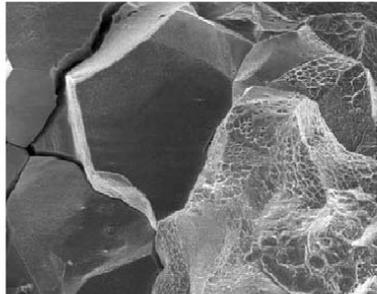




Martin Götting (Autor)
**Modellierung des Kriechrischwachstums von
Nickelbasis-Superlegierungen**

Martin Götting

**Modellierung des Kriechrischwachstums
von Nickelbasis-Superlegierungen**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2621>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1. Einleitung

Eine zentrale Basis unseres Wohlstands ist die Energieversorgung. Sie ist nötig für die Versorgung der Haushalte und für die industrielle Produktion von Gütern. Die Bruttoenergieproduktion betrug 2002 in Deutschland 571 TWh. Der Anteil der fossilen Brennstoffe lag bei 60,3% [123]. Es lässt sich leicht vorstellen, dass diese Energiequelle irgendwann aufgebraucht sein wird. Das zweite große Problem betrifft die Umweltverschmutzung. Der weltweite Ausstoß an Kohlendioxid, der durch den Menschen verursacht wurde, lag 2003 bei etwa $2,4 \cdot 10^{13}$ kg. Davon entfielen $5,4 \cdot 10^{12}$ kg auf Kohlekraftwerke [174]. Leider beschränkt sich der Ausstoß nicht nur auf diesen Schadstoff [141, 195, 254].

Eine Verminderung der zu produzierenden Leistung kommt zur Behebung der Probleme nicht in Frage [53, 295]. Für das Wirtschaftswachstum wird Energie benötigt. Das trifft nicht nur auf die Industriestaaten, sondern auch auf die Entwicklungsländer zu, die noch erheblich aufholen müssen. Hier ist mit einem besonders starken Wachstum und mit einer erheblichen Zunahme des Energiebedarfs in Zukunft zu rechnen. Eine technologische Lösung muss folgerichtig gefunden werden.

Ohne die Vor- und Nachteile der einzelnen Möglichkeiten der Energieerzeugung zu diskutieren, kann festgestellt werden, dass die fossilen Energieträger auch in (naher) Zukunft eine wesentliche Bedeutung behalten werden [53, 120, 295]. Eine Optimierung der Energieerzeugung ist deshalb auf jeden Fall angebracht, selbst wenn sie nur die Probleme mindert. Für eine Verbesserung des Wirkungsgrads sprechen neben den bereits genannten Gründen ökonomische Überlegungen. Moderne Kraftwerke mit Dampfturbinen besitzen einen Wirkungsgrad von ungefähr 0,4 bis 0,48 oder knapp darüber [141, 170, 263, 286]. Mit einer Kombination von Gas- und Dampfturbinen lässt sich heutzutage ein maximaler Wirkungsgrad von etwa 0,55 bis 0,6 erzielen [141, 189, 243].

Der maximal mögliche Wirkungsgrad η_{\max} in Wärmekraftmaschinen ergibt sich aus dem Carnotschen Kreisprozess zu

$$\eta_{\max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (1.1)$$

wenn T_1 die Temperatur nach Wärmezufuhr und T_2 die Temperatur nach Entziehung der Energie, die genutzt werden soll, ist [103, 122, 267]¹. Nur eine Erhöhung der Betriebstemperatur kann also zu einem besseren Wirkungsgrad führen.

Dies führt zu neuen Anforderungen sowohl an die Technologie als auch an den Werkstoff, die viele Forschungsarbeiten ins Leben riefen [141, 163, 170, 234, 263, 286]. Darunter befand sich ein Projekt, das sich mit der Entwicklung von Nickelbasis-Superlegierungen

¹Die Verwendung der restlichen Energie, die bisher ungenutzt bleibt, erhöht den effektiven Wirkungsgrad ebenfalls.

für den Einsatz bei einer Betriebstemperatur über 973 K beschäftigte [230]. Verschiedene Anforderungen an den Werkstoff wurden untersucht und in ihrer Gesamtheit betrachtet.

Die Materialien müssen sowohl herstellbar sein, als auch den Belastungen im Betrieb standhalten. Das schließt unter anderem die Gieß-, Umschmelz- und Schmiedbarkeit von großen Bauteilen wie den Turbinenrotoren sowie die Langzeitfestigkeit und die mikrostrukturelle Langzeitstabilität ein. Freckles, Seigerungen und andere Defekte entstehen bei der Herstellung und können sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirken [27, 45, 230, 296]. Der Werkstoff enthält also bereits im Anlieferungszustand Defekte wie Mikrorisse oder Poren [226]. Außerdem erzeugen ungleichmäßige Spannungen und Temperaturen während des Betriebs lokale Kriechschäden, die wachsen und zum Bruch führen können [239]. Deshalb ist es wichtig, dass ein eingesetzter Werkstoff einen hinreichenden Widerstand gegen Risswachstum bietet. Kriechrisswachstumsexperimente dienen der diesbezüglichen Charakterisierung von Materialien. Das so untersuchte Verhalten besitzt in stationären Turbinen zur Energieerzeugung eine entscheidende Bedeutung, weil die Zahl der Anfahr- und Ausschaltvorgänge im Verhältnis zur Betriebszeit gering ist [180].

Verschiedene Werkstoffe verhalten sich abhängig von ihren mechanischen und chemischen Eigenschaften bezüglich ihres Kriechrisswachstumsverhaltens sehr unterschiedlich. Festigkeit, Duktilität und Umgebungsempfindlichkeit lassen die Versuchsergebnisse abhängig vom Werkstoff und den Bedingungen in großen Bandbreiten schwanken [100, 135, 180, 227, 236]. Es ist eine besondere Herausforderung, dass derselbe Werkstoff mit verschiedenen Wärmebehandlungen zu völlig unterschiedlichem Kriechrisswachstum führen kann. So besteht ein elementares Interesse am Verständnis der Mechanismen, die zur Rissausbreitung führen.

Vorhersagen des Verhaltens in künftigen Entwicklungen können nur auf dieser Grundlage erfolgen. Auch teilweises Ersetzen von Experimenten durch Simulationen ist nur so möglich. Das spart Geld und Zeit, ohne auf Sicherheit verzichten zu müssen.

Im Hinblick auf die Anwendung in Dampfturbinen bei einer Betriebstemperatur oberhalb von 973 K werden hier kommerzielle Nickelbasis-Superlegierungen vorwiegend bei dieser Temperatur untersucht. Dabei bieten sich Waspaloy und Inconel 706 an, da neben dem Kriechrisswachstum die Materialeigenschaften ausführlich untersucht wurden.

Die Mechanismen, die den Rissfortschritt bewirken, unterscheiden sich sehr deutlich. Es ist bekannt, dass Kriechen zur Bildung von Poren führt [25, 208, 223]. Aber auch zeitunabhängige Plastizität erzeugt ab einer bestimmten Grenzdehnung Poren [34, 69, 224]. Hinzu treten Gefügeänderungen während des Betriebs bzw. während des Versuchs, die sich auf die mechanischen Eigenschaften auswirken [25, 249, 265]. Nicht zu vernachlässigen ist die Umgebung, die einen erheblichen Einfluss auf das System ausüben kann [67, 95, 205]. Diese Vorgänge können einzeln oder zusammen den Bruch des Bauteils verursachen.

In dieser Arbeit muss folgerichtig geklärt werden, welcher Mechanismus in der jeweiligen Legierung beim Kriechrisswachstum auftritt. Dazu sind neben speziellen Versuchen mikrostrukturelle Untersuchungen nötig. Es liegt auf der Hand, dass der Riss nicht in allen Legierungen auf dieselbe Art und Weise wächst. Vielmehr verhalten sich die Materialien unterschiedlich. Es treten in der Regel mehrere Schädigungsvorgänge parallel

auf. Da aber viele Modelle einen Mechanismus unter bestimmten Bedingungen beschreiben und andere Ursachen vernachlässigen, wird es nötig, sie entsprechend auszuwählen, zu erweitern, zu modifizieren und zu kombinieren. Daraus entsteht in dieser Arbeit ein neuartiges Modell, das in der Lage ist, unterschiedliche Versuchsbedingungen für das Kriechrischwachstum und andere Experimente von Nickelbasis-Superlegierungen zu beschreiben.

Für komplizierte Zusammenhänge wird eine große Menge an Daten benötigt, um das Verhalten zu charakterisieren. Dabei kann auf die Zusammenarbeit innerhalb des Projektes [230] zurückgegriffen werden. So wird es möglich, Modellparameter für das Kriechrischwachstumsverhalten aus anderen Versuchen und Untersuchungen zu gewinnen.

Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die Legierungen in ihrem Verhalten erheblich. Für Inconel 706 unter einer bestimmten Wärmebehandlung dominiert eindeutig die Schädigung durch Sauerstoff im Kriechrischwachstumsversuch unter Luft. Das ermöglicht es, diesen Mechanismus zu separieren und zu diskutieren. Genauso gibt es die Möglichkeit, den Einfluss der Umgebungsschädigung zu vernachlässigen. Aber auch wenn alle Mechanismen unbedingt berücksichtigt werden müssen, gibt es verschiedene Gewichtungen für die einzelnen Ursachen. Teilweise konkurriert die Schädigung durch Verformungen des Materials mit der Umgebungsschädigung, teilweise erhöht die Sauerstoffschädigung die Rissgeschwindigkeit um Größenordnungen. Entsprechend unterschiedlich ist die Ursache bleibender Dehnungen. In einigen Fällen überwiegen die zeitunabhängigen plastischen Verformungen, in anderen liegen sie in derselben Größenordnung und in weiteren treten wesentlich größere Kriechdehnungen auf, die dazu führen können, dass die Kriechrischwachstumsgeschwindigkeit trotz steigender Beanspruchung zu Versuchsbeginn abfällt. Weitere ähnlich interessante Phänomene können mit dem entwickelten Modell erklärt werden. Dies betrifft auch den Wechsel zwischen Luft und Vakuum.

2. Mechanismen und Modelle des Bruchs und der Rissausbreitung bei hohen Temperaturen

2.1. Überblick über die Schädigungsmechanismen

Bei hohen Temperaturen können verschiedene Mechanismen zu Schädigungen führen, die anfangs eine größere Verformung bewirken und dann zum Bruch führen. In [25] werden die Schädigungsursachen beim Kriechen in vier Gruppen eingeteilt:

- Verlust an äußerem Querschnitt,
- Verlust an innerem Querschnitt,
- Veränderung des Gefüges,
- Umgebungseinflüsse.

Diese Mechanismen können auf alle Vorgänge übertragen werden, bei denen Kriechen eine Rolle spielt, also auch auf das Kriechrisswachstum.

In [151] wird diese Einteilung aufgegriffen. Die mikrostrukturellen Änderungen und ihr Einfluss auf das Kriechen sowie der Verlust an innerem Querschnitt werden in eine Gruppe zusammengefasst.

Unter dem Verlust an äußerem Querschnitt versteht [25] eine Formänderung, die von bleibenden Dehnungen entsteht. Der einfachste Fall ist die gleichmäßige Abnahme des Querschnitts aufgrund der zunehmenden Dehnung. Zwar ist es erlaubt, einen Kriechversuch mit technischer Dehnung und Spannung zu beschreiben und die Abnahme des Querschnitts als Schädigung zu betrachten. Es ist allerdings angebrachter, wahre Größen zu verwenden [8, 9, 231, 268]. Unter diesen Bedingungen nimmt die Dehnungsgeschwindigkeit der Probe aufgrund der steigenden wahren Spannung zu.

Zu dieser Gruppe zählt auch die Einschnürung. Die Arbeit [25] zeigt auf, dass reine Metalle und mischkristallverfestigende Legierung bei Temperaturen oberhalb von 80 % der Schmelztemperatur nur durch Einschnürung brechen. Meist bleibt nach dem Ausziehen zu einer Spitze eine kleine Bruchfläche im Zentrum der Probe [149]. Diese Form des Bruchs wird sowohl für Kriechversuche als auch für andere Versuche für verschiedene Werkstoffe beobachtet [13, 26, 28, 99, 149, 242, 273]. Abbildung 2.1 zeigt ein Beispiel für das Ausziehen bis zu einer Spitze mit kleinem Restbruch. Unter Kenntnis des Einschnürungsverhaltens kann die Art des Bruchs ohne den Begriff der Schädigung beschrieben werden.

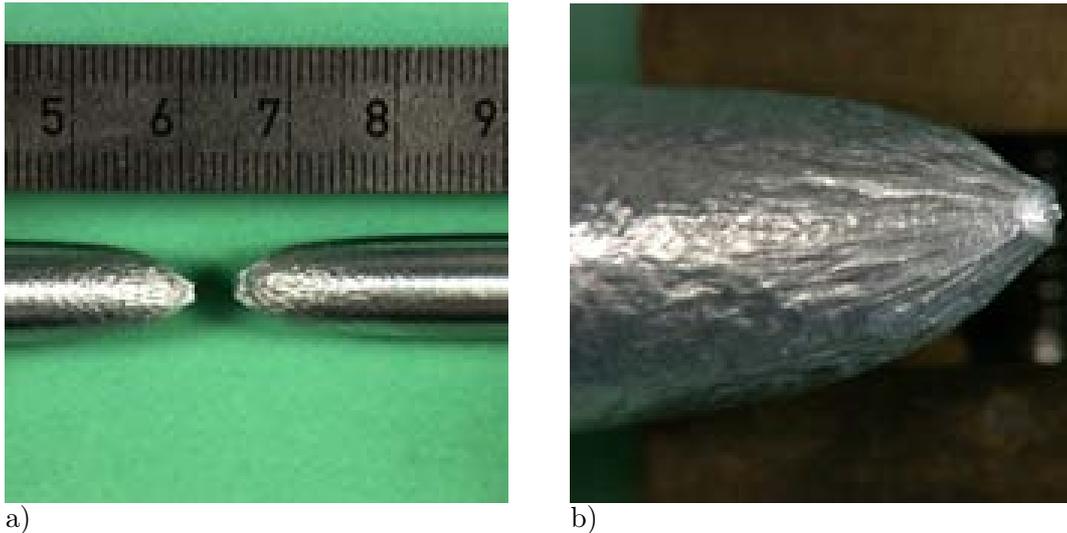


Abbildung 2.1.: Einschnürung beim Zugversuch mit Ausziehen einer Spitze. Eine Zugprobe aus Aluminium (99,98 Gewichts-%) nach DIN 50125 der Form B mit einem Probendurchmesser von 10 mm wurde bei Raumtemperatur mit einer Belastungsgeschwindigkeit von $\frac{1}{3} \cdot 10^{-5}$ m/s getestet. Ein Restbruch im Zentrum der Probe ist zu erkennen.

Die zweite Gruppe, der Verlust an innerem Querschnitt, beinhaltet die Bildung und das Wachsen von Poren auf den Korngrenzen und im Korn. Am häufigsten entstehen sie auf den Korngrenzen, die ungefähr senkrecht zur maximalen Hauptspannung liegen. Die Poren können zusammenwachsen. Durch die Poren wird der Querschnitt, der die Spannung erträgt, vermindert. Da die Porenverteilung und ihre Größe schwer modellierbar sind, ist es an dieser Stelle sehr sinnvoll, den Begriff der Schädigung einzuführen. Zu dieser Gruppe zählt neben der Porenschädigung die Entstehung und das Wachsen von Rissen einschließlich der Ausbildung einer Schädigungszone vor ihrer Spitze.

Änderungen der Mikrostruktur können einerseits die Vergrößerung von verfestigenden Partikeln oder deren Umwandlung sein. Beide Formen der Alterung können sich auf das Kriechen auswirken. Hinzu kommt die Anzahl und Anordnung von Versetzungen während des Kriechens. In [25] werden zwei Möglichkeiten der Einflussnahme diskutiert. Bei niedrigen Spannungen (ungefähr bei einem Zehntel der Fließgrenze) wird die Verformung durch die Dichte der mobilen Versetzungen bestimmt. Wenn diese Dichte die Verformung begrenzt, nimmt die Kriechgeschwindigkeit durch Anwachsen der Anzahl der mobilen Versetzungen zu¹. Bei höheren Spannungen (ungefähr bei der Hälfte der Fließgrenze) bildet sich ein Netzwerk aus Versetzungen, das die Erholung mit der Folge einer gesteigerten Kriechgeschwindigkeit beschleunigt.

Auf das Kriechen übt die Umgebung ebenfalls einen Einfluss aus. Die Arbeit [25] führt verschiedene Beispiele für die mögliche Umgebungsschädigung auf: Wenn sich während

¹Abzugrenzen von diesem Mechanismus ist die Verfestigung durch Erhöhung der Versetzungszahl (beispielsweise bei der Kaltverfestigung), wie sie unter anderem in [231] genannt ist.

des Kriechversuchs keine schützende Oxidschicht bildet, die während des Experiments intakt bleibt, diffundiert Sauerstoff in den Werkstoff und reagiert mit Ausscheidungen, so dass eine Zone innerer Oxidation entsteht. Mit Gas gefüllte Poren bilden sich auf den Korngrenzen. Alternativ entstehen durch den eindiffundierten Sauerstoff feste Oxide, die als Keime für die Porenbildung dienen. Durch das Kriechen wird unter bestimmten Bedingungen eine außen gebildete Oxidschicht zerstört. Dadurch bilden sich Risse, an deren Spitze wieder innere Oxidation auftritt.

Eine ausführlichere Übersicht über den Einfluss der Umgebung auf das Materialverhalten findet sich in [67, 95]. Nach [95] unterteilen sich die Mechanismen und Modelle für die Umgebungsschädigung in drei Gruppen:

- Adsorption von Sauerstoff an der Risspitze,
- Bildung einer Oxidschicht an der Risspitze,
- Sauerstoffschädigung unterhalb der Oberfläche.

Ein Mechanismus entsprechend der letzten Gruppe gilt nach Meinung der Autoren aus [95] als der wahrscheinlichste in Nickelbasis-Legierungen. Der Einfluss der Umgebung auf das Materialverhalten ist sehr kompliziert, so dass es die verschiedensten Erklärungsansätze gibt.

Auch wenn die meisten Untersuchungen auf eine Schwächung durch den Umgebungseinfluss, die sehr signifikant sein kann, hinweisen [17, 52, 176, 236], muss er nicht nur negative Folgen für ein Bauteil haben. Ein Beispiel für die Verfestigung durch Sauerstoff gibt [91] für einen Dauerschwingversuch von Nickel mit einer Frequenz von 2 Hz bei 1088 K. Bei relativ hohen plastischen Dehnungen hält das Material im Vakuum mehr Schwingungszyklen aus, so dass von einer Schädigung durch Sauerstoff ausgegangen werden kann. Aber bei niedrigen plastischen Dehnungen unter Luft sind mehr Zyklen nötig, damit die Probe bricht. Hier wirkt sich die Umgebung positiv aus. In Kriechversuchen ist für Nickel bei der Temperatur ein ähnlicher Effekt zu beobachten [12, 250]. Die Arbeit [250] meint, möglicherweise zu Beginn eines Kriechversuchs unter Luft und zum Ende unter Vakuum einen besseren Widerstand gemessen zu haben.

Für die Stärkung des Werkstoffs durch Sauerstoff kann es verschiedene Ursachen geben. Korrosionsprodukte können nach [95] ebenfalls Spannungen ertragen und das Bauteil damit entlasten. Alternativ verschließen sie die Risse oder runden die Risspitze aus. Sie können eine Verzweigung des Risses bewirken. Andere Effekte wie die innere Oxidation wirken je nach Situation positiv oder negativ. Die meisten Vorgänge schwächen jedoch das Material. Dazu gehören beispielsweise der Verlust von Legierungselementen an die Umgebung, Brechen oder Dekohäsion von Korrosionsprodukten, Erniedrigung der Oberflächen- und Korngrenzenenergie oder die Bildung von Poren durch beispielsweise Sauerstoff [95].

Ein entscheidender Prozess bei diesen Modellen ist die Sauerstoffdiffusion. Dabei gelten die Korngrenzen als Pfade für die Diffusion [18, 41, 50, 95, 167, 204]. Unter Beachtung, dass auch Poren häufig auf den Korngrenzen entstehen [68, 186, 206, 208, 231], ist es verständlich, dass bei hohen Temperaturen oft interkristalliner Bruch beobachtet wird

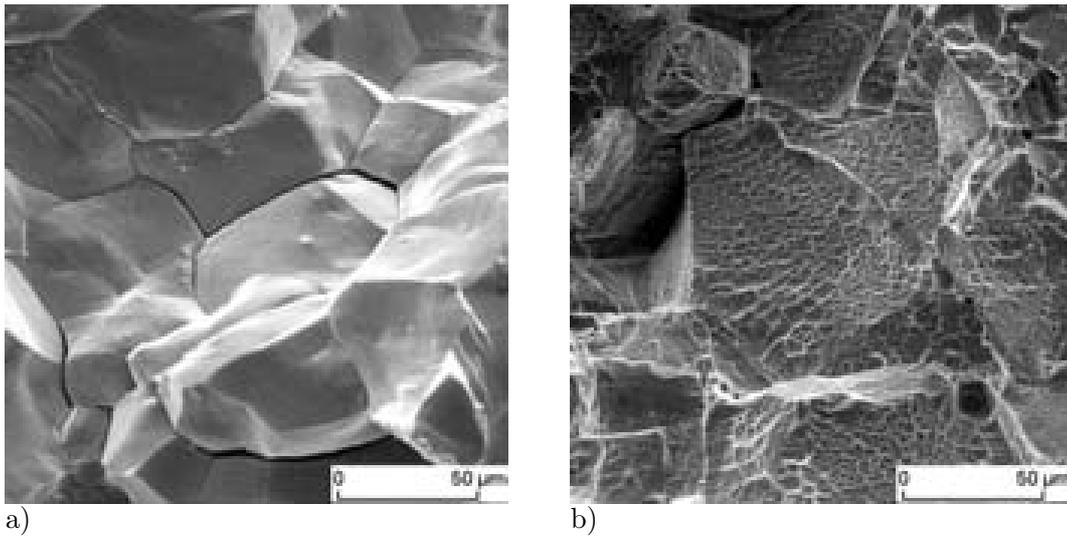


Abbildung 2.2.: Beispiele für interkristalline Bruchflächen nach Kriechrisswachstum bei 973 K. Teilbild a) zeigt eine spröde Bruchfläche, Teilbild b) einen Bruch mit Wabenbildung. Das verwendete Material ist Inconel 706 mit der Wärmebehandlung DA (Kapitel 3.1), das für a) unter Luft und für b) im Vakuum getestet wurde. So resultiert der interkristalline Bruch aus Teilbild a) aus der Sauerstoffschädigung, während die Korngrenzen in Teilbild b) durch Poren geschädigt wurden.

[18, 100, 180]. Abbildung 2.2 zeigt Beispiele für einen interkristallinen Bruch durch Sauerstoffschädigung und durch Porenschädigung.

Aber es können auch transkristalline Brüche auftreten, wenn sich beispielsweise Poren und Mikrorisse in Körnern um Einschlüssen oder mikroskopischen Dehnungsinhomogenitäten bilden [26, 68]. Als dritte Möglichkeit eines Kriechbruchs wird die bereits oben erwähnte (fast) vollständige Einschnürung bis zum Bruch betrachtet [26, 68]. Für diese Bruchart muss die Porenbildung unterdrückt oder das Wachsen und Vereinen verhindert werden. Häufig scheint dies mit der dynamischen Rekristallisation (und Erholung) zusammenzuhängen. Die Arbeit [26] zeigt auf, unter welchen Bedingungen die einzelnen Brucharten für verschiedene Werkstoffe auftreten.

2.2. Veränderung der Mikrostruktur

Bei hohen Temperaturen verändert sich die Mikrostruktur von Legierungen, wie beispielsweise in [180, 202, 203, 298] berichtet wird. Viele Legierungen werden bei hohen Temperaturen durch Teilchen einer zweiten Phase verfestigt [25]. Während des Kriechens vergrößern die Teilchen oder werden (teilweise) durch stabilere Partikel ersetzt. Das führt zu einem beschleunigten Kriechen. Die Verkleinerung des Kriechrisswiderstands reicht aber oft nicht aus, um das beschleunigte Kriechen im Tertiärbereich vollständig zu erklären [25]. Diese Aussage verwundert nicht, zumal weitere bedeutende Schädigungsmechanismen wie die Bildung von Poren auftreten.

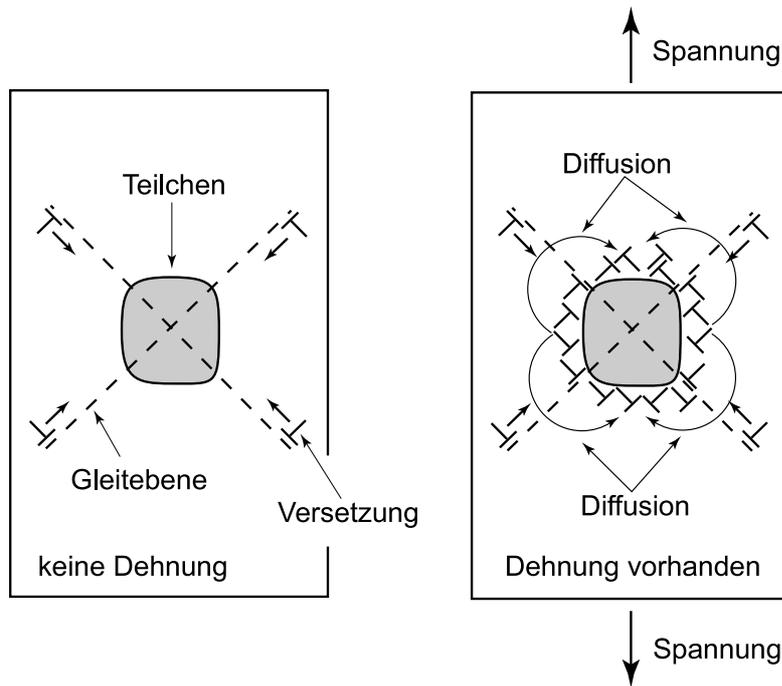


Abbildung 2.3.: Entwicklung eines zellenförmigen Netzwerkes aus Versetzungen nach [25], das Diffusion ermöglicht, so dass Rückspannungen abgebaut werden. Durch die Erholung wird das Kriechen beschleunigt.

Als zweiten Mechanismus nennt [25] die Ansammlung von Versetzungen während des Kriechens. Bei niedrigen Spannungen unterhalb der Fließgrenze (bei ungefähr einem Zehntel der Fließgrenze) wird die Versetzungsbewegung durch das Klettern gesteuert. Die Anzahl der mobilen Versetzungen begrenzt die Dehnungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$. Mit ansteigender Dichte wächst somit die Kriechgeschwindigkeit nach

$$\dot{\epsilon} = \rho \cdot b \cdot v \quad (2.1)$$

mit der Versetzungsdichte ρ , dem Betrag des Burgers-Vektors b und der Geschwindigkeit v der Versetzungen. Da die Geschwindigkeit v wiederum eine Funktion der effektiv wirkenden Spannung σ_{eff}

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma - C_{A5} \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho} \quad (2.2)$$

mit der Spannung σ , dem Schubmodul G und der Konstanten C_{A5} ist, funktioniert dieser Mechanismus nur unter bestimmten Bedingungen.

Wenn die Versetzungen die γ' -Partikel in Nickelbasis-Superlegierungen in einem bestimmten Spannungsbereich nicht schneiden können, winden sie sich um die Teilchen und erzeugen eine hohe Rückspannung. Dadurch fällt die Kriechgeschwindigkeit. Im Laufe der Zeit entwickelt sich ein Netzwerk aus Versetzungen wie eine Wand einer Zelle um