

Werkstoffe für die Bedürfnisse von morgen

- Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der metallischen Werkstoffe
- Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Spezialpolymere
- Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Keramik



Fortschritte in der Verfahrenstechnik erlauben neue Freiheitsgrade bei der Entwicklung von metallischen Hochtemperaturwerkstoffen, insbesondere von dispersionsgehärteten Materialien. Um diese Flexibilität gezielt ausnutzen zu können, bedarf es des grundlegenden Verständnisses der Mechanismen der Festigkeit bei hohen Temperaturen. In dieser Arbeit wird ein Überblick über neuere wissenschaftliche Entwicklungen gegeben, die interessante Verbesserungsmöglichkeiten in zukünftigen Werkstoffen erkennen lassen. Diskutiert werden vor allem die Optimierung von Teilchen und Kornstrukturen im Hinblick auf Kriech- und Ermüdungsfestigkeit sowie das Potential von dispersionsgehärteten intermetallischen Phasen.

Metallische Werkstoffe für den Einsatz bei hohen Temperaturen

Wissenschaftliche Grundlagen und Anregungen

Von Eduard Arzt

Bei der Entwicklung neuer Werkstoffe stellen die Hochtemperaturlegierungen eine besondere Herausforderung für die Materialwissenschaft und -technik dar. Einerseits begrenzt der Stand der Technik auf diesem Gebiet die Betriebsbedingungen für fortgeschrittene Wärmekraftmaschinen (wie beispielsweise Gasturbinen, Triebwerke oder Dieselmotoren), die im Interesse des Wirkungsgrades oder - in manchen Fällen - der Emissionsoptimierung bei möglichst hohen Temperaturen betrieben werden sollen. Die technische und wirtschaftliche Triebkraft für die weitere Erhöhung der Temperaturgrenze beim Einsatz solcher Werkstoffe sind daher sehr hoch.

Andererseits müssen aus wissenschaftlicher Sicht bei Hochtemperaturwerkstoffen mehrere Kriterien, deren grundlegende Prinzipien zwar weitgehend, aber keineswegs vollständig verstanden werden, gleichzeitig erfüllt sein: das der Kriech- und Ermüdungsfestigkeit, der Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit sowie hinreichender Zähigkeit und meist geringer Dichte.

Professor Dr. EDUARD ARZT, Universität Stuttgart, Institut für Metallkunde und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Seestraße 92, D-7000 Stuttgart 1.

zungsbeziehung durch thermisch stabile, feinverteilte keramische Teilchen behindert wird. Derartige Werkstoffe werden als „dispersionsgehärtet“ oder, im Falle von oxidischen Teilchen, als „oxid-dispersionsgehärtet“ („ODS“ = oxide-dispersion strengthened) bezeichnet.

Dispersionshärtung ist ganz allgemein ein wirksamer Weg zur Erhöhung der Temperatureinsatzgrenze von metallischen Werkstoffen. Wie aus Bild 1 ersichtlich, gelingt Ni-Legierungen damit bereits der Sprung über die 1000 °C-Grenze („ODS-Superlegierungen“); dieser Erfolg ist aber zunehmend der Konkurrenz von Parallelentwicklungen auf dem Gebiet der Keramik und der intermetallischen Phasen ausgesetzt. Während hochfeste Keramiken im allgemeinen gute „intrinsische“ Kriechfestigkeiten (zumindest unter Druck) besitzen, zeichnet sich aber auch für intermetallische Phasen die Notwendigkeit einer zusätzlichen Festigkeitssteigerung durch Dispersionshärtung ab, damit sie mit fortgeschrittenen Superlegierungen in ernsthafte Konkurrenz treten können.

Bei der Erforschung und der Entwicklung von Aluminiumlegierungen ist der Trend zu verbesserter Warmfestigkeit derzeit besonders stark ausgeprägt. Im Gegensatz zu den ODS-Nickelbasislegierungen, die durch Kombination von Dispersions- und Ausscheidungshärtung bereits absolute Einsatztemperaturen von bis zu 90 % des Schmelzpunkts erreichen, besteht bei Aluminium noch großer „Nachholbedarf“: Die erreichten Grenzen liegen bei etwa 50 % des Schmelzpunkts und versprechen daher noch beträchtliches Entwicklungspotential. Dies ist um so mehr von aktueller Bedeutung, als moderne Kunststoffe bei niedrigen Temperaturen bereits die Festigkeit von Al-Legierungen erreichen und ihnen in bezug auf spezifische Festigkeit (relativ zur Dichte) bereits überlegen sind. Auch hier ist die gezielte Dispersionshärtung eine erfolgversprechende Verbesserungsmaßnahme.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind dispersionsgehärtete Materialien mit besonderer Berücksichtigung von ODS-Superlegierungen und Aluminiumwerkstoffen sowie - aus derzeitiger Sicht - die Möglichkeiten für ihre gezielte Weiterentwicklung im Hinblick auf Kriech- und das Ermüdungsfestigkeit. Zunächst wird überblicksweise auf neuere wissenschaftliche Entwicklungen bei den Mechanismen der Dispersionshärtung eingegangen, wobei der Schwerpunkt auf Arbeiten aus dem Institut des Autors gelegt wird. Dann folgt eine Zusammenfassung neuerer Ergebnisse zu den Effekten von Korngrenzen auf das Kriech- und Ermüdungsverhalten. Schließlich werden ein-

Metallische Hochtemperaturwerkstoffe erfüllen diese Bedingungen in vielen Fällen in relativ ausgewogenem Maße. Von Interesse sind vor allem die Legierungsklassen auf Basis von Nickel, Titan und Aluminium, deren Einsatzbereiche in Bild 1 halbschematisch wiedergegeben sind. Wenn man die aktuelle Weiterentwicklung dieser Legierungen kritisch verfolgt, dann lassen sich zwei verschiedene Trends feststellen:

- Entwicklungen, die insbesondere auf eine Festigkeitssteigerung (bei etwa gleichbleibender Temperatureinsatzgrenze) abzielen. Derartige Verbesserungen werden heute hauptsächlich durch verfahrenstechnische Maßnahmen, die die „nutzbare“ Festigkeit erhöhen sollen (wie beispielsweise Vermeidung von Einschlüssen), oder durch Werkstoffverbunde erreicht.
- Entwicklungen, die primär eine Erhöhung der Temperaturgrenze für den Werkstoffinsatz anpeilen. Auf diesem Gebiet wurden gravierende Verbesserungen durch Vermeidung von Korngrenzen oder Optimierung des Korngrenzenverlaufs (beispielsweise gerichtet erstarrte und Einkristallegierungen für Gasturbinenschaufeln) erreicht. Als Spitzenreiter dieser Entwicklung rangieren derzeit Legierungen, in denen außerdem die Verset-

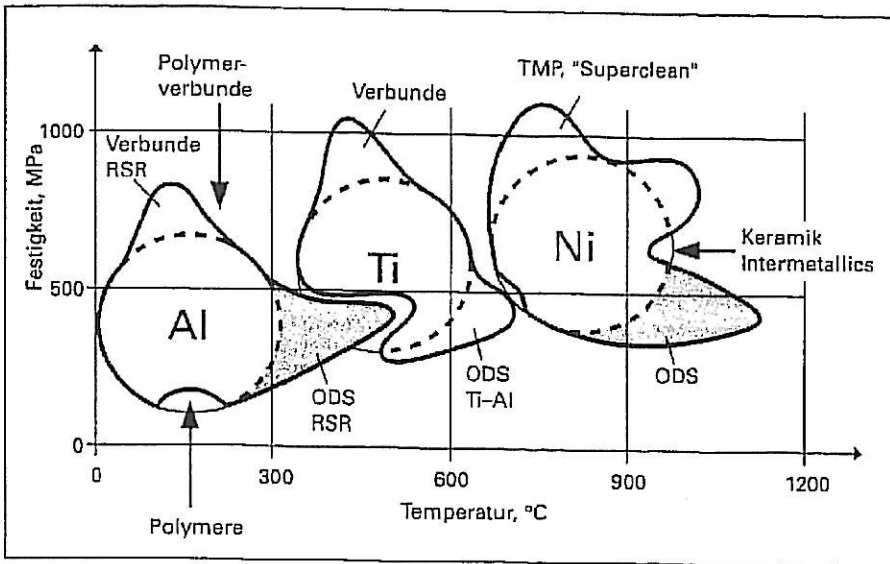


Bild 1. Einsatzbereiche und Entwicklungspotential von Nickel-, Titan- und Aluminiumlegierungen in bezug auf Festigkeit und Temperatur (halbschematisch). Die Kreise symbolisieren die „klassischen“ Einsatzgebiete, die Ausbuchtungen derzeitige Entwicklungstendenzen (RSR = Rascherstarttechnologie, TMP = thermomechanische Behandlung, DS = gerichtete Erstarrung, ODS = Oxiddispersionsverstärkung)

ge aus den Grundlagenergebnissen folgende Konsequenzen für die weitere Werkstoffentwicklung auf diesem Gebiet gezogen. Ansätze für neuere Entwicklungen, insbesondere in Richtung dispersionsgehärteter intermetallischer Phasen, werden abschließend diskutiert.

Verbesserung der Kriechfestigkeit durch Dispersoide: Grundlagenergebnisse

Das typische Gefüge einer dispersionsgehärteten Legierung ist in Bild 2 dargestellt. Bei dieser Nickelbasislegierung handelt es sich um eine γ' -gehärtete Superlegierung mit einer Dispersion von Y_2O_3 mit einem Volumenanteil von rund 2 %. Die Herstellung erfolgt auf pulvermetallurgischem Wege durch „mechanisches Legieren“ [1, 2, 3], ein hochenergetisches Mahlen der Legierungspulver im Attritor oder in der Kugelmühle, gefolgt von Strangpressen und thermomechanischer Behandlung [4]. Aluminiumlegierungen lassen sich ähnlich herstellen, beispielsweise durch „Reaktionsmahlen“ [5], einen dem mechanischen Legieren verwandten Mahlprozeß, bei dem Al_4C_3 -Teilchen als Mahlprodukt sowie Al_2O_3 -Dispersoide in der Al-Matrix fein verteilt werden.

Derartige pulvermetallurgische Prozesse erlauben große Flexibilität in bezug auf die

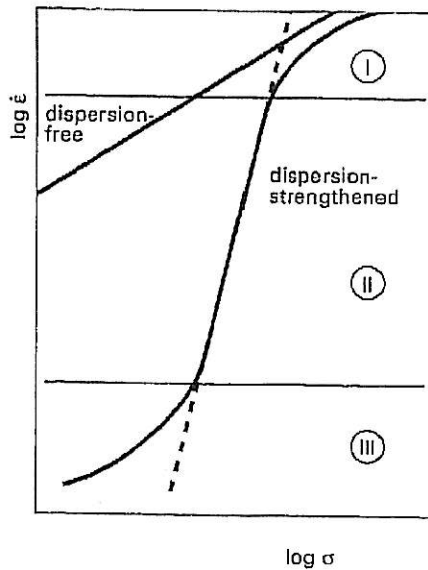


Bild 3. Der starke Einfluß einer Teilchendispersion auf die Kriechgeschwindigkeit ($\dot{\epsilon}$) als Funktion der Spannung (σ) (schematisch).

möglichen Materialkombinationen Matrix/ Dispersoid; deshalb wird das mechanische Legieren für verschiedenste Werkstoffentwicklungen mit großem Erfolg eingesetzt (siehe [6]). Gleichzeitig erhebt sich damit die Frage nach der optimalen Dispersoidzusammensetzung und -verteilung, die zur Erreichung eines bestimmten Eigenschaftsprofils einzustellen sind. Bislang wurden als hauptsächlichste Kriterien die thermische Stabilität des Dispersoids und eine möglichst feine Verteilung der Teilchen angestrebt. Neuere wissenschaftliche Untersuchungen, die im folgenden beschrieben werden, geben jedoch zusätzliche Hinweise darauf, wie sich die festigkeitssteigernde Wirkung der Teilchen bei hohen Temperaturen verbessern lassen könnte.

Experimentelle Tatsachen und „Schwellspannungen“

Daß die Anwesenheit feinverteilter Dispersoide eine starke Verlangsamung des Kriechens bei hohen Temperaturen bewirken kann, ist ausführlich dokumentiert [7–9]. Dieser Effekt ist in Bild 3 schematisch illustriert. Im Gegensatz zu den dispersoidfreien Legierungen zeigen die dispersionsgehärteten Varianten extrem spannungsempfindliche Kriechraten, denen „ungewöhnliche“ Spannungsexponenten von $n = 100$ oder mehr entsprechen. Ein solches Verhalten läßt sich mit herkömmlichen Kriechgesetzen nicht zufriedenstellend beschreiben. Zur Korrektur wurde die Einführung einer „Schwellspannung“ σ_0 , unterhalb der keine Kriechverformung stattfinden soll, vorgeschlagen, so daß sich folgendes Stoffgesetz ergibt [10]:

$$\dot{\epsilon} = A' \frac{D_v G b}{k_b T} \left[\frac{\sigma - \sigma_0}{G} \right]^{n'}$$

wobei $\dot{\epsilon}$ die Kriechgeschwindigkeit, σ die Spannung, G der Schubmodul, n' der Spannungsexponent, D_v die Diffusionskonstante, b der Burgers-Vektor, k_b die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und A' eine dimensionslose Konstante bezeichnen.

Mit Hilfe dieser modifizierten phänomenologischen Gleichung läßt sich das Kriechverhalten verschiedener dispersionsgehärteter Werkstoffe in bestimmten Parameterbereichen beschreiben, ohne daß abnormal hohe Spannungsexponenten oder Aktivierungsenergien angenommen werden müssen. Daraus darf aber nicht abgeleitet werden, daß die Gleichung, die keinen mechanistischen Hintergrund besitzt, für Extrapolationen verwendet werden darf. Vor allem aber enthält die Gleichung – wie viele rein phänomenologische Ansätze – keine Hinweise auf werkstoffkundliche Maßnahmen zur weiteren Verbesserung der Kriechfestigkeit. Vielmehr bedarf es hierzu der kritischen Diskussion der versetzungstheoretischen Grundlagen der Dispersionshärtung bei hohen Temperaturen.

Neue Versetzungsmodelle als Grundlage für die Hochtemperaturfestigkeit

Die grundlegende Frage besteht darin, auf welche Weise Versetzungen – die in grobkörnigen Materialien die hauptsächlichlichen „Träger“ der Kriechverformung sind – von kleinen Teilchen bei hohen Temperaturen überhaupt blockiert werden können. Durch kritische Analyse von verschiedenen Kriechdaten konnte gezeigt werden [11], daß bei hohen Temperaturen deutliche Kriechverformung noch unterhalb der „Orowan-

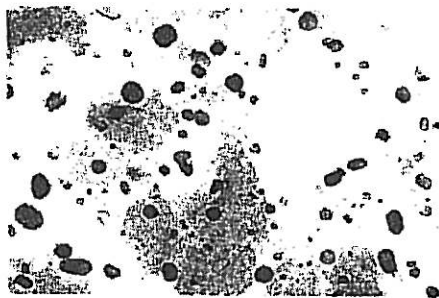


Bild 2. Typisches Gefüge einer dispersionsgehärteten Hochtemperaturlegierung: eine ODS-Superlegierung mit intermetallischen Ausscheidungen (g, graue größere Teilchen) und keramischen Dispersoiden (Y₂O₃, dunkle sphärische Teilchen). Elektronenmikroskopische Abbildung, Vergrößerung rund 100 000fach (Schröder und Arzt, MPI für Metallforschung).

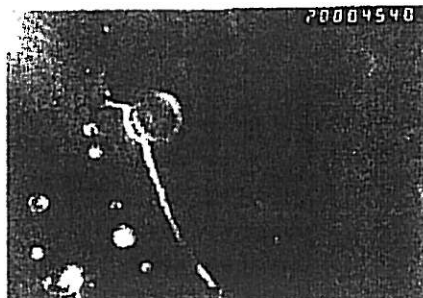


Bild 4. Elektronenmikroskopischer Befund für die Anziehungskraft zwischen Versetzungen und Teilchen in einer ODS-Superlegierung (Vergrößerung rund 200 000fach, (Schröder und Arzt, MPI für Metallforschung))

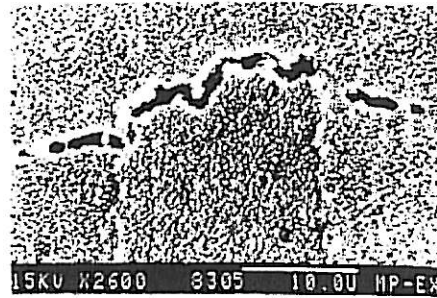


Bild 6. Rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines typischen Risses, der sich unter Kriech-/Ermüdungsbedingungen entlang der Korngrenze eines Rekristallisationsfehlers gebildet und transkristallin ins Korninnere fortgepflanzt hat (Aus Elzev-Arzt [31])

Spannung" (das heißt der Raumtemperaturfestigkeit, die durch die kritische Spannung für das Ausbauchen von Versetzungen zwischen den Dispersoiden charakterisiert ist) auftritt. Aus diesem Grund muß man annehmen, daß die Hindernisse durch thermisch aktiviertes „Klettern“ der Versetzungen, das geringere Spannungen erfordert, überwunden werden. Im Widerspruch zu früheren Modellen [12, 13] konnte kürzlich gezeigt werden [14, 5], daß ein solcher Kletterprozeß aber zu keinem „schwellspannungsähnlichen“ Verhalten führt; das Kriechverhalten von dispersionsgehärteten Materialien kann also unter der alleinigen Annahme, daß die Versetzungen durch die Dispersoide zum Klettern gezwungen werden, nicht erklärt werden, da dieser Mechanismus bei hohen Temperaturen zu rasch abläuft. Wäre dies die einzige Auswirkung der Teilchen auf die Versetzungsbewegung, dann würde die Wirksamkeit der Dispersionshärtung – im Gegensatz zum experimentellen Befund – mit steigender Temperatur rasch auf ein technisch bedeutungsloses Ausmaß abnehmen.

Tatsächlich weisen elektronenmikroskopische Untersuchungen auf einen ursprünglich unerwarteten Zusatzeffekt (Bild 4): Die Versetzungen werden offensichtlich von den Teilchen angezogen. Als Ursache dafür wird eine teilweise Relaxation des Verzerrungsfeldes der Versetzung in der Nähe der Teilchen-Matrix-Grenzfläche angesehen. Durch diese Anziehungskraft können die Teilchen die Versetzungsbewegung stark behindern, obwohl sie bei hohen Temperaturen rasch überklettert werden. Für das Ablösen der Versetzung vom bereits überkletterten Teilchen ist nämlich eine kritische Spannung erforderlich, die sich mit der Kriechfestigkeit in Zusammenhang bringen läßt. Die Details der darauf aufbauenden neuen Theorie sind aus anderen Veröffentlichungen ersichtlich [17, 18]. Die neue, verset-

zungstheoretisch fundierte Kriechgleichung lautet nun:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp \left[- \frac{Gb^2 \tau}{k_B T} (1-k)^{3/2} \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_d} \right)^{3/2} \right]$$

mit $\sigma_d = \sigma_{or} \sqrt{1-k^2}$

wobei σ_{or} die Orowan-Spannung ist und k ein Parameter, der die Stärke der Anziehungskraft zwischen Versetzung und Teilchen beschreibt.

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich nicht nur das Kriechverhalten von dispersionsgehärtetem Material zufriedenstellend beschreiben, sondern auch Extrapolationen erscheinen wesentlich zuverlässiger als mit der phänomenologischen Gleichung. Aus der Form der vorhergesagten Kurven (Bild 5, für verschiedene Parameter k) ist ersichtlich, daß „schwellspannungsähnliches“ Verhalten nur als Spezialfall bei starker Anziehung zwischen Teilchen und Versetzung ($k < 0,9$) auftritt; im allgemeinen ist mit einer Krümmung der Kurve zu rechnen, die jede Extrapolation unter Annahme einer Schwellspannung als „nichtkonservativ“ erscheinen läßt. Dieser Überschätzung der Kriechfestigkeit bei niedrigen Geschwindigkeiten läßt sich durch Benutzung der neuen Kriechgleichung begegnen.

Für die Werkstoffentwicklung ist von Interesse, daß dieser neue Mechanismus der Versetzungsbehinderung auch bisher unberücksichtigte Möglichkeiten der Werkstoffoptimierung erkennen läßt. Die Theorie sagt zum Beispiel voraus, daß für den Härtungseffekt bei gegebenem Volumenanteil an Dispersoid eine bestimmte Teilchengröße optimal ist; zu grobe Teilchen sind wegen ihres zu großen Abstands wirkungslos, während zu feine Teilchen gegen thermisch aktiviertes Losreißen von blockierten Versetzungen machtlos sind. Diese beiden Effekte,

von denen der letztere „klassisch“ unerwartet und somit „neu“ ist, führen zu einem Maximum in der Kriechfestigkeit. Diese und weitere Konsequenzen für die praktische Werkstoffentwicklung werden in Kapitel „Einige Perspektiven aus Sicht der Grundlagenforschung“ diskutiert.

Korngrenzen und Hochtemperaturfestigkeit: neuere Ergebnisse

Kriech- und Zeitstandfestigkeit

Die zuvor geschilderten Versetzungsmechanismen sind nur dann auch wirklich festigkeitsbestimmend, wenn der Einfluß der Korngrenzen ausgeschaltet werden kann. Aufgrund ihrer Funktion als Leerstellenquellen führen Korngrenzen bei hohen Temperaturen zur Schwächung des Werkstoffs, indem sie entweder Kriechverformung durch Diffusionstransport („Diffusionskriechen“) oder die Ausbildung von Poren, die in weiterer Folge interkristallinen Bruch herbeiführen, begünstigen. Während man dem schädlichen Einfluß des Diffusionskriechens durch Kornvergrößerung entgegen gehen kann, zeigt sich, daß Porenbildung und interkristalliner Bruch in diesen Legierungen nur durch Optimierung der Kornform unterdrückt werden können [19–21]. Angestrebt wird ein möglichst lang gestrecktes Korngefüge, das aus dem extrem feinkristallinen Strangpreßprodukt durch teilweise aufwendige gerichtete Rekristallisationsverfahren gewonnen wird [4]. Beispielsweise konnte in einer ODS-Superlegierung durch Erhöhung des Kornstreckungsverhältnisses von 1 auf über 15 der vorzeitige interkristalline Bruch bei Belastung in Kornlängsrichtung praktisch vollständig ausgeschaltet und eine Verlängerung der Kriechstandzeit um zwei Größenordnungen erreicht werden [20].

Der Grund für die Bedeutung der Kornform liegt in den Details der Schädigungsmechanik [z. B. 21, 22]: Durch Streckung der Körner wird erreicht, daß aus Kompatibilitätsgründen parallel zum diffusionsgesteuerten Porenwachstum an einzelnen Querkomngrenzen auch lokalisierte Kriechverformung im Korninneren stattfinden muß; dadurch wird der festigkeitssteigernde Effekt der Dispersionshärtung, der bei rein diffusionskontrollierter Porenbildung umgangen würde, auch für die Schädigungsentwicklung geschwindigkeitsbestimmend, und das Porenwachstum wird verlangsamt oder unterdrückt. Bei Belastung in Kornlängsrichtung ist das Diffusionskriechen aufgrund der gleichzeitig eingetretenen Kornvergrößerung unbedeutend, und so verhält sich der Werkstoff, der meist auch eine bestimmte Rekristallisationstextur aufweist, insgesamt wie ein Einkristall.

Durch neuere Untersuchungen [23, 24] konnte allerdings nachgewiesen werden, daß bei Belastung *quer* zur Kornstreckung deutliches Diffusionskriechen, das sich in der Ausbildung von teilchenfreien Säumen an zugbelasteten Korngrenzen zeigt, auftritt. Dieser Mechanismus entwickelt bei niedrigen, einsatzrelevanten Spannungen beträchtliche Dehngeschwindigkeiten, die bei Konstruktionen berücksichtigt werden müssen. Eine derartige Anisotropie der Eigenschaften erscheint beim derzeitigen Entwicklungsstand unvermeidbar und könnte möglicherweise nur durch Einkristallherstellung verringert werden.

Dispersionsgehärtete Aluminiumlegierungen stellen in bezug auf Korngrenzeffekte einen interessanten, ursprünglich unerwarteten Sonderfall dar: Durch systematische Untersuchungen an fein- und grobkörnigem Al-Al₂C₃-Al₂O₃ („Dispal“) konnte neuerdings gezeigt werden [25,26], daß die Einstellung eines extrem lang gestreckten Korngefüges im Vergleich zum feinkörnigen (submikron) Ausgangszustand nur marginale Kriechfestigkeitsvorteile bringt. Dieser eklatante Gegensatz zu den Nickelbasislegierungen bedeutet, daß im Feinkorn sowohl Diffusionskriechen als auch Porenbildung unterdrückt sein müssen. Der Grund dafür wird in einer scharfen (111)-Textur gesehen [26]; die mikroskopisch feine, gleichachsige Kornstruktur besteht dann nämlich aus langgestreckten Körnern, die durch Querkorn-grenzen mit reinem Drehcharakter (das heißt ohne leerstellenproduzierende Stufenversetzungen) unterbrochen werden. Diese Querkorn-grenzen sind somit als Leerstellenquellen und -senken unwirksam. Im Gegensatz dazu können die Längskorn-grenzen auch bei scharfer Textur beliebigen Kippcharakter aufweisen und führen daher, wie auch experimentell nachgewiesen wurde, zu einer deutlichen Schwächung bei Querbelastung. Die Textur liefert somit eine sehr wahr-

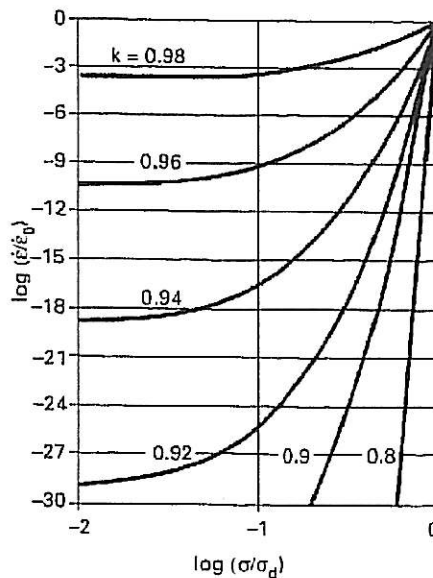


Bild 5. Voraussage des Kriechverhaltens (normierte Kriechgeschwindigkeit gegen normierte Spannung) nach der neuen Theorie der Dispersionshärtung bei hohen Temperaturen. Die Krümmung der Kurven zeigt, daß „alte“ Kriechgleichungen bei Verwendung als Extrapolationsformeln nicht-konservativ sein können (Aus Rösler-Arzt [18])

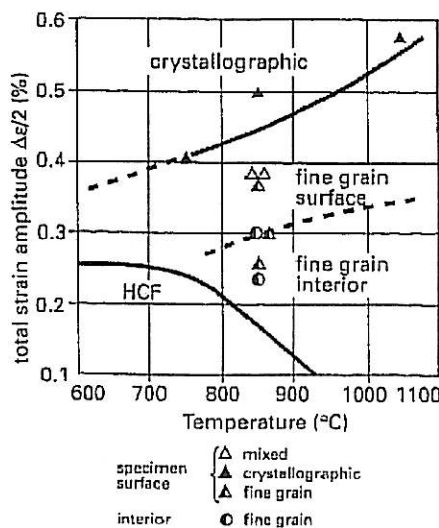


Bild 7. Darstellung des dominierenden Anrißmechanismus in der ODS-Superlegierung MA 6000 als Funktion der Dehnungsamplitude und der Temperatur. (Aus Elzey-Arzt [31])

scheinliche Erklärung für das vermeintliche Paradoxon der feinkörnigen dispersionsgehärteten Aluminiumlegierungen.

Hochtemperaturermüdung von ODS-Superlegierungen

Auch unter Wechselverformung ist aus grundsätzlichen Erwägungen ein positiver Einfluß der Dispersionshärtung zu erwarten.

Harte Teilchen führen nämlich durch „Ablenkung“ der Versetzungen („slip dispersal“) zu einer homogeneren Gleitverteilung im Werkstoff. Dadurch sollte die Ribbildung, in herkömmlichen Werkstoffen oft Folge einer örtlich konzentrierten, planaren Gleitung, unterdrückt und die Ermüdungslebensdauer entsprechend verlängert werden. Tatsächlich konnte der Vorsprung bestimmter ODS-Superlegierungen gegenüber konventionellen Turbinenschaufelwerkstoffen im HCF-Bereich experimentell belegt werden [27].

Unter LCF-Bedingungen bei hohen Temperaturen erwies sich allerdings die Ermüdungslebensdauer lediglich als vergleichbar mit der von dispersoidfreien Konkurrenzwerkstoffen (siehe beispielsweise eine Zusammenfassung von Ergebnissen aus COST 501 [28]).

In einer ausführlichen Untersuchung an ODS-Legierungen [29, 30, 31] wurde der Ursache für die mangelnde Verbesserung der Ermüdungseigenschaften durch die Dispersion nachgegangen. Es wurde festgestellt, daß einerseits die Dispersion wie erwartet die Gleitverteilung verbessert und damit kristallographische Ribseinleitung verlangsamt oder unterdrückt. Gleichzeitig wird aber die Ribbildung ins Probeninnere verlagert, und zwar überwiegend an Stellen mit Korngrenzenirregularitäten. Bild 6 zeigt den typischen Fall der Ribentstehung an einem unerwünschten Feinkorn, das vielfach als Rekristallisationsfehler in ODS-Superlegierungen auftritt. Ein auf diese Weise interkristallin gebildeter Rib wächst anschließend transkristallin weiter, bis er mit Nachbarrissen zusammenrifft und den Ermüdungsbruch herbeiführt. Die Empfindlichkeit der Legierung gegenüber diesem Ribbildungsmechanismus nimmt einerseits mit fallender Prüffrequenz, Asymmetrie der Zyklenform und Einführung von Haltezeiten, also bei Annäherung an betriebsnahe Bedingungen, drastisch zu. Andererseits wird der Dominanzbereich der Anrißbildung an Feinkörnern mit steigender Temperatur größer, so daß die kristallographische Ribinitiation, die bei mittleren Temperaturen und großen Dehnungsamplituden noch eine Rolle spielt, völlig verdrängt wird (Bild 7). Kürzlich konnte ein ähnlicher Mechanismus auch bei thermomechanischer Ermüdung identifiziert werden [32].

Der Vergleich mit reiner Kriechschädigung legt nahe, daß auch die Ermüdungsrib-initiation durch Porenbildung an Feinkorn-grenzen erfolgt. Tatsächlich können die experimentellen Beobachtungen am besten durch die Hypothese erklärt werden, daß der „Kriechanteil“ des Ermüdungszyklus für die Ribentstehung, der „Ermüdungsanteil“ für die weitere Ribfortpflanzung verantwortlich ist. Aus dieser Sicht wird wiederum der

schädliche Einfluß von gleichachsigen Kornstrukturen, in diesem Fall den feinkristallinen Rekristallisationsfehlern, deutlich. Eine Verbesserung der Rekristallisationstechnik erscheint im Interesse der Ermüdungsfestigkeit von ODS-Superlegierungen daher unumgänglich.

Einige Perspektiven aus Sicht der Grundlagenforschung

Die Entwicklung des Werkstoffverständnisses hat in vielen Fällen inzwischen einen Stand erreicht, durch den die gezielte, wissenschaftlich fundierte Materialverbesserung in erreichbare Nähe gerückt ist. In den letzten Jahren wurden insbesondere die Mechanismen der Hochtemperaturfestigkeit von dispersionsgehärteten Werkstoffen detaillierter erforscht, aber auch die Basis der Schädigungsprozesse wurde weiterentwickelt; einige der Neuerungen sind weiter oben beschrieben. Die noch spekulativen Folgerungen, deren Gültigkeit derzeit im Rahmen von Legierungsentwicklungsprogrammen überprüft wird, werden im folgenden diskutiert.

Für die Wirksamkeit der Dispersionshärtung bei hohen Temperaturen ist nach neuester Erkenntnis vor allem die anziehende Wechselwirkung zwischen Versetzung und Dispersoid entscheidend. Im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer Theorien („Klettermodelle“) besteht daher die begründete Hoffnung, daß sich durch Optimierung der Teilchen-Matrix-Grenzfläche die Versetzungsrelaxation und damit die Kriechfestigkeit noch steigern lassen.

Unklar sind zwar noch die Forderungen, die sich daraus an die atomistische Struktur der Grenzfläche ergeben. Es ist allerdings instruktiv, daß sich aus der Analyse von Kriechdaten [18] eine „Skala“ der Wirksamkeit von Dispersoiden in verschiedenen Materialien aufstellen läßt (Bild 8). Die Rangordnung, bei der eine Lage weiter „oben“ besserer Kriechfestigkeit entspricht, legt nahe, daß beispielsweise der „Grad der Inkohärenz“ der Teilchen möglichst groß sein sollte: Al-Karbid, das von seiner Struktur her äußerst schlecht ins Aluminiumgitter paßt, erzeugt bessere Kriechbeständigkeit als Al-Oxid oder Mg-Oxid; Ausscheidungen (beispielsweise $Al_{10}Fe_2Ce$) sind im Gegensatz zu Dispersoiden, die durch mechanisches Legieren in rein zufälliger Orientierung im Werkstoff eingelagert werden, deutlich weniger wirksam. Es ist tatsächlich plausibel, daß die Aperiodizität der Atomordnung an stark gestörten, wenig kohärenten Grenzflächen die Versetzungsrelaxation begünstigt.

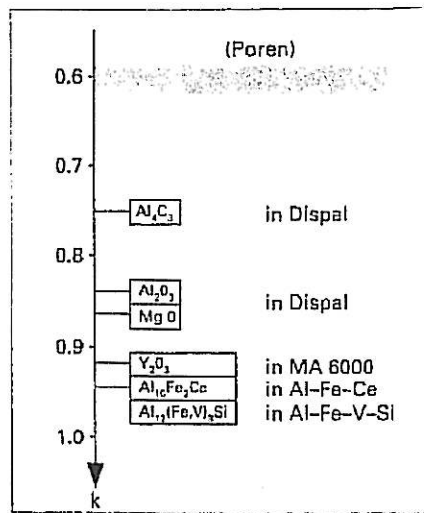


Bild 8. Skala der Wirksamkeit verschiedener Dispersoide in diversen Legierungen: Der Parameter k , der die Anziehungskraft zwischen Teilchen und Versetzung charakterisiert, wurde aus Kriechdaten ermittelt. Er sollte für hohe Kriechfestigkeit möglichst klein sein (DISPAL und MA 6000 sind Markennamen und bezeichnen dispersionsgehärtete Aluminium- oder Ni-Legierungen). (Rösler und Arzt, MPI Metallforschung)

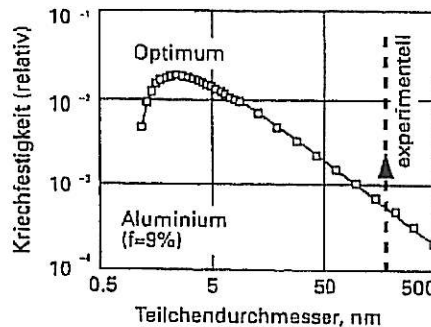


Bild 9. Illustration des zu erwartenden Kriechfestigkeitsmaximums in einer dispersionsgehärteten Al-Legierung. Die gestrichelte Linie bezeichnet die tatsächliche Teilchengröße, die Länge des Pfeils den geringen Effekt einer Verdopplung des Volumenanteils an Dispersoid.

Wie ließe sich nun dieser Relaxationsmechanismus in neuen Legierungen kultivieren? Das wichtigste „Rezept“ besteht wohl darin, die Grenzflächenfestigkeit zu *vermindern*. Möglichkeiten dazu wären einerseits die gezielte Segregation bestimmter Legierungselemente: Beispielsweise ist bekannt [33, 34] daß Ni-Zusätze – im Gegensatz zu Cr und Mo – die Haftung von Al_2O_3 -Teilchen in Eisen verringern können. Andererseits wäre auch eine Vorbehandlung des Dispersoids (Beschichtung usw.) denkbar.

Ein anderes mögliches „Rezept“ ist das Einbringen elastisch weicher Dispersoide – auch dies würde die Anziehungskraft verbessern helfen. Da allerdings ein niedriger Elastizitätsmodul im allgemeinen auch mit einem

niedrigen Schmelzpunkt einhergeht, müßte mit bei Betriebsbedingungen flüssigen (oder gasförmigen) Dispersoiden gerechnet werden; um unerwünschte Dispersoidvergrößerung zu vermeiden, müßte daher beispielsweise durch gezielte Wahl des Dispersoidmaterials die Diffusion in den Grundwerkstoff ausgeschlossen werden. Daß flüssige oder gasförmige „Dispersoide“ keineswegs abwegig sein müssen, beweisen übrigens die mit Kalium gedopten Wolframfilamente für Glühwendeln: Im Betrieb sorgt die Dispersion von K-Dampfblasen für hervorragende Kriechbeständigkeit und stark verbesserte Lebensdauer gegenüber unge-dottem Wolfram. Da stabile Poren theoretisch einen idealen k -Faktor aufweisen, erscheint die Zielrichtung „stabile Pore“ daher durchaus für gewisse Anwendungen als verfolgenswert.

Ein weiterer Ansatzpunkt für die Legierungsvariation besteht darin, die Lage der theoretisch begründeten optimalen Teilchengröße zu ermitteln und diesen Wert im Werkstoff gezielt einzustellen. Bild 9 zeigt das beispielsweise für dispersionsgehärtetes Aluminium zu erwartende Kriechfestigkeitsmaximum bei einer Teilchengröße von etwa 3 nm. Da in dieser Legierung die durch Reaktionsmahlen erzeugte Teilchengröße um mehr als eine Größenordnung höher liegt (gestrichelte Vertikale in Bild 9), erscheint eine feinere Verteilung – sofern verfahrenstechnisch realisierbar – besonders aussichtsreich. Eine bloße Erhöhung des Volumenanteils bei gleichbleibender Teilchengröße ist gegenüber dem Anpeilen der optimalen Teilchengröße fast wirkungslos (bei Verdoppelung des Volumenanteils ergibt sich eine nur geringe Verbesserung entsprechend der Länge des Pfeils in Bild 9).

Als weitere Möglichkeit bietet sich an, eine suboptimale („unteralterte“) Teilchengröße einzustellen; damit ließe sich ein bestimmtes Ausmaß an einsetzbedingter Teilchenvergrößerung abfangen, was für weniger reifungsbeständige Dispersoide interessant sein könnte. Im Bereich des Maximums reagiert die Kriechfestigkeit nämlich unwesentlich auf geringfügige Vergrößerungsprozesse. Insgesamt ist also die Strategie der Teilchengrößenoptimierung recht aussichtsreich, zumal sie bislang aufgrund des fehlenden theoretischen Hintergrunds nicht als vorrangig empfunden und daher auch kaum angewandt wurde.

Die im vorhergehenden Hauptkapitel beschriebenen Untersuchungen haben deutlich gezeigt, daß der Effekt der Dispersionshärtung bei hohen Temperaturen nur dann voll ausgenutzt werden kann, wenn unerwünschte Korngrenzenefekte unterdrückt werden. Insbesondere der positive Einfluß einer ge-

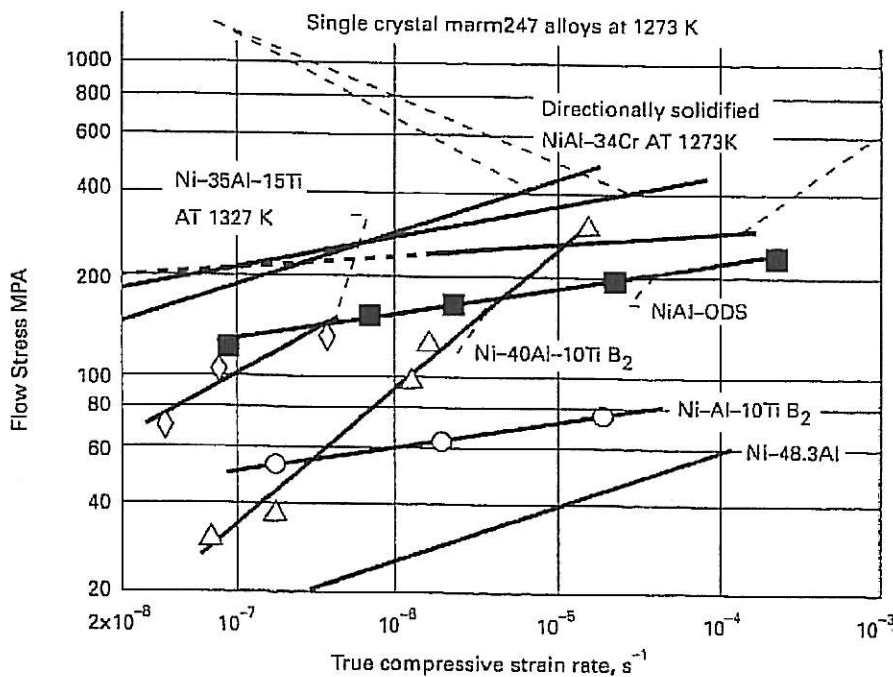


Bild 10. Vergleich der Kriechfestigkeiten von mechanisch legiertem NiAl (NiAl-ODS) mit reinem NiAl und fortgeschrittenen Ni-Basis-Superlegierungen (Daten gemessen bei 1300 K unter Druck). (Aus Whiltnerberger, Arzt und Luton [37])

streckten Kornstruktur ist gut dokumentiert und verstanden. Durch Zonenrekristallisation läßt sich zwar bereits eine ausreichende Streckung in Strangpreßrichtung erreichen, aber dies führt meist zu deutlich schwächeren Eigenschaftswerten in den Querrichtungen. Durch Einstellen einer zusätzlichen Streckung in einer Querrichtung könnte diese Richtung zwar im Prinzip ebenfalls begünstigt werden; es bleibt aber die extreme Anisotropie bezüglich der dritten Richtung. Die Unterbindung des Diffusionskriechens in Querrichtung erfordert wiederum möglichst große Kombreiten, was andererseits das Kornstreckungsverhältnis in Längsrichtung beeinträchtigt. Diese Ausführungen belegen, daß der Polykristall für Hochtemperaturanwendungen letztlich immer ein Kompromiß bleiben muß. Als Endziel wäre daher der dispersionsgehärtete „Einkristall“ erstrebenswert, der allerdings reproduzierbar aus dem feinkörnigen Strangpreßzustand hergestellt werden müßte.

Gerade in bezug auf diese Reproduzierbarkeit sind beim derzeitigen Stand der Verfahrenstechnik ernsthafte Zweifel angebracht. Zum Beispiel sind die unerwünschten Feinkornbereiche, die zur Ermüdungsrisseinführung führen, praktisch nicht vollständig zu beseitigen. Hier muß allerdings auch darauf hingewiesen werden, daß die Mechanismen der Rekristallisation in komplizierten Legie-

rungen noch völlig unzureichend verstanden werden. Erst kürzlich wurde auf die mögliche Bedeutung der Karbide, die in diesem Zusammenhang bislang fast völlig außer acht gelassen worden waren, für die Rekristallisationsbedingungen bei ODS-Superlegierungen hingewiesen [35,36]. Es ist denkbar, daß verbessertes Verständnis auf diesem Gebiet zusätzliche Kriterien für die Optimierung der Legierungszusammensetzung - und zwar aus dem Blickwinkel der Rekristallisierbarkeit - liefern würde.

Schließlich besteht die wohl interessanteste Herausforderung derzeit darin, neue Matrixwerkstoffe für die Dispersionshärtung zu erschließen. Dazu bieten sich vor allem geordnete intermetallische Phasen an, von denen manche gute Kurzzeitfestigkeiten besitzen, aber in der Kriechbeständigkeit nicht an konventionelle Superlegierungen heranreichen. Beispielsweise weist NiAl, eine intermetallische Phase mit kubischer B2-Struktur, relativ niedrige Dichte und ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit auf, seine Kriechfestigkeit liegt aber in monolithischer Form um mindestens eine Größenordnung unter der von fortgeschrittenen Ni-Basis-Superlegierungen (Bild 10). Neben der Verfestigung durch Einbringen von Karbiden und Boriden durch Rascherstarrungstechniken wurden auch schon erste Versuche zur Dispersionshärtung mittels mechanischem Legieren unternommen. Die bisherigen Ergebnisse sind zwar widersprüchlich, in mindestens einem Fall [37, 38] konnte aber eine signifikante Steigerung der Kriechfestigkeit um den Faktor 6 gegenüber dispersoidfreiem NiAl und um den Faktor 2 gegenüber einer boridgehärteten Variante erzielt werden. Damit werden die Eigen-

schaften interessant im Vergleich zu einkristallinen Superlegierungen (Bild 10), die noch einen beträchtlichen zeitlichen Entwicklungsvorsprung genießen. Dieser erste Erfolg ist um so ermutigender, als die Gefügeuntersuchungen noch keine günstige Dispersoidverteilung erkennen ließen [37]; es besteht also hier, wie auch bei anderen intermetallischen Phasen, noch bedeutendes Entwicklungspotential.

Diese Zielrichtung birgt auch noch interessante ungelöste Grundlagenprobleme. Beispielsweise sind in geordneten Phasen die Versetzungsmechanismen der Wechselwirkung mit Dispersoiden nur ansatzweise untersucht. Erste Arbeiten aus unserem Institut [39] legen nahe, daß sich bei gezielter Wahl der Dispersoidparameter Kriechfestigkeit und die Duktilität, letztere über den Mechanismus der Feinkornstabilisierung, gleichzeitig positiv beeinflussen lassen. Eine der Voraussetzungen ist, daß die Prinzipien des kriechfesten Feinkorns, die bei dispersionsgehärteten Aluminiumlegierungen vorherrschen, auf intermetallische Phasen übertragen werden können. Die Zukunft wird zeigen, wie die Grundlagenforschung - inspiriert durch die Erfolge bei der Erforschung der Hochtemperaturfestigkeit in verschiedenen Legierungssystemen und in engem Verein mit der technischen Entwicklung - mithelfen kann, den Weg zu neuen Ufern auf diesem Gebiet der Werkstoffentwicklung zu weisen.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Überblick über neuere Ergebnisse der Grundlagenforschung auf dem Gebiet metallischer Hochtemperaturwerkstoffe, mit Betonung der dispersionsgehärteten Werkstoffe, gegeben. Aus diesen Kenntnissen lassen sich für künftige Legierungen mögliche Verbesserungsmaßnahmen ableiten, die im einzelnen folgende Punkte betreffen:

- Optimierung von Teilchen (Dispersoiden) als wirksame Versetzungshindernisse mit besonderer Beachtung der Teilchen-Matrix-Grenzfläche
- Einstellung des Korngrenzenverlaufs zur Vermeidung von vorzeitigem interkristallinem Bruch durch Kornstreckung, Textureinstellung oder Einkristallherstellung
- Wahl von neuen Matrixwerkstoffen wie beispielsweise intermetallischen Phasen, die im Verein mit Dispersionshärtung neue Eigenschaftsprofile und damit Anwendungsgebiete gewinnen können

In all diesen Fällen erscheint das Entwicklungspotential noch beträchtlich; um es zu realisieren, bedarf es weiterhin - und wahrscheinlich in zunehmendem Maße - der gemeinsamen Anstrengungen von Grundlagenforschung und technischer Entwicklung.

Literatur

- 1 J. S. Benjamin: *Met. Trans.* 1 (1970) 2943.
- 2 J. S. Benjamin. In „New Materials by Mechanical Alloying Techniques“, E. Arzt and L. Schultz (eds.), DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1989, p. 3.
- 3 R. C. Benn and P. K. Mirchandani: in „New Materials by Mechanical Alloying Techniques“, E. Arzt and L. Schultz (eds.), DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1989, p. 19.
- 4 R. F. Singer and E. Arzt: in „High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1986“, W. Betz, R. Brunctaud, D. Coutsouradis, H. Fischmeister, T. B. Gibbons, I. Kvernes, Y. Lindblom, J. B. Marriot, D. B. Meadowcroft (eds.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1986, p. 97.
- 5 G. Jangg: in „New Materials by Mechanical Alloying Techniques“, E. Arzt and L. Schultz (eds.), DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1989, p. 39.
- 6 *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, E. Arzt and L. Schultz (eds.), DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1989 (7) R. W. Lund and W. D. Nix: *Acta metall.* 24 (1976) 469.
- 7 R. W. Lund und W. D. Nix: *Acta metall.* 24 (1976), 469.
- 8 J. D. Whittenberger: *Met. Trans.* 15A (1984), 1753.
- 9 E. Arzt and J. Rösler: in „Dispersion Strengthened Aluminium Alloys“, Y.-W. Kim and W. M. Griffith (eds.), TMS, Warrendale.
- 10 J. H. Gittus: *Proc. R. Soc. A342* (1975), 279.
- 11 E. Arzt: in „New Materials by Mechanical Alloying Techniques“, E. Arzt and L. Schultz (eds.), DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1989, p. 185, and E. Arzt, *Res. Mech.*, in Druck.
- 12 L. M. Brown and R. K. Ham: in „Strengthening Methods in Crystals“, A. Kelly and R. B. Nicholson (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 9.
- 13 R. S. W. Shewfelt and L. M. Brown: *Phil. Mag.* 30 (1974), 1135, und 35 (1977), 945.
- 14 J. Rösler and E. Arzt: *Acta metall.* 36 (1988), 1043.
- 15 E. Arzt and E. Rösler: *Acta metall.* 36 (1988), 1053.
- 16 J. H. Schröder and E. Arzt: *Scripta metall.* 19 (1985), 1129.
- 17 E. Arzt and D. S. Wilkinson: *Acta metall.* 34 (1986), 1893.
- 18 J. Rösler and E. Arzt: *Acta metall. mater.* 38 (1990), 671.
- 19 B. A. Wilcox and A. H. Clauer: *Acta metall.* 20 (1972), 743.
- 20 E. Arzt and R. F. Singer: in „Superalloys 1984“, M. Gell, C. S. Kortovich, R. H. Bricknell, W. B. Kent und J. F. Radavich (eds.), AIME, 1984, p. 367.
- 21 H. Zeizinger and E. Arzt: *Z. Metallkde.* 79 (1988), 774.
- 22 J. J. Stephens and W. d. Nix: *Met. Trans.* 7A (1986), 281.
- 23 R. Timmins and E. Arzt: *Scripta metall.* 22 (1988), 1353.
- 24 R. Timmins and E. Arzt: erscheint in „ASM Conf. on Structural Applications of Mechanical Alloying“, March 1990, Myrtle Beach, U.S.A.
- 25 E. Arzt and R. Joos: *Scripta metall.* 23 (1988), 1595.
- 26 J. Rösler, R. Joos and E. Arzt: erscheint demnächst.
- 27 W. Hoffelner and R. F. Singer: *Met. Trans.* 7A (1976), 435.
- 28 J. Bressers and E. Arzt: in „High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications“ W. Betz et al. (eds.), D. Reidel Publishing Company, 1986, p. 97.
- 29 D. M. Elzey: Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1989, veröffentlicht in *Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 5*, 1987, Nr. 175.
- 30 D. M. Elzey and E. Arzt: in „New Materials by Mechanical Alloying Techniques“, E. Arzt and L. Schultz (eds.), DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1989, p. 231.
- 31 D.M. Elzey and E. Arzt: *Met. Trans.*, erscheint demnächst.
- 32 R. Joos, D. M. Elzey and E. Arzt: erscheint in *Proc. of the 4th Conf. „High Temperature Materials for Power Engineering 1990“*, Liege, Belgium, 1990.
- 33 H. F. Fischmeister, E. Navara and K. E. Easterling: *Metals Sci. J.* 6 (1972), 211.
- 34 E. D. Hondros: 2nd Int. Conf. Science of Hard Materials, Rhodes, Inst. Phys. Conf. Ser., No. 75, Chap. 2, 1986, p. 121.
- 35 C. P. Jongenburger, K. Lempenauer, E. Arzt: in „Solid State Powder Processing“, A. H. Clauer and J. J. deBarbadillo (eds.), TMS, 1990, p. 181.
- 36 K. Lempenauer and E. Arzt: erscheint demnächst.
- 37 J. D. Whittenberger, E. Arzt and M. J. Luton: *J. Mat. Res.* 5 (1990), 271.
- 38 J. D. Whittenberger, E. Arzt and M. J. Luton: *Proc. MRS Meeting, San Francisco*, 1990, in Druck.
- 39 J. Rösler: Max-Planck-Institut für Metallforschung, unveröffentlichte Arbeiten.