

Sonderbände der Praktischen Metallographie
Herausgegeben von **Günter Petzow**

Metallographie –
Präparationstechnik und Gefügeinterpretation
metallischer und nichtmetallischer Werkstoffe

Bearbeiter:
Karin Dieser
Wolf-Ulrich Kopp
Isolde Gräf
Sigrid Weber



RN 1500(1R1)

Berichte der Metallographie-Tagung Osnabrück
16. bis 18. September 1987

Veranstalter:

Fachausschuß Metallographie
der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde

Unterausschuß Metallographie im Werkstoffausschuß
des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute

Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung
an der Montanuniversität Leoben

Technisch-Wissenschaftlicher Verein
„Eisenhütte Österreich“

Deutsche Keramische Gesellschaft



Dr. Riederer-Verlag GmbH, Stuttgart 1988

✂

ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DISPERSIONSGEHÄRTETEN SUPERLEGIERUNGEN

J.H. Schröder und E. Arzt

Max-Planck-Institut für Metallforschung
Institut für Werkstoffwissenschaften
Seestraße 92, 7000 Stuttgart 1

Kurzfassung

Oxid-dispensionsgehärtete (ODS) Superlegierungen besitzen eine hohe Kriechfestigkeit bis zu Temperaturen über 1000 °C. Dies wird durch eine feine Dispersion von inkohärenten Y_2O_3 -Teilchen in Verbindung mit einem langgestreckten Korngefüge bewirkt. Um die Herstellung und die Eigenschaften von Dispersionslegierungen besser verstehen zu können, wurden neben dem Korngefüge vor allem die Art und die Abstandsverteilung der Dispersoide charakterisiert und durch die einzelnen Produktionsschritte verfolgt. Da die Wechselwirkungen zwischen Gitterversetzungen und Dispersoiden die Hochtemperaturverformung bestimmen, wurden in kriechverformten Proben die Versetzungsstruktur, insbesondere die Konfigurationen der Versetzungen an den Dispersoiden, mit TEM-Stereobildern und mittels der "weak-beam" Technik studiert. Außerdem konnten Verzerungsfelder um die Dispersoide im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht werden. Die Ergebnisse führen zu einem verbesserten Verständnis der Dispersionshärtung bei hohen Temperaturen und geben Hinweise für die optimale Ausnutzung dieses Härtemechanismus.

Abstract

ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATION OF DISPERSION STRENGTHENED SUPERALLOYS

Oxide dispersion strengthened (ODS) superalloys possess a high creep strength up to temperatures above 1000°C. This is due to a fine dispersion of incoherent Y_2O_3 particles in connection with a highly elongated grain structure. To investigate the production and properties of ODS alloys, the grain structure was studied and the shape and distribution of dispersoids were characterized after each of the various production steps. Because the interactions between lattice dislocations and dispersoids control the deformation behaviour at high temperatures, the dislocation-dispersoid configurations in crept specimens have been studied by a TEM stereo technique and under weak-beam conditions. It was possible to detect strain fields around

the dispersoids using TEM. The results lead to an improved understanding of dispersion strengthening at high temperatures and provide guidelines for the optimum use of this strengthening mechanism.

1. Einleitung

Oxiddispersionsgehärtete¹ Superlegierungen stellen eine wichtige Klasse metallischer Hochtemperaturwerkstoffe dar. Sie werden bereits in Gasturbinen, Verbrennungsmotoren und chemischen Apparaten für extrem beanspruchte Teile eingesetzt /1/. Aus einem Vergleich der Kriechfestigkeiten erkennt man deutlich, daß bei Temperaturen über 900 °C die ODS-Superlegierungen herkömmlichen Hochtemperaturlegierungen überlegen sind (Abb. 1).

Diese außergewöhnlich gute Hochtemperaturfestigkeit beruht auf einer feinen Dispersion von nichtschneidbaren Yttriumoxid-Teilchen (den "Dispersoiden"), die bis zu hohen Temperaturen thermisch stabile Hindernisse für die Versetzungsbewegung darstellen. Die Dispersoide erzeugen einen deutlichen Kriechwiderstand selbst bei homologen Temperaturen von 0.9, bei denen andere Festigkeitsmechanismen, wie Mischkristall- und Ausscheidungshärtung, nur noch schwach wirksam sind.

Die hohe Festigkeit von ODS-Legierungen läßt sich aber nur dann ausnützen, wenn der schädliche Einfluß der Korngrenzen unterdrückt werden kann. Man erreicht das durch Einstellen eines langgestreckten Korngefüges, das Korngrenzgleiten und interkristalline Rißbildung bei hohen Temperaturen vermeiden soll. Ab einem kritischen Kornstreckungsverhältnis von ungefähr 15 wird der Einfluß der Korngrenzen auf die Kriechfestigkeit vernachlässigbar /2/.

Diese zwei Charakteristika der ODS-Legierungen - das langgestreckte Korngefüge und die Dispersoide - wurden mit verschiedenen metallographischen Methoden untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse werden in dieser Arbeit beschrieben. Auf die aus diesen Untersuchungen hervorgegangenen neuen metallphysikalischen Erkenntnisse wird kurz eingegangen; für nähere Einzelheiten verweisen wir auf ausführlichere Arbeiten /3-8/.

2. Beschreibung des Korngefüges

Die Produktionsschritte einer ODS-Legierung sind in Abb. 2 dargestellt: Das reine Yttriumoxidpulver wird mit zum Teil vorlegierten Pulvern der Matrixbestandteile

¹ engl. "oxide dispersion strengthened" = ODS

in einem Attritor vermahlen; dabei wird es durch "mechanisches Legieren" in die Matrix inkorporiert. Anschließend wird dieses Pulver zur Kompaktierung bei hohen Temperaturen stranggepreßt, rekristallisiert und gegebenenfalls noch wärmebehandelt.

Nach diesem Produktionsprozeß können in einer ODS-Legierung Gefügefehler auftauchen: so sind z.B. nicht-rekristallisierte Feinkornbereiche bei Ermüdungsbeanspruchung oftmals rißauslösend /7/. Zur Kontrolle des Effektes der sekundären Rekristallisation zu einem langgestreckten Korngefüge, zur Bestimmung des Kornstreckungsverhältnisses und zur Erfassung von nicht-rekristallisierten Bereichen mußten möglichst alle Körner deutlich unterscheidbar angeätzt werden.

Dazu wurde auf Ni-Basis- und Fe-Basis-ODS-Legierungen eine Niederschlagsätzung durchgeführt, die unter polarisiertem Licht kontrastreiche Farbunterschiede zwischen den einzelnen Körnern ergab. Als Ätzlösung wurde Beraha III, Stammlösung und 2 g Ferrichlorid verwendet.

Stammlösung: 50 g Ammoniumbifluorid
600 ml dest. H₂O
400 ml konz. HCl

Diese Methode hat den Vorteil, daß die meisten Körner - trotz geringer Orientierungsunterschiede - durch unterschiedliche Farbnuancen aufgelöst werden können (Abb. 3). Durch Drehen des Analysators können schwache Kontraste zwischen Körnern verstärkt werden. Die nicht vollständig rekristallisierten Bereiche oder Defekte fallen klar auf. Diese Ätzmethode bildet also eine wichtige Grundlage für das Studium der Rekristallisation von ODS-Legierungen.

3. Charakterisierung der Dispersoide

Die Verteilung der Dispersoide beim Mechanischen Legieren ist entscheidend für die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts. Das Dispersoid wurde vom reinen Pulver über das Mechanische Legieren bis hin zum stranggepreßten und rekristallisierten Produkt elektronenmikroskopisch verfolgt, um etwaige Veränderungen in der Morphologie und in der Homogenität der Verteilung der Dispersoide festzustellen.

Abb. 4 zeigt das reine Yttriumoxidpulver vor dem Mahlen, das auf einen Kollodiumfilm sorgfältig aufgeschüttet wurde; die Pulverteilchen sind kantig und haben einen mittleren Durchmesser von ca. 30 nm.

Die TEM-Präparation des mechanisch legierten ODS-Pulvers ist prinzipiell schwierig, da ein gleichmäßiges Dünnen von ODS-Pulverteilchen und Einbettmaterial nur schwer zu

erreichen ist. Schließlich wurde das Pulver doppelseitig galvanisch vernickelt und, nach dem Dünnschleifen mit einem "Dimpler", ionengedünnt. Dies ergab dann elektronentransparente Bereiche von ca. 500 nm Größe. Stranggepreßtes Kompaktmaterial konnte auf übliche Weise elektrolytisch gedünnt werden, wobei ein Elektrolyt aus Perchlorsäure (7,5 %) und Methanol Verwendung fand.

An TEM-Aufnahmen - ein Beispiel zeigt Abb. 5 - wurde eine Größenverteilung von Dispersoiden in ODS-Pulverteilchen bestimmt. Der mittlere Durchmesser der meist kugelförmigen Dispersoide betrug hier nur 13 nm. Das bedeutet, daß die Dispersoide während des Mechanischen Legierens offensichtlich zerkleinert und eingeformt wurden.

Abb. 6 zeigt die homogene Verteilung der Dispersoide nach Strangpressen und Rekristallisation. Die Durchmesser-Verteilung der Dispersoide ähnelt einer Log-Normalverteilung mit einem Mittelwert von 33 nm (Abb. 7). Dieses Anwachsen des Dispersoiddurchmessers ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich das Yttriumoxid mit Aluminium aus der Matrix zu einem Y-Al-Granat verbunden hat /9/.

Für die Wechselwirkung der Dispersoide mit wandernden Gitterversetzungen - und damit für die Festigkeit - ist der Abstand der Dispersoide in der Gleitebene entscheidend. Allgemein läßt sich der mittlere ebene Dispersoidabstand ℓ aus den Kennwerten der logarithmischen Normalverteilung der Dispersoiddurchmesser und dem Volumenanteil f berechnen.

Das Ergebnis lautet (nach Ashby und Ebeling /12/):

$$\ell = \left[\frac{\pi}{6f} \left(1 + \frac{\sigma^2}{\mu^2} \right) \right]^{1/2} \mu - (\pi/4) \mu$$

Aus dem Histogramm in Abb. 7 ergeben sich ein Mittelwert $\mu = 33$ nm und eine Standardabweichung $\sigma = 14$ nm. Der mittlere Dispersoidabstand in der Ebene beträgt demnach 138 nm. Es gilt also ein voraussichtlich höherer als der bisher mit ca. 100 nm angenommene Wert, z.B. in /1/.

4. Studium der Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und Dispersoiden

Um das Verhalten von Dispersionslegierungen bei Hochtemperaturverformung besser verstehen zu können, untersuchten wir Versetzungsstrukturen, die sich nach Kriechverformung bei Temperaturen von bis zu 1050 °C eingestellt hatten. Um ein Rückwärtsgleiten der Versetzungen zu erschweren, wurde die Probe unter Last abgekühlt. Im TEM wurden individuelle Teilchen-Versetzungs-Konfigurationen untersucht. Um den genauen Verlauf der Versetzung am Teilchen beobachten zu können, wurde die Abbildung meist

unter "weak-beam" Bedingungen durchgeführt /3/. Die deutlich höhere Auflösung durch die "weak-beam"-Technik im Gegensatz zum Hellfeld verdeutlicht Abb. 8: Die Versetzung ist in der Dispersoid-Matrix Grenzfläche in einer "weak-beam"-Aufnahme deutlich zu erkennen.

Während des intensiven TEM-Studiums der Dispersoid-Versetzungswechselwirkungen fiel eine Konfiguration sehr häufig auf. Sie zeigt im Prinzip immer folgende Merkmale (Abb. 8b und 9): Die Krümmungen der Versetzung in der Matrix und am Teilchen besitzen dasselbe Vorzeichen. Die Krümmung der Versetzung zeigt die Richtung der wirkenden Schubspannung an. Da bekannt ist, daß die Versetzungen bei hoher Temperatur über die Dispersoide klettern können, muß man annehmen, daß die Versetzung das Teilchen bereits überklettert hat und sich im Endstadium des Kletterns befindet.

Um diese Konfigurationen auch räumlich betrachten zu können, nahmen wir im TEM Stereobilder auf; dazu wurde die Probe jeweils um einen Winkel von ca. 5° in positive und in negative Richtung verkippt. Als Kippachse diente der Beugungsvektor, um in beiden Fällen dieselben Abbildungsbedingungen zu gewährleisten. An diesen Stereobildern war zu erkennen, daß die Versetzungen in die Teilchen/Matrix-Grenzfläche hineinlaufen und tatsächlich mit den Dispersoiden wechselwirken.

Diese Dispersoid-Versetzungskonfigurationen legen den Schluß nahe, daß zwischen Dispersoid und Versetzung eine anziehende Wechselwirkung besteht. Dies wird auch dadurch unterstrichen, daß die Versetzung an dem Punkt, an dem sie das Teilchen verläßt, eine scharfe Krümmung aufweist.

Als Ursache für eine anziehende Wechselwirkung kommen zunächst Fehlpassungs-Spannungen um die Oxidteilchen, bewirkt durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Dispersoide und der Matrix, in Frage. Tatsächlich wurden im TEM wiederholt um die Dispersoide halbmondförmige Hell-Dunkel Oszillationen beobachtet, die typisch für Verzerrungsfelder sind (Abb. 10). Ob diese Verzerrungsfelder auch bei erhöhter Temperatur existieren, wurde in einem Aufheizexperiment überprüft: In einem Heizhalter konnten diese Verzerrungsfelder im TEM in-situ bis zu Temperaturen von 650 °C studiert werden. Obwohl bei 650 °C keine Spannungen mehr zu beobachten waren, wird die Versetzung aber immer noch von Teilchen festgehalten. Deshalb sind für die anziehende Wechselwirkung keine thermischen Fehlpassungs-Spannungen verantwortlich /8/.

Die alternative Erklärung für die Anziehungskraft besteht darin, daß eine Versetzung in der Nähe einer inkohärenten Grenzfläche einen Teil ihres Verzerrungsfeldes bei hohen Temperaturen durch Diffusion abbauen kann. Dieser Effekt ist theoretisch eingehend untersucht worden /10/. Ausführliche Modellrechnungen /4/ zeigen, daß eine

nur geringe Anziehungskraft ausreicht, um die Ablösung der Versetzung vom Dispersoid zum festigkeitsbestimmenden Ereignis zu machen. Ohne eine anziehende Wechselwirkung dieser Art ließe sich der starke Einfluß von Dispersoiden auf die Hochtemperaturfestigkeit auch nicht annähernd erklären /11/.

Neben der Verteilung der Dispersoide bestimmt die Dispersoid-Matrix-Grenzfläche über ihre Anziehungskraft auf Versetzungen die Kriechfestigkeit von ODS-Legierungen. Den Grenzflächeneigenschaften muß deshalb bei der Weiterentwicklung von ODS-Legierungen verstärkt Aufmerksamkeit gewidmet werden.

5. Zusammenfassung

Es wurden zwei charakteristische Merkmale von ODS-Superlegierungen untersucht: das langgestreckte Korngefüge und die Verteilung der Dispersoide. Ausführliche TEM-Beobachtungen unter weak-beam Bedingungen und mittels Stereobilder und in-situ Heizversuchen ergaben, daß zwischen den Dispersoiden und den Versetzungen eine anziehende Wechselwirkung besteht. Dies führte zu der Erkenntnis, daß die Hochtemperaturfestigkeit von ODS-Legierungen wesentlich durch die Eigenschaften der Dispersoid-Matrix-Grenzflächen bestimmt wird.

6. Literatur

- /1/ R.F. Singer und E. Arzt, in "High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1986", Conf. Proc. Liège, Reidel, Dordrecht, S. 97 (1986)
- /2/ E. Arzt und R.F. Singer, in "Superalloys 1984", M. Gell et al. (Hrsg.), Conf. Proc., AIME, S. 369 (1984)
- /3/ J.H. Schröder und E. Arzt, Scripta Met. 19, 1129 (1985)
- /4/ E. Arzt und D.S. Wilkinson, Acta Met. 34, 1893 (1986)
- /5/ E. Arzt und J.H. Schröder, in "High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1986", Conf. Proc. Liège, Reidel, Dordrecht, S. 1037 (1986)
- /6/ E. Arzt, J. Rösler und J.H. Schröder, in "Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures", B. Wilshire and R.W. Evans (Hrsg.), The Institute of Metals, London, S. 217 (1987)
- /7/ E. Arzt, D. Elzey und J.H. Schröder, in "Advanced Materials and Processing Techniques for Structural Applications", ASM Europe Technical Conference, Paris (1987), erscheint demnächst
- /8/ J.H. Schröder, Dissertation, Universität Stuttgart (1987)
- /9/ M. Raghavan, J.W. Steeds und R. Petkovic-Luton, Met. Trans 13A, 953 (1982)
- /10/ D.J. Srolovitz, M.J. Luton, R. Petkovic-Luton, D.M. Barnett und W.D. Nix, Acta Met. 32, 1079 (1984)

/11/ E. Arzt und J. Rösler, Acta met., im Druck

/12/ M.F. Ashby und R. Ebeling, Trans. Met. Soc. AIME 236, 1396 (1966)

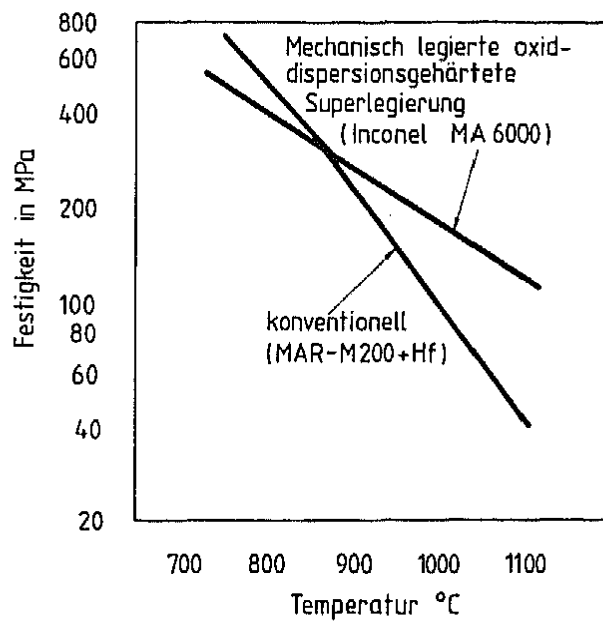


Abb. 1: Vergleich der Kriechfestigkeit einer ODS-Superlegierung mit einer konventionellen Legierung.

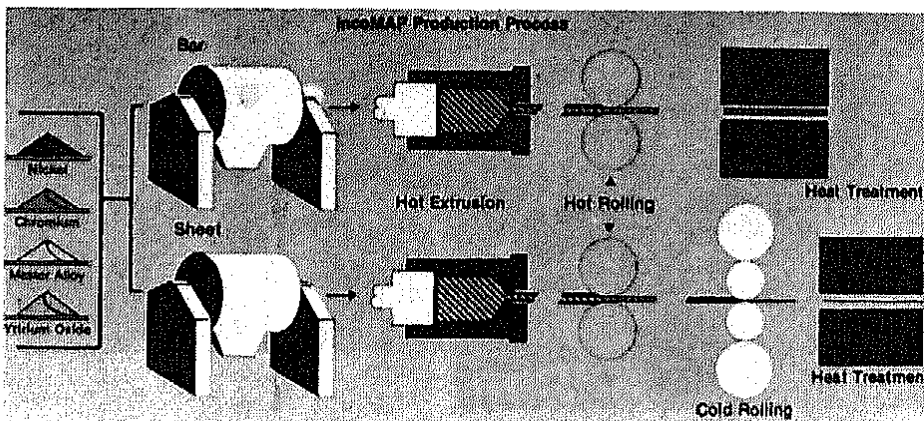


Abb. 2: Produktionsschritte einer ODS-Superlegierung.



Abb. 3: Langgestrecktes Korngefüge einer ODS-Legierung; Niederschlagsätzung Beraha III.

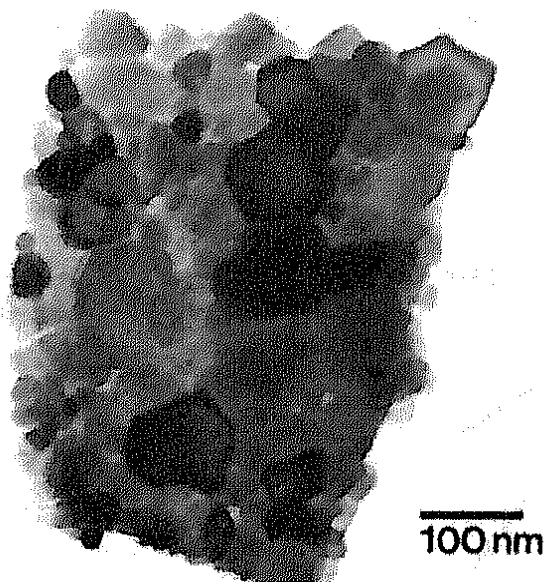


Abb. 4: Reines Yttrium-oxid - Pulver.

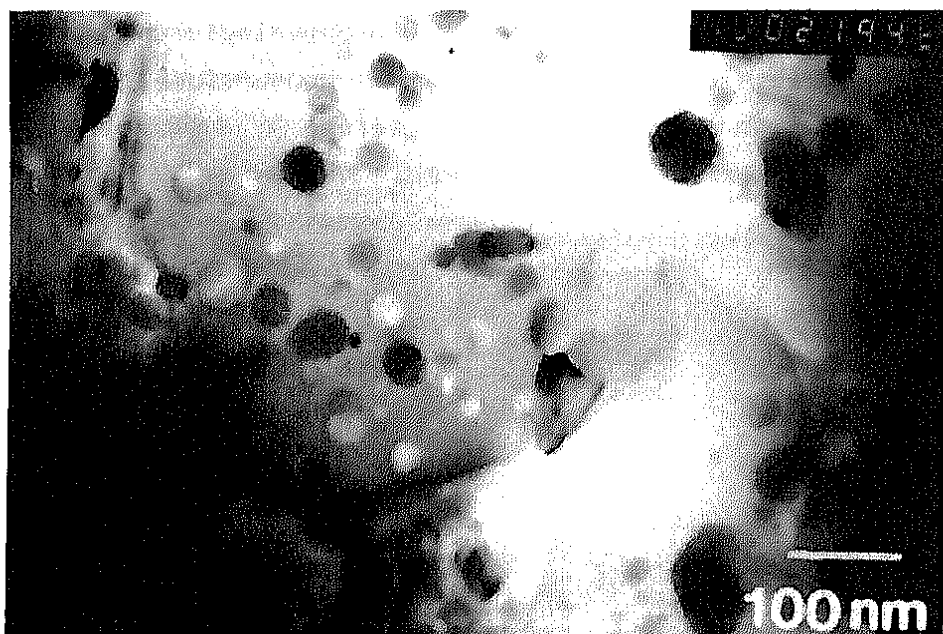


Abb. 5: Y_2O_3 -Dispersoide im ODS Pulver.

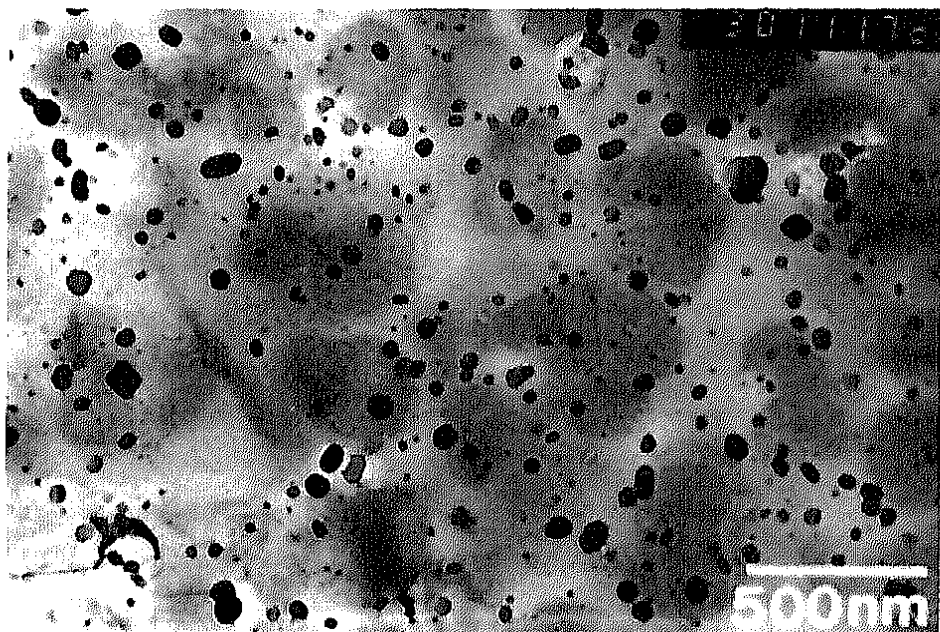


Abb. 6: Dispersoide in einer rekristallisierten-ODS-Legierung.

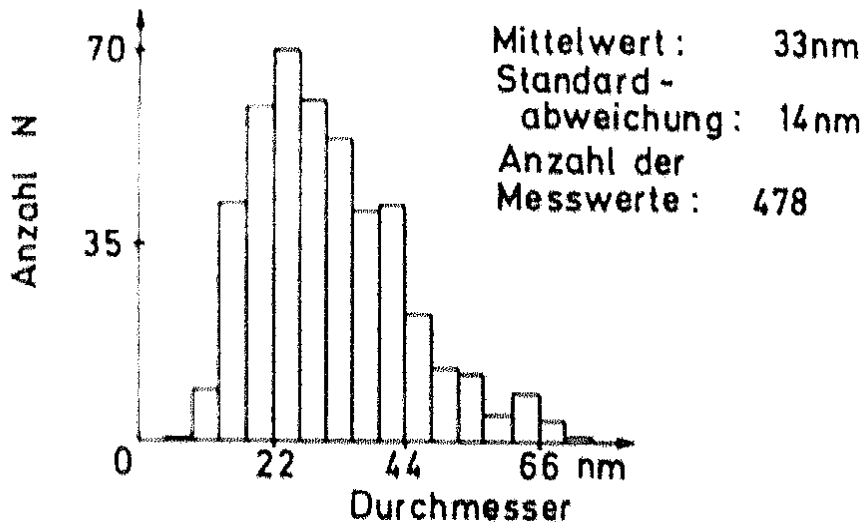


Abb. 7: Log-Normalverteilung der Durchmesser der Dispersoide aus Abb. 6.

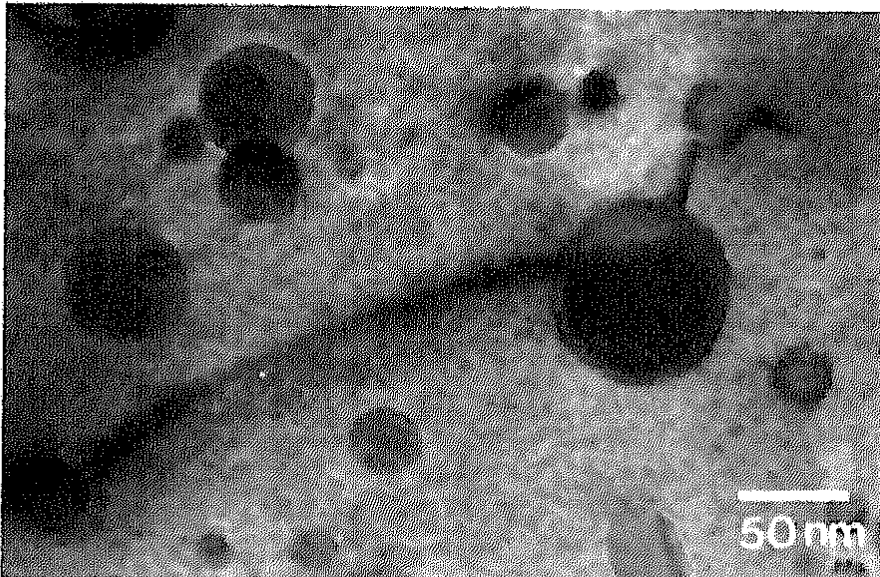
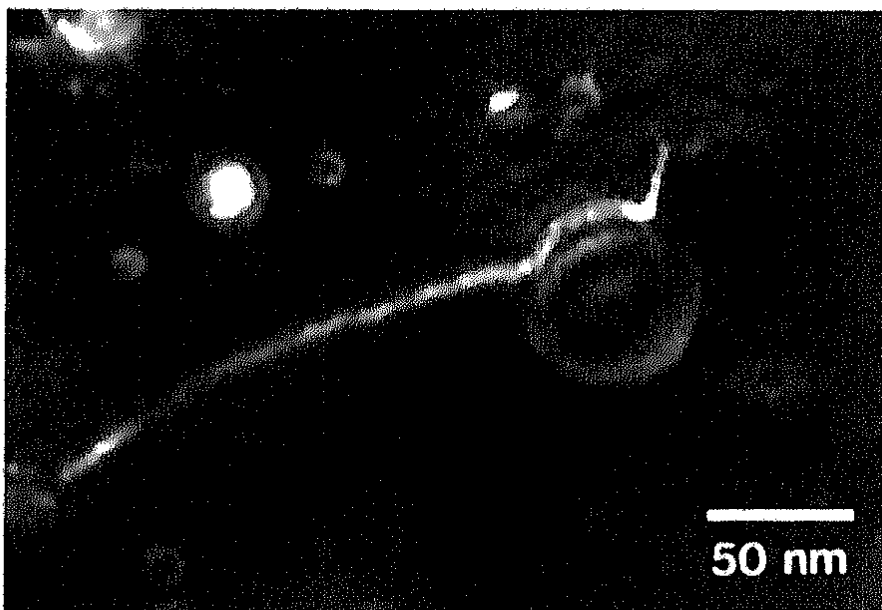


Abb. 8: a) Hellfeld-Aufnahme einer typischen Dispersoid-Versetzungskonfiguration.



b) Aufnahme unter "weak-beam"-Bedingungen.

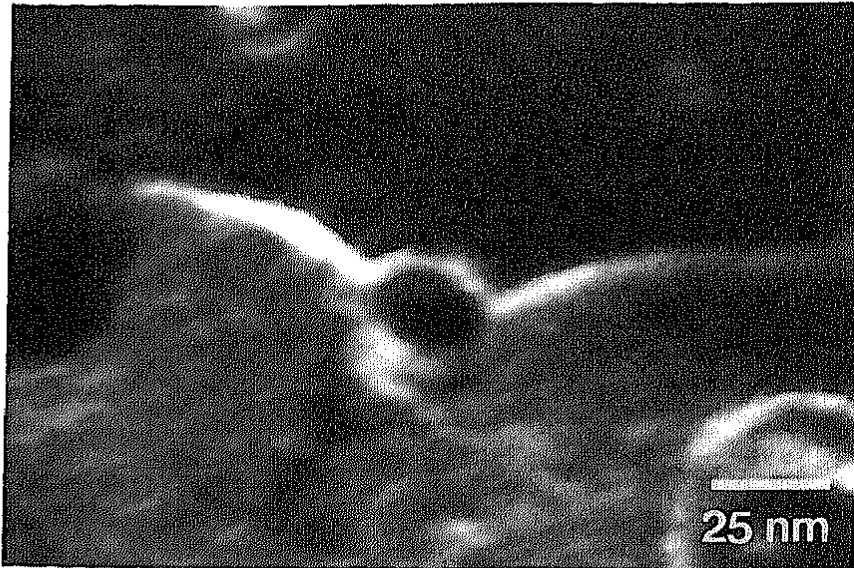


Abb. 9: Versetzung, die an der "Rückseite" eines Dispersoids hängt.

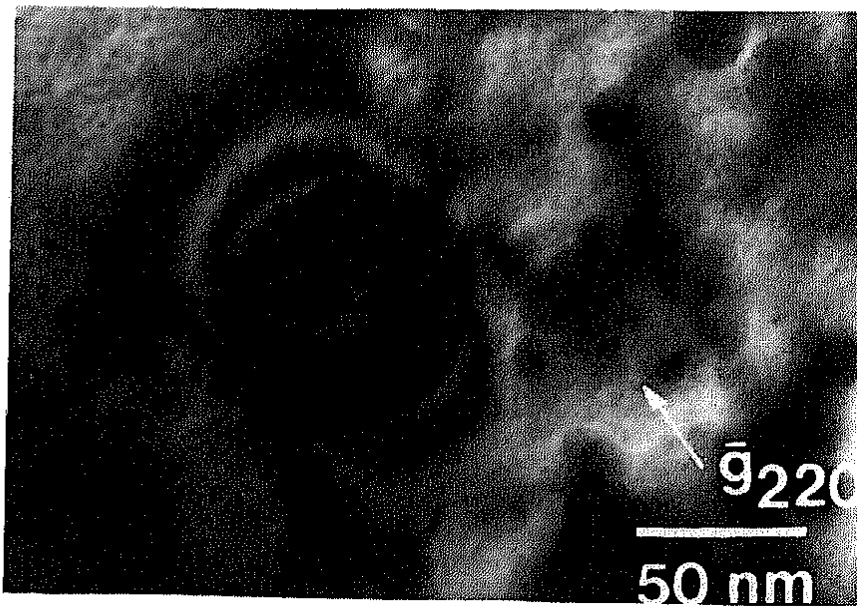


Abb. 10: Hell-Dunkel-Oszillationen, die ein Verzerrungsfeld um das Dispersoid anzeigen.