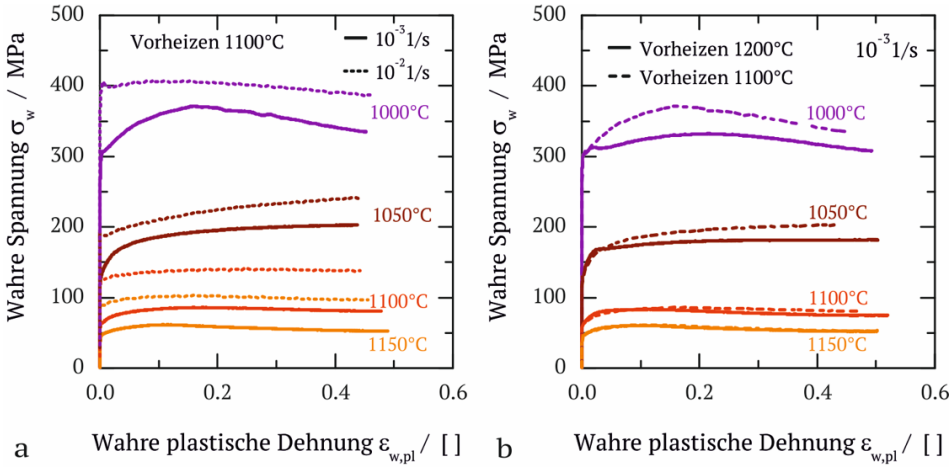


Abbildung 6.4: Stauchversuche an CoWAlloy1 a) mit unterschiedlichen Dehnraten und b) mit zwei verschiedenen Vorheiztemperaturen. Nach [182]

Die Druckkurven in Abhängigkeit von der Dehnrate sowie der Vorheiztemperatur (VHT) sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Es wurde jeweils die wahre Spannung σ_w über der wahren plastischen Dehnung $\varepsilon_{w,pl}$ aufgetragen. Entsprechend der Erwartung zeigen die Proben, die mit höherer Geschwindigkeit verformt wurden, auch durchgehend eine höhere Festigkeit. Wird der Verlauf über die Temperatur betrachtet, fällt auf, dass bei hohen Umformtemperaturen von 1100 °C und 1150 °C die Festigkeit sehr gering ist und die Proben nach einer kurzen Verfestigung ein relativ homogenes plastisches Verhalten zeigen. Insbesondere für die niedrigere Dehnrate scheint nach ca. 20 % Dehnung eine leichte Entfestigung einzusetzen. Diese könnte auf das Auftreten von dynamischer Rekristallisation zurückzuführen sein, die für verschiedene Superlegierungen bei hohen Umformtemperaturen beobachtet wird [205,206]. Bei 1050 °C lässt sich eine höhere Festigkeit sowie eine leichte Verfestigung erkennen. Bei einer noch niedrigeren Verformungstemperatur von 1000 °C wird eine noch stärkere Festigkeitszunahme beobachtet und für die niedrigere Dehnrate 10^{-3} 1/s ist zunächst eine sehr starke Verfestigung zu beobachten. Werden diese Resultate mit den Transformationstemperaturen (Tabelle 5) verglichen, so liegen die beiden höheren Temperaturen deutlich über der γ′-Solvustemperatur von 1070 °C für CoWAlloy1, sodass das Fließen homogen ohne weitere Verfestigung stattfinden kann. Bei 1050 °C findet während des Versuchs bereits eine Ausscheidung von γ′-Teilchen statt, sodass die Legierung verfestigt. Eine langsamere Dehnrate ermöglicht mehr Teilchenwachstum und damit auch eine höhere Verfestigung.

Die Vorauslagerungstemperatur scheint keinen direkten Einfluss auf die Fließspannung zu haben, allerdings lässt sich insbesondere bei niedrigeren Temperaturen ein Unterschied im Verfestigungsverhalten feststellen. Die höhere Vorauslagerungstemperatur führt zu einer geringeren Verfestigung.

Eine Betrachtung der Mikrostruktur nach den Versuchen kann hier eventuell Aufschluss über die Gründe für diese Unterschiede geben. Es wird deutlich, dass sich die Mikrostruktur in Abhängigkeit der Umformparameter stark verändert, vgl. Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6. Bei der niedrigsten Temperatur von 1000 °C rekristallisiert das Gefüge kaum während des Versuchs und es bilden sich viele Risse, die bis tief in das Material hineinlaufen. Die Rissdichte und –länge nimmt mit zunehmender Versuchstemperatur ab. Bei höheren Temperaturen liegt nach dem Versuch ein komplett rekristallisiertes Gefüge vor. Dies bestätigt, dass das Material bei Temperaturen unterhalb der γ'-Solvustemperatur durch die Ausscheidung der γ'-Phase sowie ein Ausbleiben von vollständiger dynamischer Rekristallisation stark verfestigt und dadurch die Verformbarkeit sinkt, sodass sich Risse bilden. Die Verformung bei höheren Dehnraten führt nicht zu signifikanten Unterschieden bezüglich der Rissdichte, jedoch wird deutlich, dass nach den Versuchen bei 1100 °C und 1150 °C gröbere Körner vorliegen. Grund hierfür könnte sein, dass die durch die Umformung generierte Wärme bei hohen Dehnraten nicht schnell genug abgeführt werden kann, sodass sich die Probe zusätzlich erwärmt.

Dieser Vorgang wird auch als adiabatische Erwärmung bezeichnet. Diese zusätzliche Temperaturerhöhung führt zu stärkerer dynamischer Rekristallisation und damit auch zu gröberen Körnern. Die Vorheiztemperatur (VHT) zeigt keinen deutlichen Einfluss auf die Fließspannung und lässt auch keine Unterschiede bezüglich der Kornstruktur erkennen. Zusätzlich muss jedoch auch die Rissbildung beachtet werden. Hierzu wurden in Abbildung 6.7 a die verformten Proben hinsichtlich des Auftretens von äußerlich erkennbaren Rissen beurteilt. Zur äußeren Beurteilung der Rissneigung wurden Aufnahmen mit dem Makroskop gemacht und die Probenoberflächen nach sichtbaren Rissen überprüft. Zusätzlich wurde eine Quantifizierung des Rissanteils f_R am Probenlängsschnitt vorgenommen (Abbildung 6.7 b).

Abbildung 6.5: REM Aufnahmen im BSE-Kontrast von Längsschnitten durch die um ca. 50 % Dehnung gestauchten Proben von Co-WAlloy1.

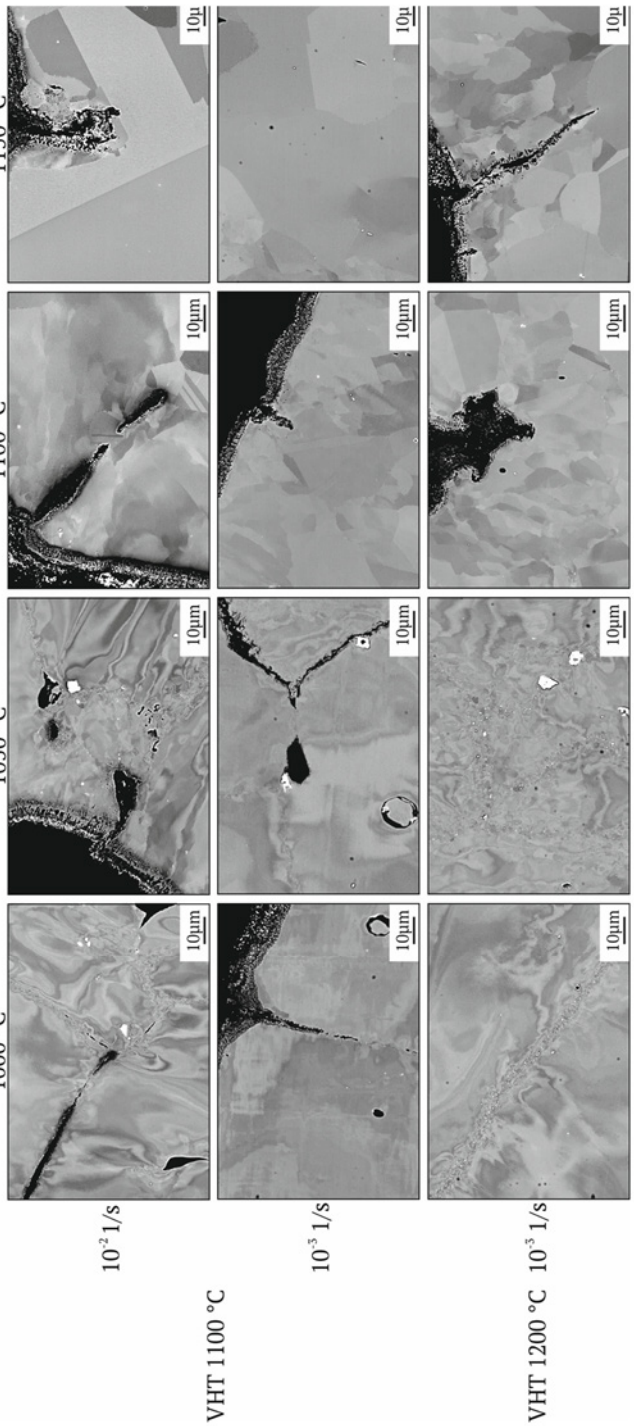


Abbildung 6.6: REM Aufnahmen im BSE-Kontrast der Mikrostruktur der um ca. 50 % Dehnung gestauchten Proben von CoWAlloy1.

Hierzu wurde die Fläche der Risse und Poren in der Präparationsfläche auf die untersuchte Probenfläche bezogen. Die gewählte Bildbreite ermöglichte dabei die Untersuchung der Hälfte des Probenlängsschnitts. Beide Auswertungen zeigen ähnliche Trends. Oberhalb der γ′-Solvustemperatur können makroskopisch keine Risse ausgemacht werden und auch im Längsschnitt liegen nur sehr wenige Risse und Poren vor. Beim Stauchen unterhalb der Solvustemperatur spielt die Dehnrate, aber auch die Vorauslagerungstemperatur eine Rolle. Bei der höheren Dehnrate von 10^{-2} s^{-1} konnten makroskopisch nur Risse bei einer Verformung bei 1000 °C identifiziert werden, wohingegen bei der langsameren Dehnrate bereits kleinere Risse im Außenbereich vorlagen.

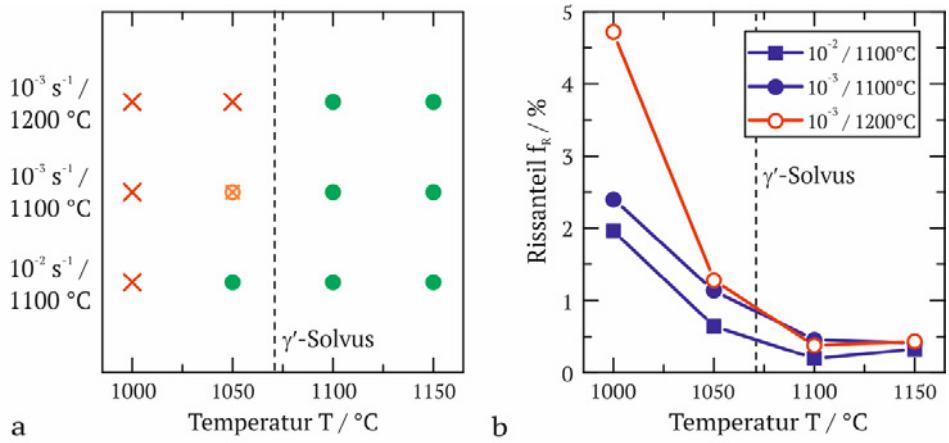


Abbildung 6.7: a) Qualitative Bewertung der gestauchten Proben in Bezug auf das Auftreten von Rissen auf der Mantelfläche, b) Anteil der Rissfläche an der Probenfläche in Abhängigkeit von den Versuchsparametern.

Dieser Trend bestätigt sich auch durch die Analyse des Rissanteils. Die Vorauslagerung bei 1200 °C führt im Vergleich zu makroskopisch sichtbaren Rissen bei Verformung unterhalb von 1100 °C und zeigt auch einen deutlich erhöhten Rissanteil im Längsschliff. Damit verdeutlicht sich, dass die höhere Vorauslagerungstemperatur einen negativen Einfluss auf die Verformbarkeit hat, da dementsprechend früh Risse auftreten können, die den Querschnitt verringern und damit die Festigkeit senken. Ein Grund für die verfrühte Rissinitiierung könnte eine oxidative Schwächung der Korngrenzen während der Vorauslagerung sein. Daher wurden zusätzlich Oxidationsversuche bei 1100 °C und 1200 °C für je 1 h durchgeführt und die entstandenen Oxidschichten vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.8 zusammengefasst. Bei beiden Temperaturen bilden sich deutliche Oxidschichten, die aus Die äußere Schicht der bei 1200 °C oxidierten Probe

scheint folglich bereits während der Oxidation oder der Probenpräparation abzuplatzen. Zur Auswertung der Oxidschichtdicke wurde der Vergleichbarkeit wegen daher jeweils nur der innere Bereich verwendet, wie mit weißen Pfeilen angedeutet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.8 d aufgetragen und zeigen klar eine höhere Schichtdicke sowie eine größere Unregelmäßigkeit der Schichtdicke für die höhere Auslagerungstemperatur 1200 °C. Die stärkere Oxidation bei hoher Temperatur scheint auch die Bildung von Rissen zu begünstigen, sobald die γ′-Solvustemperatur unterschritten wird.

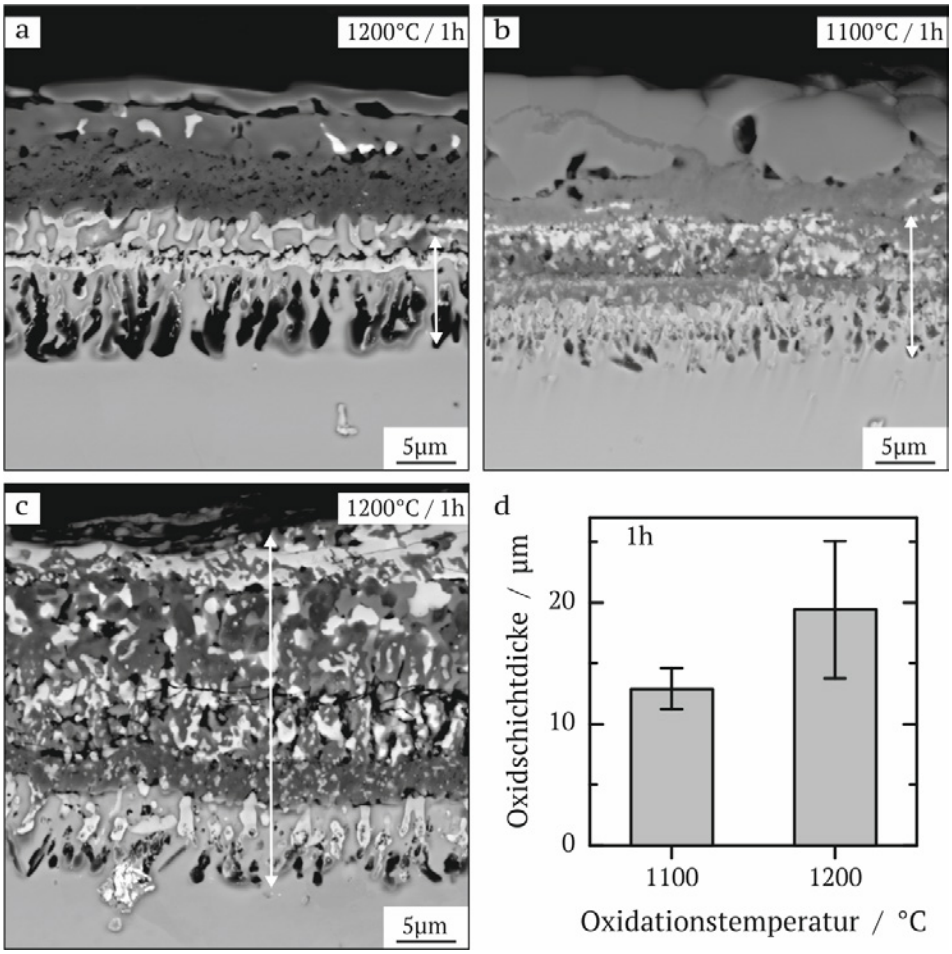


Abbildung 6.8: Oxidschichten auf CoWAlloy1 nach Auslagerung für 1h bei a) und c) 1200 °C und b) 1100 °C, sowie d) die ausgemessenen Oxidschichtdicken ohne Außenschicht. Die weißen Pfeile kennzeichnen die zur Vermessung verwendeten Bereiche der Oxidschicht.

Zusammenfassend lassen sich bezüglich der Schmiedbarkeit damit eine obere Grenze aufgrund verstärkten Oxidationsangriffs sowie eine untere Grenze, die durch die γ′-Solvustemperatur definiert ist, definieren. Im realen Fertigungsprozess war im vorliegenden Fall die obere Grenze weniger problematisch als die Unterschreitung der γ′-Solvustemperatur, da die Proben auf einer kalten Walze gewalzt wurden.

Eine grobe Abschätzung des Temperaturverlaufs in der Probe kann getroffen werden, indem das Diffusionsprofil für zwei halbunendliche Körper in Kontakt berechnet wird [207].

$$T_{\xi,t} = \frac{T_W + T_P}{2} - \frac{T_W - T_P}{2}\,\mathrm{erf}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\lambda_T \cdot t}}\right) \tag{6.1}$$

Hierbei bezeichnet T_P die Temperatur des Walzgutes, T_W die Temperatur der Walze, ξ den Abstand zur Kontaktfläche, λ_T die Wärmeleitfähigkeit des Walzgutes und t die Zeit. Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit 29 W/mK angenommen, was dem Wert der konventionellen Co-Basis Superlegierung Haynes25 bei 1000 °C entspricht [208]. Der Temperaturverlauf über den Abstand zur Kontaktstelle in der Probe nach 0.5 s und 1 s ist in Abbildung 6.9 a dargestellt, was in etwa der Durchlaufzeit am Beginn des Walzens (Probenlänge ca. 20 cm) entspricht.

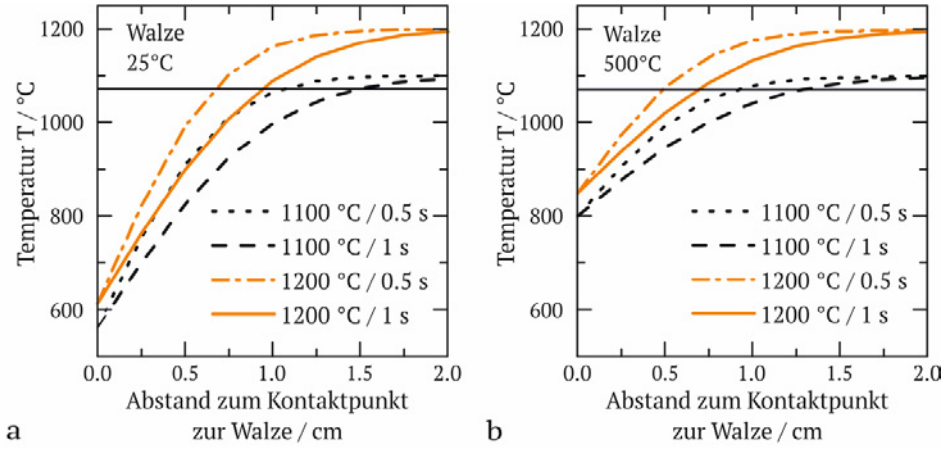


Abbildung 6.9: Berechnete Temperaturprofile für eine Walzentemperatur von a) 25 °C und b) 500 °C.

Bei einer Ausgangstemperatur von 1200 °C ist die Temperatur nach 0.5 s bereits in 0.7 cm Abstand zur Kontaktfläche unter die γ′ Solvustemperatur gefallen und weist einen sehr steilen Gradienten zur Oberfläche hin auf. Bei einer Ausgangstemperatur von 1100 °C ist nach 0.5 s bereits 1 cm des

Materials auf Temperaturen unter 1070 °C gefallen. Hierbei handelt es sich allerding nur um eine grobe Abschätzung, da der Wärmeübergangskoeffizient ebenso vernachlässigt wird, wie die eigentliche Kontaktfläche bzw. auch die Kontaktzeit. Die tatsächlichen Temperaturveränderungen dürften demnach weniger schnell erfolgen. Pyrometermessungen auf der Stirnseite des Walzgutes bestätigten allerdings, dass die Temperatur des Walzgutes während eines Walzschrittes bereits um 60 °C sinkt.

Ein Beheizen der Walze auf 500 °C würde den Temperaturgradienten zur Kontaktfläche deutlich senken und für 1200 °C Ausgangstemperatur eine Unterschreitung der γ′-Solvustemperatur nur bis 0.5 cm bedeuten, vgl. Abbildung 6.9 b. Damit sollte eine bessere Walzbarkeit für die Legierungen mit höherer γ′-Solvustemperatur erreichbar sein.

6.3 Hochtemperaturfestigkeit

Neben der Schmiedbarkeit ist eine hohe Festigkeit bei Anwendungstemperatur Grundvoraussetzung für potentielle polykristalline Hochtemperaturwerkstoffe. Daher wurden die Stauchgrenzen $R^{D}_{p0.2}$ aller Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur im Druckversuch ermittelt und mit den Ni-Basis Referenzlegierungen verglichen. Die Druckversuche wurden größtenteils im Rahmen von Bachelor- und Masterarbeiten durchgeführt [174–179]. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Ergebnisse in Abbildung 6.10 nach Legierungen getrennt dargestellt.

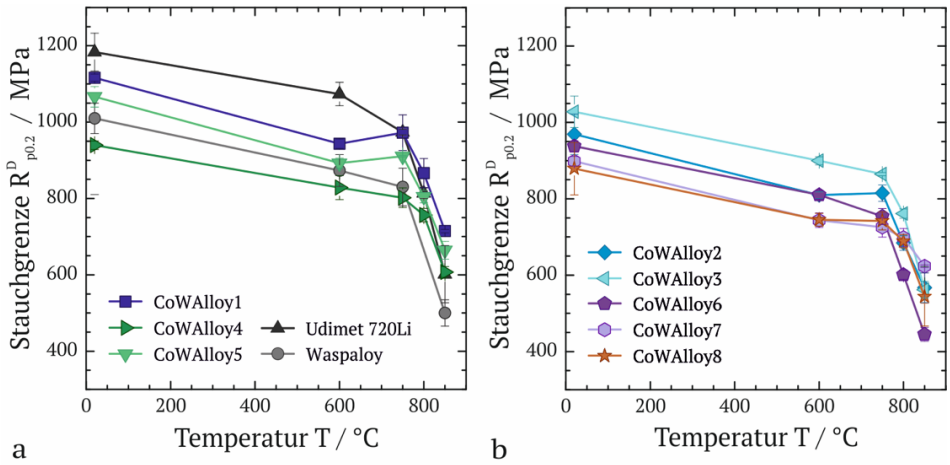


Abbildung 6.10: Verlauf der Stauchgrenze über der Temperatur für a) CoWAlloys mit hohem Ti/Ta Gehalt im Vergleich sowie Udimet720Li und Waspaloy, und b) CoWAlloys mit niedrigem Ti/Ta-Gehalt, ermittelt im Druckversuch mit einer Dehnrate von 10^{-4} s^{-1}. Teile der Daten wurden veröffentlicht in [182,201,203].

Abbildung 6.10 a zeigt die Legierungen, die als γ′-Bildner zusätzlich einen erhöhten Anteil an Ti bzw. Ti und Ta enthalten. Zusätzlich sind hier auch die Stauchgrenzen von Udimet720Li und Waspaloy aufgetragen. In Abbildung 6.10 b werden die Legierungen verglichen, die zur γ′-Bildung hauptsächlich auf Al und W basieren, sowie die W-freie Legierung CoWAlloy8.

Werden zunächst die Legierungen mit erhöhtem Ti/Ta-Gehalt mit den Ni-Basis Referenzlegierungen verglichen, wird deutlich, dass sich die CoWAlloy-Legierungen grob im Bereich zwischen Udimet720Li und Waspaloy befinden. CoWAlloy1 mit Ti und Ta weist die höchste Festigkeit auf, gefolgt von der höher Ti-haltigen Legierung CoWAlloy5. Die Legierung CoWAlloy4 mit dem vergleichsweise niedrigen Ti-Anteil von 2.5 weist eine etwas geringere Festigkeit als Waspaloy auf. Während für beide Ni-Basis Legierungen die Festigkeit mit zunehmender Temperatur deutlich sinkt, ist für CoWAlloy1 und CoWAlloy5 bei 750 °C deutlich eine ausgeprägte Fließspannungsanomalie zu erkennen und auch bei CoWAlloy4 sinkt die Stauchgrenze bis 750 °C nur geringfügig ab, sodass bei Temperaturen über 750 °C die drei CoWAlloy-Legierungen die Festigkeit von Udimet720Li erreichen bzw. sogar übersteigen.

Ähnliches ergibt sich auch für die Legierungen, die weniger zusätzliche γ′-Festiger enthalten. Hier ist die Ausgangsfestigkeit etwas geringer und liegt im Bereich der Stauchgrenze von Waspaloy. CoWAlloy2 und CoWAlloy8 zeigen auch eine deutlich ausgeprägte Fließspannungsanomalie bei 750 °C, während für die anderen Legierungen die Fließspannung kontinuierlich abfällt. Dieser Festigkeitsverlust ist oberhalb von 750 °C jedoch weniger stark ausgeprägt, sodass auch ohne signifikante Ti/Ta-Zusätze die Festigkeit der Ni-Basis Referenzlegierungen in diesem Temperaturbereich überschritten wird. Besonders deutlich wird dies bei der Nb-haltigen Legierung CoWAlloy7, die bei Raumtemperatur zwar eine niedrige Stauchgrenze von ca. 900 MPa aufweist, jedoch nur wenig an Festigkeit einbüßt und daher bei 850 °C die höchste Stauchgrenze der Co-Al-W-basierten Legierungen aufweist. Im Vergleich zu den anderen Legierungen hat die Mo-haltige Legierung CoWAlloy3 bereits bei Raumtemperatur eine deutlich höhere Stauchgrenze, was auf einen mischkristallhärtenden Effekt von Mo sowie auch auf die sehr feine Korngröße zurückgeführt werden kann [182].

Für polykristalline Superlegierungen wird auch von einer Asymmetrie der Festigkeit bei Zug- beziehungsweise Druckbelastung berichtet, welche auf im Material vorhandene Eigenspannungen zurückgeführt wird [209]. Um dies für die neu entwickelten CoWAlloy-Legierungen zu überprüfen,

wurden im Rahmen einer Masterarbeit von Herrn Florian Fischer für CoWAlloy2 sowie Udimet720Li Zugversuche mit einer Dehnrate von 10^{-4} s^{-1} bei 750 °C, 800 °C und 850 °C durchgeführt [210]. Die Versuche wurden bei 1 % plastischer Dehnung unterbrochen, um zusätzlich Untersuchungen der Mikrostruktur zu ermöglichen.

Tabelle 11: Stauchgrenzen $R^{D}_{p0.2}$ aller Legierungen in MPa bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen.

Temperatur	20 °C	600 °C	750 °C	800 °C	850 °C
CoWAlloy1	1116 ±9	944 ±12	972 ±46	867 ±38	714 ±4
CoWAlloy2	969 ±53	810 ±9	815 ±21	684 ±19	567 ±39
CoWAlloy3	1028 ±41	900 ±11	865 ±4	761 ±12	562 ±21
CoWAlloy4	939 ±11	828 ±32	802 ±26	756 ±18	607 ±14
CoWAlloy5	1066 ±27	893 ±13	911 ±2	805 ±16	664 ±23
CoWAlloy6	938 ±14	811 ±12	754 ±21	601 ±12	445 ±18
CoWAlloy7	899 ±13	744 ±19	726 ±26	699 ±24	624 ±3
CoWAlloy8	879 ±68	745 ±17	742 ±24	689 ±17	544 ±77
Udimet720Li	1183 ±50	1073 ±31	974 ±8	814 ±14	601 ±75
Waspaloy	1010 ±40	873 ±42	830 ±49		500 ±35

In Abbildung 6.11 a sind zunächst die Streckgrenzen in Abhängigkeit von der Temperatur für beide Legierungen gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass bei der niedrigsten Temperatur von 750 °C für beide Legierungen kaum ein Unterschied zwischen Zug- und Druckverhalten vorliegt. Mit Zunahme der Temperatur zeigt sich jedoch für die Ni-Basis Superlegierung Udimet720Li eine deutlich höhere Druck- als Zugfestigkeit. Für CoWAlloy2 kann im Rahmen der Streuung kein Unterschied in der Festigkeit zwischen Zug und Druck festgestellt werden, es liegt damit keine Zug-Druck-Asymmetrie vor. Werden die Spannungs-Dehnungsdiagramme der Legierungen betrachtet, ist dieses Verhalten auch deutlich erkennbar. Es scheint jedoch ein Unterschied im weiteren Verformungsverhalten zwischen den Zug- und Druckversuchen vorzuliegen, da die Druckproben durchgängig ein stärkeres Verfestigungsverhalten zeigen. Dies könnte durch die im Druckversuch entstehenden Reibungskegel erklärt werden, die eine schwer verformbare Zone erzeugen und somit im Vergleich zum Zugversuch zu einer scheinbaren Verfestigung beitragen könnten.

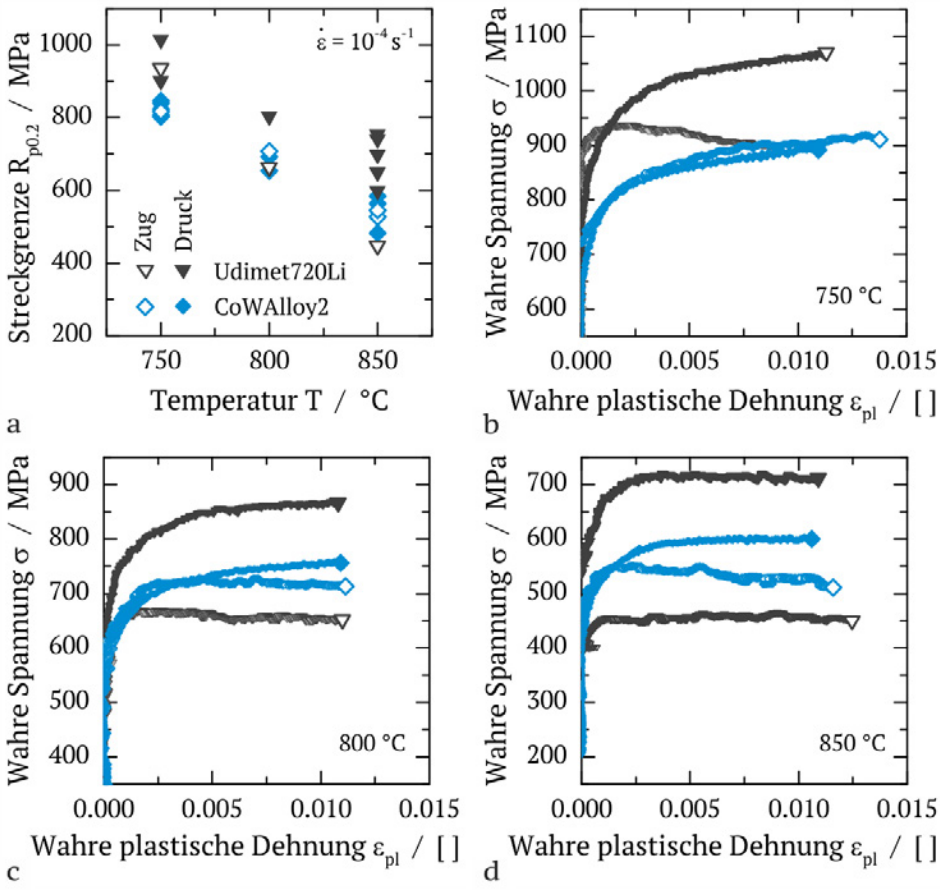


Abbildung 6.11: Vergleich der Hochtemperaturfestigkeit von CoWAlloy2 und Udimet720Li in Zug und Druck: a) Streckgrenzen in Zug und Druck in Abhängigkeit von der Temperatur, b) Spannungs-Dehnungsdiagramme für b) 750 °C, c) 800 °C und d) 850 °C. Teile der Daten veröffentlicht in [201].

Dehnratenwechselversuche

Für polykristalline Schmiedewerkstoffe ist es nötig, bei hohen Umformgeschwindigkeiten schmieden zu können, jedoch sollen die Werkstoffe unter der späteren Einsatzbelastung eine möglichst geringe Kriechrate aufweisen. Insbesondere bei Verformungsmechanismen, die thermisch aktiviert sind oder die zusätzlich Diffusionsschritte erfordern, kann eine Veränderung der Dehnrate auch zu einer Änderung der auftretenden Mechanismen führen. Die Abhängigkeit der Materialantwort von unterschiedlichen Dehngeschwindigkeiten ist daher ein interessanter Parameter, der mit der

Dehnratenempfindlichkeit beschrieben wird. Diese wurde für die Legierungen CoWAlloy1, CoWAlloy2 und Udimet720Li anhand von Dehnratenwechselversuchen bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

Abbildung 6.12 zeigt exemplarisch die aufgenommenen Spannungs-Dehnungskurven für CoWAlloy1, die Kurven für CoWAlloy2 und Udimet720Li sind dem Anhang E sowie [210] zu entnehmen.

Bei Raumtemperatur ist kein Effekt der Dehnrate zu erkennen, da hier die Verformungsmechanismen nur gering durch thermische Aktivierung beeinflusst werden. Bei den höheren Temperaturen kann jedoch ein deutlicher Einfluss der Dehnrate auf die Fließspannung beobachtet werden. Eine Erhöhung der Dehnrate von 10^{-4} s^{-1} auf 10^{-3} s^{-1} führt zu einem deutlichen Anstieg der Fließspannung. Die leichte Überhöhung der Festigkeit zu Beginn des schnelleren Segments impliziert eine momentane Erhöhung der mobilen Versetzungsdichte [211] (S.15), die sich mit zunehmender Verformung wieder dem Gleichgewichtszustand annähert. Die schnellere Dehnrate führt hier dazu, dass die thermische Aktivierung eingeschränkt wird und damit eine höhere Spannung nötig ist, um weitere Verformung zu erzielen.

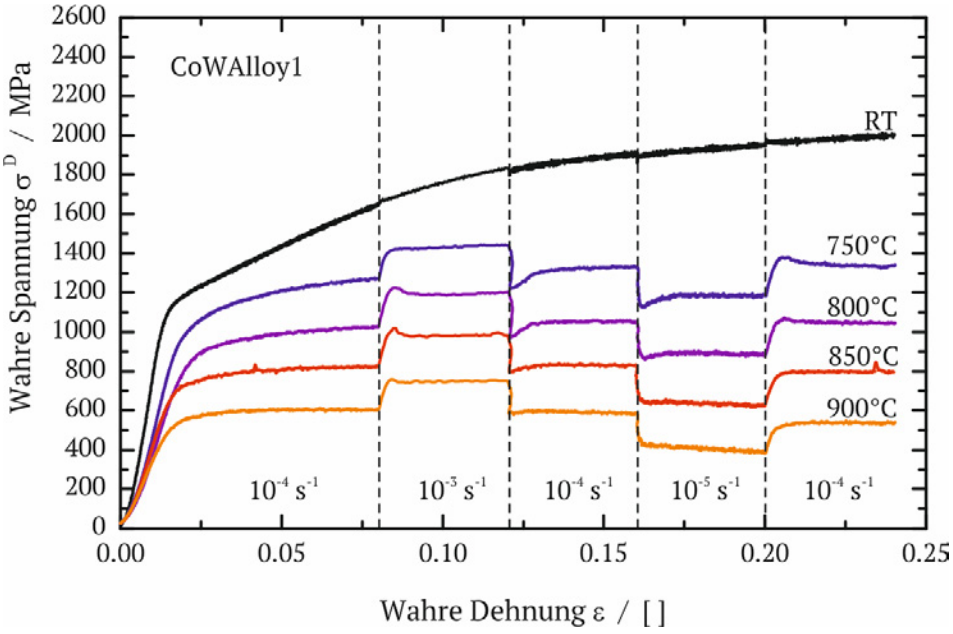


Abbildung 6.12: Spannungs-Dehnungsdiagramme für CoWAlloy1 aus Dehnratenwechselversuchen bei RT, 750 °C, 800 °C, 850 °C und 900 °C.

Ein Senken der Dehnrate führt jeweils zu einem Abfallen der Fließspannung, da die thermische Aktivierung der Verformungsprozesse einfacher erfolgen kann. Generell kann nur eine relativ schwache Veränderung der Sprunghöhe mit zunehmender Temperatur für CoWAlloy1 ausgemacht werden. Eine Auswertung der Dehnratenempfindlichkeit *m* bestätigt dies, wie in Abbildung 6.13 dargestellt.

Für CoWAlloy1 nimmt die Dehnratenempfindlichkeit mit zunehmender Temperatur nur in geringem Maße zu, was impliziert, dass die stattfindenden Prozesse weniger stark thermisch aktiviert sind. Für CoWAlloy2 und Udimet720Li verdreifacht sich dagegen die Dehnratenempfindlichkeit zwischen 750 °C und 850 °C, was auf eine deutlich stärkere thermische Aktivierung der Verformungsprozesse hindeutet. Vom Gesamtniveau her liegt die Dehnratenempfindlichkeit von Udimet720Li deutlich oberhalb der beiden CoWAlloy-Legierungen.

Damit ist zu erwarten, dass sich bei niedrigeren Dehnraten im Vergleich höhere Festigkeiten in den Co-Legierungen ergeben.

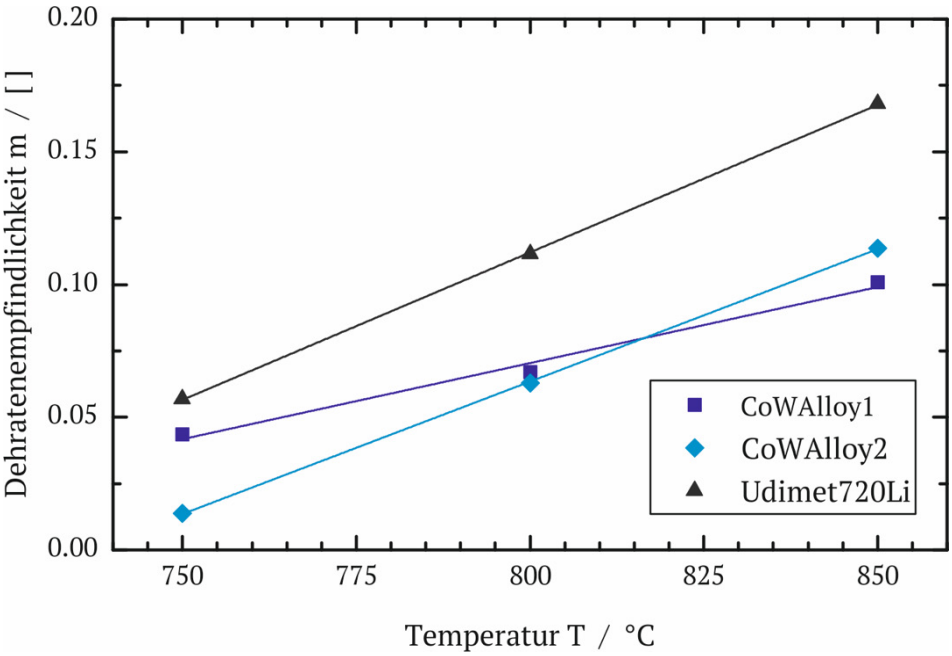


Abbildung 6.13: Dehnratenempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für die Legierungen CoWAlloy1, CoWAlloy2 und Udimet720Li.

6.4 Ermüdung

Da die Ermüdungsfestigkeit für Hochtemperaturwerkstoffe ebenfalls von großer Bedeutung ist, wurde zur ersten Einschätzung des LCF-Verhaltens CoWAlloy2 mit den Ni-Basis Referenzlegierungen verglichen. Hierzu wurde jeweils ein gesamtdehnungsgeregelter Ermüdungsversuch bei 750 °C mit einer Frequenz von 0.5 Hz, einer Dehnungsamplitude von 0.5, einer Mittelspannung von 0 MPa sowie einem Spannungsverhältnis von R = -1 durchgeführt (siehe auch [201]). Abbildung 6.14 zeigt die Hysteresekurven der untersuchten Legierungen nach 50 und 300 Zyklen.

Die Hysteresekurve für Udimet720Li ist am schmalsten und weist den geringsten Spannungsverlust auf. CoWAlloy2 zeigt im Vergleich eine deutliche Verbreiterung der Hysteresekurve von 50 auf 300 Zyklen, sowie eine leichte Reduktion der Spannungsamplitude. Dies deutet auf eine zunehmende plastische Verformung hin. Waspaloy weist die höchste dissipierte Energie und damit die größte Aufweitung der Hysteresekurve auf. Diese bleibt jedoch bis zu 300 Zyklen relativ konstant, ebenso wie die Spannung.

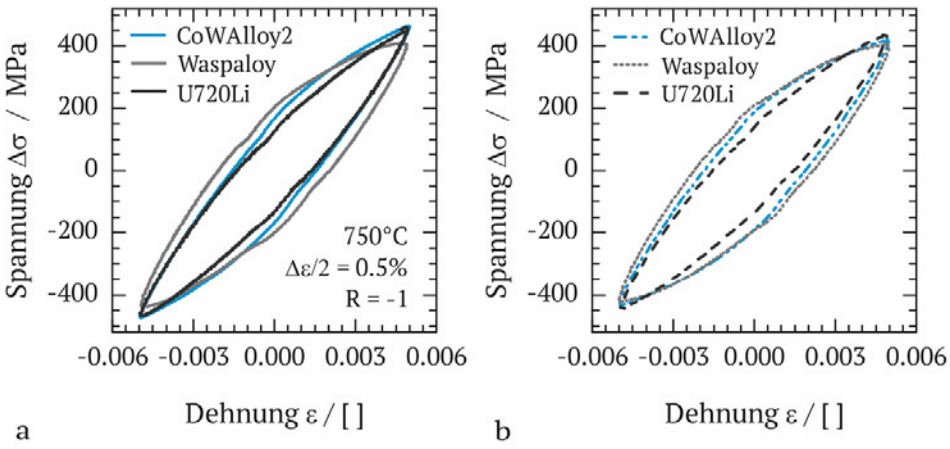


Abbildung 6.14: Hysteresekurven aus Dauerschwingversuchen nach a) 50 und b) 300 Zyklen. Nach [201]

Die im Versuch gemessenen Spannungsamplituden sowie die aus den Hysteresekurven berechneten plastischen Dehnungsamplituden sind in Abbildung 6.15 über der Zyklenzahl aufgetragen. Wird der Verlauf der Spannungsamplitude über der Zyklenzahl betrachtet, liegen CoWAlloy2 und Udimet720Li nahezu gleichauf. Beide Legierungen weisen zu Beginn des Versuchs eine Spannungsamplitude von etwa 480 MPa auf. Im Laufe des Versuchs sinkt die Spannungsamplitude langsam auf etwa 440 MPa, bevor deutliche Ermüdungsschädigung und schließlich der Bruch erfolgt.

Waspaloy weist kontinuierlich eine niedrigere Spannungsamplitude von etwa 420 MPa auf, die erst in den letzten 50 Zyklen vor Bruch deutlich sinkt. Während der ersten 50 Zyklen des Versuchs ist eine leichte Verfestigung zu erkennen. Diese ist darauf zurückzuführen, dass die Mittelspannung sich in diesem Bereich von -50 MPa auf 0 MPa einpendelt und sich daher die Mikrostruktur zunächst noch anpasst. Die Bruchlastspielzahl ist für alle untersuchten Legierungen sehr ähnlich. Der Bruch erfolgte für Udimet720Li nach 359, für CoWAlloy2 nach 369 und für Waspaloy nach 378 Zyklen. Wird die plastische Dehnungsamplitude betrachtet, ergeben sich etwas deutlichere Unterschiede zwischen den drei Legierungen. Waspaloy startet mit einer relativ hohen plastischen Dehnungsamplitude von 0.002, Udimet720Li und CoWAlloy2 dagegen mit nur 0.001.

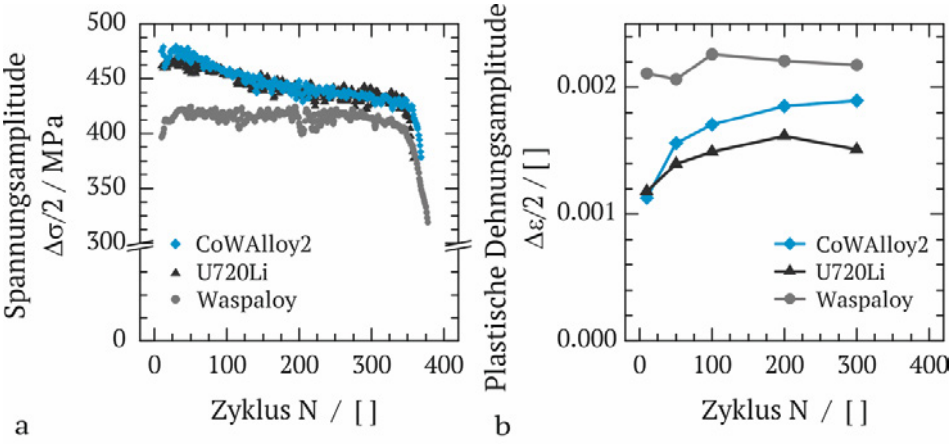


Abbildung 6.15: Verlauf von a) Spannungsamplitude und b) Dehnungsamplitude über der Zyklenzahl. Nach [201]

Die plastische Dehnungsamplitude bleibt im weiteren Verlauf für Waspaloy konstant. Die plastischen Dehnungsamplituden von Udimet-720Li und CoWAlloy2 nehmen dagegen deutlich zu. Während Udimet-720Li nach 200 Zyklen eine maximale plastische Dehnung von 0.0015 aufweist, steigt die plastische Dehnung für CoWAlloy2 bis auf fast 0.2 %. Trotz des höheren plastischen Dehnungsanteils ist das Spannungsniveau von CoWAlloy2 vergleichbar mit dem von Udimet720Li, was auf eine höhere Toleranz für plastische Verformung von CoWAlloy2 hindeutet. Die Co-Legierung könnte damit einen guten Kompromiss zwischen Ermüdungsfestigkeit und Duktilität bieten. Allerdings sind die an jeweils einem Versuch ermittelten Resultate statistisch noch nicht aussagekräftig und müssen daher durch eine vollständige Ermüdungstestreihe verifiziert werden.

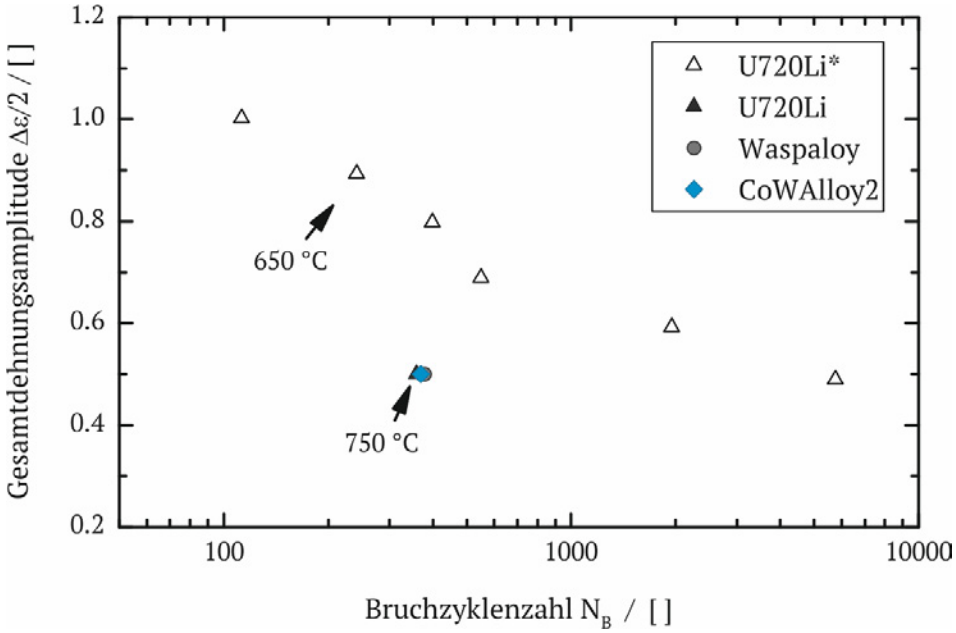


Abbildung 6.16: Vergleich der Bruchzyklenzahlen mit Literaturdaten für Udimet720Li bei 650 °C *[212].

Ein Vergleich mit Literaturdaten gestaltet sich ebenfalls schwierig, da keine Daten für 750 °C vorliegen. Werden die durchgeführten Versuche jedoch mit Daten für Udimet720Li [212] unter ähnlichen Testbedingungen (Gesamtdehnungsregelung, R = -1), allerdings bei 650 °C, verglichen, ergibt sich eine um ca. eine Größenordnung verringerte Lebensdauer (Abbildung 6.16). Dies erscheint realistisch für eine Temperaturerhöhung von 100 °C.

7 Kriechen und zeitabhängige Verformung

Zusätzlich zu den bereits vorgestellten mechanischen Eigenschaften wurde insbesondere das Kriechverhalten der Legierungen detailliert analysiert. Neben den mechanischen Kennwerten wurden zusätzlich die bei unterschiedlichen Dehnraten und Temperaturen auftretenden Verformungsmechanismen untersucht.

7.1 Kriechverhalten und –mechanismen

Für Anwendungen bei hohen Temperaturen ist neben der reinen Festigkeit auch die Kriechbeständigkeit von hoher Bedeutung, da thermisch aktivierte Prozesse deutlich leichter ablaufen und dadurch Verformung schon unterhalb der Streckgrenze einsetzen kann. Je nach angelegter Spannung ergeben sich unterschiedliche Verläufe der Dehnung und dementsprechend der Dehnrate. Abbildung 7.1 stellt die Kriechkurven aller CoWAlloys[1] bei einer Spannung von 620 MPa und einer Temperatur bei 750 °C gegenüber.

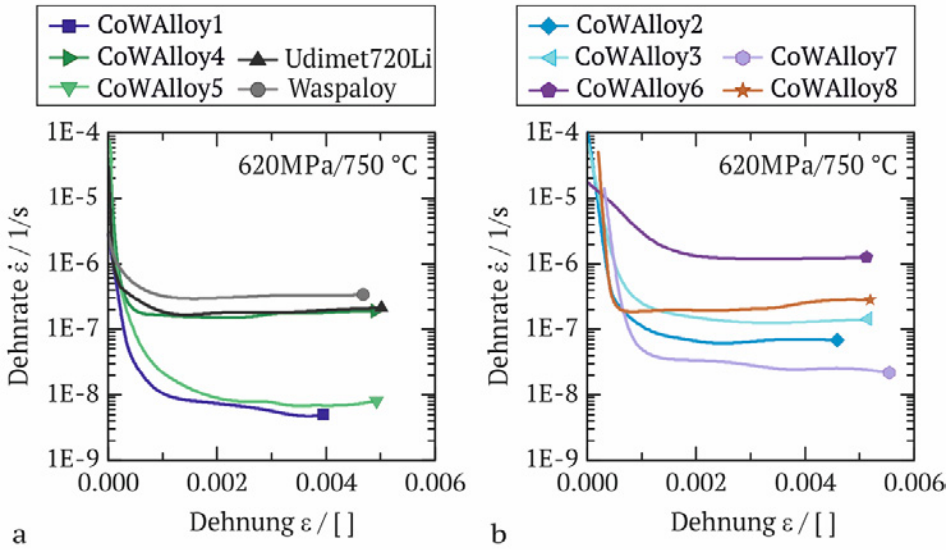


Abbildung 7.1: Kriechkurven bei 620 MPa und 750 °C für a) CoWAlloys mit hohem Ti/Ta-Gehalt sowie Udimet720Li und Waspaloy, und b) CoWAlloys mit niedrigem Ti/Ta-Gehalt. Teile der Daten veröffentlicht in [203].

[1] Für CoWAlloy1 wurden alle Kriechversuche bis auf 620 MPa/750°C am Zustand nRX durchgeführt (siehe **Tabelle 6**).

Zur besseren Übersicht sind wiederum die Ti/Ta-reichen Legierungen mit den Ni-Basis Referenzlegierungen in Abbildung 7.1 a dargestellt und die Ti/Ta-armen Legierungen in Abbildung 7.1 b.

Die Referenzlegierungen Waspaloy und Udimet720Li erreichen bei den ausgewählten Kriechparametern minimale Kriechraten von 2 bzw. 4 x 10^{-7} s^{-1}. Die Legierung CoWAlloy4 liegt auf einem Niveau mit den Referenzlegierungen, während die Legierungen CoWAlloy5 und CoWAlloy1 Kriechraten erzielen, die eine Größenordnung tiefer liegen. Während CoWAlloy5 dabei ein stabiles Kriechratenniveau erreicht, sinkt die Kriechrate bei CoWAlloy1 dauerhaft ab, was darauf schließen lässt, dass das Kriechratenminimum noch nicht erreicht wurde. Die Ti-armen Legierungen weisen trotz einer deutlich geringeren Festigkeit im Vergleich zu den Ni-Referenzlegierungen ebenfalls sehr gute Kriecheigenschaften auf. CoWAlloy8 und CoWAlloy3 liegen auf einem Level mit Udimet720Li. CoWAlloy2 und CoWAlloy7 zeigen bei den gewählten Testparametern sogar eine um mehr als eine halbe Größenordnung geringere Kriechrate. Nur die Legierung CoWAlloy6 kann das Niveau der Referenzlegierungen nicht erreichen. Die Kriechfestigkeit der Co-Basis Superlegierungen scheint damit insbesondere im Vergleich zu den Druckfestigkeitswerten besser als die der Ni-Referenzlegierungen. Zur detaillierteren Untersuchung der Kriecheigenschaften wurden je nach Legierung daher unterschiedliche Spannungen ausgewählt, um Kriechraten zwischen 1 x 10^{-8} und 1 x 10^{-6} zu erzielen.

Abbildung 7.2 zeigt exemplarisch die Kriechkurven von CoWAlloy1 und CoWAlloy2, die Kriechkurven der weiteren Legierungen finden sich in Anhang G. Wie zu erwarten nimmt die Kriechgeschwindigkeit mit zunehmender Spannung zu. CoWAlloy2 weist einen typischen Verlauf mit einem raschen Absinken der Kriechrate bis auf ein Minimum und einer relativ direkt daran anschließenden Verfestigung auf. Dieser Verlauf ist in ähnlicher Form für CoWAlloy3 (siehe auch [175]), CoWAlloy4 (siehe auch [176]), CoWAlloy6 sowie Udimet720Li und Waspaloy zu beobachten. Für CoWAlloy1 zeigt sich jedoch ein besonderer Verlauf der Kriechkurven bei hohen Spannungen. Hier scheint sich zunächst ein Minimum auszubilden, nach welchem jedoch eine weitere Verfestigung einsetzt, sodass die Kriechkurve erst nach mehreren Prozent Dehnung die minimale Kriechrate erreicht. Dieses Verhalten wurde auch für CoWAlloy5 (siehe auch [213]) und ansatzweise bei CoWAlloy7 (siehe auch [178]) bei hohen Spannungen sowie für CoWAlloy8 (siehe auch [179]) im kompletten Spannungsbereich beobachtet.

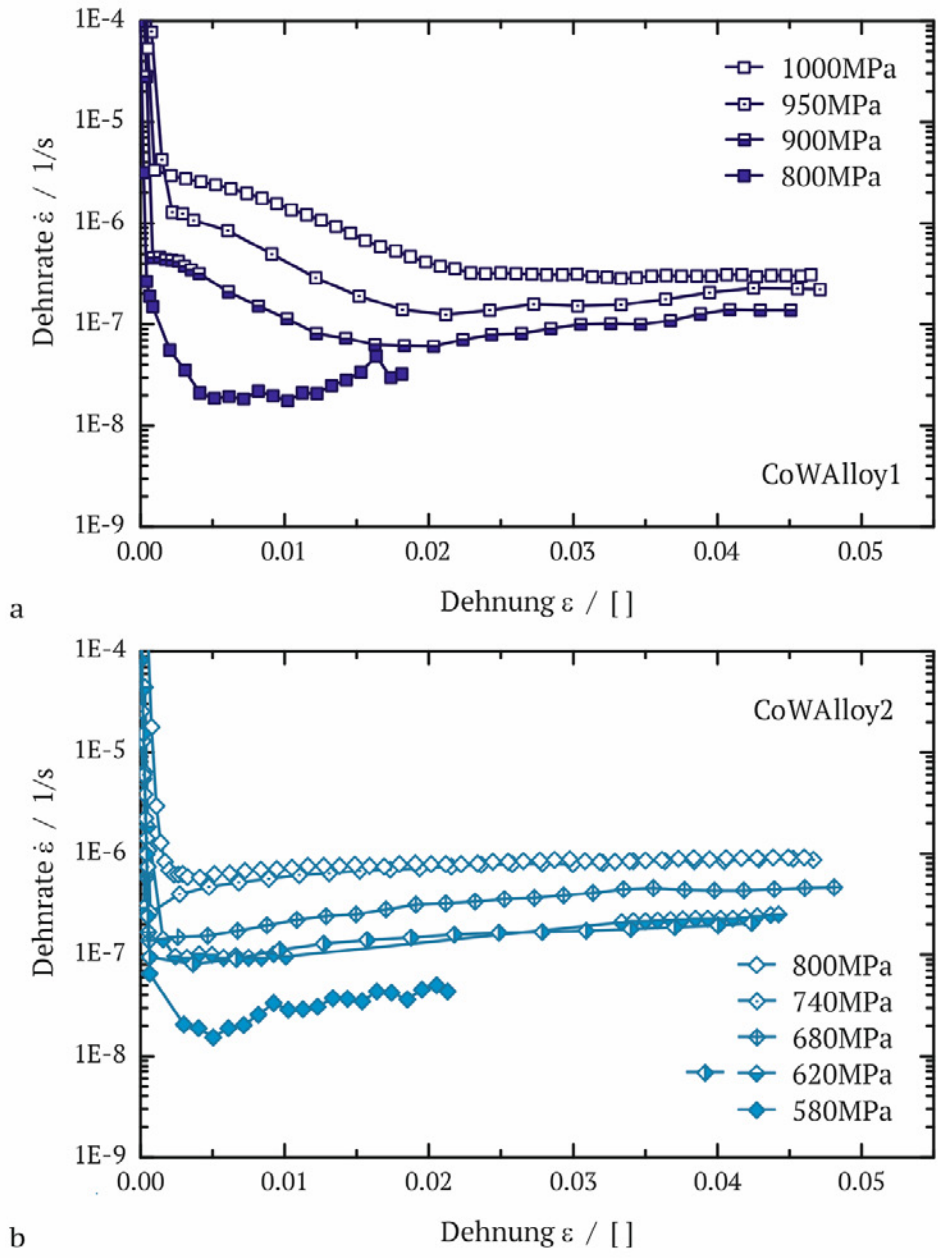


Abbildung 7.2: Kriechkurven der Legierungen a) CoWAlloy1 und b) CoWAlloy2 bei verschiedenen Spannungen, jeweils bei 750 °C.

Diese Form der Kriechkurven ist für einkristalline Legierungen bekannt und wird dort im Allgemeinen mit dem Rafting der γ′-Struktur erklärt, welches die Versetzungsbewegung behindert und so die starke Verfestigung bis zum zweiten Minimum verursacht [214]. Im hier untersuchten Temperaturbereich und in Polykristallen ist Rafting jedoch nur in geringem Maße zu erwarten. Die Ausbildung eines zweiten Minimums muss daher durch andere Mechanismen erklärt werden, beispielsweise durch eine Änderung des Verformungsmechanismus. Das sehr komplexe Zusammenspiel verschiedener Verformungsmechanismen jeweils in γ und γ′ wurde auch als Erklärungsansatz für das Auftreten von doppelten Minima während des Kriechens (750 °C / 800MPa) von einkristallinem CMSX-4 verwendet [215]. Zum jetzigen Zeitpunkt wurde dieses Phänomen an den CoWAlloy-Legierungen noch nicht untersucht, sodass keine klare Aussage zu den Ursachen möglich ist. Zur Auswertung der minimalen Kriechrate wurde bei Auftreten der doppelten Minima das zweite, globale Minimum gewählt.

Die Auftragung der minimalen Kriechrate über der jeweiligen Spannung ermöglicht einen direkten Vergleich verschiedener Legierungen in Bezug auf ihre Kriechbeständigkeit. Abbildung 7.3 stellt im Norton-Diagramm die Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate für die CoWAlloy-Serie dar. Der Übersichtlichkeit halber werden in Abbildung 7.3 a die Legierungen mit höherem Ti/Ta-Gehalt sowie die beiden Ni-Basis Referenzlegierungen und in Abbildung 7.3 b die Legierungen mit niedrigem Ti/Ta-Gehalt verglichen. Werden zunächst die Legierungen mit hohem Ti/Ta-Gehalt betrachtet, wird deutlich, dass CoWAlloy5 und CoWAlloy1 eine deutlich höhere Kriechfestigkeit aufweisen, als Udimet720Li und Waspaloy. Im niedrigen Spannungsbereich ergibt sich ein Unterschied von mehr als einer Größenordnung. Insbesondere die Ta-haltige Legierung CoWAlloy1 weist eine exzellente Kriechfestigkeit auf und kann bei gleicher Kriechrate von $1 \times 10^{-7}\ s^{-1}$ eine um 300 MPa höhere Spannung ertragen. Auch die Legierungen mit niedrigerem Ti/Ta-Gehalt weisen eine sehr gute Kriechfestigkeit auf, die in etwa auf dem Niveau von Udimet720Li liegt. Nur die beiden Legierungen CoWAlloy6 und CoWAlloy8 zeigen etwas höhere Kriechraten, was durch den geringen Anteil an γ′ erklärt werden kann. Die Legierungen CoWAlloy2 und CoWAlloy3 sind beide geringfügig kriechbeständiger als Udimet720Li, während die Nb-haltige Legierung CoWAlloy7 trotz eines ebenfalls relativ niedrigen γ′-Anteils die höchste Kriechbeständigkeit der Ti/Ta-armen Legierungen aufweist. Die Spannungsexponenten liegen für alle CoWAlloys deutlich über dem für reine Metalle postulierten Wert von 4-5 [170], was typisch für teilchengehärtete Werkstoffe im höheren Spannungsbereich ist [10].

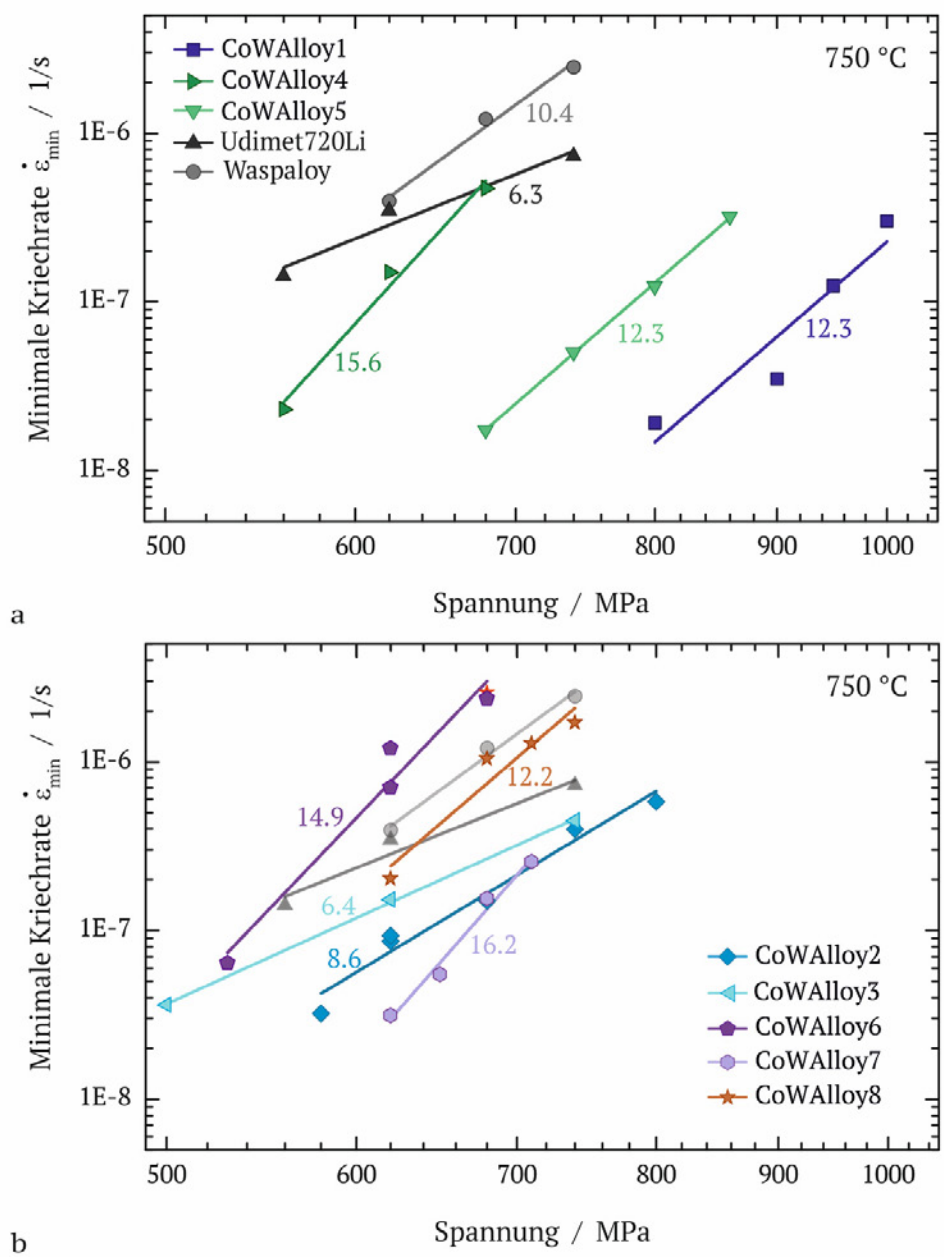


Abbildung 7.3: Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate für a) CoWAlloys mit hohem Ti/Ta Gehalt sowie Udimet720Li und Waspaloy, und b) CoWAlloys mit niedrigem Ti/Ta-Gehalt sowie zum besseren Vergleich Udimet720Li und Waspaloy, ermittelt in Kriechversuchen bei 750 °C. Teile der Daten veröffentlicht in [182].

Für viele CoWAlloy-Legierungen liegen die Spannungsexponenten der CoWAlloys sogar über 10, was im niedrigen Temperaturbereich bei höheren Spannungen mehrfach beobachtet wird [69,141,216]. Udimet720Li weist ebenfalls einen Spannungsexponenten von >4 auf, allerdings liegt dieser mit 6 deutlich niedriger als für die Co-Basis Superlegierungen. Da der Spannungsexponent invers proportional zur Dehnratenempfindlichkeit ist, korrespondiert dies gut mit den ermittelten Werten für die Dehnratenempfindlichkeit, die für Udimet720Li höher liegt, als für die verglichenen CoWAlloys. Die auftretenden Prozesse hängen daher für die meisten Co-Basis Legierungen stärker von der angelegten Spannung ab, als in der Referenzlegierung.

Für einige Legierungen wurde außerdem die Aktivierungsenergie für das Kriechen bestimmt (siehe Tabelle 12). Die entsprechenden Kurven und Versuchsparameter sind in Anhang H zusammengestellt.

Tabelle 12: Aktivierungsenergien für das Kriechen im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 850 °C.

	Aktivierungsenergie / kJ/mol
CoWAlloy2	638
CoWAlloy3	579
CoWAlloy5	643
CoWAlloy8	553
Udimet720Li	586 [129]
Waspaloy	340-400 [216]

Die Aktivierungsenergien sind jeweils ca. doppelt so hoch wie die Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion von Co in einer Co50Ni50-Legierung, welche in etwa mit 250 kJ/mol angegeben wird [217]. Die berechneten Aktivierungsenergien stimmen relativ gut mit der beobachteten Kriechfestigkeit überein. Waspaloy zeigt die geringste Kriechfestigkeit und zugleich die geringste Aktivierungsenergie, während CoWAlloy5 jeweils die höchste Kriechfestigkeit und Aktivierungsenergie aufweist. Allerdings lässt sich einzig basierend auf der Aktivierungsenergie nicht der deutliche Kriechfestigkeitsunterschied zwischen CoWAlly05 und CoWAlloy2 erklären, da die Aktivierungsenergien für beide Legierungen nahezu gleich sind. Hier müssen also weitere Faktoren wie beispielsweise die Gitterfehlpassung oder der Volumenanteil eine Rolle spielen.

Um eine Abschätzung der Temperaturkapabilität verschiedener Legierungen zu ermöglichen und zugleich Aussagen über die Lebensdauer zu ermöglichen, werden Larson-Miller-Diagramme verwendet. Abbildung 7.4 zeigt die Kriechlebensdauer bis 0.2 % Dehnung $t_{0.2\%}$ in der Larson-Miller-Darstellung für alle untersuchten Legierungen, sowie Literaturdaten für Udimet720Li [218] und die pulvermetallurgisch hergestellte Scheibenlegierung ME3 [219].

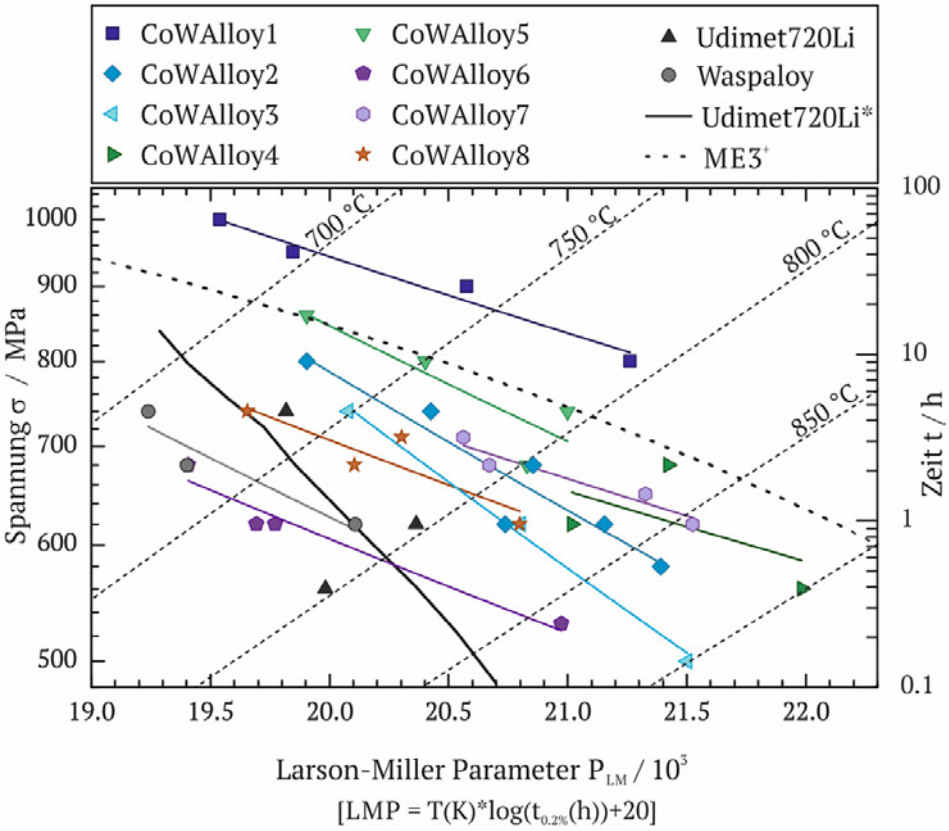


Abbildung 7.4: Vergleich der Kriechlebensdauer bis 0.2 % Dehnung aller CoWAlloys mit Literaturwerten für Udimet720Li*[218] und ME3+[219] in der Larson-Miller-Darstellung. Daten für CoWAlloy1 und CoWAlloy2 veröffentlicht in [220].

Zusätzlich ist die Zeitabhängigkeit des Larson-Miller Parameters für verschiedene Temperaturen auf der rechten Achse aufgetragen (siehe Anhang I). Es ergibt sich eine ähnliche Bewertung der Kriechfestigkeit wie bereits aus der Norton-Darstellung abgeleitet: Bis auf CoWAlloy6 und CoWAlloy8 weisen alle CoWAlloys eine höhere Kriechfestigkeit als Udimet720Li auf, wobei die beiden hoch Ti- bzw. Ta-haltigen Legierungen CoWAlloy1 und

CoWAlloy5 die deutlich höchste Kriechfestigkeit zeigen. Während CoWAlloy5 vergleichbare Kriecheigenschaften wie die lebensdaueroptimierte Legierung ME3 aufweist, übertrifft CoWAlloy1 diese sogar nochmals deutlich. Bei einer Belastung mit 800 MPa und einer Temperatur von 750 °C wäre für Udimet720Li eine Kriechdauer von ca. 1 h bis 0.2 % Dehnung zu erwarten, für ME3 10 h und für CoWAlloy1 dagegen 70 h (siehe auch Anhang I). Für ein Kriechdauerlimit von 10 h bis 0.2 % Dehnung bei 800 MPa könnte im Umkehrschluss bei CoWAlloy1 eine Einsatztemperatur von fast 800 °C gewählt werden, wohingegen ME3 nur 750 °C und Udimet720Li sogar nur 700 °C ertragen können. Für CoWAlloy2 ergibt sich bei einem gewünschten Kriechdauerlimit von 10 h bis 0.2 % Dehnung unter einer Last von ca. 560 MPa immer noch ein Temperaturgewinn von ca. 50 °C gegenüber Udimet720Li. Die CoWAlloys weisen damit hervorragende Kriecheigenschaften auf, die im Folgenden mechanistisch untersucht werden sollen.

Für Ni-Basis Superlegierungen ist ein ganzes Spektrum an Verformungsmechanismen bekannt, die stark von der Versuchstemperatur und der Spannung abhängen, wie in Kapitel 2.6 bereits erläutert. Für die Basislegierung CoWAlloy2 wurde eine umfassende Analyse der Kriechmechanismen im Zug bei 750 °C und einer Last von 530 MPa durchgeführt und bereits veröffentlicht [221]. In Druckkriechversuchen wurden die gleichen Mechanismen vorgefunden, sodass die Ergebnisse aus dem Zugkriechversuch auch für die Druckkriechproben als gültig erachtet werden können. In Abbildung 7.5 sind zunächst Zugkriechkurven von zwei Proben bei 750 °C und 530 MPa dargestellt. Ein Versuch wurde bis zum Bruch bei ca. 5 % Dehnung gefahren, ein zweiter Versuch zum Zweck der Mikrostrukturuntersuchung nach 1 % plastischer Dehnung unterbrochen. Im Rahmen der Messungenauigkeiten liegen die Versuche gut beieinander.

Während der bis zum Bruch gekrochene Versuch zunächst ein sehr scharfes Dehnratenminimum von 2×10^{-8} bei 0.1 % Dehnung aufweist, liegt das Minimum für den unterbrochenen Versuch bei 4×10^{-8} und 0.2-0.3 % Dehnung (Abbildung 7.5 a). Die geringen Unterschiede können auf die inhomogene Mikrostruktur zurückzuführen sein. Im weiteren Verlauf zeigen beide Versuche ein vergleichbares Erweichungsverhalten, weshalb die Verformungsmechanismen als vergleichbar angenommen werden können. Wird der Verlauf der Dehnung über der Zeit in Abbildung 7.5 b betrachtet, ergibt sich aufgrund des anfänglichen Unterschieds der minimalen Dehnrate ein Unterschied von 7 h bis zum Erreichen einer Dehnung von 1 %, der grundsätzliche Kurvenverlauf stimmt jedoch gut überein.

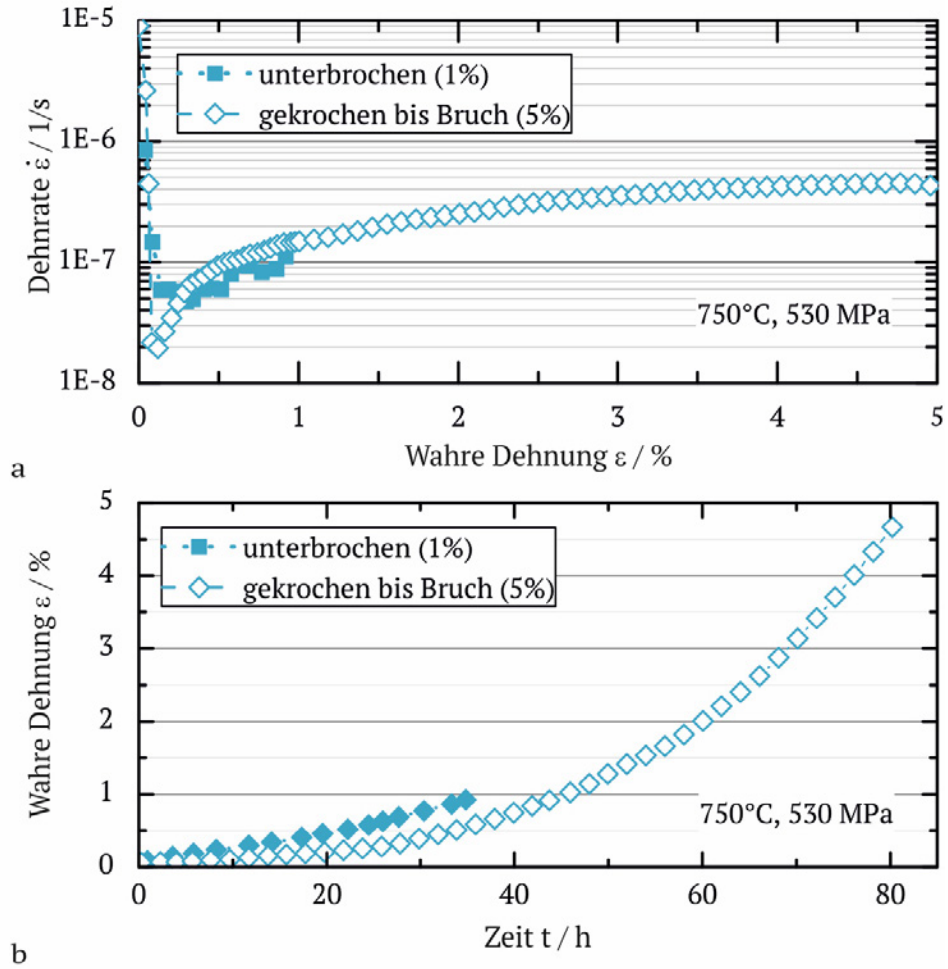


Abbildung 7.5: Zugkriechkurven für CoWAlloy2 bei 750 °C und 530 MPa: a) Dehnrate über Dehnung, b) Dehnung über Zeit. Ein Versuch wurde bei 1 % Dehnung unterbrochen. Nach [221]

Die entstandene Verformungsstruktur wurde mit Hilfe von verschiedenen TEM-Methoden untersucht. In Abbildung 7.6 sind zunächst mehrere Übersichtsaufnahmen der Mikrostruktur dargestellt. Insbesondere ausgehend von Korngrenzen erstrecken sich ausgedehnte Stapelfehlerstrukturen durch die Körner und schneiden dabei sowohl γ als auch γ′. Nur gelegentlich sind einzelne und gekoppelte Versetzungen erkennbar, wie in Abbildung 7.6 a mit weißen Pfeilen markiert.

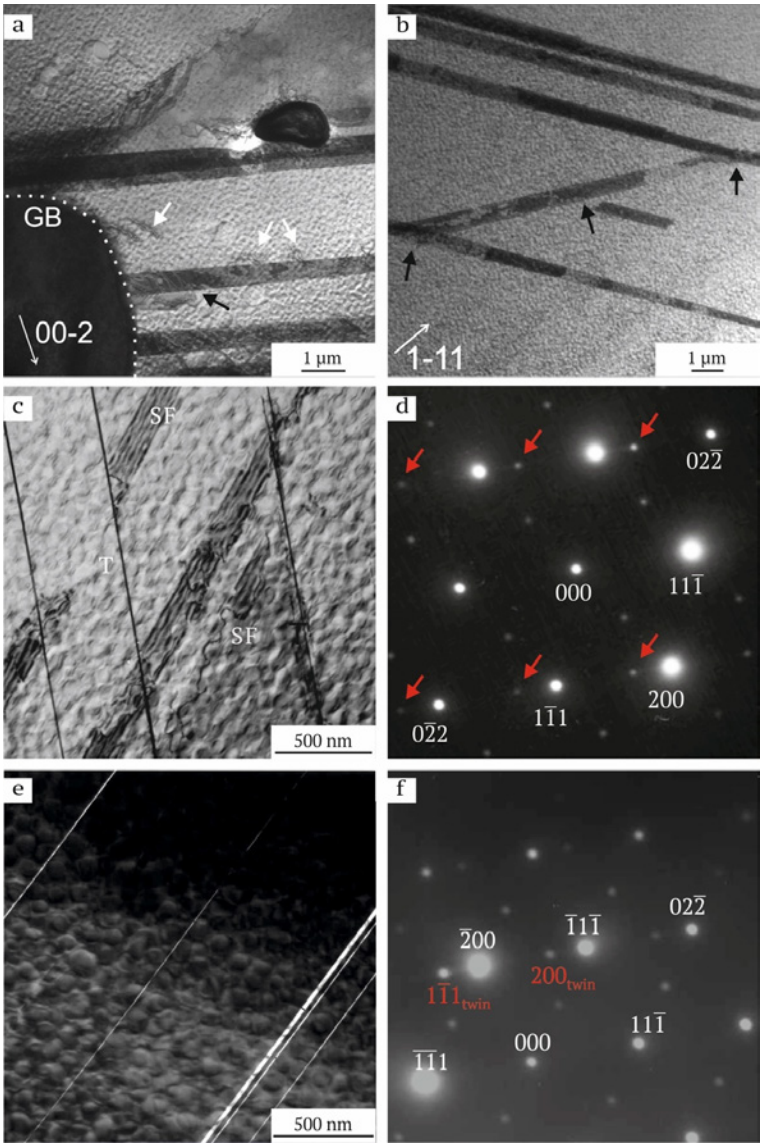


Abbildung 7.6: Übersichtsaufnahmen der Verformungsstruktur in CoWAlloy2 nach einem Kriechversuch bei 750 °C und 530 MPa, unterbrochen nach 1 % Dehnung: a) von einer Korngrenze ausgehende Verformungszwillinge, b) interagierende Zwillinge und Stapelfehler, c) hochkant orientierte Zwillinge sowie Stapelfehler auf zwei verschiedenen Gleitsystemen, aufgenommen nahe des [01-1]-Pols, d) korrespondierendes Beugungsbild mit Zusatzreflexen der Zwillinge, markiert durch rote Pfeile e) Dunkelfeldaufnahme von hochkant orientierten Zwillingen, aufgenommen nahe des [01-1]-Pols mit dem 200-Zwillingsreflex, f) zugehöriges Beugungsbild. Nach [221]

Hierbei sind die Versetzungen meist in Partialversetzungen aufgespalten, die relativ breite Stapelfehler begrenzen. Dies spricht für eine niedrige Stapelfehlerenergie der Legierung. Die ausgedehnten Stapelfehlerstrukturen wechselwirken auch miteinander und scheinen sich gegenseitig zu nukleieren oder auch zu stoppen, wie in Abbildung 7.6 a und b mit schwarzen Pfeilen angezeigt.

Werden Körner so orientiert, dass die der Gleitebene entsprechende {111}-Ebene parallel zur Einfallsrichtung des Elektronenstrahls orientiert ist, können im Beugungsbild für manche der Fehlerstrukturen eindeutig zusätzliche Reflexe identifiziert werden, die verzwillingten Bereichen zuzuordnen sind (Abbildung 7.6 c, d). Das Vorliegen von Zwillingen wird zusätzlich bestätigt, wenn einer dieser Reflexe zur Abbildung im Dunkelfeld verwendet wird und die hochkant orientierten Zwillinge hell aufleuchten, wie in Abbildung 7.6 e. Einige der ausgedehnten Stapelfehler haben sich also bereits zu Mikrozwillingen weiterentwickelt. Eine detailliertere Betrachtung eines Mikrozwillings findet sich in Abbildung 7.7. Hier wird deutlich, dass der Zwilling aus verschiedenen Lagen von Stapelfehlern besteht, die jeweils von Partialversetzungen begrenzt werden. Interessant ist hierbei, dass im dünneren Bereich des Zwillings die führenden Partialversetzungen noch deutliche Wechselwirkungen mit der γ/γ′ Mikrostruktur zeigen (A,D), wohingegen im dickeren Bereich des Zwillings die Partialversetzungslinien sehr gerade verlaufen und nicht durch das Vorliegen von γ′ beeinflusst scheinen (B,C). Dies lässt darauf schließen, dass mit zunehmendem Wachstum des Zwillings eine Veränderung der Hinderniswirkung der γ′-Teilchen eintritt, was auf einen zeitkontrollierten Schritt bei der Verformung hindeutet.

Um die Mechanismen des Zwillingswachstums genauer zu untersuchen, wurde an den Versetzungen A-C in Abbildung 7.7 eine Burgersvektor-Analyse mit dem $\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{b}$ Kriterium durchgeführt. Die Ergebnisse für die verschiedenen untersuchten $\boldsymbol{g}$-Vektoren sind in Tabelle 13 dargestellt. Bei allen drei Versetzungen handelt es sich um Partialversetzungen mit [112] Burgersvektor. Die Analyse wird allerdings deutlich erschwert durch die zusätzlich auftretenden Kontraste der Stapelfehler, sodass keine Unterscheidung zwischen den regulären Partialversetzungen des kfz-Gitters vom Typ $\frac{a}{6}[112]$-und den Übergitterpartialversetzungen vom Typ $\frac{a}{3}[112]$ möglich ist. In der geordneten $L1_2$-Struktur erzeugt eine Übergitterpartialversetzung einen intrinsischen Stapelfehler, während eine $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$ Partialversetzung einen energetisch wesentlich ungünstigeren komplexen Stapelfehler erzeugt.

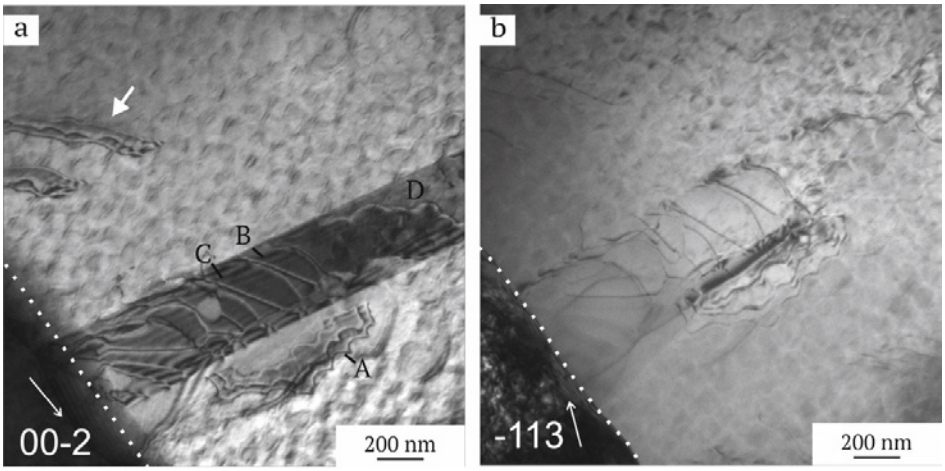


Abbildung 7.7: Detailaufnahme eines Zwillings, bestehend aus mehreren Stapelfehlerlagen: a)mit g = 00-2, b) mit g = -113. Weiße Pfeile zeigen einzelne oder gekoppelte Versetzungen. Nach [221]

Eine Unterscheidung ist deshalb wichtig für eine Erklärung der vorliegenden Mechanismen. Mit Hilfe von hochauflösenden TEM-Aufnahmen wurde daher die Verformungsstruktur genauer analysiert. Die Probe war dabei in [110]-Richtung ausgerichtet, sodass zwei {111} Gleitebenen senkrecht zur Bildebene orientiert sind. Zwillinge auf diesen Gleitsystemen sind daher ebenfalls senkrecht zur Bildebene orientiert, sodass sich die verschiedenen Lagen der Zwillinge auswerten und Wechselwirkungen mit Defekten auf anderen Gleitsystemen beobachten lassen.

Tabelle 13: Resultat der Burgersvektor-Analyse mit Hilfe des g · b Kriteriums [221]. i bezeichnet hierbei die Unsichtbarkeit, w eine schwache Sichtbarkeit und v die volle Sichtbarkeit der untersuchten Versetzung.

g	$[\bar{1}13]$	$[3\bar{1}\bar{1}]$	$[20\bar{2}]$	$[\bar{1}1\bar{1}]$	[002]	$[\bar{2}0\bar{2}]$	$[\bar{2}00]$	$[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$	$[2\bar{2}0]$	[022]	Burgers-vektor ***b***
A	v	i	v	v	v	v	v	v	w	i	w	**112**
B	v	i	v	v	v	v	v	w	i	i	v	**112**
C	v	i	v	v	v	v	v	w	i	i	v	**112**

Abbildung 7.8 a zeigt eine DF-Übersichtsaufnahme eines Mikrozwillings, sowie die am häufigsten beobachteten Versetzungskonfigurationen. Die Schemazeichnungen in Abbildung 7.8 b-d illustrieren die in der Übersicht jeweils benannten Konfigurationen. Häufig finden sich Stapelfehler auf dem konjugierten Gleitsystem, welche an der Zwillingsgrenzfläche nukle-

iert wurden, ohne dass sich die Zwillingsdicke verändert. Auch Konfigurationen von zwei Partialversetzungen auf dem konjugierten Gleitsystem bei gleichzeitiger Veränderung der Zwillingsdicke um zwei Lagen konnten mehrfach festgestellt werden. Sehr häufig wurde außerdem beobachtet, dass eine (seltener mehrere) Zwillingsversetzung auf der Zwillingsgrenze gleitet und damit den Zwilling transversal wachsen lässt (Abbildung 7.8 d).

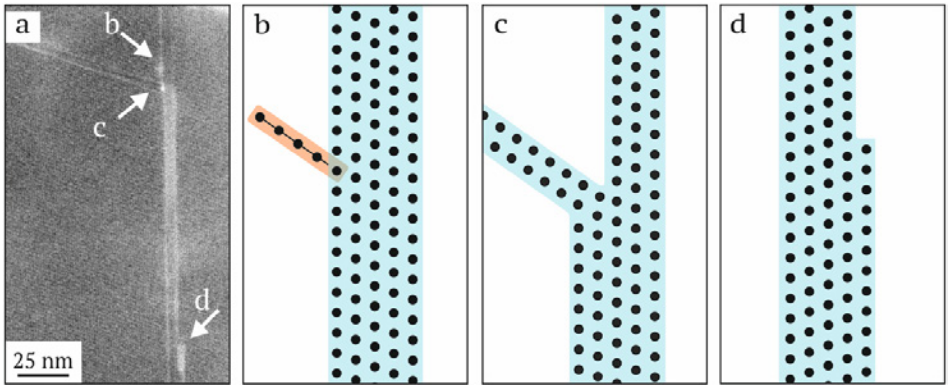


Abbildung 7.8: a) Übersichtsaufnahme der Verformungsstruktur (HRTEM, DF) eines Zwillings, die verschiedene, häufig auftretende Versetzungskonfigurationen aufzeigt. Die mit b, c und d bezeichneten Konfigurationen sind in b-c schematisch dargestellt: b) ein Stapelfehler wird am Zwilling nukleiert, c) zwei Lagen des Zwillings sind auf ein konjugiertes Gleitsystem quergeglitten, d) eine Zwillingspartialversetzung gleitet auf der Zwillingsgrenze. Nach [221]

Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils HAADF-Aufnahmen dieser Konfigurationen sowie zur besseren Veranschaulichung auch daraus berechnete Kontourdiagramme der Gittersymmetrie.

Abbildung 7.9 zeigt einen Stapelfehler, der an der Zwillingsgrenze auf dem zweiten Gleitsystem nukleiert wurde, ohne dass die Zwillingsdicke dabei verändert wurde. Diese Fehlerkonfiguration aus Stapelfehler und Zwilling wurde häufig beobachtet, einzeln im Gitter vorliegende Stapelfehler jedoch nur vereinzelt. Daher wird ein zufälliges Aufeinanderstoßen von einzelnen Stapelfehlern und Zwillingen als unwahrscheinlich erachtet und eine Nukleation des Stapelfehlers angenommen. Mit Hilfe des Burgersumlaufs wurde der Burgersvektor der führenden Partialversetzung an neun solcher Stapelfehler bestimmt. Die so bestimmte Länge des Burgersvektors ist 0.177 ± 0.04 nm. Im Vergleich mit der theoretisch berechneten Länge von 0.156 nm für einen angenommenen Gitterparameter von 0.357 nm (gemittelt aus dem Gitterparameter von kfz-Co [222] und dem Gitterparameter von $Co_3(Al,W)$ [46]) ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit einer 30° $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$ Partialversetzung. 30° $\frac{a}{3}\langle 112\rangle$ Partialversetzungen oder 90°

$\frac{a}{6}\langle 112\rangle$ Partialversetzungen weisen eine Länge von 0.313 nm auf und sind damit immer noch deutlich länger als die gemessenen Vektoren. Die Abweichung vom theoretischen Wert kann dadurch erklärt werden, dass die untersuchten Stapelfehler nicht sehr weit aufgespalten sind und damit der Burgersumlauf nicht im komplett ungestörten Gitter verlaufen kann. Anhand des fehlenden Überstrukturkontrastes ((001)- und (002)-Ebenen erscheinen unterschiedlich hell) um die Stapelfehler wird deutlich, dass die Nukleation in der γ-Phase erfolgt, sodass die vorausgleitende $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$Partialversetzung einen normalen Stapelfehler erzeugt und zunächst relativ ungehindert gleiten kann.

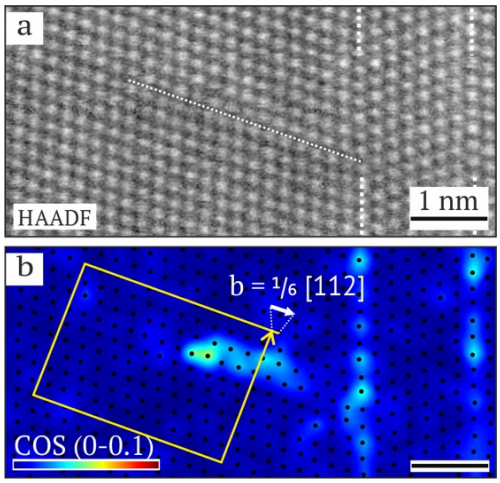


Abbildung 7.9: Versetzungskonfigurationen auf dem sekundären Gleitsystem: a) HAADF und b) COS mit Burgersumlauf einer aus der Zwillingsgrenze emittierten Partialversetzung. Nach [221]

Durch Nukleation und Ausbreitung weiterer Partialversetzungen auf benachbarten Ebenen kann so auch auf dem konjugierten Gleitsystem ein Mikrozwilling entstehen. Da sich die ausgedehnten Stapelfehler und Mikrozwillinge gegenseitig schneiden, entsteht mit der Zeit ein Fehlernetzwerk, das die Ausbreitung weiterer Versetzungen erschwert und damit zu einer erhöhten Kriechfestigkeit führen kann.

Die zweite häufig beobachtete Versetzungsreaktion welche die Aktivierung eines konjugierten Gleitsystems involviert, findet sich sowohl in der γ- als auch in der γ′-Phase (siehe Abbildung 7.10). Auf der konjugierten Gleitebene befindet sich ein extrinsischer Stapelfehler und der Zwilling verändert am Kontaktpunkt seine Dicke um zwei Lagen, also die Anzahl an Partialversetzungen, welche zur Erzeugung des extrinsischen Stapelfehlers

nötig waren. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, eine solche Konfiguration zu erzeugen. Zum einen können die beiden Partialversetzungen ursprünglich auf der Zwillingsgrenzfläche geglitten und über einen Stair-Rod-Mechanismus wie beispielsweise von Fujita und Mori beschrieben [223] auf das konjugierte Gleitsystem quergeglitten sein. Dieser Prozess wäre jedoch auch in umgekehrter Richtung möglich, indem die zwei Partialversetzungen des extrinsischen Stapelfehlers von der konjugierten Gleitebene auf die Zwillingsgrenze quergleiten und dann in Zwillings- oder Anti-Zwillingsrichtung auf der Zwillingsgrenze gleiten und damit die Zwillingsdicke jeweils erhöhen oder verringern.

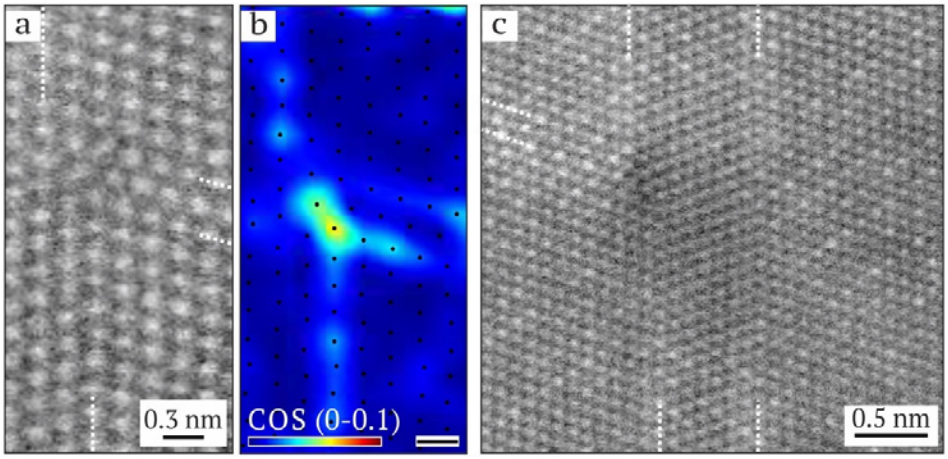


Abbildung 7.10: Versetzungskonfigurationen auf dem sekundären Gleitsystem: extrinsischer Stapelfehlers mit Veränderung der Zwillingsdicke a) HAADF und b) COS in der γ-Phase, c) HAADF in der γ′-Phase, erkennbar am streifigen Überstrukturkontrast.

Über diesen Mechanismus könnte sich auch der Gleichgewichtszustand zwischen Verfestigung und Entfestigung und damit das Kriechminimum erklären lassen. Als Triebkraft für das Ausweichen auf konjugierte Gleitsysteme könnte die Verzerrungsspannung um die γ/γ′-Grenzfläche wirken. Damit wären auch Unterschiede im Verformungsverhalten zwischen Legierungen mit unterschiedlichen Gitterfehlpassungen zu erwarten. Der Überstrukturkontrast in den HAADF-Bildern ermöglicht es zu unterscheiden, ob ein Defekt in γ- oder γ′-Phase vorliegt. Da die γ′-Teilchen in CoWAlloy2 sphärisch sind, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass eine γ/γ′-Phasengrenzfläche in der Foliendicke verläuft, sodass der genaue Ausgangspunkt der Versetzungsreaktion nicht genau zugeordnet werden kann.

Die dritte, schematisch in Abbildung 7.8 d vorgestellte, Versetzungskonfiguration ist durch auf der Zwillingsgrenze gleitende Partialversetzungen gekennzeichnet, die den Zwilling transversal wachsen lassen. Abbildung 7.11 zeigt exemplarisch eine einzeln auf der Zwillingsgrenze gleitende Partialversetzung, die den Zwilling in der unteren Bildhälfte um eine Lage hat wachsen lassen.

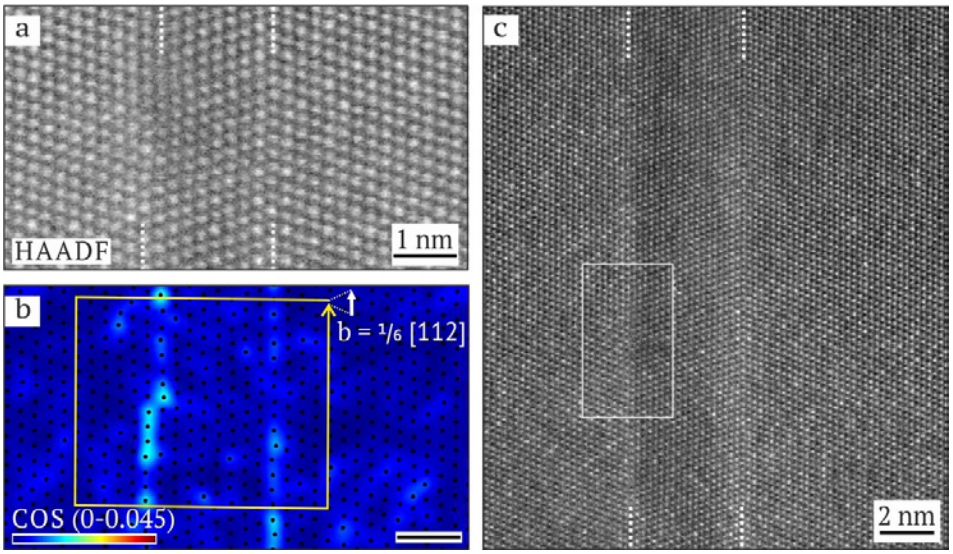


Abbildung 7.11: Auf der Zwillingsgrenze gleitende Partialversetzungen a) HAADF und b) zugehöriges COS mit Burgersumlauf um eine einzelne Partialversetzung in γ, c) einzelne Partialversetzung in der γ′-Phase. Nach [221].

Für fünf solcher Konfigurationen wurde wie in Abbildung 7.11 b dargestellt mit Hilfe des Burgersumlaufs der Burgersvektor der Partialversetzung bestimmt. Hieraus ergibt sich eine mittlere Läge des Burgersvektors von 0.152 ± 0.033 nm. Diese Länge stimmt sehr gut mit der theoretisch kalkulierten Länge von 0.156 nm einer 30° $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$ Shockley-Partialversetzung überein. Das translaterale Wachstum der Zwillinge scheint daher von einzeln gleitenden $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$ Partialversetzung getragen zu werden. Dies widerspricht Beobachtungen in Ni-Basis Superlegierungen, wo das Wachstum von Mikrozwillingen zwar auch über $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$ Partialversetzungen stattfindet, diese jedoch immer paarweise über die Zwillingsgrenze gleiten [25]. Es wird argumentiert, dass das paarweise Gleiten der Partialversetzungen nötig ist, da eine einzelne $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$ Partialversetzung im geordneten $L1_2$-Gitter einen Pseudozwilling erzeugt, wohingegen zwei Shockley-Partialversetzungen auf benachbarten Ebenen atomare Umordnungsschritte

ermöglichen, die zur Bildung von regulären Zwillingslagen führen. Die einzeln gleitenden Zwillingsversetzungen finden sich in CoWAlloy2 jedoch sowohl in der γ- als auch in der γ′-Phase, wie aus Abbildung 7.11 c hervorgeht.

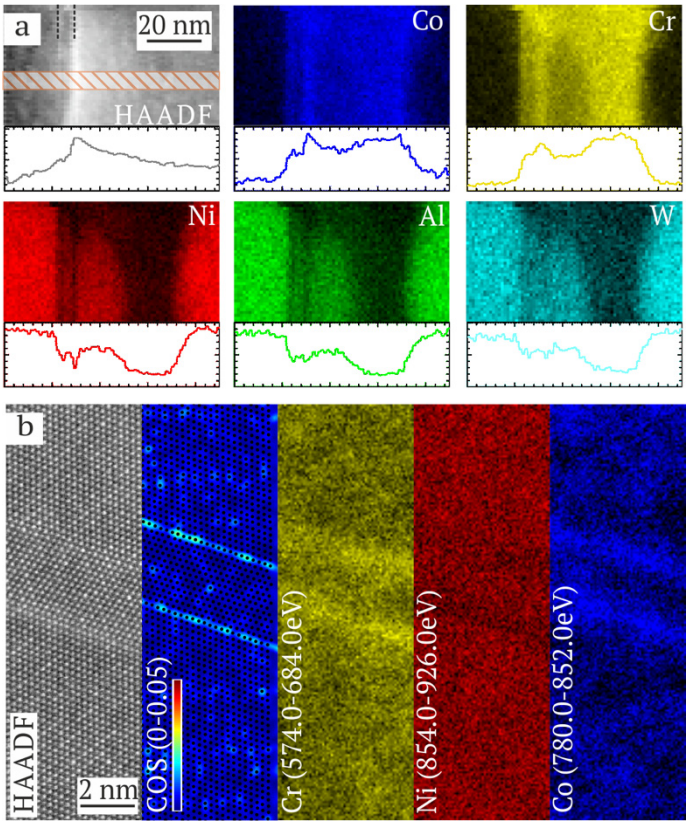


Abbildung 7.12: Segregation an die Zwillingsgrenzen: a) TEM-EDX Mapping eines Zwillings (die Zwillingsgrenzen sind mit gestrichelten Linien im HAADF angedeutet) in γ und γ′ sowie Linienprofile der Intensität, gemittelt über die schraffierte Fläche, b) Großwinkel- EELS-Mappings.

Hier lässt sich im Vergleich zu Abbildung 7.11 a der streifige Kontrast der Überstruktur des $L1_2$ Gitters in der Umgebung der Partialversetzung erkennen. Es scheint also ein Mechanismus vorzuliegen, für den ein sofortiges Umordnen der äußersten Zwillingslagen unnötig ist. Ein Grund hierfür können lokale Zusammensetzungsänderungen sein. Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 7.11 c wird in γ′ entlang der Zwillingsgrenzflächen

eine leichte Kontrasterhöhung sichtbar, die auf Segregationen an die Zwillingsgrenzen hinweist. EDX- und EELS-Mappings geben Aufschluss über die Art der Segregation (Abbildung 7.12 a und b). Co und Cr lagern sich deutlich an der Zwillingsgrenze an, wohingegen die Grenzfläche an Ni, Al und leicht auch an W verarmt. Damit wird entlang der Zwillingsgrenze lokal die Zusammensetzung in Richtung der γ-Phase verschoben. Diese lokalen Pufferzonen ermöglichen es daher den einzelnen $\frac{a}{6}\langle 112\rangle$ Partialversetzungen, mit relativ wenig energetischem Aufwand über die Zwillingsoberfläche zu gleiten. Die Tatsache, dass kein paarweises Gleiten der Versetzungen nötig ist, bedeutet jedoch nicht, dass kein Umordnungsschritt stattfindet, um den Pseudozwilling in einen korrekt geordneten Zwilling umzuwandeln. Der verzwillingte Bereich zeigt deutlich das Ordnungsmuster der $L1_2$-Phase, eine Umordnung hat also stattgefunden. Diese kann jedoch zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen, da die Partialversetzung in der Pufferzone weniger energetisch ungünstige Nächste-Nachbarpositionen erzeugt.

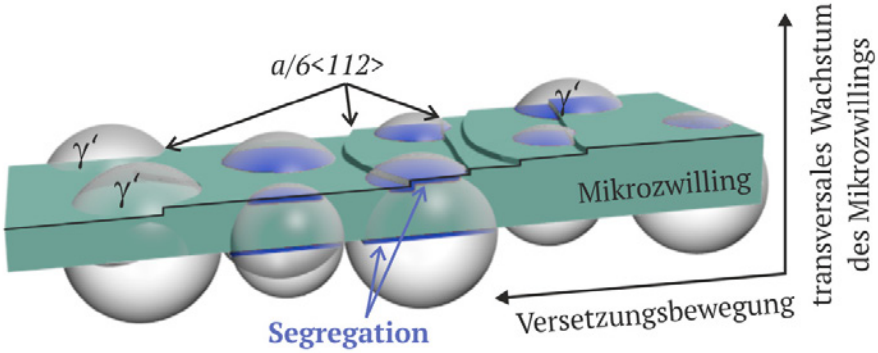


Abbildung 7.13: Schematische Darstellung des Wachstumsmechanismus eines Mikrozwillings durch das segregationsunterstütze Gleiten von a/6 ⟨112⟩ Partialversetzungen. Nach [221].

Abbildung 7.13 stellt schematisch die Bildung eines Mikrozwillings, wie er in Abbildung 7.7 zu erkennen ist, nach. In den Bereichen des Zwillings, in denen noch keine Segregation von γ-formenden Elementen an die Zwillingsgrenzfläche in den γ′-Partikeln stattgefunden hat (links im Bild), krümmen sich die zwillingsformenden Partialversetzungen zunächst um die Ausscheidungen, da ein Einschneiden energetisch ungünstig ist. In dem Bereich, indem bereits eine Segregation stattgefunden hat, können die Partialversetzungen dagegen relativ leicht in die Ausscheidungen einschneiden und die Versetzungslinie verläuft relativ gerade.

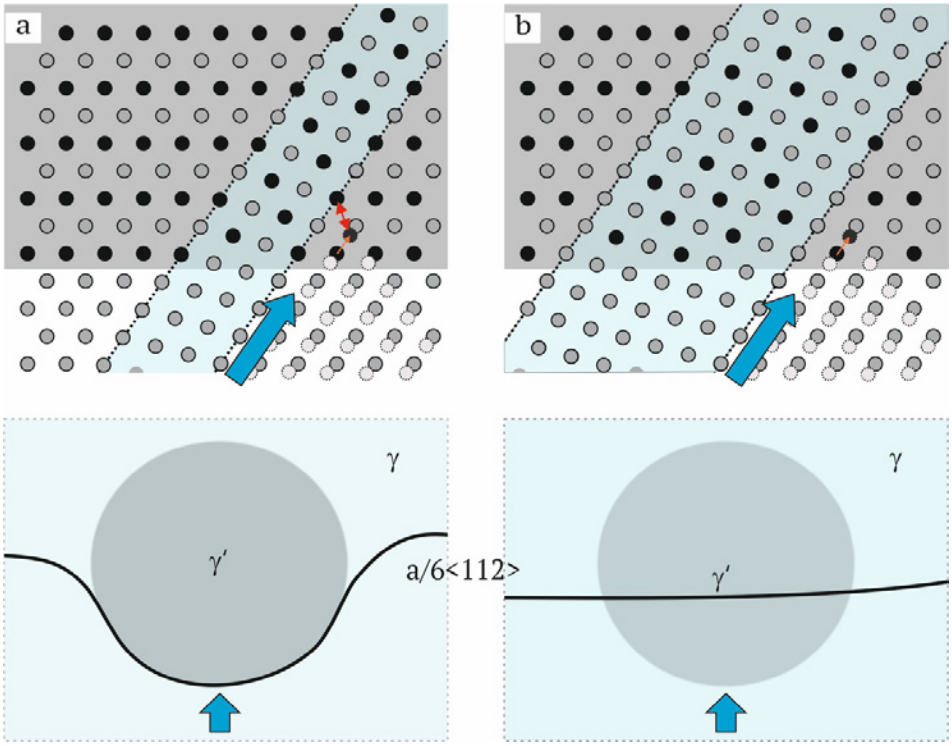


Abbildung 7.14: Modellvorstellung des Gleitverhaltens einer Partialversetzung an der γ/γ′-Phasengrenzfläche a) ohne Segregation, b) mit Segregation. Nach [221].

Aus atomarer Sicht findet eine auf der Zwillingsgrenze gleitende Partialversetzung ohne Segregation eine vollständig geordnete Struktur vor, vgl. Abbildung 7.14 a. Beim Einschneiden in das γ′-Teilchen würden ungünstige Nächste-Nachbarn erzeugt werden (roter Pfeil), sodass die Versetzung zunächst um das Teilchen ausbaucht. Die Segregation von γ-bildenden Elementen an die Zwillingsgrenze führt zur Ausbildung einer weniger stark geordneten Zone, sodass die energetische Strafe für ein Einschneiden wesentlich geringer ist (Abbildung 7.14 b). Die Partialversetzung gleitet daher relativ unbehindert durch γ und das γ′–Teilchen. Bevor die nächste Partialversetzung unter den gleichen Bedingungen gleiten kann, muss zunächst die Segregation wiederhergestellt werden, es ist also ein Diffusionsschritt nötig. Neumeier et al. veröffentlichten Aktivierungsenergien und Diffusionskonstanten für verschiedene Elemente in Co [82]. Anhand dieser Daten wurden die Diffusionskoeffizienten für Cr ($2.15\ 10^{-19}$ m²/s) und W ($8.93\ 10^{-19}$ m²/s) bei 750 °C berechnet. Für einen Diffusionsweg von 1 nm bzw. ca. 3 Einheitszellen ergibt sich damit eine Diffusionszeit von 1.1 s für Cr und 4.7 s für W. Diese relativ langen Diffusionszeiten könnten damit

eine deutliche Verzögerung der Versetzungsbewegung und damit einen Härtungseffekt bewirken. Zudem wurde von Barba et al. gezeigt, dass sich eine Cottrell-Wolke an γ-Formern um die gleitende Partialversetzung bilden kann und damit eine zusätzliche Behinderung des Versetzungsgleitens stattfindet [224]. Dieses Modell wird auch in einem kürzlich veröffentlichten Paper von Barba und Smith et al. verwendet, um die segregationsunterstütze Zwillingsbildung in Ni-Basis-Superlegierungen zu erklären [225]. Es wurde wie im oben beschriebenen Fall festgestellt, dass γ-bildende Elemente wie Cr, Co und Mo an die Zwillingsgrenzflächen diffundieren und sich dort anlagern. Die Diffusionsgeschwindigkeit der segregierenden Elemente wird als bestimmend für die Kriechgeschwindigkeit angenommen. Die Kriechgeschwindigkeit basierend auf unterschiedlichen Verformungsmechanismen wurde für eine Verformung über SESFs als am höchsten und für eine Verformung über APBs am niedrigsten berechnet [225]. Daher scheint eine Entwicklung hin zu APB-formenden Legierungen gewinnbringend für die Kriechfestigkeit zu sein. Allerdings könnte die Erzeugung einer hohen Dichte an Mikrozwillingen und Stapelfehlern ebenfalls vorteilhaft sein, wenn diese sich gegenseitig behindern und so einen Härtungseffekt bewirken.

Untersuchungen an CoWAlloy6 zeigen, dass die Verformung hier ebenfalls über Verzwillingung erfolgt [184], sodass ähnliche Mechanismen angenommen werden können.

Die Mo-haltige Legierung CoWAlloy3 zeigt dagegen ein leicht abweichendes Verhalten, wie im Rahmen der Masterarbeit von Benedikt Schönberger festgestellt wurde [226]. Der standardwärmebehandelte Zustand zeigt hier nach 1 % plastischer Verformung (750 °C, 740 MPa) keine Zwillingsbildung, sondern eine Verformung über gekoppelte Versetzungen und ausgedehnte Stapelfehler, vgl. Abbildung 7.15 a. Abbildung 7.15 b und c zeigen zwei zusätzlich erzeugte Auslagerungszustände, bei denen der μ-Phasenanteil durch eine Lösungsglühung auf 1.3 % bzw. 0.3 % verringert wurde. Mit geringerem μ-Anteil finden sich mehr elongierte Stapelfehler und weniger gekoppelte Versetzungen, jedoch weiterhin nur sehr selten Mikrozwillinge. Dafür können mehrere Erklärungen in Frage kommen. Ein verringerter μ-Phasengehalt geht mit einem erhöhten W-Gehalt im γ/γ′-Verbund einher. Das zusätzliche Wolfram scheint die Stapelfehlerenergie im Vergleich zur APB-Energie zu senken. Allerdings dürfte der W-Gehalt nach Lösungsglühung bei 1150 °C nahezu dem der Legierung CoWAlloy2 entsprechen, welche sich über Mikrozwillinge verformt.

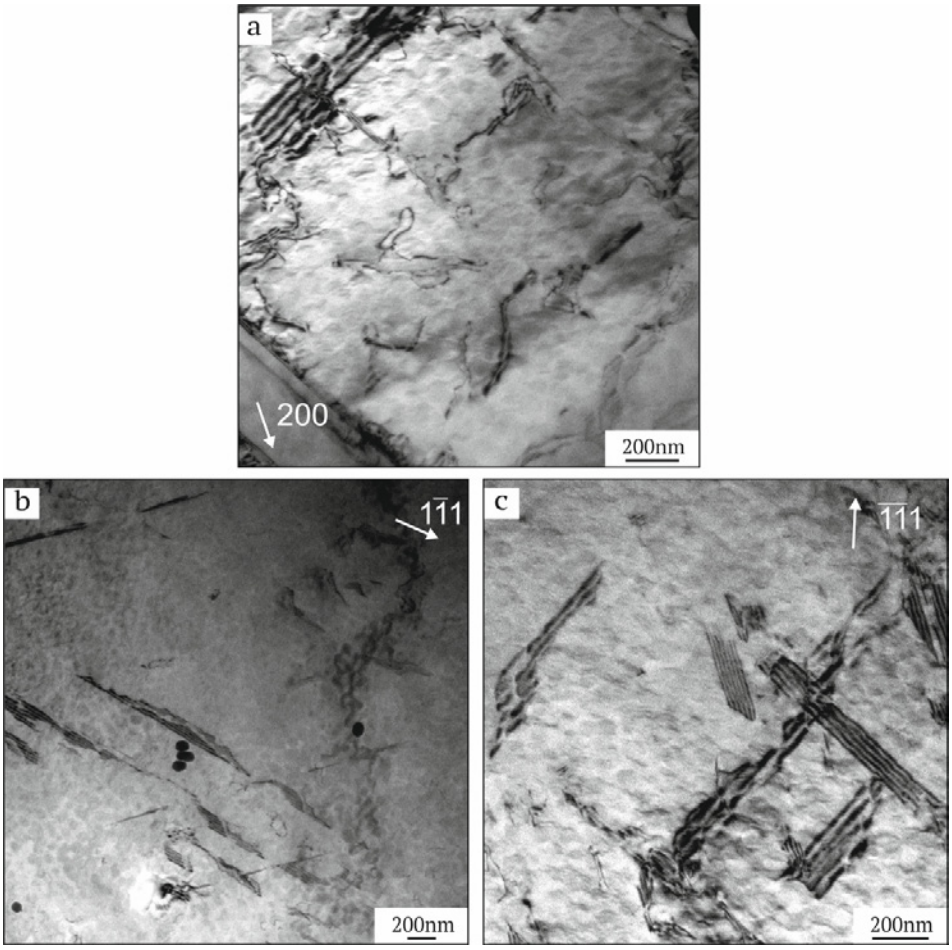


Abbildung 7.15: Mikrostruktur der Legierung CoWAlloy3 nach 1 % plastischer Verformung bei 750 °C und 740 MPa a) im standardwärmebehandelten Zustand, b) nach zusätzlicher Lösungsglühung bei 1125 °C, c) nach zusätzlicher Lösungsglühung bei 1150 °C und anschließender Standard-Auslagerungswärmebehandlung.

In CoWAlloy3 scheint jedoch eine Weiterentwicklung der SF in Mikrozwillinge behindert zu werden. Deshalb scheint auch das vorhandene Mo einen Einfluss auf die Verformungsmechanismen auszuüben. Dies könnte auf eine Behinderung oder Verlangsamung der Segregation von γ-Formern an die Planardefekte durch Mo hinweisen. Um dies zu beweisen, müssten hier jedoch noch weitere, ausführliche Untersuchungen der lokalen chemischen Zusammensetzung sowie der Segregation an die vorhandenen Fehler erfolgen.

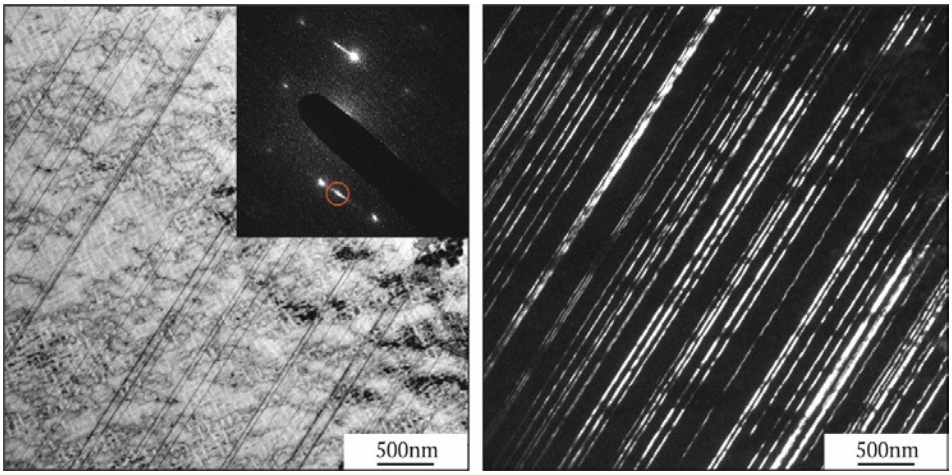


Abbildung 7.16: Verformungszwillinge in CoWAlloy1, gekrochen bei 750 °C bei 800 MPa bis 2 % plastischer Dehnung: a) Hellfeldaufnahme nahe der [110] Richtung mit eingefügtem Beugungsbild, b) Dunkelfeldaufnahme mit dem in a) markierten Zwillingsreflex.

Im Vergleich zur Legierung CoWAlloy2 liegt die minimale Kriechrate von CoWAlloy1 um mehr als eine Größenordnung niedriger. Daher wurden auch die Verformungsmechanismen der Legierung CoWAlloy1 untersucht. Hierzu wurde eine Probe bei 750 °C unter einer Last von 800 MPa im Druck bis zu 2 % plastischer Verformung gekrochen. Dies führt zu einer ähnlichen minimalen Kriechrate wie für die Legierung CoWAlloy2, die im Zug analysiert wurde. Abbildung 7.16 zeigt TEM-Aufnahmen der vorliegenden Verformungsstruktur. Nahezu alle untersuchten Körner wiesen eine starke Verformung und eine Vielzahl an Verformungszwillingen auf, wie exemplarisch in Abbildung 7.16 dargestellt. In vielen Körnern waren mehrere Gleitsysteme aktiv, sodass sich Wechselwirkungen zwischen den Verformungszwillingen ausbildeten.

In Abbildung 7.17 sind Hell- und Dunkelfeldaufnahmen eines Korns mit mindestens zwei aktivierten Zwillingssystemen dargestellt. Abbildung 7.17 a liefert eine Übersicht nahe des [-110]-Pols, aus der klar ersichtlich wird, dass zwei aktivierte Gleitsysteme parallel aktiv sind. Die von oben nach unten laufenden (111)-Gleitebenen sind hochkant orientiert, die von links nach rechts laufende (-1-11)-Ebenenschar liegt leicht schräg in der Probe. Durch Kippen in den [011]-Pol wird die zweite Ebene senkrecht orientiert und im zugehörigen Beugungsbild werden schwache Zwillingsreflexe sichtbar (Abbildung 7.17 b). Abbildung 7.17 c und d stellen die entsprechenden Hell- und Dunkelfeldbilder dar. Hier werden auch die Wechselwirkungen zwischen den Zwillingssystemen deutlich.

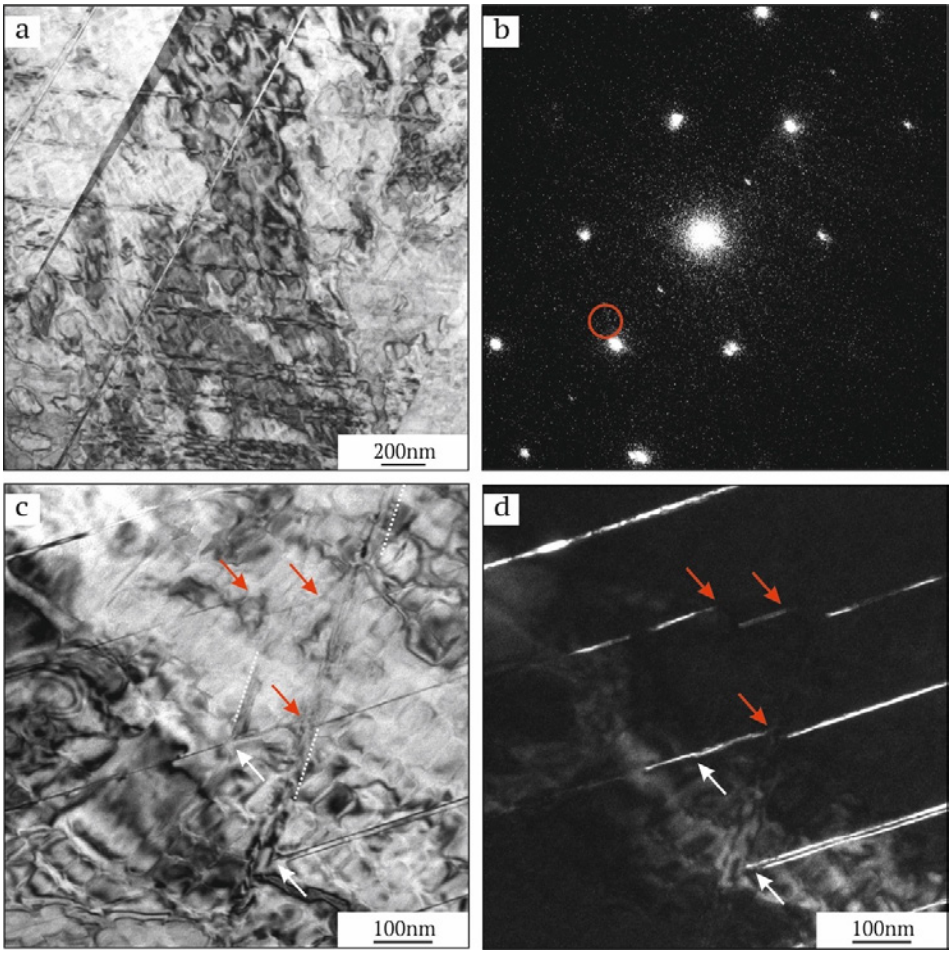


Abbildung 7.17: Zwei aktivierte Zwillingssysteme: a) Übersicht nahe [-110], erstes Zwillingssystem hochkant orientiert, b) Beugungsbild nahe 011, c) Hellfeldbild nahe [011], zweites Zwillingssystem hochkant orientiert, erstes Zwillingssystem weiß gestrichelt angedeutet, d) Dunkelfeldbild nahe 011 mit markiertem Spot aus b.

Zum einen scheinen sich die Zwillinge wie auch in CoWAlloy2 für Stapelfehler beobachtet gegenseitig zu nukleieren bzw. zu stoppen (markiert mit weißen Pfeilen). Zum Anderen schneiden sich die Zwillinge, was sich in deutlichem Versatz insbesondere im Dunkelfeldbild in Abbildung 7.17 d gut erkennen lässt (rote Pfeile).

Beide Vorgänge dürften mit einem Verfestigungseffekt verbunden sein, da zunächst zusätzliche Energie aufgebracht werden muss, um die zwillingsbildenden Partialversetzungen weiter durch das Material zu bewegen. Als

Voraussetzung für die Transmission von Versetzungen durch die Zwillingsgrenze werden Versetzungsreaktionen an der Zwillingsgrenze vorgeschlagen, die zumeist auch die Bildung einer unbeweglichen $\frac{a}{3}\langle 111\rangle$ Frank-Partialversetzung involvieren [227–229]. Im Vergleich zu CoWAlloy2 sind wesentlich mehr Zwillinge innerhalb der einzelnen Körner erkennbar. Ähnliche Strukturen konnten in CoWAlloy2 nach 5 % Verformung bei 750 °C und 800 MPa beobachtet werden, allerdings fanden sich weiterhin viele Körner mit vereinzelten Zwillingen und Stapelfehlern. In Anbetracht des deutlichen Kriechfestigkeitsunterschiedes zwischen CoWAlloy1 und CoWAlloy2 stellt sich die Frage, worauf die stark erhöhte Kriechfestigkeit von CoWAlloy1 zurückzuführen ist.

Während sich in CoWAlloy2 eher wenige Zwillinge ausbilden, auf die sich die gesamte Verformung konzentriert, scheinen in CoWAlloy1 viele Zwillinge nebeneinander zu nukleieren, die sich dann gegenseitig behindern. Die Atomsondenmessungen implizieren keine signifikanten Unterschiede in der Zusammensetzung der γ-Phase, jedoch einen deutlichen Unterschied in der Zusammensetzung der γ′-Phase, da CoWAlloy1 hohe Gehalte an Ti und Ta enthält, die sich sehr stark in der γ′-Phase anreichern. Basierend auf den EELS-Messungen an CoWAlloy2 wurde geschlussfolgert, dass eine Segregation von γ-formenden Elementen an die Zwillingsgrenze das vereinfachte Gleiten einer weiteren zwillingsformenden Partialversetzung ermöglicht. Ein einmal bestehender Zwilling kann so leicht wachsen und die Verformung lokalisiert sich. Ti und Ta weisen selbst eine Tendenz auf, an Stapelfehler zu segregieren [230] und könnten so die Segregation von γ-Formern erschweren und damit ein vereinfachtes Gleiten auf der Zwillingsoberfläche verhindern. Beide Elemente erhöhen außerdem die Stapelfehlerenergie der γ′-Phase und erschweren so generell das Schneiden durch Stapelfehler [91]. Dadurch würde die Nukleation neuer Zwillinge ähnlich wahrscheinlich wie das weitere Wachsen eines bestehenden Zwillings. Die hohe Anzahl an Zwillingen erzwingt viele Interaktionen und könnte damit eine erhöhte Kriechfestigkeit erklären. Zudem besitzt CoWAlloy1 auch eine deutlich höhere Gitterfehlpassung als CoWAlloy2, sodass auch stärkere Kohärenzspannungen um die Ausscheidungen herum zu erwarten sind. Diese bieten einen erhöhten Widerstand gegen die Bewegung von Versetzungen durch die γ/γ′-Grenzfläche und könnten damit ebenfalls einen festigkeitssteigernden Effekt erzeugen. Für eine eindeutige Erklärung der deutlich höheren Kriechfestigkeit wären hochauflösende TEM-Messungen von Vorteil, um das Segregationsverhalten zu untersuchen sowie ein Aufstauen von Partialversetzungen an den γ/γ′-Grenzflächen zu beobachten.

Die Tatsache, dass die Kriechraten für die CoWAlloy-Legierungen deutlich niedriger liegen als für die verglichenen Ni-Basis Superlegierungen könnte auch darauf zurückzuführen sein, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten vieler Elemente in Co geringer sind als in Ni und somit die diffusionsgestützten Umordnungs- und Segregationsprozesse langsamer ablaufen könnten.

7.2 Verformungsmechanismenkarte

Angelehnt an die Veröffentlichung von Smith et al. [144] soll im Folgenden eine Verformungsmechanismenkarte für CoWAlloy1 und CoWAlloy2 erstellt werden. Dafür wurden Druckversuche bei Temperaturen zwischen 750 °C und 850 °C sowie mit unterschiedlichen Dehnraten jeweils nach ca. 1 % plastischer Dehnung unterbrochen und die auftretenden Verformungsmechanismen am TEM bzw. STEM untersucht. Für CoWAlloy1 wurde zusätzlich der Kriechversuch bei 750 °C und 800 MPa einbezogen, der bei 2 % plastischer Dehnung eine Kriechrate von ca. 4×10^{-8} s^{-1} aufweist. Es sind in allen Zuständen verschiedene Verformungsmechanismen aktiv und zusätzlich unterscheiden sich die Mechanismen teilweise je nach untersuchtem Korn. Deshalb wurde versucht, basierend auf der Analyse mehrerer Körner die dominanten Mechanismen abzuschätzen. Abbildung 7.18 zeigt repräsentative STEM-Aufnahmen der Legierung CoWAlloy1 bei den jeweils untersuchten Dehnraten und Temperaturen. Für eine Temperatur von 750 °C zeigen sich in CoWAlloy1 bei der niedrigsten Dehnrate im Kriechversuch nahezu ausschließlich Mikrozwillinge. Im Druckversuch mit einer Dehnrate von 10^{-5} s^{-1} zeigen sich hauptsächlich ausgedehnte Stapelfehler sowie isoliert in γ vorliegende Stapelfehler. Bei einer höheren Dehnrate von 10^{-4} s^{-1} ergibt sich ein sehr ähnliches Bild, wobei die Stapelfehler etwas kürzer zu sein scheinen. Hier ist auch sichtbar, dass auch die primären γ′-Ausscheidungen unter Bildung von SF geschnitten werden. Eine weitere Erhöhung der Dehnrate führt dagegen neben den SF zu einem verstärkten Auftreten von gekoppelten Versetzungen in unterschiedlichen Aufspaltungsstadien.

Auch die primären γ′-Teilchen scheinen hier eher von gekoppelten Superpartialversetzungen geschnitten zu werden.

Ähnliche Ergebnisse wurden im Rahmen der Masterarbeit von Florian Fischer [210] auch für CoWAlloy2 beobachtet, vgl. Abbildung 7.19. Auch hier verschiebt sich der dominierende Verformungsmechanismus mit abnehmender Dehnrate von gekoppelten Superpartialversetzungen hin zu Stapelfehlern und Mikrozwillingen.

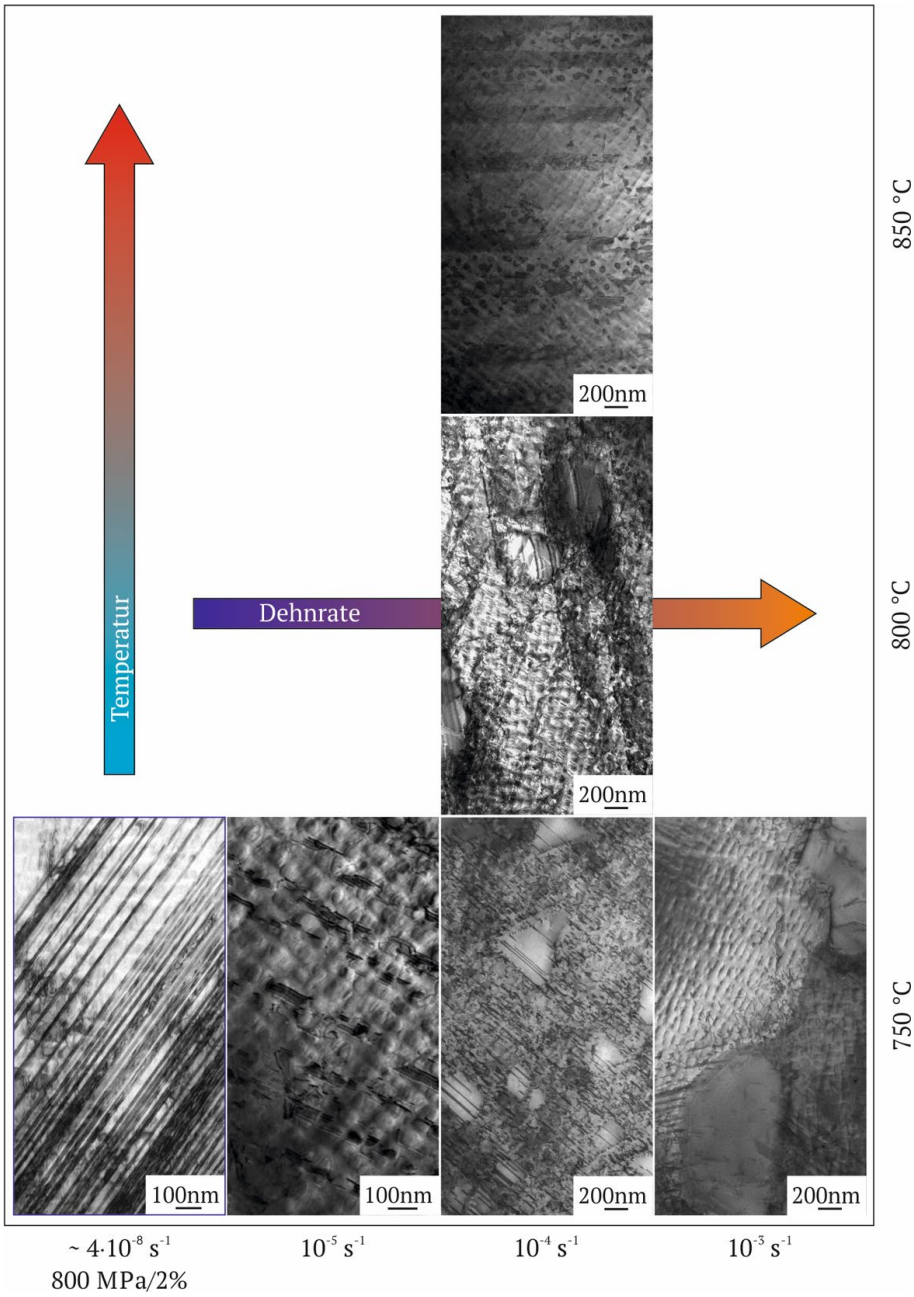


Abbildung 7.18: STEM-Aufnahmen der verformten Mikrostruktur von CoWAlloy1 nach Druckversuchen bei unterschiedlichen Dehnraten und Temperaturen, jeweils bis 1 % plastischer Dehnung, sowie TEM Aufnahme einer Druckkriechprobe (Dehnrate von ca. $4\,10^{-8}\,s^{-1}$ bei 2 % plastischer Dehnung).

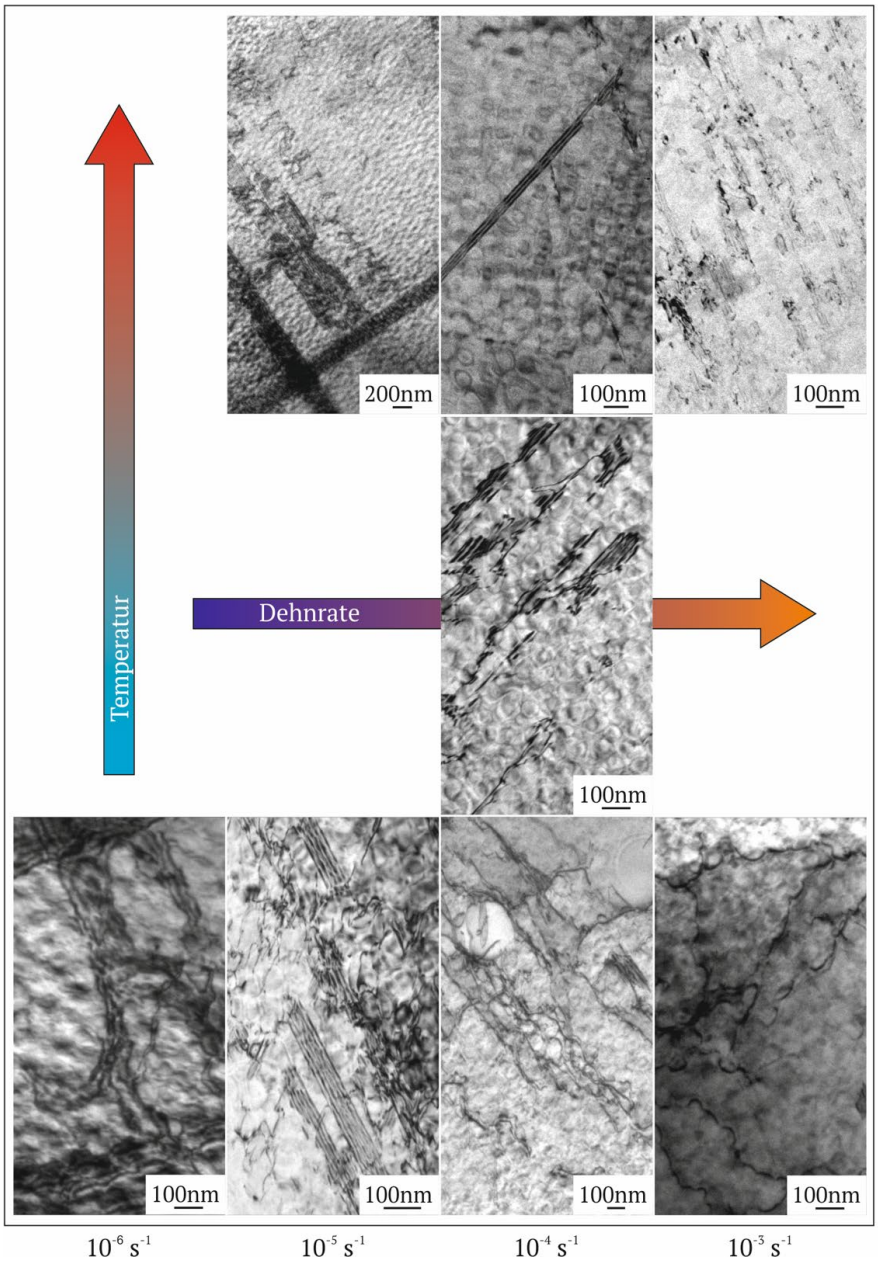


Abbildung 7.19: STEM-Aufnahmen der verformten Mikrostruktur von CoWAlloy2 nach Druckversuchen bei unterschiedlichen Dehnraten und Temperaturen, jeweils bis 1 % plastischer Dehnung.

Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Verformung über Stapelfehler in der $L1_2$-Phase zu einem nicht unerheblichen Maße diffusionsbeeinflusst ist (Umordnung, Segregationen) und somit bei langsamer Verformung einfacher ablaufen kann. Bei sehr langsamen Dehnraten bilden sich die bei der Kriechverformung beobachteten Mikrozwillinge aus. Wird dieses Ergebnis mit den von Smith et al. beobachteten Mechanismen in Abhängigkeit von der Spannung verglichen, ergibt sich der gleiche Trend: Hohe Spannungen verursachen hohe Dehnraten und sind durch das Auftreten gekoppelter Superpartialversetzungen gekennzeichnet.

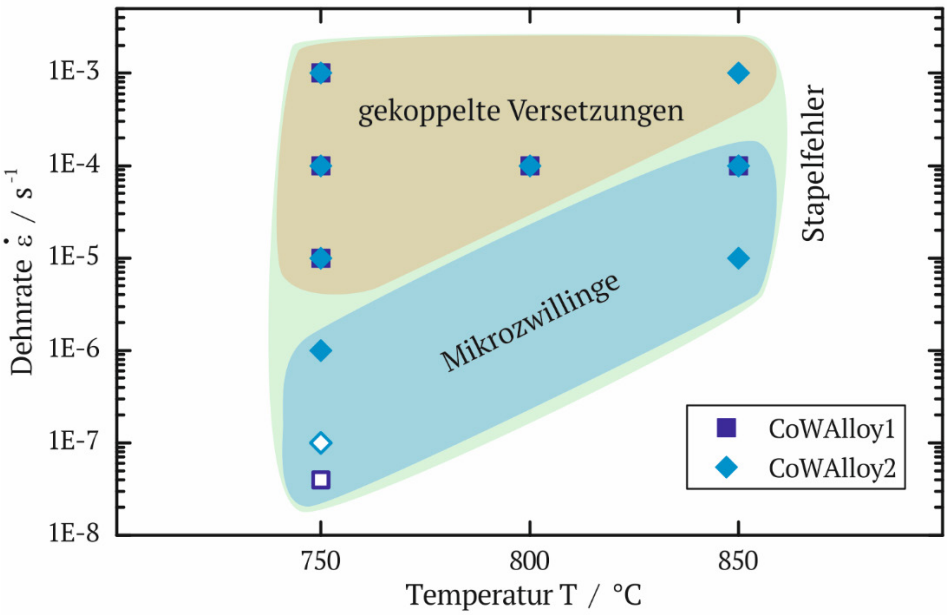


Abbildung 7.20: Verformungsmechanismenkarte für CoWAlloy1 und CoWAlloy2. Daten aus Druckversuchen mit konstanter Dehnrate sind mit geschlossenen Symbolen, Daten aus Kriechversuchen mit offenen Symbolen dargestellt.

Wird die Temperaturabhängigkeit der Verformungsmechanismen in CoWAlloy1 betrachtet (Abbildung 7.18), ergibt sich ein ähnliches Bild. Während bei der vergleichsweise niedrigen Temperatur von 750 °C und einer Dehnrate von 10^{-4} s^{-1} eher kurze, isolierte Stapelfehler vorliegen, sind diese bei 800 °C häufig bereits deutlich länger und erstrecken sich über γ und γ′. Bei der höchsten Temperatur von 850 °C haben sich neben weit ausgedehnten Stapelfehlern auch bereits Mikrozwillinge gebildet. Dieses Verhalten wurde auch in CoWAlloy2 (Abbildung 7.19) sowie verschiedenen anderen Superlegierungen beobachtet [136,144,145] und ist ebenfalls über das diffusionsgestützte Wachstum von SF und Mikrozwillingen zu begründen.

Basierend auf den erläuterten Mechanismen kann eine Verformungsmechanismenkarte erstellt werden, wie in Abbildung 7.20 dargestellt. Hier wurde auch die in Kapitel 7 ausführlich auf die vorliegenden Verformungsmechanismen untersuchte Kriechprobe von CoWAlloy2 bei 750 °C und 530 MPa Spannung berücksichtigt. Es zeigen sich wie bereits diskutiert die gleichen Trends wie von Smith et al. für Ni-Basis Superlegierungen vorgestellt [144]. Allerdings sind in allen untersuchten Zuständen der CoWAlloy-Legierungen Stapelfehler vorhanden, was darauf hindeutet, dass diese Legierungen im Vergleich zu Ni-Basis Superlegierungen eine deutlich reduzierte Stapelfehlerenergie besitzen.

8 Legierungsübergreifender Vergleich

Um die Auswirkungen der verschiedenen Legierungselemente und der daraus resultierenden mikrostrukturellen Unterschiede auf die Eigenschaften der Legierungen besser zu verstehen, werden im Folgenden die Härtungsbeiträge für alle Legierungen gegenübergestellt. Vor diesem Hintergrund erfolgt anschließend ein Vergleich mit Ni-basis Superlegierungen.

8.1 Einordnung der Härtungsbeiträge

Um eine Abschätzung der Zusammenhänge zwischen verschiedenen Legierungseigenschaften zu ermöglichen, sind in Abbildung 8.1 jeweils auf den Maximalwert normierte Kennwerte wie der γ'-Volumenanteil oder die Fließspannung für alle CoWAlloy-Varianten, die auf dem System Co-Al-W basieren, aufgetragen. Es wird deutlich, dass CoWAlloy1 für nahezu alle verglichenen Eigenschaften den Maximalwert definiert. Ähnlich verhält es sich mit CoWAlloy5, wobei hier im Vergleich zu CoWAlloy1 insbesondere die Kriecheigenschaften abfallen. Da CoWAlloy1 die einzige Legierung mit einem deutlich erhöhten Ta-Gehalt ist, lässt dies darauf schließen, dass in Bezug auf die Kriecheigenschaften das Hinzulegieren von Ta deutlich vorteilhafter ist, als das von Ti. Die starke Verteilung von Ta in die γ'–Phase impliziert dabei, dass insbesondere die Scherfestigkeit der γ'-Phase durch Ta positiv beeinflusst wird. Dies kann sowohl über eine Erhöhung der Fehlerenergien als auch durch mischkristallhärtende Effekte von Ta hervorgerufen werden. Die Mischkristallhärtungskonstante von Ta in der γ-Phase wird für Ni-Basis Superlegierungen als deutlich höher angenommen, als die von Ti, Ta wirkt also stärker mischkristallhärtend [30]. Die Stapelfehlerenergien werden stärker durch Ti als durch Ta erhöht [91]. Für Verformungsmechanismen, die durch eine höhere Stapelfehlerenergie und damit geringere Versetzungsaufspaltungsweiten erleichtert werden, ergibt sich daraus wiederum ein positiver Effekt von Ta. Auf Mechanismen, die von einer erhöhten Stapelfehlerenergie eher behindert werden, wie beispielsweise die Verformung über ausgedehnte Stapelfehler, sollte Ti einen stärkeren Einfluss haben. Eine eindeutige Zuordnung des Ta-Effekts kann damit nicht getroffen werden.

Die guten mechanischen Eigenschaften der höher Ti- und Ta-haltigen Legierungen bedingen jedoch auch einen Nachteil. Beide Elemente bewirken eine Erhöhung der γ'-Solvustemperatur und eine Erniedrigung der Solidustemperatur, sodass das Schmiedefenster deutlich verringert und

somit die Prozessierbarkeit verschlechtert wird, vgl. Abbildung 5.3. Neben einer Verringerung des Schmiedefensters steigt mit der γ′-Solvustemperatur zugleich auch die benötigte Prozesstemperatur, was wirtschaftliche Nachteile mit sich bringt. Für eine Balance aus guten mechanischen Eigenschaften und guter Prozessierbarkeit sollte daher der Gehalt an γ′-formenden Elementen gezielt ausgewählt werden. Diese Elemente beeinflussen neben den Umwandlungstemperaturen maßgeblich den γ′-Volumenanteil, aber auch die Gitterfehlpassung.

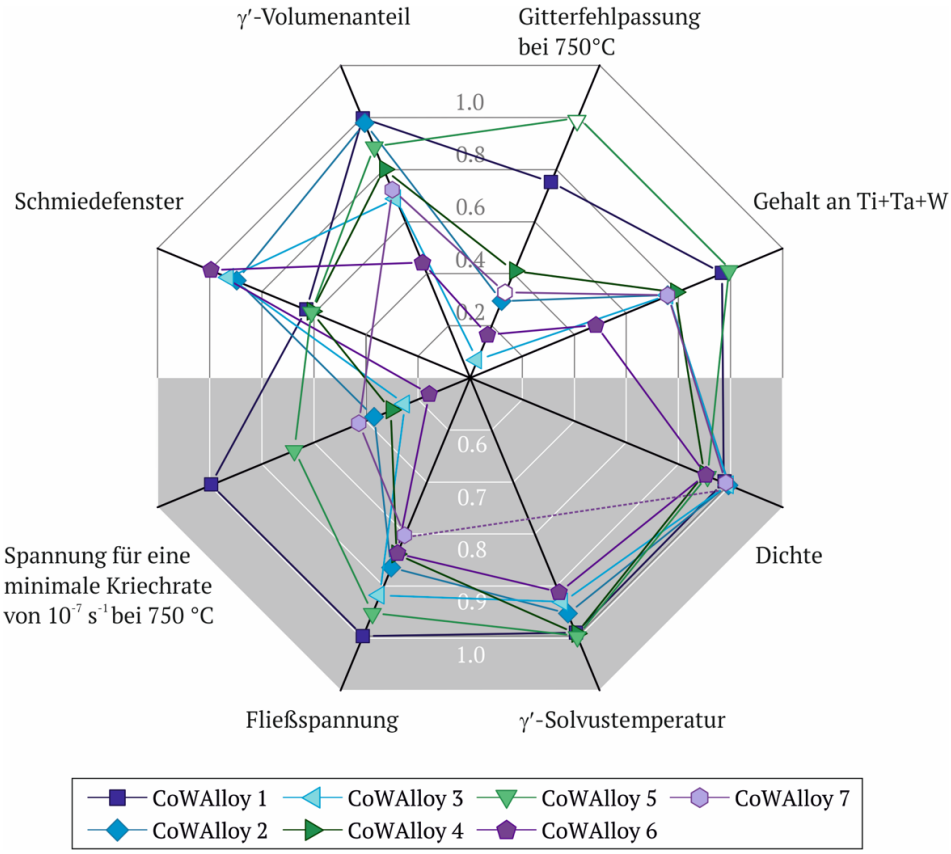


Abbildung 8.1: Normierte Kenngrößen für alle Co-Al-W basierten CoWAlloys. Zur besseren Unterscheidbarkeit sind die Werte im grau hinterlegten Diagrammbereich von 0.5 bis 1 skaliert, im weiß hinterlegten Bereich dagegen von 0 bis 1. Die Werte der Gitterfehlpassung wurden für CoWAlloy5 und CoWAlloy7 wie in Kapitel 5.2.4 gezeigt basierend auf dem Formfaktor abgeschätzt und sind deshalb mit offenen Symbolen dargestellt.

Zudem können sie mischkristallhärtend wirken und damit die mechanischen Eigenschaften auf unterschiedliche Weise beeinflussen. Die Atom-

sondenmessungen haben gezeigt, dass sich in den CoWAlloys die γ′-Zusammensetzung eher in Richtung einer Ni-Basis Superlegierung verschiebt und damit insbesondere Ni und Al in der γ′-Phase enthalten sind. Als zusätzliche γ′-Bildner wirken Ti und Ta, aber in diesem Fall auch W. Daher betrachtet Abbildung 8.2 zunächst den Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Ti, Ta und W und dem γ′-Anteil sowie der Gitterfehlpassung.

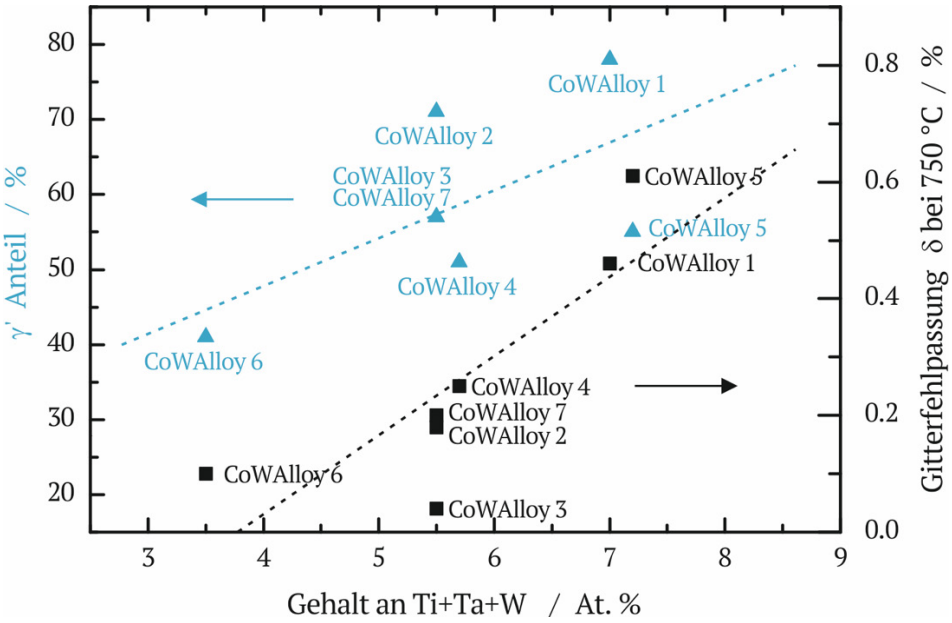


Abbildung 8.2: Abhängigkeit des γ′-Anteils und der Gitterfehlpassung vom Gehalt an Ti, Ta und W. Die Werte von CoWAlloy5 und CoWAlloy7 wurden basierend auf der Teilchenmorphologie abgeschätzt, vgl. Kapitel 5.2.4.

In Bezug auf den γ′-Anteil ergibt sich ein deutlich ansteigender Trend mit zunehmendem Gehalt an Ti, Ta und W, allerdings mit einer relativ großen Streuung. Wie bereits in Kapitel 5.2.2 erläutert, stellt sich die korrekte Bestimmung des γ′-Anteils als nicht ganz unproblematisch dar und kann daher zur Streuung beitragen. Zudem hat natürlich auch der Al-Anteil einen gewissen Einfluss auf den γ′-Volumenanteil, der hier jedoch nicht berücksichtigt wird. Eine Zugabe von 1 % Ti, Ta und W führt gemäß der aufgetragenen Daten zu einer Zunahme des γ′-Anteils von ca. 6 %. Auch die Gitterfehlpassung zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Gehalt an Ti, Ta und W. Hier ist auch die Streuung deutlich geringer, was darauf schließen lässt, dass mit Ti, Ta und W die hauptsächlich Einfluss nehmenden Elemente ausgewählt wurden. Die deutliche Abweichung von CoWAlloy3 dürfte darin begründet liegen, dass hier durch die Zugabe von Mo,

welches sich eher in die γ-Phase verteilt, der γ-Gitterparameter zusätzlich erhöht und damit die Gitterfehlpassung gesenkt wird. Durch eine Erhöhung des Gehalts an Ti, Ta und W um 1 % kann die Gitterfehlpassung um ca. 0.12 % erhöht werden. Tendenziell weisen die Legierungen mit hoher Gitterfehlpassung auch die höchsten Festigkeiten auf, haben allerdings auch die höchsten Anteile an γ′-Bildnern. Um eine Aussage zu treffen, welchen Einfluss die unterschiedlichen Härtungsmechanismen auf die Fließspannung σ_y der Legierungen hat, wurden deshalb die verschiedenen Beiträge zur Verfestigung abgeschätzt.

Der Spannungsbeitrag der Feinkornhärtung wurde mit Hilfe der Hall-Petch-Gleichung berechnet (Formel (2.3)). Die Hall-Petch Konstante wurde mit 750 MPa $\sqrt{m}$ angenommen [32]. Für den Beitrag der Teilchenhärtung $\Delta\sigma_T$ wurde Formel (2.10) verwendet. Aufgrund der beobachteten Verformung über ausgedehnte Stapelfehler und Verzwillingung im Gegensatz zur im Modell angenommenen Verformung über gekoppelte Superpartialversetzungen wurde die Antiphasengrenzflächenenergie durch die intrinsische Supergitterstapelfehlerenergie γ_{SISF} (90 kJ/m² [81]) ersetzt und als Burgersvektor $\boldsymbol{b}$ eine a/3 [112] Partialversetzung mit einer Länge von 0.294 nm angenommen. Dabei wird allerdings das Vorhandensein von SF in γ vernachlässigt. Als Schubmodul wurde der für CoWAlloy2 ermittelte Wert von 91 GPa verwendet. Der Radius der tertiären γ′-Teilchen wurde mit 7.5 nm angenommen. Die mischkristallhärtende Wirkung verschiedener Elemente wurde nur für die Matrix betrachtet. Insbesondere die Elemente Mo, Ti, Ta, und W sind starke Mischkristallhärter, weshalb nur für diese die Mischkristallhärtung $\Delta\sigma_{MK}$ nach Formel (2.5) berechnet wurde. In Ermangelung von Mischkristallkonstanten für Co-Basis Superlegierungen wurden die von Galindo-Nava et al. ermittelten Mischkristallkonstanten β_i für Ni-Basis Superlegierungen verwendet [30]. Da diese hauptsächlich auf den Atomradienunterschieden beruhen und dieser für Co und Ni sehr gering ist, sind tendenziell keine großen Unterschiede zu erwarten. Der Kohärenzbeitrag wurde mit Formel (2.11) abgeschätzt.

In Abbildung 8.3 sind zunächst die berechneten Absolutwerte der einzelnen Festigkeitsbeiträge dargestellt. Es wird deutlich, dass insbesondere die Feinkornhärtung einen großen Beitrag zur Festigkeit liefert. Die Mischkristallhärtung in der Matrix trägt nur mit einem geringeren Beitrag zur Festigkeit bei. Hier ist zu beachten, dass für CoWAlloy3 aufgrund des Mo-Gehalts in der Matrix ein im Vergleich sehr hoher Festigkeitszuwachs berechnet wurde. Auch die beiden hoch Ti-haltigen Legierungen

CoWAlloy4 und CoWAlloy5 weisen einen deutlichen Mischkristallhärtungseffekt auf, der durch den relativ hohen Anteil an Ti in der γ–Phase verursacht wird. CoWAlloy1 dagegen weist nur einen geringen Mischkristallhärtungsanteil in der γ–Phase auf, da relativ wenig Ti in der γ–Phase vorliegt.

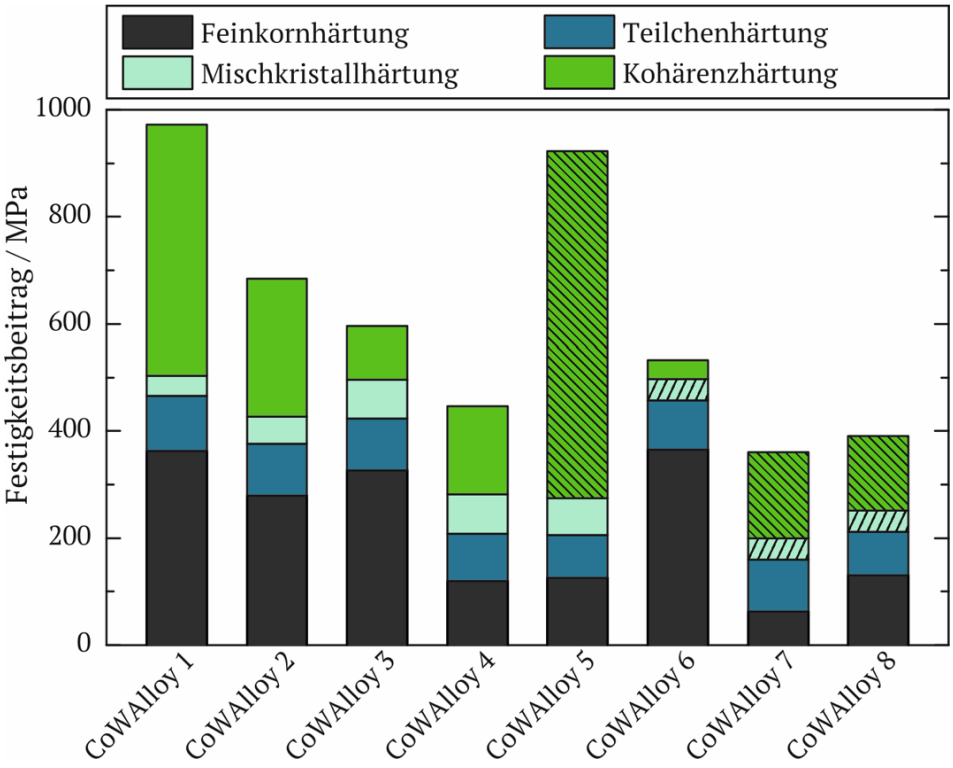


Abbildung 8.3: Berechnete Festigkeitsbeiträge für alle Legierungen. Für CoWAlloy6, CoWAlloy7 und CoWAlloy8 konnte der Mischkristallbeitrag nicht bestimmt werden und wurde daher mit 40 MPa abgeschätzt. Für CoWAlloy5, CoWAlloy7 und CoWAlloy8 basiert der Kohärenzbeitrag auf der abgeschätzten Gitterfehlpassung. In der Graphik sind die entsprechenden Säulen daher schraffiert.

Der Teilchenhärtungsbeitrag konnte für alle Legierungen basierend auf den ermittelten γ′–Volumenanteilen und Teilchenradien der sekundären- und tertiären γ′–Populationen bestimmt werden. Primärteilchen wurden als zu groß zum Schneiden angenommen, was zwar eine Vereinfachung darstellt, da gezeigt wurde, dass diese auch geschnitten werden. Aufgrund des sehr geringen Anteils an primärem γ′ in den meisten Legierungen ist jedoch kein deutlicher Effekt zu erwarten. Hier ergibt sich der größte Beitrag für CoWAlloy1, was auf dem einerseits hohen sekundär- und tertiär γ′–Volumenanteil, allerding auch auf dem relativ geringen Teilchenradius

beruht. Der geringste Beitrag ergibt sich für CoWAlloy5, wiederum aufgrund des im Vergleich sehr großen Teilchenradius.

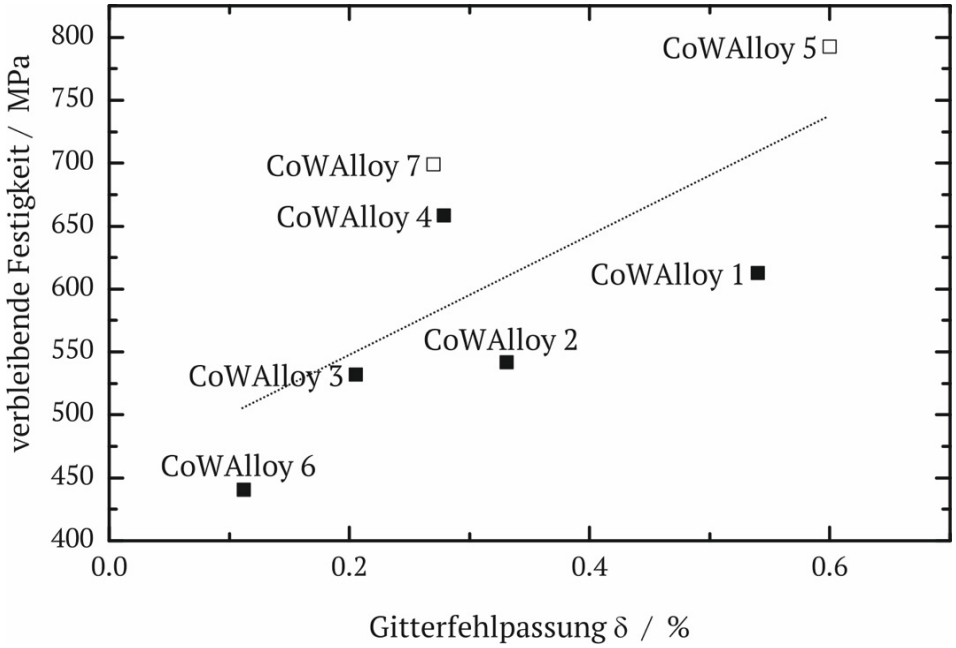


Abbildung 8.4: Fließspannung abzüglich des Feinkorn-, Mischkristall- und Teilchenhärtungsbeitrags in Abhängigkeit der Gitterfehlpassung. Die Gitterfehlpassung von CoWAlloy5 und CoWAlloy7 wurde über den Formfaktor abgeschätzt und ist mit offenen Symbolen dargestellt.

Werden diese drei Festigkeitsbeiträge (Feinkorn-, Mischkristall- und Teilchenhärtung) von der ermittelten Fließspannung bei Raumtemperatur abgezogen und über der Gitterfehlpassung aufgetragen, scheint ein relativ deutlicher Zusammenhang vorzuliegen, siehe Abbildung 8.4.

Daher wurde auch der Kohärenzhärtungsbeitrag bestimmt. Die Berechnung der Kohärenzhärtung führt zu sehr großen Härtungsbeiträgen für die jeweiligen Legierungen. Dies könnte darin begründet liegen, dass die zugrundeliegenden Gleichungen eher für unteralterte Zustände und damit für kleinere Teilchen und geringere Volumenanteile gültig sind. Auch wenn die bestimmten Werte dadurch deutlich überschätzt werden könnten, ist ein wie in Abbildung 8.4 beobachteter genereller Einfluss der Gitterfehlpassung auf die Fließspannung realistisch und kann dazu beitragen, die exzellenten Festigkeiten und Kriecheigenschaften der Legierungen mit hoher Gitterfehlpassung zu erklären.

Trotz der vielen Annahmen können anhand der ausgewerteten Härtungsbeiträge zumindest qualitative Schlüsse auf weitere Optimierungsmöglichkeiten für die CoWAlloys gezogen werden. Insgesamt betrachtet scheint die γ′-Verteilung und die Ausscheidungsmorphologie von CoWAlloy1 sehr vorteilhaft zu sein, da sie den höchsten Teilchenhärtungsbeitrag erzielt. Allerdings ist die Mischkristallhärtung der γ-Phase in CoWAlloy1 nicht sehr ausgeprägt und könnte beispielsweise durch Zugabe von Mo erhöht werden, wie für CoWAlloy3 beobachtet. Allerdings scheint die Gitterfehlpassung ebenfalls einen deutlichen Festigkeitsbeitrag zu leisten, weshalb bei zusätzlicher Mischkristallhärtung der γ-Matrix die Gitterfehlpassung nicht zu weit verringert werden sollte. Die Korngröße sollte für eine hohe Fließspannung nicht zu groß sein, was neben der Legierungszusammensetzung jedoch auch stark über den Produktionsprozess gesteuert werden kann.

8.2 Vergleich zu Ni-Basis Superlegierungen

Abschließend soll eine Einordung der beobachteten mechanischen Eigenschaften der Legierungen der CoWAlloy-Serie im Vergleich zu den referenzierten Ni-Basis Superlegierungen gegeben werden. Wie aus den Kapiteln 3.6.2 und 3.6.3 hervorgeht, sind die mechanischen Eigenschaften der CoWAlloy-Legierungen durchaus vergleichbar oder sogar besser als die der verglichenen Referenzlegierungen Waspaloy und Udimet720Li. In Abbildung 8.5 sind die Fließspannung bei 750 °C sowie die bei dieser Temperatur erforderliche Spannung für eine minimale Kriechrate von 10^{-7} s^{-1} über dem γ′-Anteil aufgetragen. Hier fallen zwei Dinge ins Auge: Zum einen ist eine deutliche Diskrepanz zwischen der Druck- und Kriechfestigkeit zu erkennen. Während die Ni-Basis Superlegierungen in Bezug auf die Druckspannung noch viele der CoWAlloy-Legierungen übertreffen, ist ihre Kriechbeständigkeit deutlich geringer. Gründe hierfür könnten einerseits die vorgestellten Verformungsmechanismen sein, welche sich teilweise von den in Ni-Basis Superlegierungen auftretenden Mechanismen unterscheiden. Dies würde zugleich implizieren, dass für Co-Basis Superlegierung die Verformung über Stapelfehler und Mikrozwillinge nicht zu schnelleren Kriechgeschwindigkeiten führt als APB-Scheren. Eine solche Postulation wurde auch für die hoch-Co-haltigen TMW-Legierungen aufgestellt, für die eine im Vergleich zur Streckgrenze erhöhte Kriechfestigkeit auf einen Wechsel von APB-Verformung hin zu Verformung über Stapelfehler und Zwillinge zurückgeführt wurde [132,136].

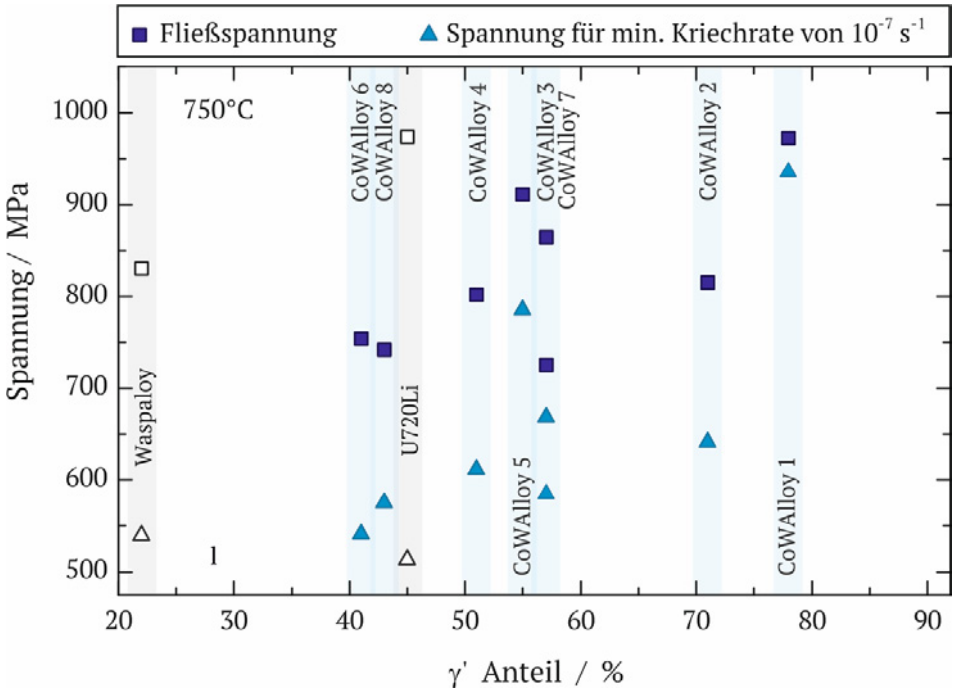


Abbildung 8.5: Abhängigkeit der Fließspannung und der Spannung, die zu einer minimalen Kriechrate von 10^{-7} s^{-1} führt, vom γ′-Anteil.

Des Weiteren kann jedoch auch der höhere γ′-Anteil der CoWAlloy-Legierungen beim Kriechen stärker zum Tragen kommen.

Dies führt auch auf die zweite Beobachtung hin, welche aus diesem Diagramm folgt, nämlich dass die CoWAlloy-Legierungen trotz ihrer hohen γ′-Anteile keinen deutlichen Festigkeitsgewinn erzielen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die γ′-Teilchen in Co-Basis-Legierungen bei hohen Dehnraten einfacher geschnitten werden können und damit weniger wirksam sind, als die γ′-Ausscheidungen in Ni-Basis Superlegierungen. Um eine weitere Verbesserung der Zug- bzw. Druckfestigkeiten zu erzielen, sollte daher verstärkt Augenmerk auf eine Erhöhung der γ′-Festigkeit gelegt werden, wie dies beispielsweise für die Legierung CoWAlloy5 gelungen ist, die bei mäßig hohem γ′-Anteil eine sehr gute Druckfestigkeit aufweist.

Neben guten mechanischen Eigenschaften spielt für eine potentielle Anwendung natürlich auch der Preis eine Rolle. Hier sind die Co-Basis-Legierungen im Nachteil gegenüber den Ni-Legierungen, da der Preis für Co ca. 2,5-mal höher liegt als der Preis für Ni (Co ~29000 $/t, Ni ~12000 $/t; The London Metal Exchange, 07.07.2019). Bei einem als gleich angenommenen Preis aller weiteren Legierungselemente ergibt sich damit für die

CoWAlloy-Legierungen ein um ca. 30% höherer Rohmaterialpreis als beispielsweise für Udimet720Li. Dieser Nachteil könnte sich jedoch eventuell über niedrige Herstellkosten aufgrund von guter Schmiedbarkeit ausgleichen lassen.

Ein direkter Vergleich der Legierung CoWAlloy1 mit Udimet720Li veranschaulicht nochmals einige Unterschiede zwischen den Co- und Ni-Basis Superlegierungen (Abbildung 8.6). CoWAlloy1 weist im Vergleich eine höhere Dichte, aber auch ein deutlich größeres Schmiedefenster und einen hohen γ′-Volumenanteil auf. Der hohe Volumenanteil kann zusammen mit der höheren Gitterfehlpassung die hervorragende Kriechbeständigkeit erklären. Die gleich große Fließspannung unterstreicht allerdings abermals, dass die γ′-Teilchen in CoWAlloy1 zumindest bei hohen Dehnraten eine geringere Hinderniswirkung ausüben.

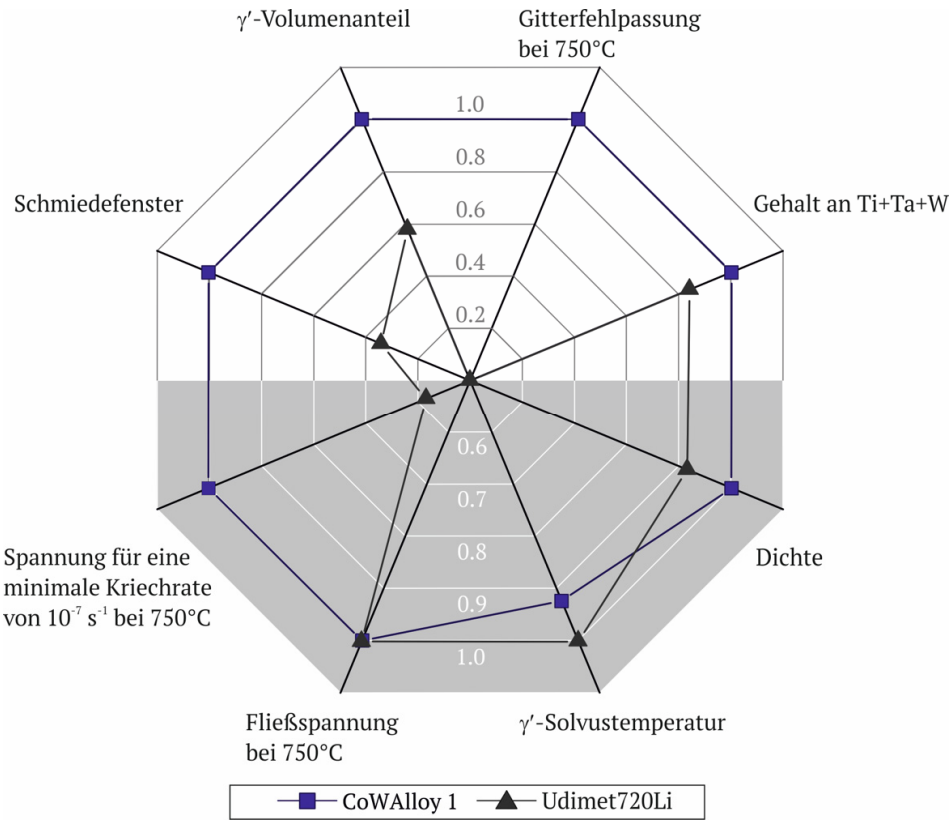


Abbildung 8.6: Normierte Kenngrößen CoWAlloy1 und Udimet720Li. Zur besseren Unterscheidbarkeit sind die Werte im grau hinterlegten Diagrammbereich von 0.5 bis 1 skaliert, im weiß hinterlegten Bereich dagegen von 0 bis 1. Der Wert der Gitterfehlpassung wurde für Udimet720Li als 0 angenommen.

Insgesamt zeigt die Einordnung der CoWAlloy-Legierungen in eine Schmiedelegierungsübersicht von Reed [8], dass die CoWAlloy-Legierungen bereits jetzt hohes Anwendungspotential für Bauteile, welche hohe Festigkeiten benötigen, besitzen. Besonders hohe Festigkeiten werden häufig über hohe γ′-Volumenanteile erzielt, was jedoch eine Herstellung über den Schmiedeprozess erschwert. Die besonders hoch γ′-haltigen Legierungen werden daher großteils pulvermetallurgisch hergestellt. Die CoWAlloys lassen sich trotz des hohen γ′-Volumenanteils noch über Schmiedeverfahren herstellen. Erneut bestätigt sich jedoch, dass der höhere γ′-Anteil nicht zu einer gleichermaßen höheren Festigkeit führt. Die höherfesten CoWAlloy-Legierungen erreichen allerdings trotzdem beinahe die Festigkeiten von pulvermetallurgisch hergestellten Legierungen wie RR1000 und könnten somit durchaus für eine reale Anwendung interessant werden.

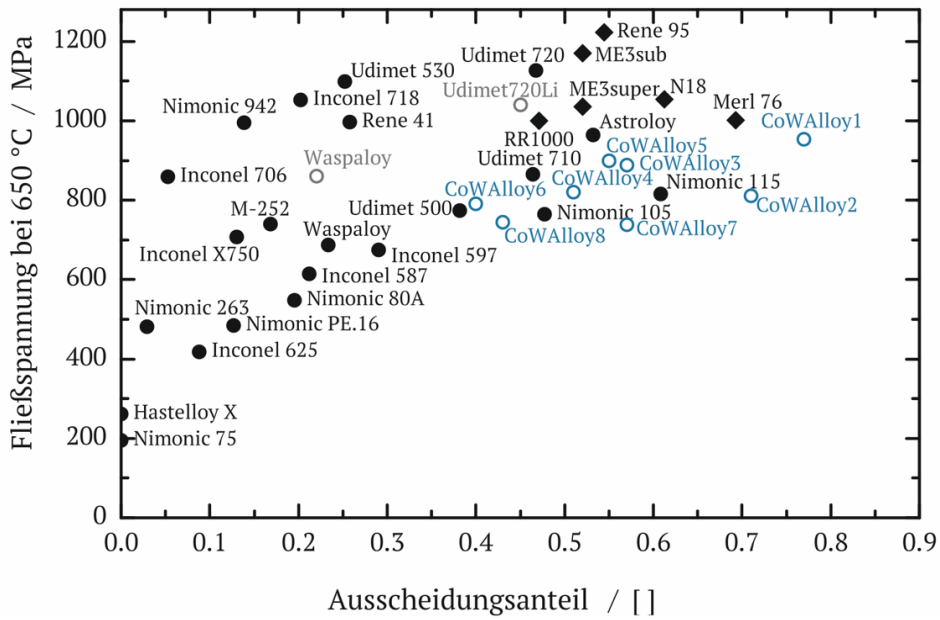


Abbildung 8.7: Vergleich der Fließspannung bei 650 °C in Abhängigkeit vom Ausscheidungsanteil für Ni- und Co-Basis Schmiedelegierungen. Nach [8]. Offene Symbole kennzeichnen dabei die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Datenpunkte. Guss-Schmiedelegierungen sind mit runden, pulvermetallurgisch hergestellte Schmiedelegierungen mit rautenförmigen Symbolen dargestellt.

Insbesondere für Anwendungen mit starker Kriechbelastung sind viele CoWAlloy-Legierungen aufgrund ihrer exzellenten Kriechfestigkeit den bisher eingesetzten Ni-Basis Legierungen deutlich überlegen.

9 Schlussfolgerungen und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, anwendungsnahe Co-basierte Schmiedelegierungen zu entwickeln und sie im Hinblick auf ihre Prozessierbarkeit sowie anwendungsrelevante Eigenschaften zu charakterisieren. Dabei wurden insbesondere die mechanischen Eigenschaften sowie die ihnen zugrundeliegenden Verformungsmechanismen betrachtet.

Die vorgestellten CoWAlloy-Legierungen konnten alle über einen Walzprozess hergestellt werden und sind damit grundsätzlich als Schmiedelegierungen geeignet. Einige Legierungen waren aufgrund ihrer erhöhten γ'-Solvustemperatur schwieriger umzuformen, weshalb der Schmiedeprozess mit vorgewärmten Werkzeugen erfolgen sollte. Generell war das Schmiedefenster aber für alle neuen Co-Legierungen deutlich größer als für die vergleichbare hochfeste Ni-Basis Superlegierung Udimet720Li.

Über eine gezielte Wärmebehandlung konnte für die meisten Legierungen eine feinkörnige Mikrostruktur eingestellt sowie ein vergleichsweise hoher γ'-Anteil ausgeschieden werden. Es konnte gezeigt werden, dass zusätzlich eingebrachte Phasen bereits während der Rekristallisation korngrenzenpinnend wirken und auch die Temperaturstabilität des Korngefüges erhöhen.

Die Oxidationseigenschaften der CoWAlloys sind vergleichbar mit herkömmlichen Ni-Basis Superlegierungen und konnten im Vergleich zur ternären Basislegierung Co9Al9W deutlich verbessert werden.

Die Fließspannungen der Legierungen liegen im Temperaturbereich unter 750 °C etwa zwischen den Ni-Basis Superlegierungen Udimet720Li und Waspaloy. Bei höheren Temperaturen ist die Festigkeit für einige CoWAlloys sogar deutlich erhöht. Besonders gute Resultate erzielen die Co-Basis Superlegierungen jedoch unter Kriechbelastung, wo sie teilweise um Größenordnungen niedrigere Kriechraten aufweisen. Die Verformung erfolgt im Kriechbereich über ausgedehnte Stapelfehler und Mikrozwillinge. Für CoWAlloy2 konnte gezeigt werden, dass die Mikrozwillinge durch einzelne auf der Zwillingsgrenzfläche gleitenden Shockley-Partialversetzungen gebildet werden, was durch die Segregation von γ-formenden Elementen an die Zwillingsgrenzfläche ermöglicht wird. Die Legierung CoWAlloy1, welche eine nochmals deutlich höhere Kriechfestigkeit aufweist, verformt sich ebenfalls über Zwillingsbildung. Der in dieser Legierung erhöhte Ti und Ta-Gehalt hat damit nicht zu einem Wechsel der

Kriechmechanismen geführt. Er könnte jedoch ursächlich dafür sein, dass CoWAlloy1 eine wesentlich höhere Dichte an Mikrozwillingen aufweist. Die häufigen Wechselwirkungen zwischen diesen Zwillingen könnten den Festigkeitsgewinn erklären. Eine Aufschlüsselung der unterschiedlichen Härtungsbeiträge auf die Fließspannung lässt allerdings auch vermuten, dass neben der Teilchen- und Mischkristallhärtung insbesondere die Gitterfehlpassung einen deutlichen Einfluss auf die Festigkeit hat.

Die neu entwickelten CoWAlloys zeigen aufgrund ihrer guten Prozessierbarkeit sowie ihrer hohen chemischen und mechanischen Beständigkeit insgesamt großes Potential als Schmiedelegierungen für Anwendungen bei Temperaturen über 750 °C. Damit würden sie die Möglichkeit bieten, die heute üblichen Einsatztemperaturen für Schmiedelegierungen zu erhöhen und damit eine kostengünstigere Alternative für pulvermetallurgisch hergestellte Ni-Basis Superlegierungen bieten.

Allerdings müssen vor einer potentiellen Anwendung noch weitere wichtige Eigenschaften charakterisiert werden, wie beispielweise Rissausbreitung, Korrosionseigenschaften und die Ermüdungsfestigkeit. Erste Ermüdungsergebnisse weisen darauf hin, dass auch die niederzyklische Ermüdungsfestigkeit vergleichbar mit Ni-Basis Schmiedelegierungen ist, für definitive Aussagen fehlen jedoch noch statistisch relevante Ergebnisse.

Aus der vorliegenden Arbeit gehen zudem einige Fragestellungen hervor, die weitere Untersuchungen nahelegen. Von besonderer Bedeutung ist die Erklärung der hervorragenden Kriechfestigkeit einzelner Legierungen. Da diffusive Prozesse generell eine große Rolle in den Co-basierten Legierungen zu spielen scheinen, wäre es von Interesse, auch das Segregationsverhalten an Stapelfehler und Mikrozwillinge in den höchstfesten Legierungen zu untersuchen, um bewerten zu können, welchen Einfluss die Diffusion tatsächlich hat. Zudem wurde bei einigen Legierungen die Ausbildung eines für polykristalline Superlegierungen untypischen zweiten Kriechminimums beobachtet. Dieses zweite Minimum kann ohne zusätzliche mikrostrukturelle Untersuchungen nicht erklärt werden.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen können gezielt weitere Legierungen entwickelt werden, die über ein ausgewogenes Verhältnis an γ'-Volumenanteil, Mischkristallhärtung der γ-Phase und Gitterfehlpassung optimierte mechanische Eigenschaften erzielen und so einer Anwendung näher kommen.

10 Anhang

A. DSC-Abkühlkurven

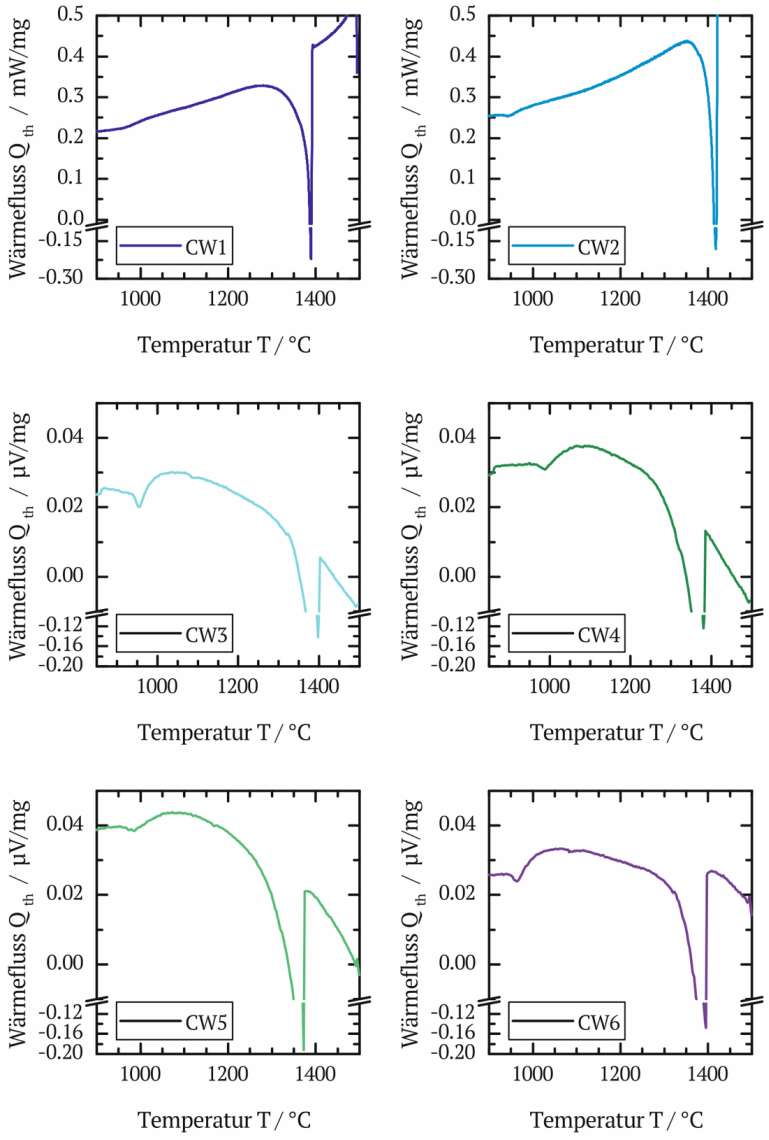


Abbildung A.1: DSC Kühlkurven für die Legierungen CoWAlloy1-6. CW1 und CW2 wurden am Lehrstuhl WTM, CW3-6 am Lehrstuhl Glas und Keramik gemessen.

B. Vickershärte in Abhängigkeit der Wärmebehandlung

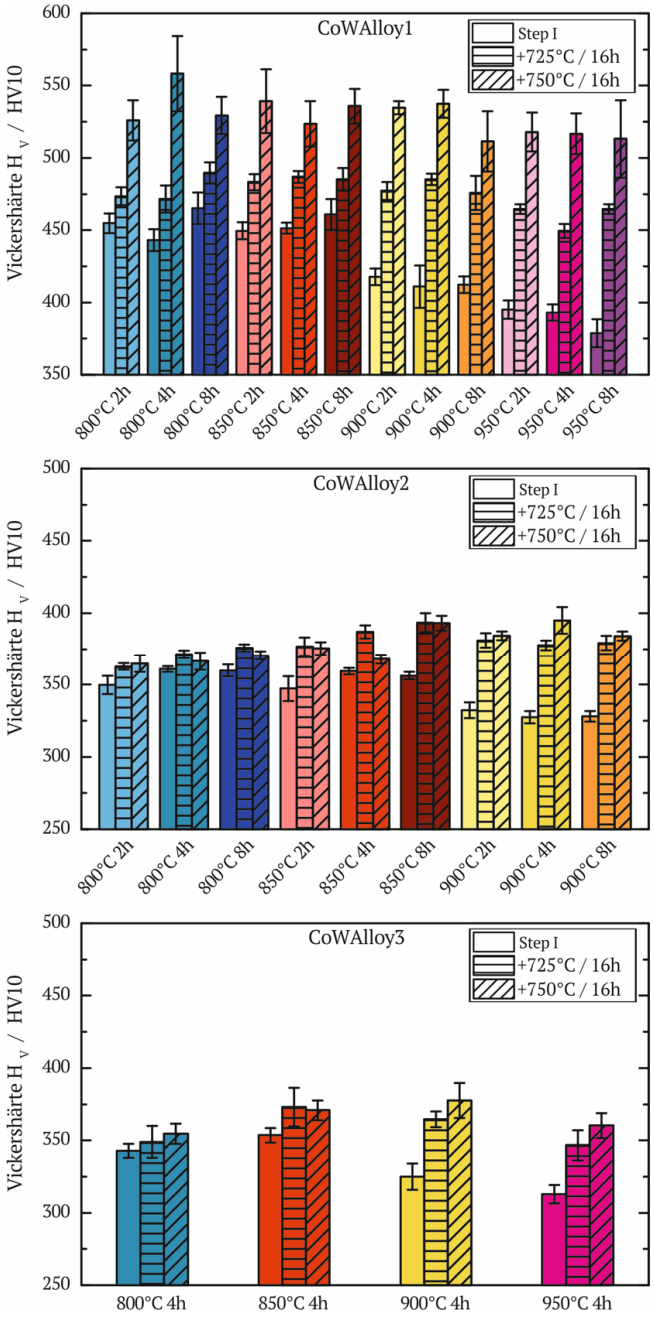


Abbildung B.1: Vickershärte nach verschiedenen Wärmebehandlungen für CoWAlloy1-3.

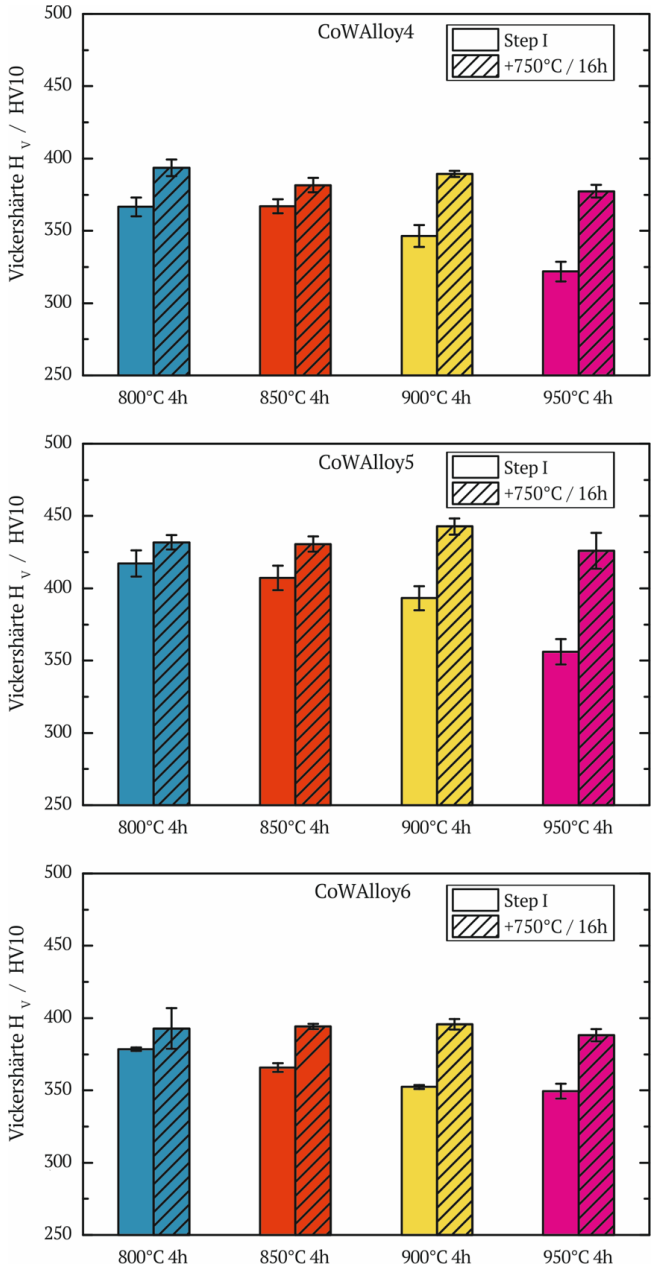


Abbildung B.2: Vickershärte nach verschiedenen Wärmebehandlungen für CoWAlloy4-6.

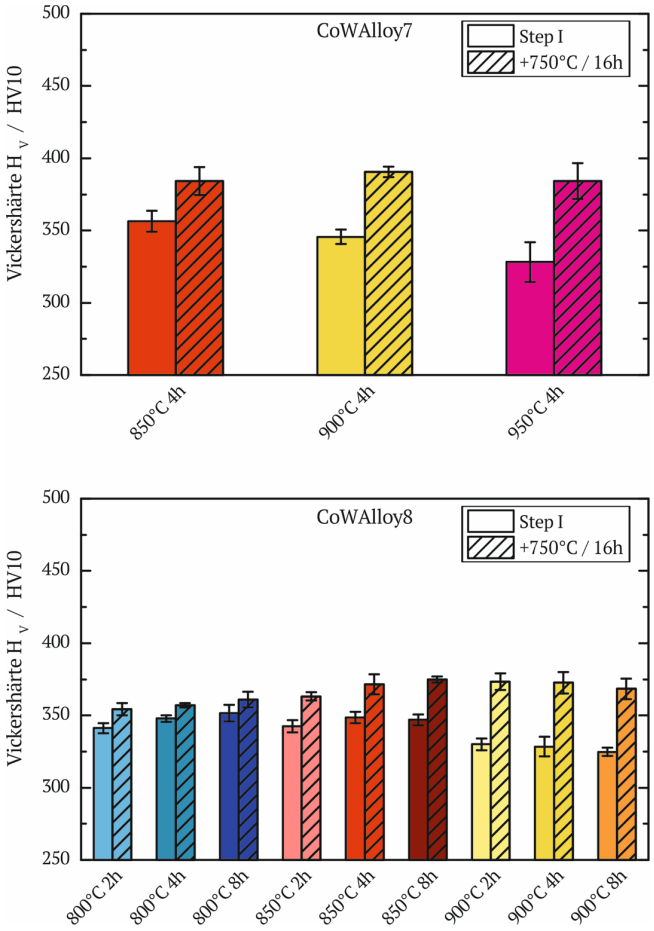


Abbildung B.3: Vickershärte nach verschiedenen Wärmebehandlungen für CoWAlloy7-8.

C. EBSD-Aufnahme von CoWAlloy1 im Zustand nRX

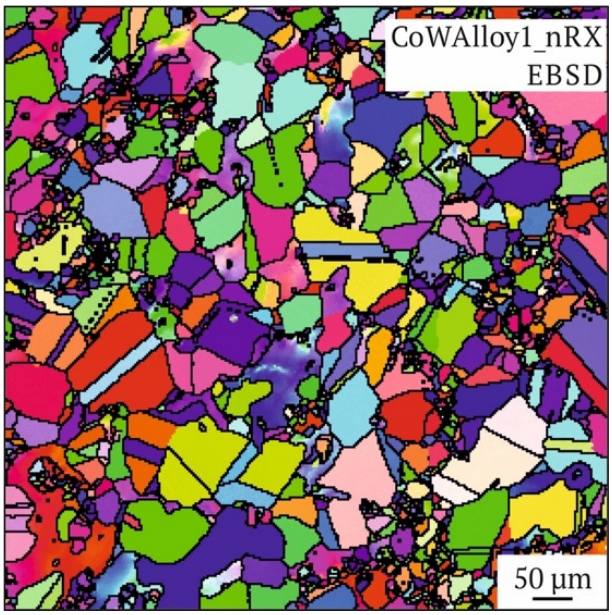


Abbildung C.1: EBSD-Aufnahme von CoWAlloy1_nRX (rekristallisiert bei 1075 °C für 4h).

D. Erläuterungen zur Abschätzung des Anteils an tertiärem γ′

Als Annahme wird zunächst getroffen, dass sich tertiäres γ′ nur in den Schnittpunkten von γ-Kanälen ausscheidet. Daher wird eine kreisförmige Fläche in diese Schnittpunkte eingebracht und der Flächenanteil dieser Flächen an der Gesamtfläche als potentielle Ausscheidungsfläche für die Tertiärteilchen verwendet. Mit der Annahme, dass sich in dieser Fläche der gleiche Anteil an tertiärem γ′ bildet, wie sekundäres γ′ vorliegt, kann dann durch Multiplikation des sekundären γ′-Anteils mit dem Flächenanteil der Tertiäranteil abgeschätzt werden.

Sphärische Teilchen:

Für sphärische Teilchen in idealer Packung kann ein gleichseitiges Dreieck angepasst werden, das als Einheitsfläche die komplette Fläche beschreibt, vgl. Abbildung D.1. In der Mitte der Einheitsfläche liegt der Schnittpunkt der γ-Kanäle und damit auch die eingepasste Kreisfläche, in der Tertiärausscheidungen angenommen werden.

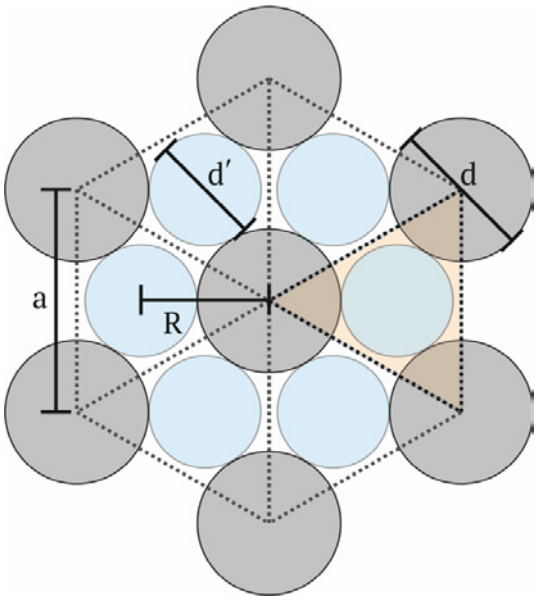


Abbildung D.1: Schematische Darstellung einer Anordnung von sphärischen sekundären γ′-Teilchen sowie der die Ebene aufbauenden Einheitsfläche (orange hinterlegt). Die blauen Kreise beschreiben die eingepasste Kreisfläche, in welcher die Ausscheidung von tertiärem γ′ angenommen wird.

Zunächst wird für den Flächenanteil F_t^s das Verhältnis der eingepassten Kreisfläche zur Einheitsfläche angesetzt.

$$F_t^s = \frac{\pi\left(\frac{d'}{2}\right)^2}{\frac{\sqrt{3}a^2}{4}} \tag{D.I}$$

d' beschreibt den Durchmesser des eingepassten Kreises, a die Seitenlänge des Einheitsdreiecks.

Die Seitenlänge a kann auch durch den Teilchendurchmesser d und den Anpassungskreisdurchmesser d' ausgedrückt werden:

$$R = \frac{a}{2 \cdot sin\,60^\circ} = \frac{d + d'}{2} \tag{D.II}$$

$$a = (d + d')\frac{\sqrt{3}}{2} \tag{D.III}$$

Der Flächenanteil soll ausschließlich in Abhängigkeit vom sekundären Volumenanteil V beschrieben werden, sodass der Radius des eingepassten Kreises d' durch einen vom Volumenanteil abhängigen Term ersetzt werden muss. Der Volumenanteil ergibt sich als Anteil der γ′-Teilchen am Einheitsdreieck und damit aus der Fläche eines halben Teilchens geteilt durch die Fläche des Einheitsdreiecks:

$$V = \frac{\frac{\pi\, d^2}{4}\frac{1}{2}}{\frac{\sqrt{3}a^2}{4}} \tag{D.IV}$$

Wird nun C.III in C.IV eingesetzt, kann nach d' aufgelöst werden.

$$(d + d')^2 = \frac{2\pi\, d^2}{3\sqrt{3}V} \tag{D.V}$$

$$d' = -d \pm d\sqrt{\frac{2\pi}{3\sqrt{3}V}} \tag{D.VI}$$

Für ein sinnvolles Ergebnis muss der Term unter der Wurzel größer als 1 sein, was immer erfüllt ist, da V < 1 ist. Der negative Term ergibt einen negativen Teilchendurchmesser und wird daher ausgeschlossen. Damit ergibt sich für den Anpassungskreisradius folgende Abhängigkeit:

$$d' = \left(\sqrt{\frac{2\pi}{3\sqrt{3}V}} - 1 \right) \cdot d \qquad \text{(D.VII)}$$

Werden d' und a in F_t^s ersetzt, ergibt sich folgender Ausdruck für den zur Verfügung stehenden Flächenanteil:

$$F_t^s = 2\mathrm{V} \left(\sqrt{\frac{2\Pi}{3\sqrt{3}\mathrm{V}}} - 1 \right)^2 \qquad \text{(D.VIII)}$$

Dieser Zusammenhang gilt nur für Sekundärvolumenanteile von mindestens 30 %, da sonst der angepasste Kreis größer ist als der Innenkreis des Einheitsdreiecks. Bei kleineren Volumenanteilen wurde der Sekundärvolumenanteil als Tertiärvolumenanteil angenommen.

Kubische Teilchen:

Für kubische Teilchen in idealer Packung kann ein Quadrat angepasst werden, das als Einheitsfläche die komplette Ebene aufbauen kann, vgl. Abbildung D.2.

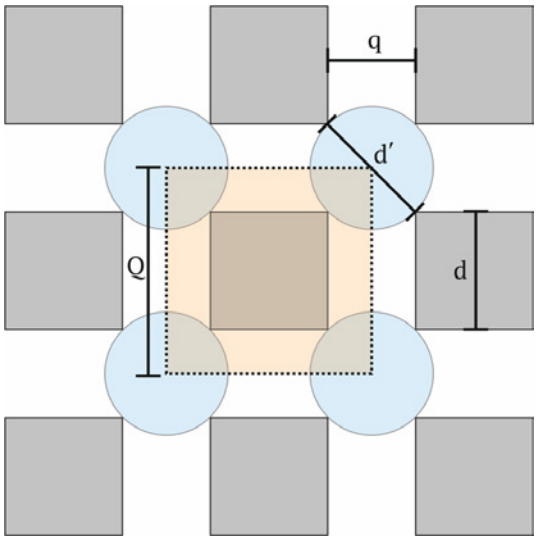


Abbildung D.2: Schematische Darstellung einer Anordnung von kubischen sekundären γ′-Teilchen sowie der die Ebene aufbauenden Einheitsfläche (orange hinterlegt). Die blauen Kreise beschreiben die eingepasste Kreisfläche, in welcher die Ausscheidung von tertiärem γ′ angenommen wird.

Der Schnittpunkt der γ-Kanäle liegt genau in den Eckpunkten der Einheitsfläche. Dort können ebenfalls Kreisflächen eingepasst werden, die jeweils zu einem Viertel in der Einheitsfläche liegen und der Fläche entsprechen, in der Tertiärausscheidungen zugelassen werden.

Zunächst wird wieder für den Flächenanteil F_t^k das Verhältnis der eingepassten Kreisfläche zur Einheitsfläche bestimmt.

$$F_t^k = \frac{\pi\left(\frac{d'}{2}\right)^2}{Q^2} \tag{D.IX}$$

Q beschreibt hier die Seitenlänge des Einheitsquadrats und d' den Durchmesser des eingepassten Kreises.

Auch hier wird zunächst die Seitenlänge Q durch den Teilchendurchmesser d und den Anpassungskreisdurchmesser d' ausgedrückt. Aufgrund der kubischen Ausscheidungsform ist d hier als Kantenlänge der Ausscheidungsteilchen zu verstehen.

$$Q = d + q = d + \frac{d'}{\sqrt{2}} \tag{D.X}$$

Hier beschreibt q die Kanalbreite.

Anschließend wird der Anpassungskreisdurchmesser mit dem Sekundärvolumenanteil V in Beziehung gesetzt. Für kubische Teilchen gilt:

$$V = \frac{d^2}{Q^2} = \frac{d^2}{\left(d + \frac{d'}{\sqrt{2}}\right)^2} \tag{D.XI}$$

$$\left(d + \frac{d'}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{d^2}{V} \tag{D.XII}$$

$$d' = -\sqrt{2}d \pm \sqrt{2}d\sqrt{\frac{1}{V}} \tag{D.XIII}$$

Auch hier ergibt sich nur eine sinnvolle Lösung für die positive Variante der Gleichung und für den Fall, dass der Wurzelterm > 1 ist. Auch hier ist dies automatisch erfüllt, da der Volumenanteil maximal 1 sein kann. Damit ergibt sich für den Zusammenhang zwischen angepasstem Kreisradius:

$$d' = \sqrt{2}d\left(\sqrt{\frac{1}{V}} - 1\right) \tag{D.XIV}$$

Werden d' und Q in F_t^k eingesetzt, ergibt sich folgender Ausdruck für den Flächenanteil F_t^k:

$$F_t^k = \frac{\pi V}{2}\left(\sqrt{\frac{1}{V}} - 1\right)^2 \tag{D.XV}$$

Dieser Zusammenhang gilt für Volumenanteile von mehr als 9 %, da sich sonst die eingepassten Kreisflächen überschneiden.

E. Auswertung des Volumenanteils nach dem Hebelgesetz

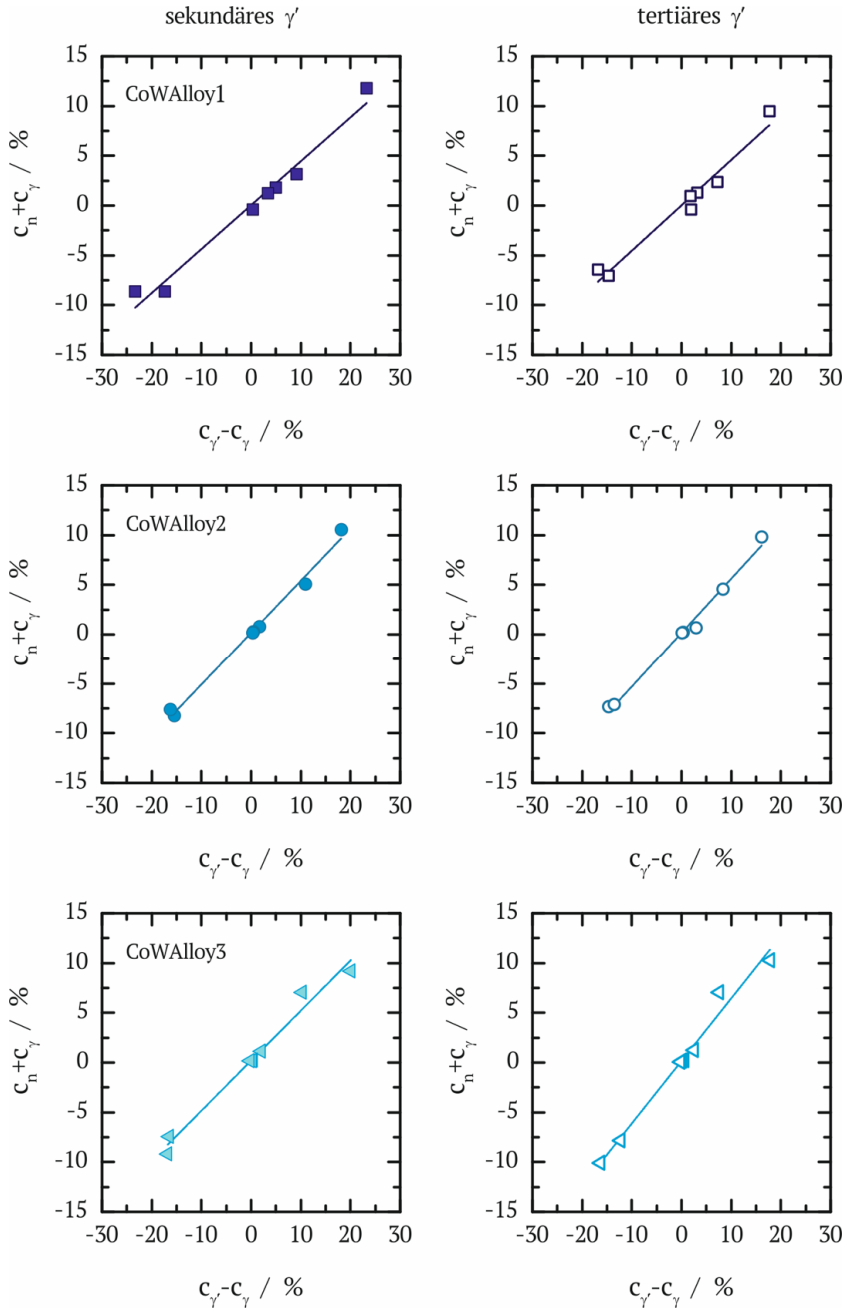
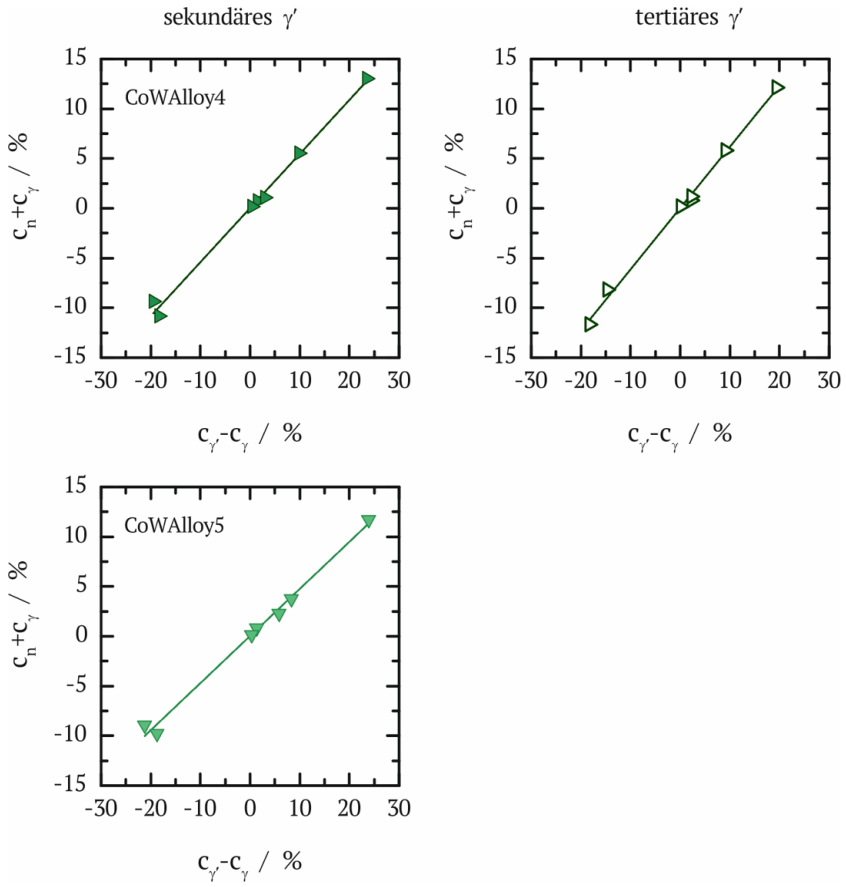


Abbildung E.1: Bestimmung des Volumenanteils von sekundärem und tertiärem γ' aus der Auftragung nach dem Hebelgesetz für CoWAlloy1-5.



Fortsetzung **Abbildung E.1:** Bestimmung des Volumenanteils von sekundärem und tertiärem γ′ aus der Auftragung nach dem Hebelgesetz für CoWAlloy1-5.

F. Dehnratenwechselversuche

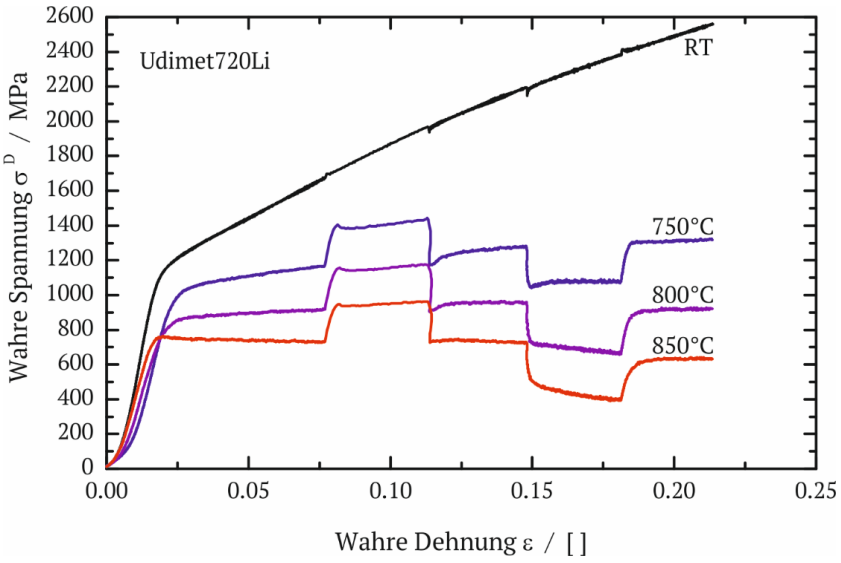


Abbildung F.1: Dehnratenwechselversuche an Legierung Udimet720Li.

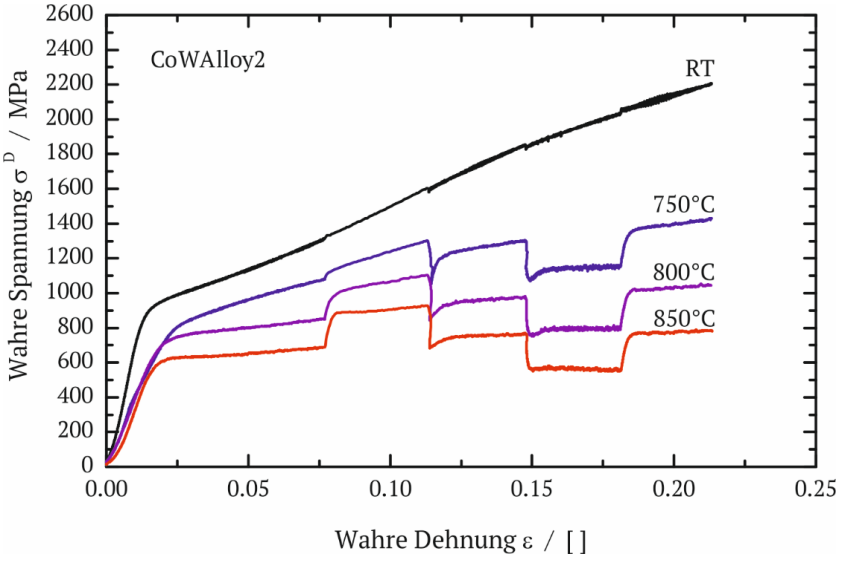


Abbildung F.2: Dehnratenwechselversuche an Legierung CoWAlloy2.

G. Kriechkurven bei 750 °C

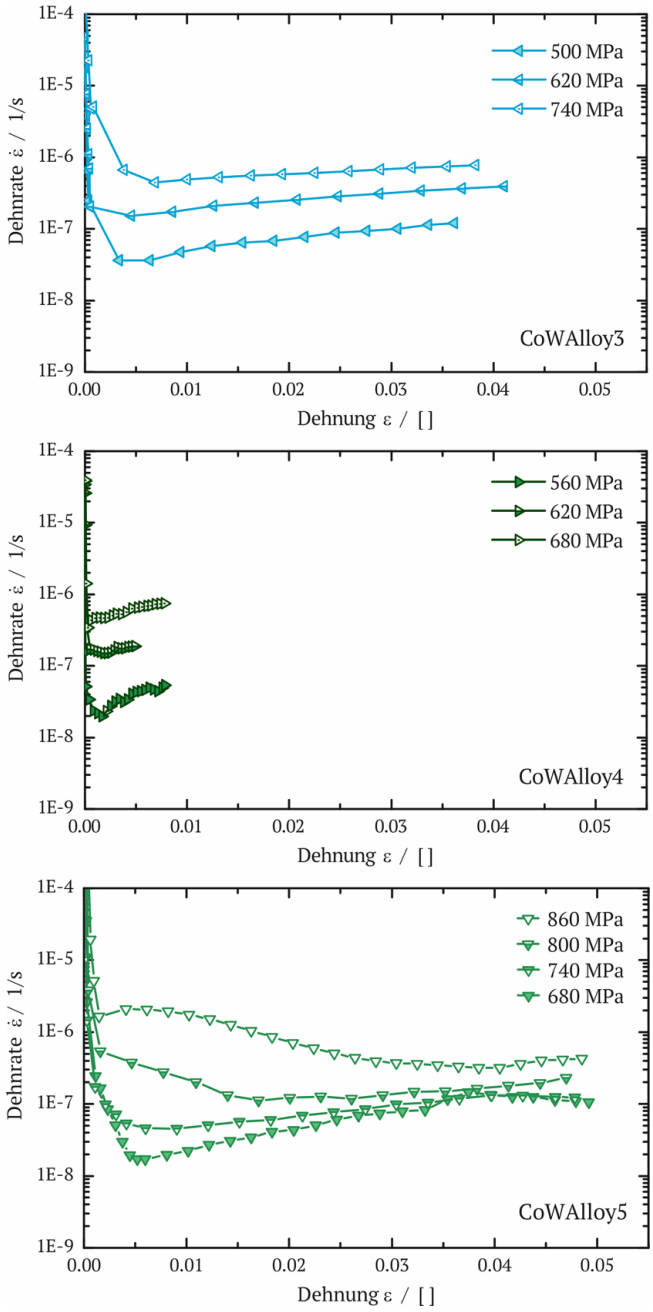


Abbildung G.1 Kriechkurven der Legierungen CoWAlloy3-5, alle bei 750 °C.

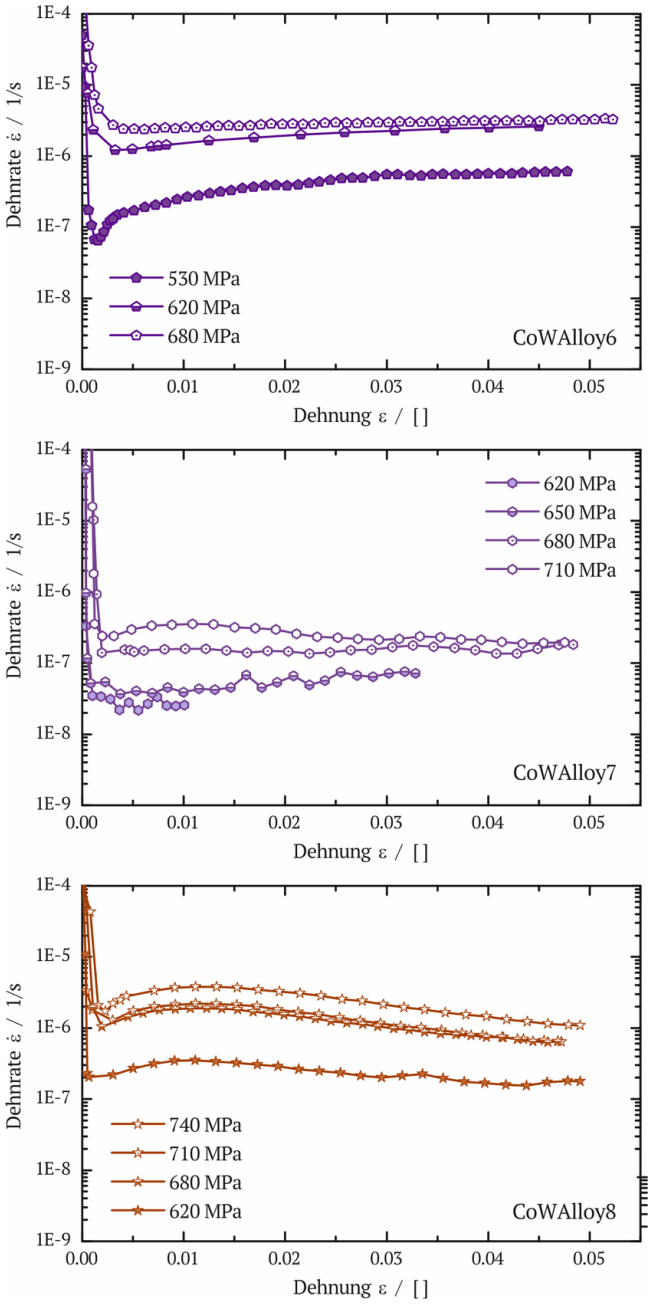


Abbildung G.2: Kriechkurven der Legierungen CoWAlloy6-8, alle bei 750 °C.

H. Aktivierungsenergie

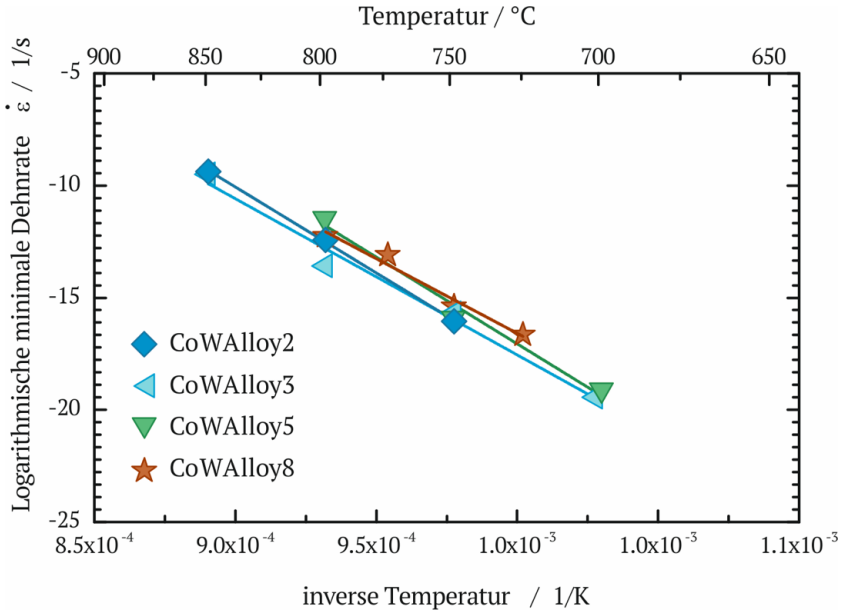


Abbildung H.1: Graphen zur Ermittlung der Aktivierungsenergie.

Tabelle H.1: Parameter der Kriechversuche zur Ermittlung der Aktivierungsenergie

Legierung	Spannung / MPa	Temperaturen / °C
CoWAlloy2	620	750, 800, 850
CoWAlloy3	620	700, 750, 800, 850
CoWAlloy5	800	725, 750, 775
CoWAlloy8	620	725, 750, 775, 800

I. Zeitachse im Larson-Miller-Diagramm

Wird der Larson-Miller Parameter für verschiedene Zeiten bei konstanter Temperatur berechnet, lassen sich Isothermen und eine zugehörige Zeitachse in das klassische Larson-Miller-Diagramm einzeichnen und somit Kriechzeiten abschätzen. In Abbildung I.1 ist dies für das in Kapitel 7 angeführte Beispiel bei 800 MPa dargestellt. Zur Abschätzung der Kriechzeit für eine bestimmte Kriechspannung und Temperatur wird eine horizontale Gerade bei der gewünschten Kriechspannung (hier 800 MPa) in das Diagramm eingezeichnet. Ausgehend von den Schnittpunkten dieser Geraden mit den Kurven der interessierenden Legierungen (markiert mit X) wird ein Lot auf die entsprechende Temperaturkurve gefällt und von dieser aus erneut eine Waagrechte zur Zeitachse gezogen und so die jeweilige Kriechzeit abgelesen.

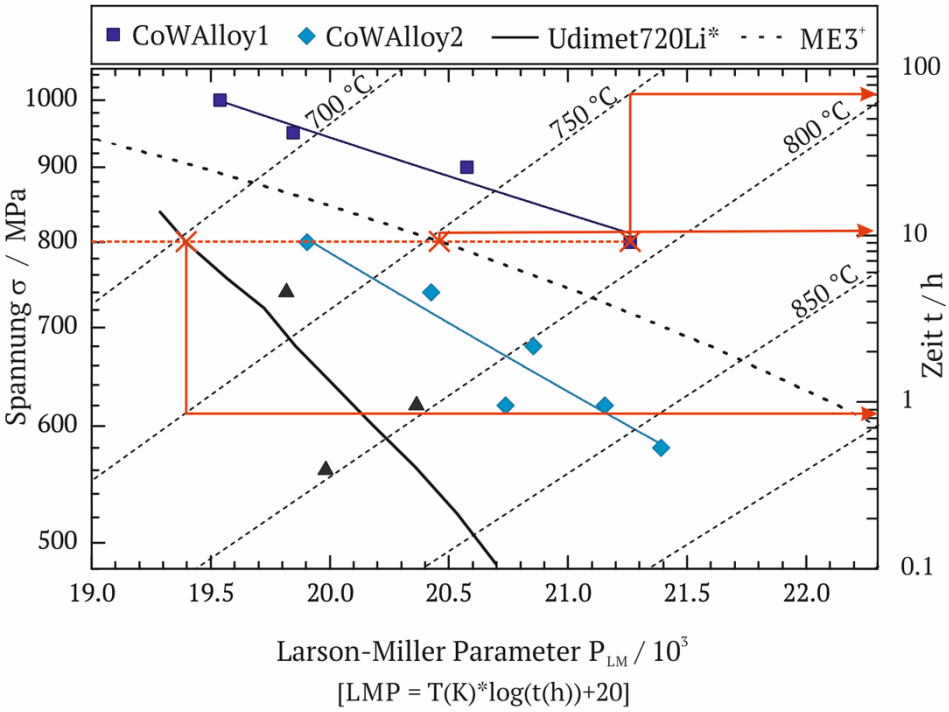


Abbildung I.1: Larson-Miller Diagramm mit schematischer Darstellung zur Nutzung der Zeitachse. Daten für Udimet720Li und ME3 aus {218} und {219}.

J. Probengeometrien

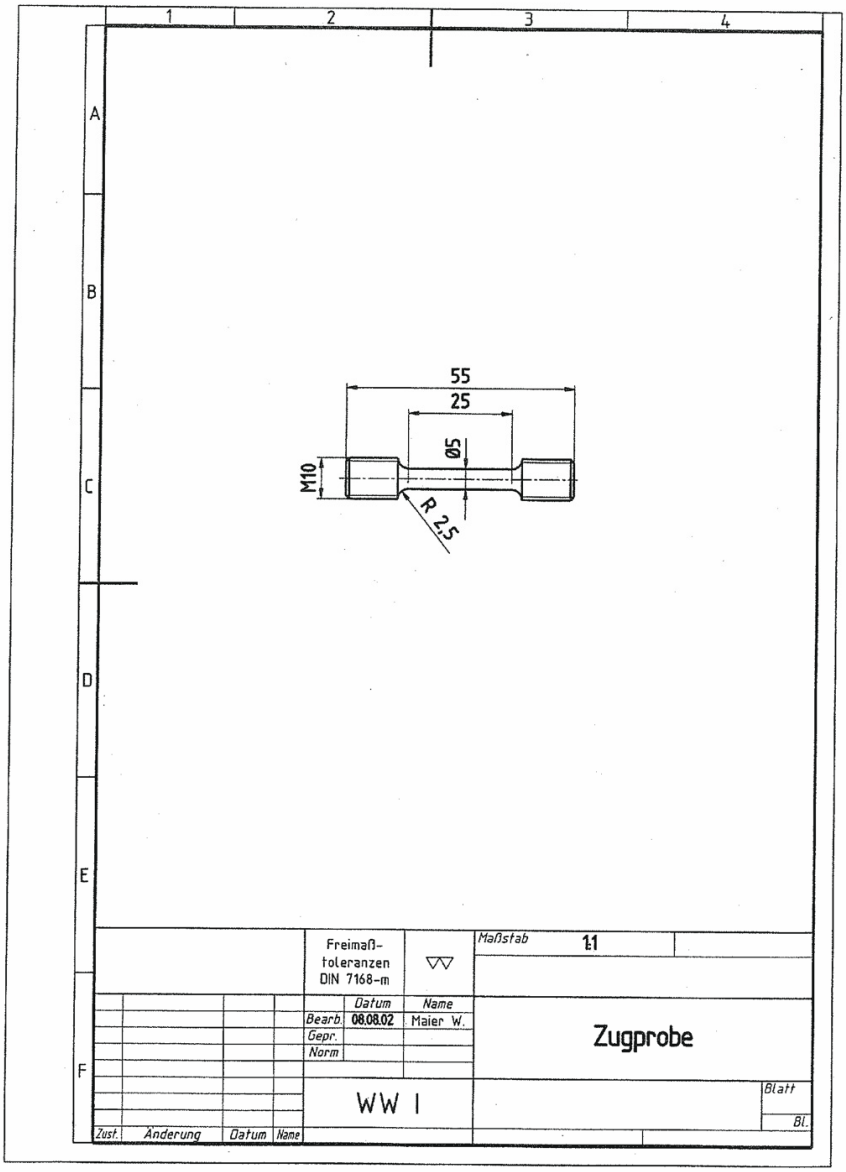


Abbildung J.1: Technische Zeichnung der Zugproben.

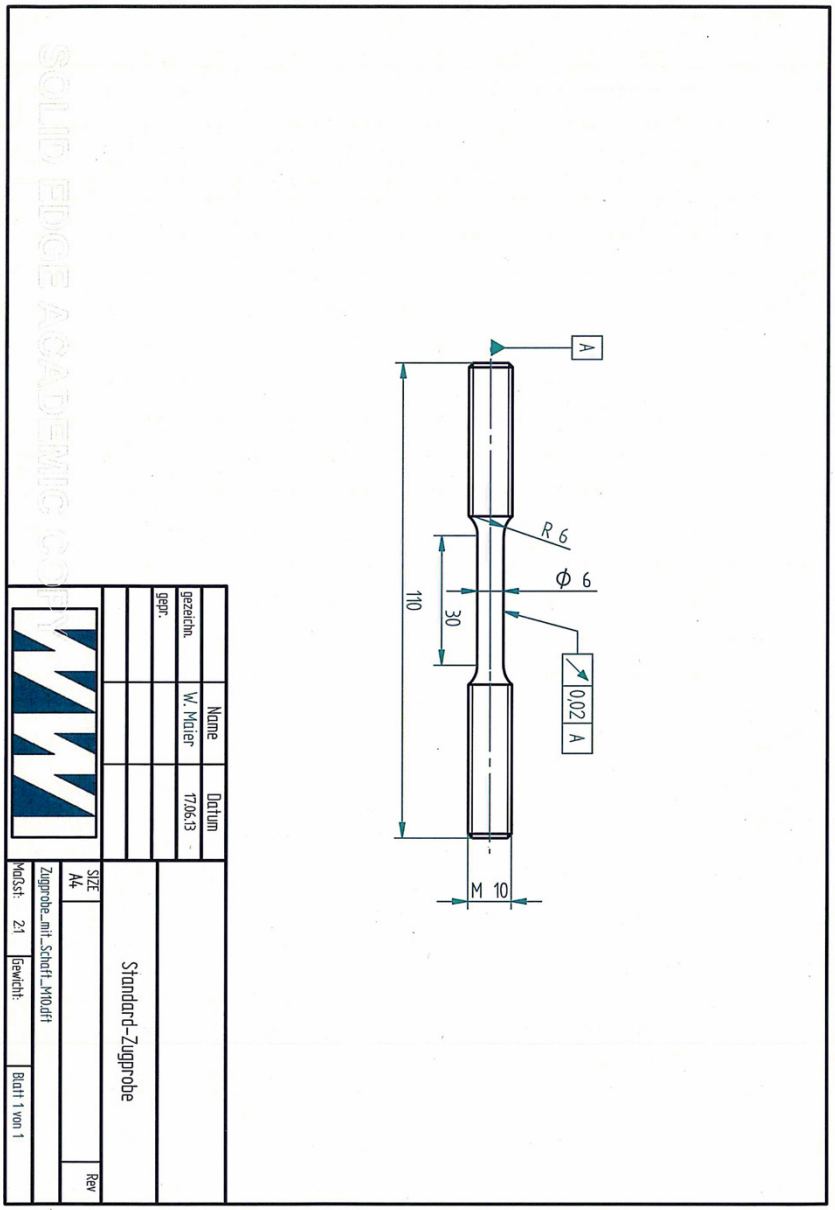


Abbildung J.2: Technische Zeichnung der Zugkriechproben.

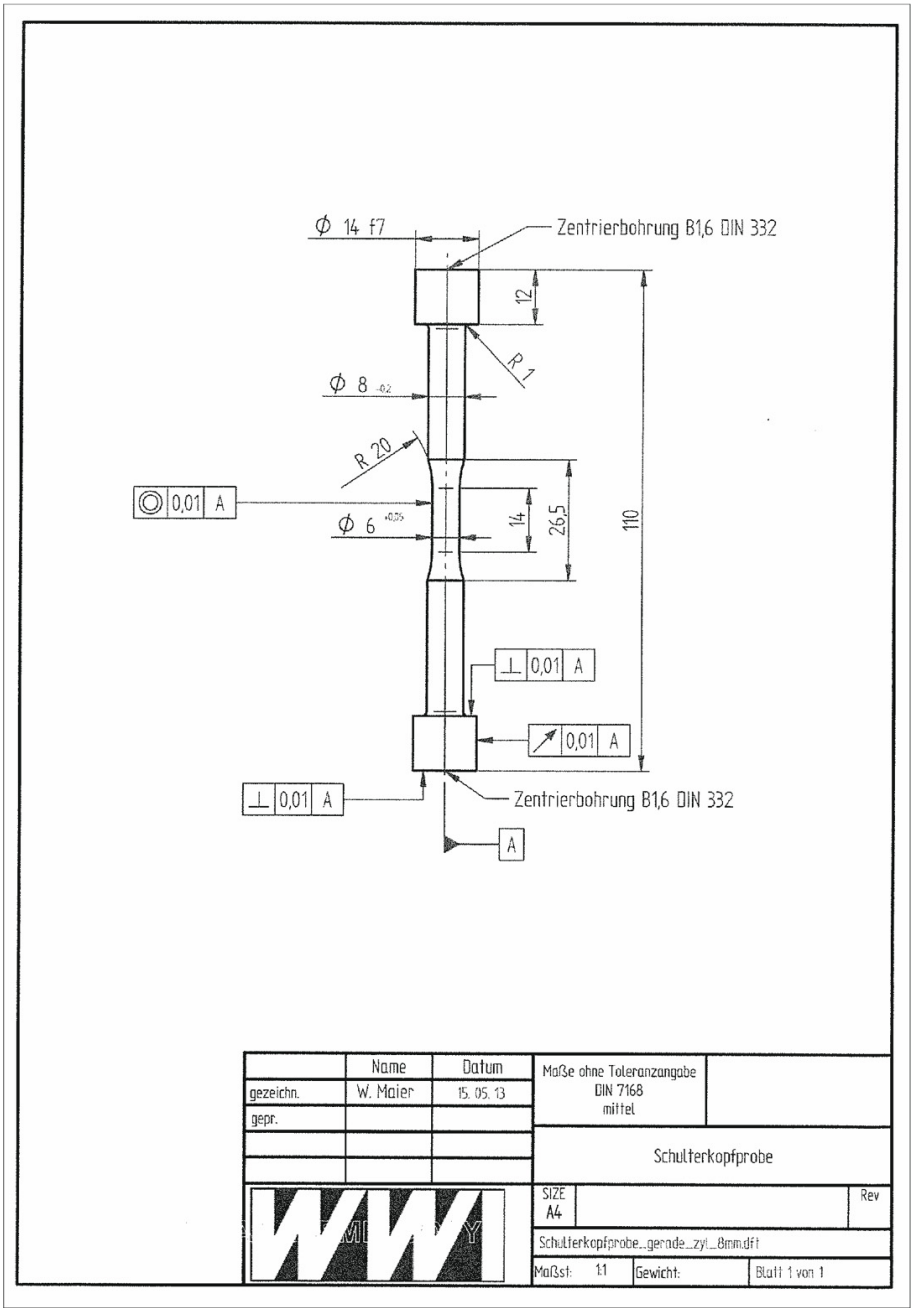


Abbildung J.3: Technische Zeichnung der Ermüdungsproben.

Literatur

[1] IATA - 2017 Marked by Strong Passenger Demand, Record Load Factor, (2018). http://www.iata.org/pressroom/pr/Pages/2018-02-01-01.aspx (zuletzt abgerufen am April 24, 2018).

[2] Engineering atoms inside the jet engine: the Great British Take Off, Univ. Camb. (2015). http://www.cam.ac.uk/research/features/engineering-atoms-inside-the-jet-engine-the-great-british-take-off (zuletzt abgerufen am April 24, 2018).

[3] D. Furrer, H. Fecht, Ni-Based Superalloys for Turbine Discs, JOM. 51 (1999) 14–17.

[4] A. Bauer, S. Neumeier, F. Pyczak, M. Göken, Microstructure and creep strength of different γ/γ'-strengthened Co-base superalloy variants, Scr. Mater. 63 (2010) 1197–1200.

[5] S. Bourguignon, P. Martin, Y. Honnorat, Segregation of Defects in Wrought Alloy718, in: E.A. Loria (Ed.), Proceedings Superalloys 718 625 706 Deriv., The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 1991: pp. 193–204.

[6] D.U. Furrer, H.-J. Fecht, γ′ formation in superalloy U720LI, Scr. Mater. 40 (1999) 1215–1220.

[7] H. Penkalla, J. Wosik, A. Czyrska-Filemonowicz, Quantitative microstructural characterisation of Ni-base superalloys, Mater. Chem. Phys. 81 (2003) 417–423.

[8] R.C. Reed, The Superalloys: Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

[9] C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel, Superalloys II, Wiley, 1987.

[10] R. Bürgel, H.J. Maier, T. Niendorf, Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen, 4. Auflage, Springer-Verlag, 2011.

[11] R.A. Ricks, A.J. Porter, R.C. Ecob, The growth of γ′ precipitates in nickel-base superalloys, Acta Metall. 31 (1983) 43–53.

[12] J.S. Van Sluytman, T.M. Pollock, Optimal precipitate shapes in nickel-base γ–γ′ alloys, Acta Mater. 60 (2012) 1771–1783.

[13] F. Torster, G. Baumeister, J. Albrecht, G. Lütjering, D. Helm, M.A. Daeubler, Influence of grain size and heat treatment on the microstructure and mechanical properties of the nickel-base superalloy U 720 LI, Mater. Sci. Eng. A. 234 (1997) 189–192.

[14] M.P. Jackson, R.C. Reed, Heat treatment of UDIMET 720Li: the effect of microstructure on properties, Mater. Sci. Eng. A. 259 (1999) 85–97.

[15] R.R. Unocic, G.B. Viswanathan, P.M. Sarosi, S. Karthikeyan, J. Li, M.J. Mills, Mechanisms of creep deformation in polycrystalline Ni-base disk superalloys, Mater. Sci. Eng. A. 483–484 (2008) 25–32.

[16] D. Locq, P. Caron, S. Raujol, F. Pettinari-Sturmel, A. Coujou, N. Clément, On the Role of Tertiary γ' Precipitates in the Creep Behaviour at 700 C of a PM Disk Superalloy, in: K.A. Green, T.M. Pollock, H. Harada, T.E. Howson, R.C. Reed, J.J. Schirra, S. Walston (Eds.), Proc. 10th Int. Symp. Superalloys, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 2004: pp. 179–187.

[17] D.M. Collins, H.J. Stone, A modelling approach to yield strength optimisation in a nickel-base superalloy, Int. J. Plast. 54 (2014) 96–112.

[18] J. Telesman, T. Gabb, A. Garg, P. Bonacuse, J. Gayda, Effect of microstructure on time dependent fatigue crack growth behaviour in a P/M turbine disk alloy, in: R.C. Reed, K.A. Green, P. Caron, T.P. Gabb, M.G. Fahrmann, E.S. Huron, S.A. Woodard (Eds.), Proc. 11th Int. Symp. Superalloys, 2008: pp. 807–816.

[19] D.P. Pope, S.S. Ezz, Mechanical properties of Ni3Al and Nickel-base alloys with high volume fraction of gamma prime., Int. Met. Rev. 29 (1984) 136–167.

[20] V. Vitek, D.P. Pope, J.L. Bassani, Chapter 51 Anomalous yield behaviour of compounds with LI2 structure, in: F.R.N. Nabarro and M.S. Duesbery (Ed.), Dislocations Solids, Elsevier, Amsterdam, 1996: pp. 135–185.

[21] D.E. Laughlin, K. Hono, eds., Physical Metallurgy, Newnes, Oxford, 2014.

[22] R.R. Unocic, N. Zhou, L. Kovarik, C. Shen, Y. Wang, M.J. Mills, Dislocation decorrelation and relationship to deformation microtwins during creep of a γ′ precipitate strengthened Ni-based superalloy, Acta Mater. 59 (2011) 7325–7339.

[23] G.B. Viswanathan, S. Karthikeyan, P.M. Sarosi, R.R. Unocic, M.J. Mills, Microtwinning during intermediate temperature creep of polycrystalline Ni-based superalloys: mechanisms and modelling, Philos. Mag. 86 (2006) 4823–4840.

[24] M. Kolbe, The high temperature decrease of the critical resolved shear stress in nickel-base superalloys, Mater. Sci. Eng. A. 319–321 (2001) 383–387.

[25] L. Kovarik, R.R. Unocic, J. Li, P. Sarosi, C. Shen, Y. Wang, M.J. Mills, Microtwinning and other shearing mechanisms at intermediate temperatures in Ni-based superalloys, Prog. Mater. Sci. 54 (2009) 839–873. d

[26] P.M. Sarosi, G.B. Viswanathan, M.J. Mills, Direct observation of an extended complex stacking fault in the γ′ phase of a Ni-base superalloy, Scr. Mater. 55 (2006) 727–730.

[27] B.H. Kear, A.F. Gaimei, G.R. Leverant, J.M. Oblak, On Int/Ext SF pairs in the L12 lattice, Scr Met. 3 (1969) 123–130.

[28] B. Kear, H. Wilsdorf, Dislocation configurations in plastically deformed polycrystalline Cu3Au alloys., Trans AMIE. 224 (1962) 382.

[29] A. Suzuki, H. Inui, T.M. Pollock, L12 -Strengthened Cobalt-Base Superalloys, Annu. Rev. Mater. Res. 45 (2015) 345–368.

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

[31] E.O. Hall, The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, Proc. Phys. Soc. Sect. B. 64 (1951) 747.

[32] R.W. Kozar, A. Suzuki, W.W. Milligan, J.J. Schirra, M.F. Savage, T.M. Pollock, Strengthening Mechanisms in Polycrystalline Multimodal Nickel-Base Superalloys, Metall. Mater. Trans. A. 40 (2009) 1588–1603.

[33] G. Sjoberg, N.G. Ingesten, E.A. Loria, Grain Boundary delta-Phase Morphologies, Carbides and Notch Rupture Sensitivity of Cast Alloy 718, in: Superalloys 718 625 706 Var. Deriv. Proc. Int. Symp. Superalloys 718 625 706 Var. Deriv., The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 1991: pp. 603–620.

[34] A. Agnoli, M. Bernacki, R.E. Logé, J.-M. Franchet, J. Laigo, N. Bozzolo, Understanding and modeling of gain boundary pinning in Inconel718, in: E.S. Huron, R.C. Reed, M.C. Hardy, M.J. Mills, R.E. Montero, P.D. Portella, J. Telesman (Eds.), Proc. 12th Int. Symp. Superalloys, 2012: p. p–73.

[35] J. Groh, T. Gabb, R. Helmink, A. Wusatowska-Sarnek, Lessons learned from the development, application and advancement of alloy718, in: Proc. 8th Int. Symp. Superalloy 718 Deriv., John Wiley & Sons, 2014: pp. 3–14.

[36] D. Huenert, M. Proebstle, A. Casanova, R. Schluetter, R. Krakow, M. Buescher, P. Randelzhofer, A. Evans, K. Loehnert, T. Witulski, S. Neumeier, C. Rae, ATI718PLUS® - New nickel based disc alloy and its capability, in: Proc. 13th Int. Symp. Superalloys, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 2016: pp. 783–792.

[37] H. ur Rehman, K. Durst, S. Neumeier, A. Sato, R.C. Reed, M. Göken, On the temperature dependent strengthening of nickel by transition metal solutes, Acta Mater. 137 (2017) 54–63.

[38] M. Pröbstle, S. Neumeier, P. Feldner, R. Rettig, H.E. Helmer, R.F. Singer, M. Göken, Improved creep strength of nickel-base superalloys by optimized γ/γ′ partitioning behavior of solid solution strengthening elements, Mater. Sci. Eng. A. 676 (2016) 411–420.

[39] Y. Mishima, S. Ochiai, N. Hamao, M. Yodogawa, T. Suzuki, Solid solution hardening of Ni3Al with ternary additions, Trans. Jpn. Inst. Met. 27 (1986) 648–655.

[40] S. Neumeier, F. Pyczak, M. Göken, The influence of ruthenium and rhenium on the local properties of the γ- and γ′-phase in nickel-base superalloys and their consequences for alloy behavior, in: 2008: pp. 109–119.

[41] R.W. Cahn, P. Haasen, Physical metallurgy, North-Holland, 1983.

[42] W. Hüther, B. Reppich, Interaction of Dislocations With Coherent, Stress-Free, Ordered Particles, Z. Für Met. 69 (1978) 628–634.

[43] A.J. Ardell, Precipitation hardening, Metall. Trans. A. 16 (1985) 2131–2165.

[44] U.F. Kocks, H. Mecking, Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case, Prog. Mater. Sci. 48 (2003) 171–273.

[45] D.A. Grose, G.S. Ansell, The influence of coherency strain on the elevated temperature tensile behavior of Ni-15Cr-AI-Ti-Mo alloys, Metall. Trans. A. 12 (1981) 1631–1645.

[46] J. Sato, Cobalt-Base High-Temperature Alloys, Science. 312 (2006) 90–91.

[47] S. Meher, H.-Y. Yan, S. Nag, D. Dye, R. Banerjee, Solute partitioning and site preference in γ/γ′ cobalt-base alloys, Scr. Mater. 67 (2012) 850–853.

[48] I. Povstugar, P.-P. Choi, S. Neumeier, A. Bauer, C.H. Zenk, M. Göken, 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 Mater. 78 (2014) 78–85.

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

[50] Y. Tsukamoto, S. Kobayashi, T. Takasugi, The Stability of γ'-Co3(Al,W) Phase in Co-Al-W Ternary System, Mater. Sci. Forum. 654–656 (2010) 448–451.

[51] E.A. Lass, M.E. Williams, C.E. Campbell, K.-W. Moon, U.R. Kattner, γ′ Phase Stability and Phase Equilibrium in Ternary Co-Al-W at 900 °C, J. Phase Equilibria Diffus. 35 (2014) 711–723.

[52] J. Zhu, M.S. Titus, T.M. Pollock, Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of the Co-Rich Region in the Co-Al-Ni-W Quaternary System, J. Phase Equilibria Diffus. 35 (2014) 595–611.

[53] C. Jiang, First-principles study of Co3(Al,W) alloys using special quasi-random structures, Scr. Mater. 59 (2008) 1075–1078.

[54] J.E. Saal, C. Wolverton, Thermodynamic stability of Co–Al–W L12 γ′, Acta Mater. 61 (2013) 2330–2338.

[55] 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 Mater. 81 (2014) 21–29.

[56] J.R. Davis, ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials, ASM International, 1997.

[57] L. Klein, Y. Shen, M.S. Killian, S. Virtanen, Effect of B and Cr on the high temperature oxidation behaviour of novel γ/γ′-strengthened Co-base superalloys, Corros. Sci. 53 (2011) 2713–2720.

[58] H.-Y. Yan, V.A. Vorontsov, D. Dye, Effect of alloying on the oxidation behaviour of Co–Al–W superalloys, Corros. Sci. 83 (2014) 382–395.

[59] T.M. Pollock, J. Dibbern, M. Tsunekane, J. Zhu, A. Suzuki, New Co-based γ/γ′ High-temperature Alloys, JOM. 62 (2010) 58–63.

[60] L. Klein, A. Bauer, S. Neumeier, M. Göken, S. Virtanen, High temperature oxidation of γ/γ′-strengthened Co-base superalloys, Corros. Sci. 53 (2011) 2027–2034.

[61] K.P. Gupta, The Co-Ni-W (cobalt-nickel-tungsten) system, J. Phase Equilibria. 21 (2000) 396–401.

[62] G. Choi, T. Shinoda, Y. Mishima, T. Suzuki, Solid-Solution Hardening in the Ni-40at%Co-X Ternary Alloys, ISIJ Int. 30 (1990) 248–254.

[63] H. Harada, K. Ohno, T. Yamagata, T. Yokokawa, M. Yamazaki, PHASE CALCULATION AND ITS USE IN ALLOY DESIGN PROGRAM FOR NICKEL-BASE SUPERALLOYS, in: Proc. 6th Int. Symp. Superalloys, 1988.

[64] K. Shinagawa, T. Omori, J. Sato, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Phase equilibria and microstructure on g' phase in Co-Ni-Al-W system, Mater. Trans. 49 (2008) 1474–1479.

[65] H.-Y. Yan, V.A. Vorontsov, D. Dye, Alloying effects in polycrystalline γ′ strengthened Co–Al–W base alloys, Intermetallics. 48 (2014) 44–53.

[66] H.-Y. Yan, V.A. Vorontsov, J. Coakley, N.G. Jones, H.J. Stone, D. Dye, E.S. Huron, R.C. Reed, M.C. Hardy, M.J. Mills, R.E. Montero, P.D. Portella, J. Telesman, Quaternary Alloying Effects and the Prospects for a New Generation of Co-base Superalloys, in: Proc. 12th Int. Symp. Superalloys, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 2012: pp. 705–714.

[67] C.H. Zenk, S. Neumeier, N.M. Engl, S.G. Fries, O. Dolotko, M. Weiser, S. Virtanen, M. Göken, Intermediate Co/Ni-base model superalloys — Thermophysical properties, creep and oxidation, Scr. Mater. 112 (2016) 83–86.

[68] P.C.J. Gallagher, The Influence of Alloying, Temperature, and Related Effects on the Stacking Fault Energy, Metall. Trans. 1 (1970) 2429-2461.

[69] C.K.L. Davies, P.W. Davies, B. Wilshire, The effect of variations in stacking-fault energy on the creep of nickel-cobalt alloys, Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys. 12 (1965) 827–839.

[70] Y. Yuan, Y. Gu, C. Cui, T. Osada, Z. Zhong, T. Tetsui, T. Yokokawa, H. Harada, Influence of Co content on stacking fault energy in Ni–Co base disk superalloys, J. Mater. Res. 26 (2011) 2833–2837.

[71] K. Ishida, Direct estimation of stacking fault energy by thermodynamic analysis, Phys. Status Solidi A. 36 (1976) 717–728.

[72] K.J. Hemker, M.J. Mills, Measurements of antiphase boundary and complex stacking fault energies in binary and B-doped Ni3Al using TEM, Philos. Mag. A. 68 (1993) 305–324.

[73] N.L. Okamoto, T. Oohashi, H. Adachi, K. Kishida, H. Inui, P. Veyssière, Plastic deformation of polycrystals of $Co_3(Al,W)$ with the $L1_2$ structure, Philos. Mag. 91 (2011) 3667–3684.

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

[75] K.V. Vamsi, S. Karthikeyan, Yield anomaly in L12 Co3AlxW1–x vis-à-vis Ni3Al, Scr. Mater. 130 (2017) 269–273.

[76] A. Suzuki, G.C. DeNolf, T.M. Pollock, Flow stress anomalies in γ/γ′ two-phase Co–Al–W-base alloys, Scr. Mater. 56 (2007) 385–388.

[77] A.J. McAlister, The Al-Co (Aluminum-Cobalt) System, J. Phase Equilibria. 10 (1989) 646–650.

[78] M. Knop, P. Mulvey, F. Ismail, A. Radecka, K.M. Rahman, T.C. Lindley, B.A. Shollock, M.C. Hardy, M.P. Moody, T.L. Martin, P.A.J. Bagot, D. Dye, A New Polycrystalline Co-Ni Superalloy, JOM. 66 (2014) 2495–2501.

[79] M. Knop, V.A. Vorontsov, M.C. Hardy, D. Dye, High-temperature γ(FCC)/γ′(L12) Co-Al-W based superalloys, MATEC Web Conf. 14 (2014) 18003.

[80] S. Meher, L.J. Carroll, T.M. Pollock, M.C. Carroll, Solute partitioning in multi-component γ/γ′ Co–Ni-base superalloys with near-zero lattice misfit, Scr. Mater. 113 (2016) 185–189.

[81] A. Mottura, A. Janotti, T.M. Pollock, A first-principles study of the effect of Ta on the superlattice intrinsic stacking fault energy of L12-Co3(Al,W), Intermetallics. 28 (2012) 138–143.

[82] S. Neumeier, H.U. Rehman, J. Neuner, C.H. Zenk, S. Michel, S. Schuwalow, J. Rogal, R. Drautz, M. Göken, Diffusion of solutes in fcc Cobalt investigated by diffusion couples and first principles kinetic Monte Carlo, Acta Mater. 106 (2016) 304–312.

[83] F. Pyczak, A. Bauer, M. Göken, U. Lorenz, S. Neumeier, M. Oehring, J. Paul, N. Schell, A. Schreyer, A. Stark, F. Symanzik, The effect of tungsten content on the properties of L12-hardened Co–Al–W alloys, J. Alloys Compd. 632 (2015) 110–115.

[84] M.S. Titus, A. Mottura, G. Babu Viswanathan, A. Suzuki, M.J. Mills, T.M. Pollock, High resolution energy dispersive spectroscopy mapping of planar defects in L12-containing Co-base superalloys, Acta Mater. 89 (2015) 423–437.

[85] C.H. Zenk, S. Neumeier, H.J. Stone, M. Göken, Mechanical properties and lattice misfit of γ/γ′ strengthened Co-base superalloys in the Co–W–Al–Ti quaternary system, Intermetallics. 55 (2014) 28–39.

[86] C.Y. Cui, Y.F. Gu, D.H. Ping, H. Harada, Phase constituents in Ni–Al–Co–Ti quaternary alloys, Intermetallics. 16 (2008) 910–916.

[87] P. Viatour, J.M. Drapier, D. Coutsouradis, Stability of the gamma prime - Co3Ti compound in simple and complex cobalt alloys, Cobalt Cobalt Abstr. (1973) 67–74.

[88] A. Bauer, S. Neumeier, F. Pyczak, R.F. Singer, M. Göken, Creep properties of different γ′-strengthened Co-base superalloys, Mater. Sci. Eng. A. 550 (2012) 333–341.

[89] A. Bauer, S. Neumeier, F. Pyczak, M. Göken, Creep Strength and Microstructure of Polycrystalline g'-strengthened Cobalt-base Superalloys, in: E.S. Huron, R.C. Reed, M.C. Hardy, M.J. Mills, R.E. Montero, P.D. Portella, J. Telesman (Eds.), Proc. 12th Int. Symp. Superalloys, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 2012: pp. 695–703.

[90] S. Kobayashi, Y. Tsukamoto, T. Takasugi, Phase equilibria in the Co-rich Co-Al-W-Ti quaternary system, Intermetallics. 19 (2011) 1908–1912.

[91] A. Mottura, A. Janotti, T.M. Pollock, Alloying effects 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, J. Telesman (Eds.), Proc. 12th Int. Symp. Superalloys, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 2012: pp. 685–693.

[92] K. Shinagawa, H. Chinen, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, K. Ishida, R. Kainuma, Phase equilibria and thermodynamic calculation of the Co–Ta binary system, Intermetallics. 49 (2014) 87–97.

[93] S. Meher, R. Banerjee, Partitioning and site occupancy of Ta and Mo in Co-base γ/γ′ alloys studied by atom probe tomography, Intermetallics. 49 (2014) 138–142.

[94] A. Suzuki, High-temperature strength and deformation of γ/γ′ two-phase Co–Al–W-base alloys, Acta Mater. 56 (2008) 1288–1297.

[95] H.-Y. Yan, J. Coakley, V.A. Vorontsov, N.G. Jones, H.J. Stone, D. Dye, Alloying and the micromechanics of Co–Al–W–X quaternary alloys, Mater. Sci. Eng. A. 613 (2014) 201–208.

[96] N. Baluc, H.P. Karnthaler, M.J. Mills, H.P. Karnthaler, M.J. Mills, TEM observation of the fourfold dissociation of superlattice dislocations and the determination of the fault energies in Ni3(A1, Ta), Philos. Mag. Phys. Condens. Matter Struct. Defects Mech. Prop. 64 (1991) 137–150.

[97] F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales, Oxid. Met. 44 (1995) 113–145.

[98] C.S. Giggins, F.S. Pettit, Oxidation of Ni - Cr - Al Alloys Between 1000° and 1200°C, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1782–1790.

[99] M.P. Brady, I.G. Wright, B. Gleeson, Alloy design strategies for promoting protective oxide-scale formation, Jom. 52 (2000) 16–21.

[100] G.Y. Lai, High Temperature Corrosion Problems in the Process Industries, JOM. 37 (1985) 14–19.

[101] A.S. Wilson, Formation and effect of topologically close-packed phases in nickel-base superalloys, Mater. Sci. Technol. U. K. 33 (2017) 1108–1118.

[102] Stewart C.A., Rhein R.K., Suzuki A., Pollock T.M., Levi C.G., Oxide Scale Formation in Novel γ-γ′ Cobalt-Based Alloys, in: Proc. 13th Int. Symp. Superalloys, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 2016: pp. 991–999.

[103] F.B. Ismail, V.A. Vorontsov, T.C. Lindley, M.C. Hardy, D. Dye, B.A. Shollock, Alloying effects on oxidation mechanisms in polycrystalline Co–Ni base superalloys, Corros. Sci. 116 (2017) 44–52.

[104] M.S. Titus, A. Suzuki, T.M. Pollock, High Temperature Creep of New L1<sub>2<sub>-containing Cobalt-base Superalloys, in: E.S. Huron, R.C. Reed, M.C. Hardy, M.J. Mills, R.E. Montero, P.D. Portella, J. Telesman (Eds.), Proc. 12th Int. Symp. Superalloys, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 2012: pp. 823–832.

[105] T. Omori, K. Oikawa, J. Sato, I. Ohnuma, U.R. Kattner, R. Kainuma, K. Ishida, Partition behavior of alloying elements and phase transformation temperatures in Co–Al–W-base quaternary systems, Intermetallics. 32 (2013) 274–283.

[106] I. Povstugar, C.H. Zenk, R. Li, P.-P. Choi, S. Neumeier, O. Dolotko, M. Hoelzel, M. Göken, D. Raabe, Elemental partitioning, lattice misfit and creep behaviour of Cr containing gammaprime strengthened Co base superalloys, Mater. Sci. Technol. U. K. 32 (2016) 220–225.

[107] Y.M. Eggeler, J. Müller, M.S. Titus, A. Suzuki, T.M. Pollock, E. Spiecker, Planar defect formation in the γ′ phase during high temperature creep in single crystal CoNi-base superalloys, Acta Mater. 113 (2016) 335–349.

[108] M. Ooshima, K. Tanaka, N.L. Okamoto, K. Kishida, H. Inui, Effects of quaternary alloying elements on the γ′ solvus temperature of Co–Al–W based alloys with fcc/L12 two-phase microstructures, J. Alloys Compd. 508 (2010) 71–78.

[109] F. Xue, M. Wang, Q. Feng, Alloying Effects on Heat-Treated Microstructure in Co-Al-W-Base Superalloys at 1300° C and 900° C, in: E.S. Huron, R.C. Reed, M.C. Hardy, M.J. Mills, R.E. Montero, P.D. Portella, J. Telesman (Eds.), Proc. 12th Int. Symp. Superalloys, 2012: pp. 813–821.

[110] G. Feng, H. Li, S.S. Li, J.B. Sha, Effect of Mo additions on microstructure and tensile behavior of a Co–Al–W–Ta–B alloy at room temperature, Scr. Mater. 67 (2012) 499–502.

[111] H.J. Zhou, F. Xue, H. Chang, Q. Feng, Effect of Mo on microstructural characteristics and coarsening kinetics of γ' precipitates in Co–Al–W–Ta–Ti alloys, J. Mater. Sci. Technol. (2017).

[112] L. Brewer, D.G. Davis, Solute Stabilization for HCP-FCC Transitions: Co-Mo, Metall. Trans. A. 15 (1984) 67–72.

[113] S.K. Makineni, B. Nithin, K. Chattopadhyay, A new tungsten-free γ–γ' Co–Al–Mo–Nb-based superalloy, Scr. Mater. 98 (2015) 36–39.

[114] S.K. Makineni, A. Samanta, T. Rojhirunsakool, T. Alam, B. Nithin, A.K. Singh, R. Banerjee, K. Chattopadhyay, A new class of high strength high temperature Cobalt based γ–γ′ Co–Mo–Al alloys stabilized with Ta addition, Acta Mater. 97 (2015) 29–40.

[115] B. Nithin, A. Samanta, S.K. Makineni, T. Alam, P. Pandey, A.K. Singh, R. Banerjee, K. Chattopadhyay, Effect of Cr addition on γ–γ′ cobalt-based Co–Mo–Al–Ta class of superalloys: a combined experimental and computational study, J. Mater. Sci. 52 (2017) 11036–11047.

[116] S.K. Makineni, B. Nithin, D. Palanisamy, K. Chattopadhyay, Phase evolution and crystallography of precipitates during decomposition of new "tungsten-free" Co(Ni)–Mo–Al–Nb γ–γ′ superalloys at elevated temperatures, J. Mater. Sci. 51 (2016) 7843–7860.

[117] E.A. Lass, D.J. Sauza, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Multicomponent γ'-strengthened Co-based superalloys with increased solvus temperatures and reduced mass densities, Acta Mater. 147 (2018) 284–295.

[118] Y. Desvalleés, M. Bouzidi, F. Bois, N. Beaude, Delta phase in Inconel 718: Mechanical properties and forging process requirements, in: E.A. Loria (Ed.), Proc. Int. Symp. Superalloys 718 625 706 Var. Deriv., The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 1994: pp. 281–291.

[119] K.H. Kumar, I. Ansara, P. Wollants, L. Delaey, Thermodynamic optimisation of the Co–Nb system, J. Alloys Compd. 267 (1998) 105–112.

[120] F. Stein, D. Jiang, M. Palm, G. Sauthoff, D. Grüner, G. Kreiner, Experimental reinvestigation of the Co–Nb phase diagram, Intermetallics. 16 (2008) 785–792.

[121] J.K. Pargeter, W. Hume-Rothery, The constitution of niobium-cobalt alloys, J. Common Met. 12 (1967) 366–374.

[122] M.C. Hardy, B. Zirbel, G. Shen, R. Shankar, Developing damage tolerance and creep resistance in a high strength nickel alloy for disc applications, in: K.A. Green, T.M. Pollock, H. Harada, T.E. Howson, R.C. Reed, J.J. Schirra, S. Walston (Eds.), Proc. 10th Int. Symp. Superalloys, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 2004: pp. 83–90.

[123] H.T. Michel, L.S. Reda, G.E. Santos, J. Cormier, C. Dumont, P. Villechaise, P. Bocher, D. Texier, E. Georges, F. Bridier, F. Hamon, A. Devaux, Mechanical properties of cast & wrought hybrid disks, in: 2016: pp. 539–548.

[124] J. Gayda, D. Furrer, Dual-microheat treat structure heat treat, Adv. Mater. Process. 161 (2003) 36–39.

[125] A. Devaux, E. Georges, P. Héritier, Development of New C&W Superalloys for High Temperature Disk Applications, Adv. Mater. Res. 278 (2011) 405–410.

[126] A. Devaux, B. Picqué, M.F. Gervais, E. Georges, T. Poulain, P. Héritier, AD730™-A New Nickel-Based Superalloy for High Temperature Engine Rotative Parts, in: E.S. Huron, R.C. Reed, M.C. Hardy, M.J. Mills, R.E. Montero, P.D. Portella, J. Telesman (Eds.), Proc. 12th Int. Symp. Superalloys, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 2012: pp. 911–919.

[127] C. Cui, D. Ping, Yuefeng Gu, H. Harada, A New Co-Base Superalloy Strengthened by γ' Phase, Mater. Trans. 47 (2006) 2099–2101.

[128] Y.F. Gu, C. Cui, H. Harada, T. Fukuda, D. Ping, A. Mitsuhashi, K. Kato, T. Kobayashi, J. Fujioka, Development of Ni-Co-base alloys for high-temperature disk applications, in: R.C. Reed, K.A. Green, T.P. Gabb, M.G. Fahrmann, E.S. Huron, S.A. Woodard (Eds.), Proc. 11th Int. Symp. Superalloys, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 2008: pp. 53–62.

[129] Y.F. Gu, C. Cui, D. Ping, H. Harada, T. Fukuda, J. Fujioka, Creep behavior of new kinds of Ni–Co-base superalloys, Mater. Sci. Eng. A. 510–511 (2009) 250–255.

[130] Y. Gu, H. Harada, C. Cui, D. Ping, A. Sato, J. Fujioka, New Ni–Co-base disk superalloys with higher strength and creep resistance, Scr. Mater. 55 (2006) 815–818.

[131] Y. Yuan, Y. Gu, C. Cui, T. Osada, T. Yokokawa, H. Harada, A Novel Strategy for the Design of Advanced Engineering Alloy - Strengthening Turbine Disk Superalloy via Twinning Structures, Adv. Eng. Mater. 13 (2011) 296–300.

[132] Y. Yuan, Y.F. Gu, Z.H. Zhong, T. Yokokawa, H. Harada, Enhanced strength at intermediate temperatures in a Ni-base disk superalloy with high Co addition, Mater. Sci. Eng. A. 556 (2012) 595–600.

[133] T. Osada, Y. Gu, N. Nagashima, Y. Yuan, T. Yokokawa, H. Harada, Optimum microstructure combination for maximizing tensile strength in a polycrystalline superalloy with a two-phase structure, Acta Mater. 61 (2013) 1820–1829.

[134] Z. Zhong, Y. Gu, Y. Yuan, C. Cui, T. Yokokawa, H. Harada, Fatigue crack growth behavior of a newly developed Ni–Co-base superalloy TMW-2 at elevated temperatures, Mater. Sci. Eng. A. 552 (2012) 464–471.

[135] C. Cui, A. Sato, Y. Gu, H. Harada, Microstructure and yield strength of UDIMET 720LI alloyed with Co-16.9 Wt Pct Ti, Metall. Mater. Trans. A. 36 (2005) 2921–2927.

[136] Y. Yuan, Y.F. Gul, Z.H. Zhong, T. Osada, T. Yokokawa, H. Harada, Controlling the deformation mechanism in disk superalloys at low and intermediate temperatures, in: Proc. 12th Int. Symp. Superalloys, Warrendale, 2012: pp. 35–42.

[137] A. Devaux, L. Berglin, L. Thebaud, R. Delattre, C. Crozet, O. Nodin, Mechanical properties and development of supersolvus heat treated new nickel base superalloy AD730 TM, MATEC Web Conf. 14 (2014) 01004–01004.

[138] C. Crozet, A. Devaux, R. Forestier, S. Charmond, M. Hueller, D. Helm, W. Buchmann, Effect of ingot size on microstructure and properties of the new advanced AD730^{TM} superalloy, in: Proc. 13th Int. Symp. Superalloys, 2016: pp. 437–446.

[139] A. Devaux, W. Li, C. Crozet, J.M. Lardon, Evaluation of AD730^{TM} for high temperature fastener applications, in: Proc. 13th Int. Symp. Superalloys, 2016: pp. 469–477.

[140] L. Thébaud, P. Villechaise, J. Cormier, F. Hamon, C. Crozet, A. Devaux, J.-M. Franchet, A.-L. Rouffié, A. Organista, Relationships between microstructural parameters and time-dependent mechanical properties of a new nickel based superalloy AD730™, in: M.C. Hardy, E.S. Huron, U. Glatzel, B. Griffin, B. Lewis, C.M.F. Rae, V. Seetharaman, S. Tin (Eds.), Proc. 13th Int. Symp. Superalloys, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, 2016: pp. 877–886.

[141] L. Thébaud, P. Villechaise, C. Crozet, A. Devaux, D. Béchet, J.-M. Franchet, A.-L. Rouffié, M. Mills, J. Cormier, Is there an optimal grain size for creep resistance in Ni-based disk superalloys?, Mater. Sci. Eng. A. 716 (2018) 274–283.

[142] F. Masoumi, M. Jahazi, J. Cormier, D. Shahriari, Dissolution kinetics and morphological changes of γ ′ in AD730TM superalloy, in: MATEC Web Conf., 2014: p. 13005.

[143] F. Masoumi, D. Shahriari, M. Jahazi, J. Cormier, A. Devaux, Kinetics and Mechanisms of γ′ Reprecipitation in a Ni-based Superalloy, Sci. Rep. 6 (2016).

[144] T.M. Smith, R.R. Unocic, H. Deutchman, M.J. Mills, Creep deformation mechanism mapping in nickel base disk superalloys, Mater. High Temp. 33 (2016) 372–383.

[145] L. Shi, J.J. Yu, C.Y. Cui, X.F. Sun, Temperature dependence of deformation behavior in a Co–Al–W-base single crystal superalloy, Mater. Sci. Eng. A. 620 (2015) 36–43.

[146] J.P. Hirth, On Dislocation Interactions in the fcc Lattice, J. Appl. Phys. 32 (1961) 700–706.

[147] G.B. Viswanathan, P.M. Sarosi, M.F. Henry, D.D. Whitis, W.W. Milligan, M.J. Mills, Investigation of creep deformation mechanisms at intermediate temperatures in René 88 DT, Acta Mater. 53 (2005) 3041–3057.

[148] B. Décamps, S. Raujol, A. Coujou, F. Pettinari-Sturmel, N. Clément, D. Locq, P. Caron, On the shearing mechanism of γ′ precipitates by a single (a/6)⟨112⟩ Shockley partial in Ni-based superalloys, Philos. Mag. 84 (2004) 91–107.

[149] S. Sinharoy, P. Virro-Nic, W.W. Milligan, Deformation and strength behavior of two nickel-base turbine disk alloys at 650 C, Metall. Mater. Trans. A. 32 (2001) 2021–2032.

[150] D.M. Knowles, Q.Z. Chen, Superlattice stacking fault formation and twinning during creep in γ/γ′ single crystal superalloy CMSX-4, Mater. Sci. Eng. A. 340 (2003) 88–102.

[151] F. Li, R. Fu, F. Yin, D. Feng, H. Wang, Z. Tian, G. Du, Y. Feng, Impact of solution heat treatment on microstructure and creep behavior of a novel cast & wrought FGH4096 turbine disk alloy, Mater. Sci. Eng. A. 696 (2017) 273–282.

[152] M. Condat, B. Décamps, Shearing of γ′ precipitates by single a/2 ⟨110⟩ matrix dislocations in a γ/γ′ Ni-based superalloy, Scr. Metall. 21 (1987) 607–612.

[153] Y.H. Zhang, Q.Z. Chen, D.M. Knowles, Mechanism of dislocation shearing of γ′ in fine precipitate strengthened superalloy, Mater. Sci. Technol. 17 (2001) 1551–1555.

[154] P.R. Bhowal, E.F. Wright, E.L. Raymond, Effects of cooling rate and γ′ morphology on creep and stress-rupture properties of a powder metallurgy superalloy, Metall. Trans. A. 21 (1990) 1709–1717.

[155] L. Kovarik, R.R. Unocic, J. Li, M.J. Mills, The intermediate temperature deformation of Ni-based superalloys: Importance of reordering, JOM. 61 (2009) 42–48.

[156] B.D. Fu, K. Du, G.M. Han, C.Y. Cui, J.X. Zhang, Deformation mechanisms in a Co-rich nickel based superalloy with different size of γ′ precipitates, Mater. Lett. 152 (2015) 272–275.

[157] M. Fährmann, W. Hermann, E. Fährmann, A. Boegli, T.M. Pollock, H.G. Sockel, Determination of matrix and precipitate elastic constants in (γ-γ') Ni-base model alloys, and their relevance to rafting, Mater. Sci. Eng. A260 (1999) 212–221.

[158] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The Reflection of X-rays by Crystals, Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 88 (1913) 428–438.

[159] J.P. MacSleyne, J.P. Simmons, M. De Graef, On the use of 2-D moment invariants for the automated classification of particle shapes, Acta Mater. 56 (2008) 427–437.

[160] A. Bezold, Bestimmung der Ausscheidungsmorphologie und -größe von γ/γ′-Superlegierungen anhand binärer Bilder in ImageJ, (2018).

[161] O.M. Messé, J.S. Barnard, E.J. Pickering, P.A. Midgley, C.M.F. Rae, On the precipitation of delta phase in ALLVAC ® 718Plus, Philos. Mag. 94 (2014) 1132–1152.

[162] R. Pynn, Neutron Scattering - A Primer, Los Alamos Sci. (1990) 29.

[163] M.J. Hollamby, Practical applications of small-angle neutron scattering, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 10566.

[164] A.J. Jackson, Introduction to Small-Angle Neutron Scattering and Neutron Reflectometry, NIST Cent. Neutron Res. Gaithersburg MD. (2008). f

[165] R. Gilles, A. Ostermann, C. Schanzer, B. Krimmer, W. Petry, The concept of the new small-angle scattering instrument SANS-1 at the FRM-II, Phys. B Condens. Matter. 385–386 (2006) 1174–1176.

[166] R. Gilles, Guide for BerSANS Version 2014, (2017).

[167] T.J. Garosshen, T.D. Tillman, G.P. McCarthy, Effects of B , C , and Zr on the Structure and Properties of a P M Nickel Base Superalloy, Metall. Trans. A. 18A (1987) 69-77.

[168] K. Shinagawa, T. Omori, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida, Ductility enhancement by boron addition in Co–Al–W high-temperature alloys, Scr. Mater. 61 (2009) 612–615.

[169] Q. Yao, H. Xing, J. Sun, Structural stability and elastic property of the L12 ordered Co3(Al,W) precipitate, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 161906.

[170] F.R.N. Nabarro, F. de Villiers, Physics Of Creep And Creep-Resistant Alloys, CRC Press, 1995.

[171] P.E. Aba-Perea, T. Pirling, P.J. Withers, J. Kelleher, S. Kabra, M. Preuss, Determination of the high temperature elastic properties and diffraction elastic constants of Ni-base superalloys, Mater. Des. 89 (2016) 856–863.

[172] Special Metals Corporation, Data sheet Waspaloy, 2004. www.specialmetals.com. (zuletzt abgerufen am April 26, 2018)

[173] Special Metals Corporation, Data sheet Udimet alloy 720, 2004. www.specialmetals.com. (zuletzt abgerufen am April 26, 2018)

[174] B. Yeni, Wärmebehandlung und Hochtemperaturfestigkeit einer geschmiedeten γ/γ' Kobaltbasis-Superlegierung, Masterarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2014.

[175] A. Wever, Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften einer molybdänhaltigen γ/γ′ Kobaltbasissuperlegierung mit einer korngrenzpinnenden Drittphase, Masterarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2015.

[176] L. Haußmann, Die Rolle des Aluminium-Titan-Verhältnisses in polykristallinen Co-Basis Superlegierungen, Bachelorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2016.

[177] A. Kirchmayer, Der Einfluss des Aluminium-Wolfram-Verhältnisses auf polykristalline γ/γ′ Kobaltbasissuperlegierungen, Bachelorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2015.

[178] K. Zissel, Mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung einer Niob-haltigen polykristallinen γ/γ′ Kobaltbasissuperlegierung, Bachelorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2017.

[179] M. Kuglstatter, Charakterisierung einer polykristallinen wolframfreien γ/γ‘ Kobaltbasis-Superlegierung, Bachelorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2016.

[180] G. Gottstein, Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 3rd ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.

[181] K. Tanaka, T. Ohashi, K. Kishida, H. Inui, Single-crystal elastic constants of Co[sub 3](Al,W) with the L1[sub 2] structure, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 181907.

[182] L.P. Freund, A. Stark, F. Pyczak, N. Schell, M. Göken, S. Neumeier, The grain boundary pinning effect of the μ phase in an advanced poly-crystalline γ/γ′ Co-base superalloy, J. Alloys Compd. 753 (2018) 333–342.

[183] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Wiley, 1963.

[184] L.P. Freund, A. Stark, A. Kirchmayer, N. Schell, F. Pyczak, M. Göken, S. Neumeier, The Effect of a Grain Boundary Pinning B2 Phase on Polycrystalline Co-Based Superalloys with Reduced Density, Metall. Mater. Trans. A. 49 (2018) 4070–4078.

[185] O. Kruse, B. Jansson, K. Frisk, Experimental study of invariant equilibria in the Co-WC and Co-WC-Me (Me= Ti, Ta, Nb) systems, J. Phase Equilibria. 22 (2001) 552–555.

[186] C.P. Wang, J. Wang, S.H. Guo, X.J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Co–Mo–W system, Intermetallics. 17 (2009) 642–650.

[187] F.E. Sczerzenie, G.E. Maurer, Development of Udimet 720 for high strength disc applications, in: S. Reichman, D. Duhl, G.E. Maurer, S.D. Antolovich, D. Lund (Eds.), Proc. 6th Int. Symp. Superalloys, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, 1988: pp. 573–580.

[188] D. Blavette, E. Cadel, C. Pareige, B. Deconihout, P. Caron, Phase Transformation and Segregation to Lattice Defects in Ni-Base Superalloys, Microsc. Microanal. 13 (2007) 464–483.

[189] J.Y. Hwang, R. Banerjee, J. Tiley, R. Srinivasan, G.B. Viswanathan, H.L. Fraser, Nanoscale Characterization of Elemental Partitioning between Gamma and Gamma Prime Phases in René 88 DT Nickel-Base Superalloy, Metall. Mater. Trans. A. 40 (2009) 24–35.

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

[191] 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 Mater. 145 (2018) 247–254.

[192] D. Blavette, A. Bostel, J.M. Sarrau, Atom-probe microanalysis of a nickel-base superalloy, Metall. Trans. A. 16 (1985) 1703–1711.

[193] F. Pyczak, S. Neumeier, M. Göken, Temperature dependence of element partitioning in rhenium and ruthenium bearing nickel-base superalloys, Mater. Sci. Eng. A. 527 (2010) 7939–7943.

[194] M.S. Titus, A. Suzuki, T.M. Pollock, Creep and directional coarsening in single crystals of new γ–γ′ cobalt-base alloys, Scr. Mater. 66 (2012) 574–577.

[195] K.A. Christofidou, N.G. Jones, E.J. Pickering, R. Flacau, M.C. Hardy, H.J. Stone, The microstructure and hardness of Ni-Co-Al-Ti-Cr quinary alloys, J. Alloys Compd. 688 (2016) 542–552.

[196] K. Tanaka, M. Ooshima, N. Tsuno, A. Sato, H. Inui, Creep deformation of single crystals of new Co–Al–W-based alloys with fcc/$L1_2$ two-phase microstructures, Philos. Mag. 92 (2012) 4011–4027.

[197] F. Pyczak, B. Devrient, H. Mughrabi, The effects of different alloying elements on the thermal expansion coefficients, lattice constants and misfit of nickel-based superalloys investigated by X-ray diffraction, in: Superalloys 2004, 2004: pp. 827–836.

[198] Siebörger, Brehm, Wunderlich, Möller, U. Glatzel, Temperature Dependence of Lattice Parameter, Misfit and Thermal Expansion Coefficient of Matrix, γ′ Phase and Superalloy, Z. Für Met. 92 (2001) 58–91.

[199] S. Neumeier, Auswirkung von Rhenium und Ruthenium auf die Mikrostruktur und das Hochtemperaturverformungsverhalten von Nickelbasis-Superlegierungen der 4. Generation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Allgemeine Werkstoffwissenschaften (WWI), 2010.

[200] T. Wang, L.-Q. Chen, Z.-K. Liu, First-principles calculations and phenomenological modeling of lattice misfit in Ni-base superalloys, Mater. Sci. Eng. A. 431 (2006) 196–200.

[201] L.P. Freund, S. Giese, D. Schwimmer, H.W. Höppel, S. Neumeier, M. Göken, High temperature properties and fatigue strength of novel wrought γ/γ′ Co-base superalloys, J. Mater. Res. 32 (2017) 4475–4482.

[202] J.H. Chen, P.M. Rogers, J.A. Little, Oxidation behavior of several chromia-forming commercial nickel-base superalloys, Oxid. Met. 47 (1997) 381–410.

[203] S. Neumeier, L.P. Freund, M. Göken, Novel wrought γ/γ′ cobalt base superalloys with high strength and improved oxidation resistance, Scr. Mater. 109 (2015) 104–107.

[204] S. Giese, Verformungsverhalten und Oxidationseigenschaften einer polykristallinen γ/γ′ Kobaltbasissuperlegierung, Masterarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2015.

[205] A. Amiri, S. Bruschi, M.H. Sadeghi, P. Bariani, Investigation on hot deformation behavior of Waspaloy, Mater. Sci. Eng. A. 562 (2013) 77–82.

[206] Y. Liu, R. Hu, J. Li, H. Kou, H. Li, H. Chang, H. Fu, Deformation characteristics of as-received Haynes230 nickel base superalloy, Mater. Sci. Eng. A. 497 (2008) 283–289.

[207] D.A. Porter, K.E. Easterling, M. Sherif, Phase Transformations in Metals and Alloys, Third Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009.

[208] H.P.A. Producer Inc-Superalloy, HAYNES 25, https://www.hpalloy.com/Alloys/descriptions/HAYNES25.aspx (zuletzt abgerufen am April 26, 2018).

[209] S.K. Sondhi, B.F. Dyson, M. McLean, Tension–compression creep asymmetry in a turbine disc superalloy: roles of internal stress and thermal ageing, Acta Mater. 52 (2004) 1761–1772.

[210] F. Fischer, Einfluss der Verformungsgeschwindigkeit und des Belastungsmodus auf das mechanische Verhalten einer Kobaltbasissuperlegierung, Masterarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2017.

[211] D. Caillard, J.L. Martin, eds., Thermally activated mechanisms in crystal plasticity, 1st ed., Pergamon, 2003.

[212] K. Gopinath, A.K. Gogia, S.V. Kamat, R. Balamuralikrishnan, U. Ramamurty, Low cycle fatigue behaviour of a low interstitial Ni-base superalloy, Acta Mater. 57 (2009) 3450–3459.

[213] J. Harrer, Der Einfluss des Ti-Gehalts auf die Kriecheigenschaften einer komplexen Co-Basis Schmiedelegierung, Projektarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2018.

[214] F. Xue, C.H. Zenk, L.P. Freund, M. Hoelzel, S. Neumeier, M. Göken, Double minimum creep in the rafting regime of a single-crystal Co-base superalloy, Scr. Mater. 142 (2018) 129–132.

[215] X. Wu, P. Wollgramm, C. Somsen, A. Dlouhy, A. Kostka, G. Eggeler, Double minimum creep of single crystal Ni-base superalloys, Acta Mater. 112 (2016) 242–260.

[216] M. Whittaker, W. Harrison, C. Deen, C. Rae, S. Williams, Creep Deformation by Dislocation Movement in Waspaloy, Mater. Basel Switz. 10 (2017).

[217] K. Hirano, R.P. Agarwala, B.L. Averbach, M. Cohen, Diffusion in Cobalt-Nickel Alloys, J. Appl. Phys. 33 (1962) 3049–3054.

[218] Y.F. Gu, T. Fukuda, C. Cui, H. Harada, A. Mitsuhashi, T. Yokokawa, J. Fujioka, Y. Koizumi, T. Kobayashi, Comparison of Mechanical Properties of TMW Alloys, New Generation of Cast-and-Wrought Superalloys for Disk Applications, Metall. Mater. Trans. A. 40 (2009) 3047–3050.

[219] T.P. Gabb, J. Telesman, P.T. Kantzos, K. OConnor, Characterization of the temperature capabilities of advanced disk alloy ME3, 2002. https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20020081280 (accessed March 21, 2017).

[220] A.-C.L. Kimmel, T.F. Malkowski, S. Griffiths, B. Hertweck, T.G. Steigerwald, L.P. Freund, S. Neumeier, M. Göken, J.S. Speck, E. Schluecker, High-temperature corrosion of Inconel®Alloy 718, Haynes®282®Alloy and CoWAlloy1&2 in supercritical ammonia/ammonium chloride solution, J. Cryst. Growth. 498 (2018) 289–300.

[221] L.P. Freund, O.M.D.M. Messé, J.S. Barnard, M. Göken, S. Neumeier, C.M.F. Rae, Segregation assisted microtwinning during creep of a poly-crystalline $L1_2$-hardened Co-base superalloy, Acta Mater. 123 (2017) 295–304.

[222] Cobalt Monograph, Centre d'information du Cobalt, Brüssel, 1960.

[223] H. Fujita, T. Mori, A Formation Mechanism of Mechanical Twins in F.C.C. Metals, Scr. Metall. 9 (1975) 631–636.

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

[225] D. Barba, T.M. Smith, J. Miao, M.J. Mills, R.C. Reed, Segregation-Assisted Plasticity in Ni-Based Superalloys, Metall. Mater. Trans. A. (2018).

[226] B. Schönberger, Kriecheigenschaften und Verformungsmechanismen einer molybdänhaltigen dreiphasigen Co-basis Superlegierung in Abhängigkeit vom Phasengehalt, Masterarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2017.

[227] Y.T. Zhu, X.L. Wu, X.Z. Liao, J. Narayan, L.J. Kecskés, S.N. Mathaudhu, Dislocation–twin interactions in nanocrystalline fcc metals, Acta Mater. 59 (2011) 812–821.

[228] F. Wu, H.M. Wen, E.J. Lavernia, J. Narayan, Y.T. Zhu, Twin intersection mechanisms in nanocrystalline fcc metals, Mater. Sci. Eng. A. 585 (2013) 292–296.

[229] H. Idrissi, D. Schryvers, Investigation of the elementary mechanisms controlling dislocation/twin boundary interactions in fcc metals and alloys: from conventional to advanced TEM characterization, in: A. Méndez-Vilas (Ed.), Curr. Microsc. Contrib. Adv. Sci. Technol., Formatex, 2012.

[230] T.M. Smith, B.D. Esser, N. Antolin, G.B. Viswanathan, T. Hanlon, A. Wessman, D. Mourer, W. Windl, D.W. McComb, M.J. Mills, Segregation and η phase formation along stacking faults during creep at intermediate temperatures in a Ni-based superalloy, Acta Mater. 100 (2015) 19–31.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Serie von anwendungsnahen, γ′ gehärteten Co-Basis Schmiedelegierungen entwickelt und charakterisiert. Optimierte Wärmebehandlungen führten für alle Legierungen zur Ausbildung einer γ/γ′-Mikrostruktur, welche bi- oder tridisperse γ′-Teilchenverteilungen aufwies und einen möglichst hohen Härtungsbeitrag lieferte. Durch das Einbringen von korngrenzenpinnenden intermetallischen Phasen konnte die Korngröße auch bei hohen Anwendungstemperaturen stabil gehalten werden. Die Druckfestigkeit der Legierungen lag auf vergleichbarem Niveau wie die von Ni-basierten Schmiedelegierungen. Insbesondere bei Temperaturen über 750 °C sind die Co-Basis Schmiedelegierungen stabiler hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften und weisen in Relation höhere Festigkeiten auf. Besonders gute mechanische Stabilität zeigten die untersuchten Legierungen unter Kriechbelastung, wo teilweise um zwei Größenordnungen niedrigere Kriechraten erzielt wurden als für vergleichbare etablierte Ni-Basis Schmiedelegierungen. Untersuchungen der vorliegenden Verformungsmechanismen zeigten, dass in den Co-Basis Schmiedelegierungen Mikroverzwillingung der dominante Verformungsmechanismus ist. Mit Hilfe von hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie konnte nachgewiesen werden, dass das Wachstum der Zwillinge durch das Gleiten von einzelnen Shockley-Partialversetzungen erfolgt, was durch Segregationsprozesse an der Zwillingsgrenze unterstützt wird. Durch eine umfassende Analyse verschiedener mikrostruktureller Parameter wie der Korngröße, der γ′-Teilchengrößenverteilung und des γ′–Volumenanteils und der Gitterfehlpassung sowie der elementaren Zusammensetzung von γ- und γ′-Phasen konnten die Festigkeitsbeiträge in den Legierungen abgeschätzt werden.

ISBN 978-3-96147-264-2

FAU UNIVERSITY PRESS 2019