

Kriechen der teilchenverfestigten Typ-A-Legierung NiCr23Co12Mo

Creep of Particle Hardened Type-A Alloy 617B

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen
Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Johanna Marie Haan geb. Hummes

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. C. Broeckmann

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. J. Rösler

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 2016

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Werkstoffanwendungen im Maschinenbau
hrsg. von Prof. Dr.-Ing. Christoph Broeckmann

Band 13

Johanna Marie Haan

**Kriechen der teilchenverfestigten Typ-A-Legierung
NiCr23Co12Mo**

Shaker Verlag
Aachen 2017

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.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2016)

Copyright Shaker Verlag 2017

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5016-5

ISSN 2195-2981

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau (IWM) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen. Mein Dank gilt Herrn Professor Christoph Broeckmann, dem Leiter des Instituts, für die Betreuung meiner Arbeit. Insbesondere möchte ich mich für das Vertrauen und die Wertschätzung bedanken, die er mir stets entgegen gebracht hat. Herrn Professor Joachim Rösler danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Ich danke allen Mitarbeitern des IWMs herzlich für die Unterstützung bei meiner Arbeit und die schönen gemeinsamen Jahre. Frau Luisa-Marie Heine danke ich für die gemeinsame Bürozeit, an die ich immer wieder gerne zurück denke. Außerdem danke ich ihr ebenso wie Herrn Dr. Thomas Janitzky, für die Durchsicht meiner Arbeit und die wertvollen Anmerkungen. Frau Vanessa Derichs und Frau Cornelia Hohlstein danke ich für die tollen Gefügaufnahmen, auf denen meine Arbeit aufbaut. Herrn Witold Hildebrandt gilt ein besonderer Dank für die Unterstützung und die vielen unvergessenen Stunden im Zeitstandlabor. Weiterhin möchte ich mich bei meinen studentischen Mitarbeitern bedanken, die mich tatkräftig und engagiert unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt hier Frau Riada Meyer und Herrn Julian Mumme.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Familie für das Verständnis und die Unterstützung während der Promotionszeit. Meinen Eltern möchte ich dafür danken, dass sie meine Neugier für wissenschaftlicher Fragestellungen geweckt haben. Insbesondere meinem Vater Klaus-Peter Hummes möchte ich für die Unterstützung in der Schlussphase der Promotion danken. Meinem Mann Thomas und meinen Kindern Ole und Nora danke ich insbesondere dafür, dass sie mich in allen Phasen der Arbeit zum Lachen gebracht haben.

Mülheim an der Ruhr, Dezember 2016

Johanna Haan

I. Gliederung der Arbeit

1	Einleitung	1
Teil A	Experimentelle Untersuchungen	7
2	Grundlagen und Wissensstand	9
3	Untersuchungsmethodik	37
4	Ergebnisse der experimentellen Arbeiten	49
5	Diskussion der experimentellen Untersuchungen	91
Teil B	Werkstoffmodellierung	109
6	Konstitutive Werkstoffmodellierung	111
7	Werkstoffmodell für NiCr23Co12Mo	125
8	Anwendung	143
9	Zusammenfassung und Ausblick	157
10	Literatur	163
11	Verzeichnisse	175
12	Anhang	184

II. Inhaltsverzeichnis

I. Gliederung der Arbeit	i
II. Inhaltsverzeichnis	iii
III. Nomenklatur	vii
1 Einleitung	1
1.1 Umweltpolitische Motivation.....	1
1.2 Beitrag zu grundlegenden werkstoffwissenschaftlichen Forschungsaspekten	3
1.3 Ziele und Lösungsweg	4
2 Grundlagen und Wissensstand	9
2.1 Hochtemperaturverformung und Gefügestabilität.....	10
2.1.1 Verformungsmechanismen	10
2.1.2 Gesetzmäßigkeiten des Kriechen bei reinen Metallen.....	12
2.1.3 Mischkristallverfestigung.....	14
2.1.4 Ausscheidungsverhalten und Teilchenverfestigung.....	16
2.1.5 Schädigungs- und Bruchmechanismen	24
2.2 Nickelbasis-Superlegierungen	26
2.3 Der Werkstoff NiCr23Co12Mo.....	28
2.3.1 Mikrostruktur des Ausgangszustands	30
2.3.2 Gefügeveränderungen durch thermomechanische Belastung.....	31
2.3.3 Legierungsvariationen und mechanisches Verhalten	33
2.3.4 Zusammenfassung.....	36
3 Untersuchungsmethodik	37
3.1 Mechanische Untersuchungen	37
3.1.1 Werkstoff und Probenentnahme	37
3.1.2 Quasistatische Warmzugversuche	38
3.1.3 Impulsanregungsverfahren zur Bestimmung des Elastizitäts- und Schubmoduls.....	39
3.1.4 Kriechversuche.....	39
3.2 Mikroskopische Untersuchungsverfahren	42
3.2.1 Probenpräparation	42
3.2.2 Optische und Rasterelektronenmikroskopie	43
3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie	44

3.2.4	Quantitative Bildanalyse.....	48
4	Ergebnisse der experimentellen Arbeiten	49
4.1	Metallographische Untersuchung des Werkstoffs im Ausgangszustand.....	49
4.1.1	Lösungsgeglühter Zustand (LG).....	49
4.1.2	Stabilgeglühter Zustand (SG).....	52
4.1.3	Auslagerung.....	55
4.2	Elastisch-plastische Verformung.....	58
4.2.1	Einfluss der Dehngeschwindigkeit im Warmzugversuch.....	59
4.2.2	Einfluss der Wärmebehandlung auf die elastisch-plastische Verformung.....	64
4.3	Kriechversuche.....	66
4.3.1	Lösungsgeglühter Zustand.....	68
4.3.2	Kriechversuche an wärmebehandeltem und ausgelagertem Material.....	72
4.4	Quantitative Analyse der Gefügeveränderungen während einer Kriechbeanspruchung.....	76
4.4.1	Ausscheidungscharakteristik der Karbide.....	77
4.4.2	Ausscheidungscharakteristik der γ' -Phase.....	81
4.4.3	Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Teilchen.....	85
4.4.4	Kriechschädigung.....	86
5	Diskussion der experimentellen Untersuchungen	91
5.1	Karbide.....	91
5.1.1	Ausscheidungsverhalten.....	91
5.1.2	Teilchenverfestigung durch Karbide.....	93
5.2	γ' -Teilchen.....	96
5.2.1	Ausscheidungsverhalten.....	96
5.2.2	Teilchenverfestigung durch die γ' -Phase.....	97
5.3	Rückhaltespannung während des Kriechens.....	99
5.4	Einfluss der Mischkristallverfestigung.....	101
5.5	Schädigung.....	104
5.6	Zusammenfassung.....	105
5.6.1	Kriechmechanismen.....	105
5.6.2	Quantitative Beschreibung der Kriechvorgänge.....	107
6	Konstitutive Werkstoffmodellierung	111
6.1	Grundlagen.....	112
6.1.1	Einführung in die konstitutive Werkstoffmodellierung.....	112
6.1.2	Konstitutive Beschreibung von Kriechen.....	114
6.2	Evolutionsgleichungen.....	116

6.2.1	Innere Rückspannung	116
6.2.2	Rückspannungen aufgrund von Teilchenverfestigung	118
7	Werkstoffmodell für NiCr23Co12Mo	125
7.1	Modellentwicklung.....	125
7.1.1	Konstitutive Kriechgleichung.....	125
7.1.2	Evolutionsgleichungen für die Rückhaltespannung	125
7.2	Parameteridentifikation	130
7.2.1	Übertragung experimenteller Ergebnisse	131
7.2.2	Numerische Parameteridentifikation.....	131
7.3	Ergebnis und Diskussion	134
7.3.1	Numerik.....	134
7.3.2	Modellierung der Verformung von einachsigen Kriechversuchen	136
7.3.3	Evolution der Rückhaltespannung	139
8	Anwendung	143
8.1	Finite-Elemente-Methode.....	144
8.1.1	Implementierung	144
8.1.2	Simulation eines einachsigen Kriechversuchs	146
8.2	Bauteilsimulation von dickwandigen Rohren	147
8.2.1	Bauteilprüfstand	147
8.2.2	FEM-Simulation.....	150
8.2.3	Ergebnis und Diskussion.....	152
8.3	Vorhersage des Einflusses von Wärmebehandlungen	154
9	Zusammenfassung und Ausblick	157
9.1	Zusammenfassung.....	157
9.1.1	Methodik.....	157
9.1.2	Kriechen der teilchenverfestigten Typ-A-Legierung NiCr23Co12Mo	157
9.1.3	Modellentwicklung.....	159
9.2	Ausblick.....	159
10	Literatur	163
11	Verzeichnisse	175
11.1	Abbildungsverzeichnis.....	175
11.2	Tabellenverzeichnis	182
12	Anhang	184
12.1	Ergänzende Tabellen	184

12.2	User-Subroutine CREEP.....	189
12.3	Im Rahmen der Arbeit betreute studentische Arbeiten.....	191

III. Nomenklatur

Abkürzungen

BF	Aufnahmemodus des TEMs für Hellfeldelektronen (bright field)
BSD	Aufnahmemodus des REMs für Rückstreuelektronenkontrast (back scattered detection)
EDX	Aufnahmemodus des REMs für energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
FEM	Finite-Elemente-Methode
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop
FIB	Ionendünnung, Verfahren zur Materialbearbeitung (Focused Ion Beam)
G	Gleitbahn
GFV	Grenzflächenverankerung
HAADF	Aufnahmemodus des RTEMs für Dunkelfeldelektronen (high-angle annular dark field)
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
KK	Korngrenzkarbid
LCF	Kurzzeitermüdung (low cycle fatigue)
LG	Werkstoff im lösungsgeglühtem Zustand
LSW	Lifshitz-Slozyov-Wagner; Namensgeber der Theorie für Teilchenvergrößerung
LM	Lichtmikroskop
MKV	Mischkristallverfestigung
n.s.	nicht spezifiziert
PK	Primärkarbid
plb	Übergangsbereich zwischen Versetzungskriechen und plastischer Verformung (power-law-breakdown)

REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
S	Subkorngrenze
SADP	Aufnahmemodus des TEMs für Beugungsbilder (selected area diffraction pattern)
SE	Aufnahmemodus des REMs für einen Sekundärelektronenkontrast (secondary electrons)
SG	Werkstoff im stabilgeglühtem Zustand
SK	Sekundärkarbid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TV	Teilchenverfestigung
V	Versetzung
ZTA	Zeit-Temperatur-Ausscheidung
γ	kfz-Matrix
γ'	kfz Ausscheidung

Formelzeichen und Konstanten

A		Konstante, Definition in Gleichung (2.16)
a	[-]	Konstante, Definition in Gleichung (6.46)
$a_0, \dots, a_i$	[-]	Konstanten
A_t	[-]	Formfaktor
B, B_0		Konstanten, Definition in Gleichung (2.4) und (2.5)
B_M	[-]	Proportionalitätskonstante
b	[nm]	Burgersvektor
C	[-]	Konstante, Definition in Gleichung (6.24)
c, c_i	[-]	Fremdstoffkonzentration
D	[cm ² /s]	Diffusionskoeffizient

D_{SD}	[cm ² /s]	Diffusionskoeffizient für Selbstdiffusion
d	[mm]	Durchmesser
d^*	[nm]	Teilchendurchmesser bei der Keimbildung
d_K	[μm]	mittlerer Korndurchmesser
d_T	[nm], [μm]	mittlerer Teilchendurchmesser
E	[GPa]	E-Modul
e	[-]	Fremdstoff-Matrix-Größenverhältnis von Atomen
f	[MPa]	Fließbedingung
f_A	[-]	Flächenanteil von Teilchen
f_f	[Hz]	Biegeschwingung
f_t	[Hz]	Torsionsschwingung
f_V	[-]	Volumenanteil von Teilchen
G	[GPa]	Schubmodul
ΔG	[J]	freie Enthalpie
K_1	[K]	Konstante, Definition in Gleichung (2.9)
K_2	[K/MPa]	Konstante, Definition in Gleichung (2.9)
k	[MPa]	Fließspannung
k_1, k_2		Konstanten, Definition in Gleichung (6.19)
k_1^*, k_2^*		Konstanten, Definition in Gleichung (6.18)
k_{HP}	[Nmm ^{-2/3}]	Hall-Patch-Konstante
k_{MG}		Monkman-Grant-Konstante
k_{MKV}		Verfestigungskoeffizient
k_{LM}		Larson-Miller-Konstante
k_{LSW}		Lifshitz-Sloyzov-Wagner-Konstante
L	[nm]	Abstand zwischen Teilchenmittelpunkten
l_1, l_2, l_3	[mm]	Probenabmessungen
M	[-]	Geometriefaktor, Taylorfaktor

x		Nomenklatur
m	[kg]	Masse
m_A	[-]	Andrade-Exponent
m_{MG}	[-]	Monkman-Grant-Exponent
M_{VK}		Mobilitätsrate für Versetzungsklettern
N_T	[-]	Teilchenanzahl
N	[-]	Nortonexponent
n	[-]	modifizierter Nortonexponent
$\mathbf{n}$	[-]	Richtungstensor der plastischen Dehngeschwindigkeit
O	[%]	Globaler Fehler
P		Larson-Miller-Parameter
p	[-]	Schädigungsexponent
p_i	[bar]	Innendruck
$\dot{p}$	[s ⁻¹]	viskoplastische Vergleichsdehngeschwindigkeit
Q	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie für Kriechen
Q_{SD}	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion
q	[-]	Konstante, Definition in Gleichung (2.8)
R^2	[-]	Bestimmtheitsmaß
R_e	[MPa]	Streckgrenze (Fließgrenze)
R_m	[MPa]	Zugfestigkeit
$R_{p0,2}$	[MPa]	0,2-%-Dehngrenze
$\bar{r}$	[nm]	Mittlerer Teilchenradius
$\bar{r}_0$	[nm]	Mittlerer Teilchenradius zu Beginn einer Vergrößerung
S_i		Evolutionsgleichungen der inneren Variablen
$\mathbf{s}$	[MPa]	Deviator des Spannungstensors $\boldsymbol{\sigma}$
T	[K]	Temperatur
t	[s],[h]	Zeit
t_B	[h]	Bruchzeit

T_L	[MPa]	Versetzungslinienspannung
T_S	[K]	Schmelztemperatur
V_T	[μm^3]	Teilchenvolumen
$\mathbf{X}$		Rückspannungstensor der kinematischen Verfestigung
γ_0	[MPa]	Anfangsfließspannung
$\mathbf{z}$		Zonenachse
α	[-]	Kletterwiderstand
α_0	[-]	Konstante, Definition in Gleichung (2.2)
α_j, β_j		Konstanten, Definition in Gleichung (6.30)
β		Konstante, Definition in Gleichung (2.22)
γ	[MPa]	Scherung
γ_{SF}	[MPa]	Stapelfehlerenergie
ε	[-]	Dehnung
ε_B	[-]	Bruchdehnung
ε_S	[-]	plastische Dehnung zu Beginn des sekundären Kriechbereichs
$\dot{\varepsilon}$	[s^{-1}]	Kriechgeschwindigkeit
$\dot{\varepsilon}_{min}$	[s^{-1}]	minimale Kriechgeschwindigkeit
η	[-]	Konstante, Definition in Gleichung (6.36) und (6.47)
κ	[-]	Konstante, Definition in Gleichung (6.28)
λ_T	[μm]	mittlerer Teilchenabstand
ν	[-]	Konstante, Definition in Gleichung (6.36) und (6.47)
ν_q	[-]	Querkontraktionszahl; Poissonzahl
ρ	[m/m^3]	Versetzungsdichte
ϱ_i	[m/m^3]	Dichte der freien Versetzungen
σ	[MPa]	Mechanische Spannung
σ_a	[MPa]	äußere Spannung

σ_{eff}	[MPa]	Effektive Spannung
σ_{eq}	[MPa]	Vergleichsspannung nach von Mises
σ_i	[MPa]	innere Rückspannung; berücksichtigt die Ver- und Entfestigung durch Versetzungen
σ_{is}	[MPa]	spannungsabhängiger Sättigungswert der inneren Rückspannung
σ_{iss}	[MPa]	temperaturabhängiger Sättigungswert der inneren Rückspannung
σ_P	[MPa]	Teilchen- bzw. Partikelspannung
σ_R	[MPa]	Rückhaltespannung; berücksichtigt alle ver- und entfestigen Spannungsanteile wie z.B. σ_P und σ_i
τ	[MPa]	Schubspannung
Ω		viskoplastitisches Potential
ω	[-]	Schädigungsparameter nach Kachanov-Robotnov

Konstanten

R	allgemeine Gaskonstante; $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$
k_B	Boltzmannkonstante; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg}/(\text{s}^2 \text{ K})$

Operatoren

$\mathbf{X}$	Tensor 2. Ordnung mit den Komponenten X_{ij}
$\langle x \rangle$	$\langle x \rangle = x$ für $x > 0$, $\langle x \rangle = 0$ für $x < 0$
$\mathbf{X}:\mathbf{Y}$	Doppelkontraktion, d.h. zwei Kontraktionen, die nacheinander an benachbarten Indizes durchgeführt werden

Indizes

cr	Kriechbeanspruchung
el	elastisch
gl	globales Klettern
in	inelastisch

i,j	fortlaufende Variable
K	M ₂₃ C ₆ -Sekundärkarbide
lok	lokales Klettern
min	minimaler Wert
max	maximaler Wert
oro	Orowan-Mechanismus
p	plastisch
P	Partikel
th	thermisch
v	viskoplastisch

1 Einleitung

1.1 Umweltpolitische Motivation

Am 11. Dezember 1997 haben sich 191 Staaten der Vereinten Nationen erstmals gemeinsam darauf verständigt den Ausstoß von Treibhausgasen auf verbindliche Zielwerte zu reduzieren. Das Ergebnis wurde in einem Rahmenübereinkommen festgehalten, dem Kyoto-Protokoll. Erschwert wird das Einhalten des Kyoto-Protokolls durch den starken Anstieg des Weltenergiebedarfs in den folgenden Jahrzehnten. Daher hat die International Energy Agency in der Zukunftsvision „450 Szenario“ ein Konzept vorgestellt, mit dem die CO₂-Emissionen trotz steigenden Energiebedarfs gesenkt werden können. Das „450 Szenario“ beruht auf dem vermehrten Einsatz erneuerbarer Energien, Biokraftstoffen, Nuklearenergie und der CCS-Technologie (CCS: Carbon Capture and Storage) [1]. Das größte Potential zur Senkung der Emissionswerte im „450 Szenario“ liegt jedoch im effizienteren Betrieb bestehender Technologien, **Bild 1.1**.

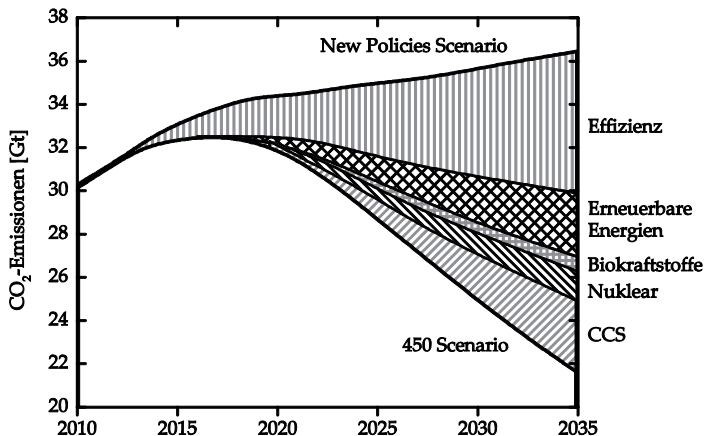


Bild 1.1: Weltweite Entwicklung der energiebedingten CO₂-Emissionen [1]; im „450 Szenario“, bei dem die Emissionen gezielt reduziert werden, im Gegensatz zum „New Policies Szenario“ bei dem keine globale Strategie befolgt wird

Das Verbrennen fossiler Brennstoffe zur Stromerzeugung verursacht aktuell ca. 26 % der weltweiten Treibhausgasemission [2]. Auch in den nächsten 25 Jahren ist damit zu rechnen, dass Kohlekraftwerke benötigt werden, um den Energiebedarf zu decken, **Bild 1.2**. Das World Energy Council weist daher in der „World Energy Perspective – Energy Efficiency Technologies“ aus dem Jahr 2013 explizit auf das Potential der Effizienzsteigerung von Kraftwerken hin [2].

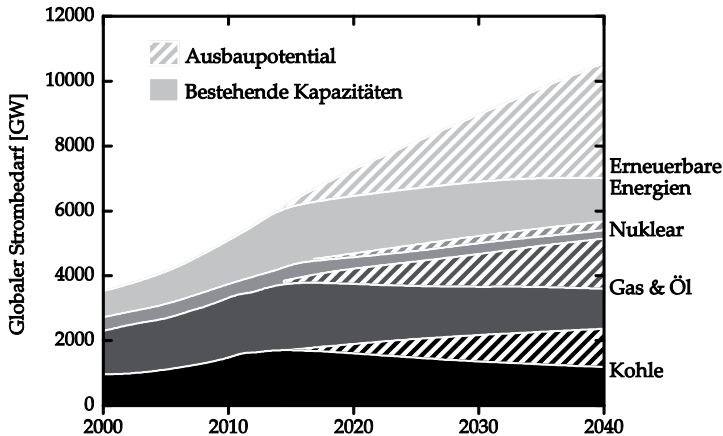


Bild 1.2: Globale Kapazitäten zur Stromerzeugung im „450 Szenario“ [3]

Der BVT-Wert (Beste verfügbare Technologie) des Wirkungsgrades von Kohlekraftwerken beträgt zurzeit 46 %. Eine Steigerung des Wirkungsgrades auf über 50 % kann erreicht werden, indem unter anderem die Dampfparameter von 640 °C und 285 bar auf 720 °C und 300 bar angehoben werden. Die Entwicklung eines solchen Kraftwerks erfolgt in Deutschland seit 1999 unter der Bezeichnung „700 °C-Kraftwerk“. Ein Kernaspekt der Forschungsarbeiten ist der Einsatz neuer Werkstoffe für die Rohre des Kessels [4]. Bislang werden Kesselrohre aus martensitischen Stählen (P91, P92, 12%-Cr-Stähle) hergestellt, wodurch die Dampftemperaturen auf maximal 625 °C begrenzt sind. Austenitische Stähle stellen zwar eine ausreichende Oxidationsbeständigkeit und Zeitstandfestigkeit im Temperaturbereich bis ca. 700 °C bereit, aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit und insbesondere der hohen Wärmeausdehnung scheiden sie jedoch für den Einsatz in Rohrleitungssystemen aus. Daneben kommen Nickelbasis-Legierungen in Betracht, wie beispielsweise die Legierung NiCr23Co12Mo, die Verbrennungstemperaturen bis 750 °C durch ausreichende

Zeitstandfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit bei gleichzeitig niedriger Wärmeausdehnung ermöglicht. NiCr23Co12Mo ist daher ein aussichtsreicher Kandidat für den Bau von Kesselrohren im 700 °C-Kraftwerk [5].

1.2 Beitrag zu grundlegenden werkstoffwissenschaftlichen Forschungsaspekten

Soll ein Bauteil bei hohen Temperaturen und unter einer hohen statischen mechanischen Beanspruchung eingesetzt werden, muss bei der Werkstoffauswahl und Bauteilauslegung die Kriechfestigkeit berücksichtigt werden. Im Gegensatz zur zeitunabhängigen elastisch-plastischen Werkstoffverformung verändert sich beim Kriechen die plastische Verformung bei konstanter Beanspruchung im Laufe der Zeit. Der funktionale Zusammenhang zwischen äußerer Spannung, Kriechdehnung und Zeit ist komplex und abhängig von der eingesetzten Legierung.

Bei den zur Verfügung stehenden Werkstoffen für den Hochtemperatureinsatz handelt es sich um speziell entwickelte Legierungskonzepte. Eine Steigerung der Kriechfestigkeit einer Legierung kann über die im Folgenden beschriebenen Mechanismen erreicht werden: Die Eigenschaften des Basiselements können durch Legieren mit höherwertigen Elementen verbessert werden. Beispielsweise verringert das Legierungselement Kobalt die Stapelfehlerenergie in einer Nickelbasislegierung und erhöht somit die Kriechfestigkeit der Legierung. Die resultierende Kenngröße der Legierung ergibt sich dabei durch Superposition der Kenngrößen der Einzelelemente. Bei Legierungen gibt es darüber hinaus festigkeitssteigernde Mechanismen, die bei reinen Werkstoffen nicht auftreten können: Die Teilchenverfestigung, bei der kleinste Ausscheidungen im Werkstoff die plastische Verformung behindern, und die Mischkristallverfestigung, bei der die Größenunterschiede der einzelnen Legierungselemente zu einer Verzerrung des Kristallgitters führen und so ebenfalls die plastische Verformung behindern. In der Regel ist einer der beiden Mechanismen dominant, so dass sich die Hochtemperaturlegierungen in die zwei Gruppen „mischkristallverfestigt“ und „teilchenverfestigt“ einteilen lassen. Die Legierung NiCr23Co12Mo bildet jedoch eine selten vorkommende Ausnahme. Ursprünglich wurde sie für Einsatztemperaturen bei 1000 °C entwickelt und zählt bei dieser Temperatur zur Gruppe der mischkristallverfestigten Legierungen Typ-A-Legierungen [6]. Bei Einsatztemperaturen im 700 °C-Kraftwerk scheidet sich ein geringer Phasenanteil an γ' -Phase aus (< 10 %), der zu einer zusätzlich Teilchenverfestigung führt. NiCr23Co12Mo gehört unter diesen Bedingungen

daher zur Gruppe der teilchenverfestigten Typ-A-Legierungen, deren bekanntester Vertreter die Legierung Nimonic PE 16 ist. Das Kriechverhalten der Legierungen dieser Gruppe unterscheidet sich signifikant von dem anderer Legierungen [7]. Die zugrunde liegenden Verformungsmechanismen sind allerdings bis heute wenig erforscht [8].

1.3 Ziele und Lösungsweg

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines physikalisch-basierten, konstitutiven Werkstoffmodells für die Nickelbasis-Legierung NiCr23Co12Mo bei 725 °C, das zur Auslegung zukünftiger Kraftwerkskomponenten herangezogen werden kann. Das Modell soll theoretische Konzepte der Kriechverformung und Teilchenverfestigung berücksichtigen. Die Modellparameter sollen mittels unabhängiger Experimente bestimmt und das Modell experimentell verifiziert werden, **Bild 1.3**.

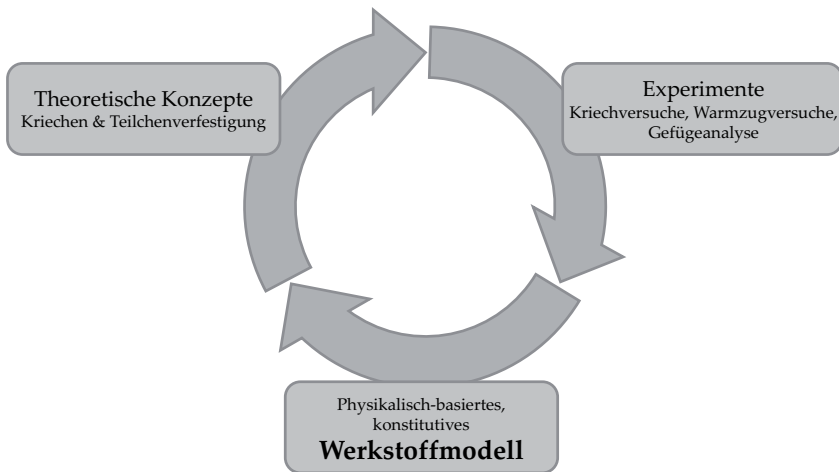


Bild 1.3: Vorgehensweise zur Ermittlung eines geeigneten Werkstoffmodells

Die Arbeit gliedert sich in „Teil A: Experimentelle Arbeiten“ und „Teil B: Werkstoffmodellierung“. In Teil A werden die Kriechmechanismen von NiCr23Co12Mo identifiziert und quantifiziert. Hierzu werden zunächst die Grundlagen der Hochtemperaturverformung und der aktuelle Wissensstand über die Mikrostruktur und das mechanische Verhalten der Legierung NiCr23Co12Mo bei 725 °C dargelegt. Im Anschluss werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten vorgestellt und diskutiert. Für die Charakterisierung der Kriech-

verformung wurden Warmzug- und Kriechversuche an NiCr23Co12Mo in der Legierungsvariante Alloy 617B durchgeführt und ausgewertet. Das Mikrogefüge wurde vor, während und nach den Versuchen licht- und elektronenmikroskopisch untersucht. Anhand der Untersuchungen sollen die folgenden Fragestellungen beantwortet werden:

- Welche Ausscheidungsprozesse finden bei 725 °C statt und wie verändern sich die ausgeschiedenen Teilchen im Laufe der Kriechbeanspruchung?
- Welchen Einfluss haben die Teilchen auf das Kriechverhalten?
- Welcher Mechanismus tritt bei der Wechselwirkung zwischen Teilchen und Versetzungen auf und kann dieser quantifiziert werden?
- Wie verläuft die Werkstoffschädigung?

Teil B widmet sich der Entwicklung des Werkstoffmodells. Er beginnt mit einer Einführung in die konstitutive Werkstoffmodellierung. Im Anschluss werden Evolutionsgleichungen vorgestellt, mit denen der Einfluss von Teilchen auf die Kriechverformung und die Materialschädigung beschrieben werden können. Basierend auf den Erkenntnissen aus Teil A wird ein neues Werkstoffmodell für NiCr23Co12Mo hergeleitet. Das Modell ist dabei nicht nur als Ergebnis der experimentellen Arbeiten zu sehen, sondern dient auch der Verifikation der zugrunde liegenden theoretischen Konzepte.

Teil B schließt mit der Vorstellung von zwei Anwendungsfeldern des Werkstoffmodells, der Vorhersage des Kriechverhaltens nach verschiedenen Wärmebehandlungen und der Bauteilsimulation. Für die Bauteilsimulation von dickwandigen Kesselrohren im 700 °C-Kraftwerk wird das Werkstoffmodell über ein Unterprogramm in die Finite-Elemente-Software ABAQUS eingebettet. Das Ergebnis der Simulation wird anhand von komplexen Bauteilversuchen [9] überprüft und verifiziert.

Teil A

Experimentelle Untersuchungen

2 Grundlagen und Wissensstand

Die thermomechanische Beanspruchung eines metallischen Bauteils führt bei hohen Temperaturen zu einer bleibenden Veränderung der äußeren Form des Bauteils. Hervorgerufen und beeinflusst wird diese plastische Verformung durch die zeit-, temperatur- und spannungsabhängige Evolution von unterschiedlichen Kristallfehlern, siehe **Bild 2.1**. Plastische Verformung entsteht durch die Bewegung von Versetzungen (1) oder Leerstellen (2) in der Gitterstruktur des Werkstoffs, induziert durch lokale Schubspannung im Gleitsystem. Innerhalb eines Kristalls kann die Bewegung der Versetzungen behindert werden, zum einen durch eine Verzerrung der Matrix durch Fremdatome (3), der sogenannten Mischkristallverfestigung. Zum anderen können Fremdphasen in der Matrix, das heißt kohärente und inkohärente Ausscheidungen (4), die Versetzungsbewegung herabsetzen, was als Teilchenverfestigung bezeichnet wird. Daneben kann es zu einer gegenseitigen Beeinflussung der Versetzungen kommen, zum Beispiel durch Bildung von Subkornstrukturen (5) und Gleitlinien (6). Bei Vielkristallen haben außerdem die Kornstruktur, insbesondere der Korndurchmesser (7) und Ausscheidungen auf den Korngrenzen (8) ebenfalls einen Einfluss auf die plastische Verformung.

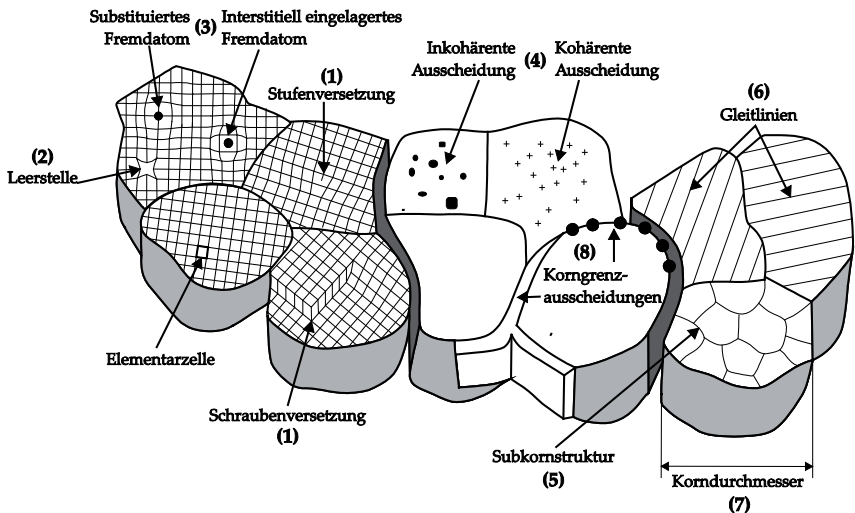


Bild 2.1: Realkristalle, schematisch [10]

Im Folgenden werden die Grundlagen und der aktuelle Stand des Verständnisses der wechselseitigen Beeinflussung von Kriechverformung und Mikrostruktur metallischer Werkstoffe erläutert. Dabei werden im ersten Unterkapitel zunächst die Mechanismen und rechnerischen Beschreibungen von Kriechvorgängen im Allgemeinen hergeleitet, bevor auf die spezifischen Mechanismen der Mischkristall- und Teilchenverfestigung eingegangen wird. In den zwei anschließenden Unterkapiteln werden Nickelbasis-Superlegierungen, insbesondere die Legierung NiCr23Co12Mo vorgestellt.

2.1 Hochtemperaturverformung und Gefügestabilität

2.1.1 Verformungsmechanismen

Je nach Temperatur und Spannung dominieren bei reinen Metallen unterschiedliche Verformungsmechanismen. Unter einer konstanten Spannung stellt sich eine definierte Materialverformung ein. Hierbei wird grundsätzlich zwischen elastischer Verformung, zeitunabhängiger plastischer Verformung und zeitabhängiger plastischen Verformung, das heißt Kriechen unterschieden, siehe **Bild 2.2**.

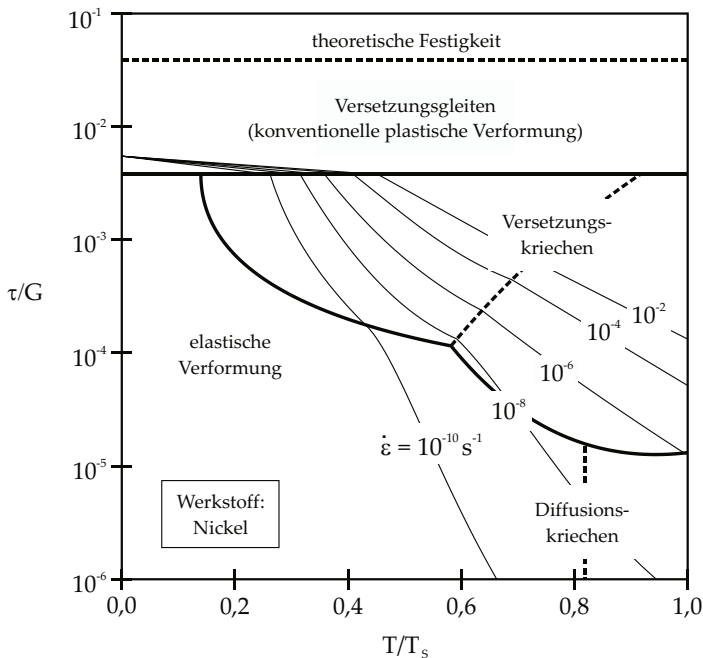


Bild 2.2: Verformungsmechanismen für Nickel nach Frost und Ashby [11]

Bei der plastischen Verformung wird das sogenannte Versetzungsgleiten durch eine Schubspannung τ hervorgerufen, die wiederum über den Geometriefaktor, oder Taylorfaktor für Vielkristalle, M mit der Normalspannung σ zusammenhängt:

$$\sigma = M \cdot \tau \quad (2.1)$$

Vom reinen Versetzungsgleiten zu unterscheiden ist der Mechanismus des Versetzungskriechens. Kriechen beschreibt eine viskoplastische Verformung, die oberhalb einer Temperatur von ca. $0,3 - 0,4 T_s$ auftritt, wobei T_s die absolute Schmelztemperatur des jeweiligen Werkstoffs ist. Bei niedrigen Spannungen wird Kriechen in der Regel über einen diffusionsgesteuerten Verformungsprozess, dem sogenannten Diffusionskriechen, hervorgerufen. Der Materialtransport findet dabei über Leerstellendiffusion und Versetzungsgleiten statt.

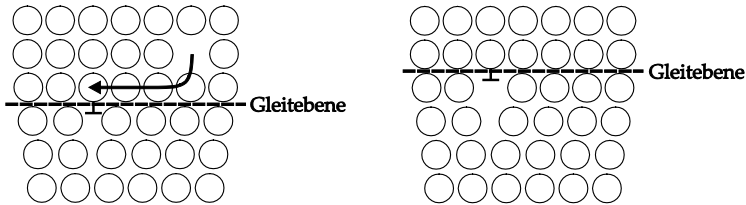


Bild 2.3: Klettern von Stufenversetzungen

Bei hohen Spannungen wird Kriechen durch das Klettern von Versetzungen hervorgerufen (Versetzungskriechen), siehe **Bild 2.3**. Aufgrund von Atomplatzwechseln über Leerstellendiffusion bei erhöhten Temperaturen sind Stufenversetzungen in der Lage ihre Gleitebene zu verlassen. In Folge können sich so Stufenversetzungen ungleichen Vorzeichens auslöschen, dies wird als Erholung bezeichnet. Außerdem können sich Versetzungen in energetisch günstigeren Konstellationen, den Subkorn Grenzen anordnen und Hindernisse überklettern [12]. Wie bei der rein plastischen Verformung

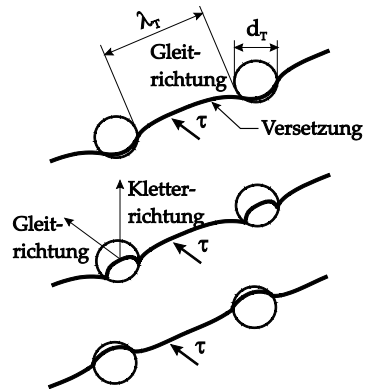


Bild 2.4: Versetzungsbewegung: Klettern vs. Gleiten am Beispiel einer sprungbehafteten Versetzung

wird beim Versetzungskriechen die plastische Dehnung größtenteils durch das Versetzungsgleiten hervorgerufen. Die Verformungsgeschwindigkeit wird jedoch nicht durch die Gleitgeschwindigkeit der Versetzungen bestimmt, sondern hängt im Wesentlichen von der Zeit für das Überwinden von Hindernissen durch des Kletterns ab, siehe **Bild 2.4**. Untersuchungen zur Auswirkung von Temperatur und Spannung auf die Mechanismen der Materialverformung bei zahlreichen Werkstoffen wurden von Frost und Ashby durchgeführt und in sogenannten Verformungsmechanismen-Karten oder Ashby-Maps abgebildet, wie sie schematisch in **Bild 2.2** gezeigt ist [11].

2.1.2 Gesetzmäßigkeiten des Kriechen bei reinen Metallen

Aufgrund des komplexen mechanischen Verhaltens erfolgt die Beschreibung des Kriechens mit zwei zunächst unterschiedlichen Zielsetzungen. Zum einen wird versucht das Werkstoffverhalten auf mikrostruktureller Ebene deduktiv über physikalische Gesetzmäßigkeiten herzuleiten. Zum anderen werden empirische Zusammenhänge für die Verformung und Schädigung induktiv hergeleitet. Im Idealfall können beide Zielsetzungen verknüpft und somit das deduktiv aufgestellten Werkstoffverhaltens verifiziert werden.

Zur Untersuchung der Kriecheigenschaften von Werkstoffen werden üblicherweise Laborversuche bei konstanter Spannung bzw. Kraft und konstanter Temperatur durchgeführt. Die Messgröße ist dabei die Verformung einer Probe in Abhängigkeit von der Zeit. Anhand der auf diese Weise ermittelten Kriechkurven können im sogenannten Zeitdehn-schaubild drei charakteristische Bereiche der Kriechverformung identifiziert werden, siehe **Bild 2.5**.

Im primären Kriechbereich (I) nimmt die Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Versetzungsdichte ρ kontinuierlich ansteigt. Die Versetzungen ordnen sich im Laufe der Zeit in einer dreidimensionalen Subkornstruktur an, bei der Versetzungen gleichen Vorzeichens Kleinwinkelkorngrenzen bilden [13]. Der Durchmesser der entstehenden Subkörner nimmt während des primären Kriechens konstant ab [14].

Im sekundären Kriechbereich (II) stellt sich eine konstante Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_s = \dot{\epsilon}_{min}$ ein. Erholungseffekte liegen in gleicher Größenordnung wie die Versetzungsneubildung und der Subkorndurchmesser bleibt konstant. Die Summe, der der äußeren Spannung σ_a entgegen wirkenden Effekte, wird als innere Spannung τ bezeichnet und kann durch die Taylor-Gleichung beschrieben werden [15]:

$$\tau = \alpha_0 M G b \sqrt{\rho} \quad (2.2)$$

Dabei ist M der Taylorfaktor, G der Schubmodul, b der Burgersvektor und α_0 eine Werkstoffkonstante.

Im tertiären Kriechbereich (III) führt die fortgeschrittene Gefügeschädigung in Form von Poren und Mikrorissen, vornehmlich auf den Korngrenzen, zu einem kontinuierlichen Anstieg der Kriechgeschwindigkeit, die letztendlich zum Werkstoffversagen führt, siehe Kapitel 2.1.5.

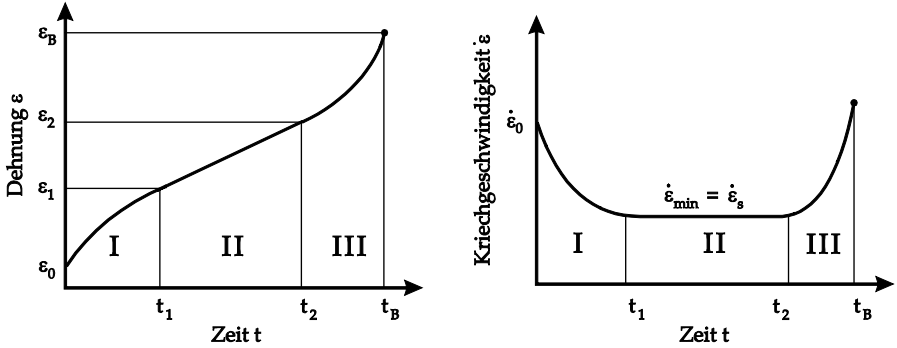


Bild 2.5: Klassische Dreiteilung der Kriechbereiche: I. Primärer, II. Sekundärer und III. Tertiärer Kriechbereich

Als wichtigste Kenngrößen des Kriechversuchs für den Werkstoffvergleich dienen die Bruchzeit t_B und die minimale Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{min}$. Der temperaturunabhängige Zusammenhang zwischen der Bruchzeit und der minimalen Kriechgeschwindigkeit kann mit der Monkman-Grant-Beziehung aus dem Jahr 1956 beschrieben werden [16]:

$$\dot{\epsilon}_{min}^{m_{MG}} t_B = k_{MG} \quad (2.3)$$

Dabei sind m_{MG} und k_{MG} werkstoffspezifische Konstanten. Der Zusammenhang zwischen der Spannung σ und der minimalen Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{min}$ kann durch das bereits 1929 von Norton identifizierte Gesetz phänomenologisch beschrieben werden [17]:

$$\dot{\epsilon}_{min} = B \left(\frac{\sigma}{G} \right)^N \quad (2.4)$$

Dabei ist N der Spannungs- oder Nortonexponent und B eine Materialkonstante. Bisherige Arbeiten belegen, dass der Nortonexponent vom vorliegenden Kriechmechanismus abhängt. Bei diffusionsgesteuertem Kriechen hat er ungefähr den Wert 1. Für die meisten reinen Metalle wird beim Versetzungskriechen ein Spannungsexponent von 5 ermittelt [8],

der auch physikalischer Spannungsexponent genannt wird. Der Bereich des Versetzungskriechens in Ashby-Maps wird daher häufig als Bereich des (Five-)power-law-creep bezeichnet [8, 18]. Der Wechsel von Versetzungskriechen zu Versetzungsgleiten führt zum power-law-breakdown, das heißt $N \rightarrow \infty$.

Der Einfluss der Temperatur spiegelt sich im Nortonschen Kriechgesetz in der Konstanten B wider. Dieses kann mittels eines Arrheniusansatzes beschrieben werden [19]:

$$B = B_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.5)$$

Dabei ist Q die Aktivierungsenergie für den Kriechprozess, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. B_0 ist wiederum eine Werkstoffkonstante. Zu beachten ist, dass die Aktivierungsenergie für Kriechprozesse nicht direkt der Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion Q_{SD} entspricht, obwohl Kriechen ein diffusionsgesteuerter Prozess ist. Der Zusammenhang zwischen Q und Q_{SD} kann für eine Großzahl von Metallen nach Nix und Ilshner mittels eines Potenzgesetzes beschrieben werden [20].

Für die Extrapolation von Kriechdaten, das heißt für die Übertragung von Ergebnissen aus kurzzeitigen Versuchen bei erhöhten Temperaturen auf die ertragbaren Spannungen bei langen Zeiten und niedrigem Lastniveau, wird standardmäßig die Larson-Miller-Beziehung verwendet:

$$P = T(k_{LM} + \log t_B) \quad (2.6)$$

Die Konstante k_{LM} hat für viele Werkstoffe den Wert 20. Im Larson-Miller-Diagramm wird die Spannung über dem Logarithmus von P dargestellt. Die Datenpunkte liegen meist in einem engen Streuband und ermöglichen somit eine Extrapolation [21].

2.1.3 Mischkristallverfestigung

Mischkristallverfestigung bei elastisch-plastischen Verformung

Werkstoffverfestigung bezeichnet im Allgemeinen den Anstieg der Fließspannung¹ bei einer zeitunabhängigen elastisch-plastischen Verformung. Zur quantitativen Bewertung wird häufig die Dehngrenze R_e genutzt. Der Einfluss der Mischkristallverfestigung kann durch einen Anstieg von R_e um σ_{MKV} quantifiziert werden²:

¹ Die Fließspannung ist der Betrag der wahren Spannung, der für eine plastische Verformung des Werkstoffs notwendig ist.

² Der Beitrag der Peierls-Nabarro-Spannung ist bei kfz-Metallen bei üblichen Anwendungstemperaturen vernachlässigbar klein [12].

$$R_e = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d_K}} + \sigma_{MKV} \quad (2.7)$$

Der erste Summand in Gleichung (2.7) ist die Hall-Patch-Beziehung zur Beschreibung des Einfluss der Korngröße, d_K ist dabei der mittlere Korndurchmesser, die allgemeine Hall-Patch-Konstante k_{HP} beträgt $9,8 \text{ Nmm}^{-3/2}$ [22]. Um σ_{MKV} für ein komplexes Legierungssystem zu bestimmen, haben Gypen und Deruyterre 1977 folgenden Zusammenhang bei Raumtemperatur (RT) identifiziert [23]:

$$\sigma_{MKV}(RT) = \left(\sum_i k_{MKV,i}^{1/q} c_i \right)^q \quad (2.8)$$

c_i sind die jeweiligen Konzentrationen der Legierungselemente i , $k_{MKV,i}$ ist der Verfestigungskoeffizient des Legierungselements i und q eine Konstante. Weiterhin hat Feltham 1968 den Temperatureinfluss auf die Mischkristallverfestigung für eine binäres Legierungssystem hergeleitet [24], der von Roth et al [22] und Ahmadi et al. [25] auf Nickellegerungen übertragen werden konnte (K_1 und K_2 sind Konstanten):

$$T \left(\frac{\sigma_{MKV}}{M G} \right)^{1/2} = K_1 - K_2 \frac{\sigma_{MKV}}{M} \quad (2.9)$$

Mischkristallverfestigung im Fall von Versetzungskriechen

Im Bereich des Versetzungskriechens kann die Mischkristallverfestigung als ein Spannungsbeitrag σ_{MKV} aufgefasst werden, der die inneren Spannungen gemäß der Taylorgleichung (2.2) überlagert:

$$\sigma_a = \alpha_0 G b \sqrt{\rho} + \sigma_{MKV} \quad (2.10)$$

Die Mischkristallverfestigung hat zur Folge, dass die Geschwindigkeit für Versetzungsgleiten stark reduziert wird und kleiner werden kann als die Geschwindigkeit des Versetzungskletterns. Ob dies einen Mechanismenwechsel von Versetzungskriechen zum Versetzungsgleiten hervorruft, hängt von der Fehlpassung e der Substitutionsatome in Bezug auf die Matrix-Atome, der Konzentration der Legierungselemente c sowie von Temperatur und äußerer Spannung ab. Für ein binäres Legierungssystem hat Mohamed 1974 folgende Bedingung hergeleitet, ab der viskoses Gleiten auftritt [26]:

$$\frac{B_M \sigma^2}{k_B^2 (1 - v_q)} \left(\frac{\gamma_{SF}}{G b} \right)^3 > \frac{T^2}{e^2 c b^2} \quad (2.11)$$

γ_{SF} ist die Stapelfehlerenergie und ν_q die Querkontraktionszahl der Matrix. Die Proportionalitätskonstante B_M kann mit $8 \cdot 10^{12}$ abgeschätzt werden.

Legierungen bei denen Versetzungsgleiten die Kriechgeschwindigkeit beschränkt, werden als „Klasse I“- oder Typ-A-Legierungen bezeichnet, wohingegen Metalle und Legierungen, deren Kriechgeschwindigkeit durch Versetzungsklettern beschränkt ist, als „Klasse 2“- oder Typ-M-Metalle bezeichnet werden [27]. Kriechen von Typ-A-Legierungen unterscheidet sich in mehreren Aspekten signifikant von dem in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Verhalten der Typ-M-Metalle, siehe **Bild 2.6**. Im primären Kriechbereich von Typ-A-Legierungen bilden sich kaum Subkorngrenzen aus, weshalb der Anstieg der Versetzungsdichte nicht mit einer Reduzierung der Kriechgeschwindigkeit einher geht [7, 27]. In der Folge nimmt die Kriechgeschwindigkeit im primären Kriechbereich bei höheren Spannungen nicht ab, sondern bleibt konstant (Fall L) oder nimmt zu (Fall I und Fall S). Dieser Effekt wird als inverses Kriechen bezeichnet. Im sekundären Kriechbereich nimmt der Spannungsexponent bei mischkristallverfestigten Metallen des Typs A den Wert $N = 3$ an und entspricht damit den Wert des natürlichen Spannungsexponenten.

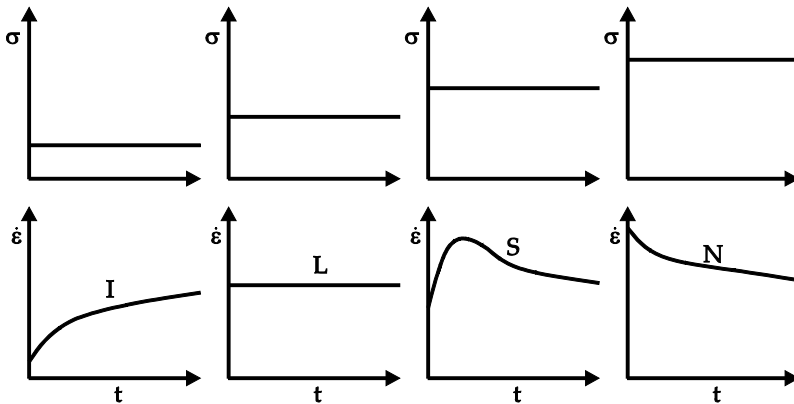


Bild 2.6: Primärer Kriechbereich von mischkristallverfestigter Legierungen bei verschiedenen Spannungsniveaus [28]

2.1.4 Ausscheidungsverhalten und Teilchenverfestigung

Ausscheidungsverhalten

Als Ausscheidungen werden kleine Teilchen innerhalb eines Kristalls bezeichnet, die eine andere Phase aufweisen als die Matrixstruktur und durch diffusionsgesteuerte Prozesse aus der Festphase gebildet werden. Je nach Art der Anbindung der Teilchen an die Matrix

auf atomarer Ebene wird entsprechend **Bild 2.7** zwischen kohärenten, teilkohärenten und inkohärenten Ausscheidungen unterschieden.

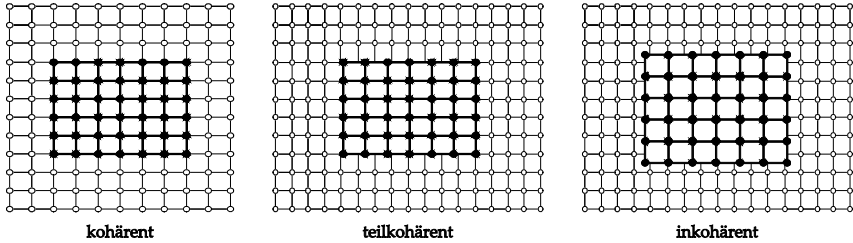


Bild 2.7: Darstellung verschiedener Möglichkeiten der Grenzflächen zwischen Partikel/Teilchen und Metallmatrix

Ausscheidungsprozesse finden statt, wenn eine Legierung lösungsgeglüht wird und nach Abschrecken in einem Mehrphasengebiet als übersättigter Mischkristall vorliegt. Die thermodynamische Triebkraft für die Ausscheidung von Teilchen ist die Änderung der freien Enthalpie ΔG_{ges} durch eine mögliche Phasenumwandlung. Die gesamte Änderung der freien Enthalpie setzt sich aus der freien Bildungsenthalpie (freie Volumenenthalpie) ΔG_V , der freien Enthalpie der Phasengrenzfläche Matrix/Ausscheidung ΔG_{ph} und der freien Gitterverzerrungsenthalpie ΔG_m zusammen:

$$\Delta G_{ges} = \Delta G_V + \Delta G_{ph} + \Delta G_m \quad (2.12)$$

Die benötigte Energie für Keimbildung von Ausscheidungen an Gitterdefekten ist generell niedriger als die benötigte Energie für homogene Keimbildung.

Der Ausscheidungsprozess, das heißt die Evolution der Teilchen, kann durch die Dispersionsparameter f_V (Volumenanteil der Teilchen) und d_T (mittlerer Teilchendurchmesser) sowie durch den Teilchenabstand λ_T beschrieben werden. Unter der Annahme, dass es sich um runde Teilchen handelt, lautet die Gleichung zur Bestimmung von λ_T [29, 30]:

$$\lambda_T \simeq d_T \sqrt{\frac{8}{3\pi f_V}} - d_T \quad (2.13)$$

Der Keimbildungsvorgang stellt in der Theorie zur Ausscheidungskinetik von Hornbogen [31] das erste von drei Stadien des Ausscheidungsprozesses dar, bei dem sich Keime mit einem Durchmesser d^* bilden. Es folgen das Keimwachstum (2. Stadium) und Teilchenvergrößerung/Reifung (3. Stadium), **Bild 2.8**.

Im 2. Stadium verändert sich die Anzahl der Teilchen nicht mehr. Durch das Wachstum der Teilchen vergrößert sich ihr Volumenanteil und der Abstand zwischen den Teilchen verringert sich. Häufig verändert sich der Teilchendurchmesser während des Wachstumsstadiums proportional zur Wurzel der Auslagerungszeit t .

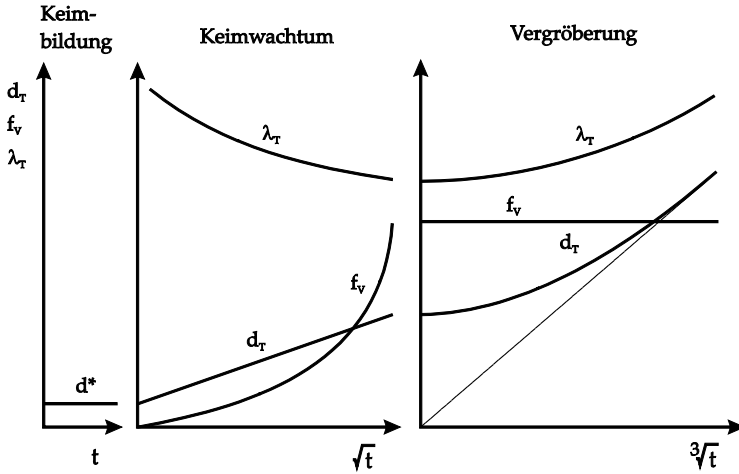


Bild 2.8: Zeitliche Veränderung des Teilchenabstands, des Volumenanteils und der Teilchengröße nach Hornbogen [31]

Wenn ein energetischer Gleichgewichtszustand erreicht ist, beginnt das 3. Stadium, die Teilchenvergrößerung. Der ausgeschiedene Volumenanteil der Teilchen hat sein Maximum erreicht und bleibt nun konstant. Die thermodynamische Triebkraft für die Teilchenvergrößerung ist die Verringerung der freien Enthalpie der Phasengrenzfläche Matrix/Teilchen ΔG_{ph} . Sie bewirkt, dass große Teilchen auf Kosten von kleineren Teilchen wachsen. Dieser Vorgang wird auch als Ostwald-Reifung bezeichnet, bei dem sich der Teilchendurchmesser proportional zu $\sqrt[3]{t}$ verändert und der Teilchenabstand wieder zunimmt. Eine grundlegende quantitative Beschreibung der Ostwald-Reifung erfolgte 1956 durch Greenwood [32]:

$$(\bar{r})^3 - \bar{r}_0^3 = k_{LSW} t \quad (2.14)$$

wobei $\bar{r}$ der mittlere Teilchenradius und $\bar{r}_0$ der Teilchenradius zu Beginn der Vergrößerung ist. Der Faktor k_{LSW} hängt von der Oberflächenenergie und dem Diffusionskoeffizienten ab. Gleichung (2.14) beruht auf folgenden Voraussetzungen [33]:

- Der Diffusionsprozess verläuft stationär.

- Die Ausscheidungen sind kugelförmig, ortsfest und bilden eine isotrope Grenzfläche mit der Matrix.
- Es findet keine Gitterverzerrung durch die Ausscheidung statt.
- Der Abstand zwischen den Ausscheidungen ist so groß, dass keine Wechselwirkung zwischen den Ausscheidungen stattfinden kann.

Der in Gleichung (2.14) zweimal auftretende Exponent 3 beruht auf der Annahme, dass die Volumendiffusion als Diffusionsweg für den Transport der gelösten Atome zu den wachsenden Ausscheidungen maßgeblich ist.

In einer allgemeineren Formulierung nach Lifshitz und Slyozov [34] und Wagner [35] werden mit einem variablen Exponenten μ weitere Diffusionsmechanismen berücksichtigt (LSW-Theorie):

$$(\bar{r})^\mu - \bar{r}_0^\mu = k_{LSW} t \quad (2.15)$$

Der Exponent μ kann je nach vorliegendem Mechanismus (Diffusion entlang der Korngrenzen, im Bereich von Versetzungen, oder Diffusionsvorgänge während der Wachstumsphase) Werte zwischen 2 und 5 annehmen [36].

Kriechen von teilchenverstärkten Legierungen

Die Teilchenverfestigung (TV) beruht auf der Wechselwirkung zwischen Teilchen³ und Versetzungen. Dies führt zu grundlegenden Veränderungen im Kriechverhalten gegenüber dem in Kapitel 2.1.2 und 2.1.3 beschriebenen Verhalten, **Bild 2.9**. In der einfach-logarithmischen Darstellung der Kriechgeschwindigkeit über der Dehnung entsteht durch die Teilchenverfestigung ein charakteristisches Minimum. Nach Erreichen des Minimalwertes steigt die Kriechgeschwindigkeit rasch wieder an, bevor sich ein stationärer Bereich einstellt.

Trifft eine freie Versetzung auf ein Teilchen, können diese auf verschiedene Weisen interagieren. Kleine Teilchen mit kohärenten und semikohärenten Phasengrenzflächen zur Matrix werden bei hohen Spannungen geschnitten, **Bild 2.10**, wohingegen große Teilchen bei hohen Spannungen mit dem Orowan-Mechanismus umgangen werden, **Bild 2.11**. Bei Temperaturen $< 0,4 T_s$ können Teilchen außerdem überklettert werden, **Bild 2.4**.

³ Die hier betrachteten Teilchen sind in der Regel kleiner als 1 μm . Im Gegensatz zu groben Partikeln findet bei feinen Teilchen keine signifikante Lastübertragung von der Matrix auf die Teilchen statt. Der festigkeitssteigernde Mechanismus ist die Beeinflussung der Bewegung der freien Versetzungen durch die Teilchen.

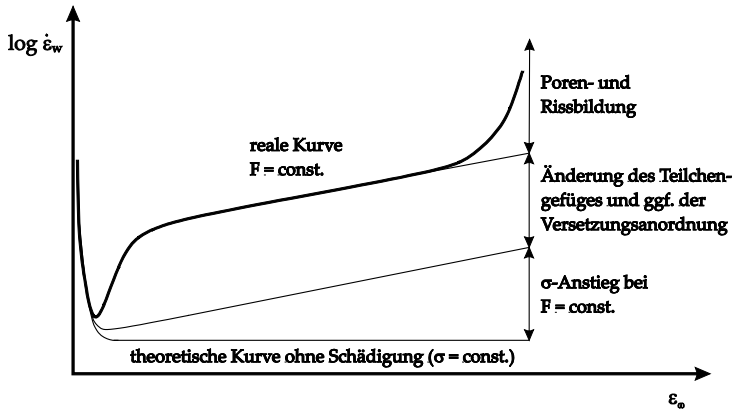


Bild 2.9: Kriechen von teilchenverfestigten Legierungen nach Bürgel [37]

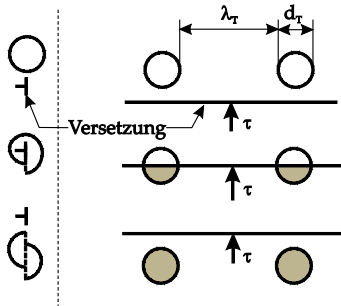


Bild 2.10: Schneiden von Teilchen

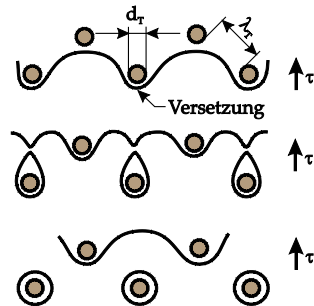


Bild 2.11: Umgehen von Teilchen (Orowan-Mechanismus).

Im Nortonschen Kriechgesetz stellt sich der Einfluss der Teilchenverfestigung durch die Einführung der Teilchen- oder Partikelspannung σ_p dar:

$$\dot{\epsilon}_{min} = A(\sigma - \sigma_p)^n \quad (2.16)$$

In der herkömmlichen Formulierung des Nortonschen Kriechgesetzes nach Gleichung (2.4) nimmt der Nortonexponent bei teilchenverfestigten Werkstoffen erfahrungsgemäß Werte an, die deutlich oberhalb von 5 liegen. Die Berücksichtigung einer Partikelspannung in Gleichung (2.16) bewirkt, dass der modifizierte Nortonexponent n typischerweise bei Werten von 4 liegt. Diese Art der Darstellung wird als Überspannungskonzept bezeichnet,

auf das ausführlich im Rahmen der konstitutiven Werkstoffmodellierung in Kapitel 6 eingegangen wird.

Modelle zur Beschreibung der Partikelspannung betrachten zunächst die Wechselwirkung zwischen einer einzelnen Versetzung und Teilchen. Die Versetzungslinie hat hierbei eine unendliche Länge und trifft auf Teilchen gleichen Durchmessers, die einen definierten Abstand λ_T aufweisen. Nach Orowan kann die Partikelspannung anhand der in den Versetzungslinien gespeicherte Verzerrungsspannung T_L bestimmt werden [38]:

$$\sigma_{P,Orowan} = \frac{2T_L}{b\lambda_T} \quad (2.17)$$

Die Partikelspannung verhält sich dabei umgekehrt proportional zu λ_T . Im Fall der Teilchenvergrößerung bei konstantem Volumengehalt kann dieser Zusammenhang auch auf den Teilchendurchmesser übertragen werden. Gleichung (2.17) basiert auf der Voraussetzung, dass alle Teilchen mittels des Orowan-Mechanismus überwunden werden müssen.

Wie zu Beginn des Kapitels erläutert, können Versetzungen bei erhöhten Temperaturen und Spannungen, die kleiner als die Orowan-Spannung sind, Teilchen auch mittels Klettern überwinden. Dieser Fall tritt bei niedrigen Phasenanteilen der Ausscheidungen auf. Der niedrige Phasenanteil kann jedoch auch dazu führen, dass der Abstand zwischen den Teilchen so groß ist, dass die Versetzungen zwischen einem Teil der Teilchen hindurch wandern können, ohne diese überklettern zu müssen. Für die Bestimmung der notwendigen Partikelspannung im Fall des Überkletterns $\sigma_{P,Klettern}$ verwenden Arzt und Ashby die Orowan-Spannung als Maß für Anzahl von Teilchen, die pro Versetzung überwunden werden müssen [39]:

$$\sigma_{P,Klettern} = \frac{\alpha}{2} \left(\frac{2T_L}{b\lambda_T} \right) = \alpha \frac{Gb}{\lambda_T} \quad (2.18)$$

α ist der Kletterwiderstand und beschreibt die notwendige Verlängerung der Versetzung δl um das Teilchen in Richtung x zu überwinden:

$$\alpha = \delta l / \delta x \quad (2.19)$$

Für den Fall des Überkletterns haben Arzt und Ashby zwei Grenzfälle definiert: Lokales Klettern, bei dem nur der Teil der Versetzung verformt wird, der in der Grenzfläche zwischen Teilchen und Matrix liegt, **Bild 2.12a**, und globales Klettern, bei dem auch Teile der Versetzung durch das Teilchen beeinflusst werden, die eigentlich in der Matrix liegen,

Bild 2.12b. Der Kletterwiderstand für lokales Klettern beträgt $\alpha \approx 0,77$. Für globales Klettern kann der Kletterwiderstand mittels der Beziehung $\alpha = d_T / (3\lambda_T)$ bestimmt werden, für Phasenanteile $< 10\%$ nimmt α maximal den Wert 0,08 an [39].

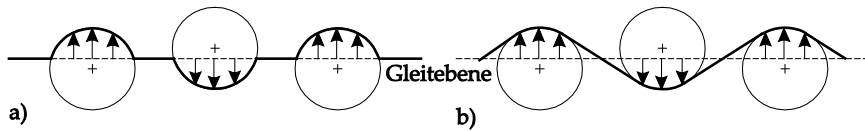


Bild 2.12: Versetzungsklettern zum Überwinden von Teilchen mit Betrachtung der Grenzfälle
a) lokales Klettern und b) globales Klettern

Die Einteilung von Dominanzbereichen der verschiedenen Verfestigungsmechanismen in Abhängigkeit von Teilchengröße und äußerer Spannung ist in **Bild 2.13a** dargestellt. Der Wechsel vom Überklettern der Teilchen zum Umgehen der Teilchen erfolgt bei hohen Spannungen bereits bei einem kleineren Teilchendurchmesser und somit nach einer kürzeren Auslagerungszeit als bei niedrigen Spannungen. Ab einer kritischen Spannung tritt kein Überklettern mehr auf. Stattdessen erfolgt direkt ein Mechanismenwechsel vom Schneiden zum Umgehen der Teilchen. Weiterhin kann ein idealer Teilchendurchmesser identifiziert werden, bei dem die Teilchenverfestigung bis zur maximalen Spannung wirksam ist. Die Veränderung der minimalen Kriechgeschwindigkeit aufgrund einer Teilchenvergrößerung wird in **Bild 2.13b** gezeigt. Da der Wechsel von Überklettern zu Umgehen bei höheren Spannungen früher stattfindet als bei niedrigeren, ist folglich der Einfluss der Teilchenverfestigung bei niedrigen Spannungen größer als bei höheren Spannungen.

Die beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und Teilchen beruhen auf der Annahme, dass eine kohärente Phasengrenzfläche zwischen Teilchen und Matrix vorliegt. Eine Übertragung auf inkohärente Phasengrenzflächen ist grundsätzlich zulässig, jedoch sind zwei Eigenarten von inkohärenten Phasengrenzflächen zu beachten: Zum einen können inkohärente Teilchen nicht geschnitten werden, zum anderen kann eine Grenzflächenverankerung (GFV) auftreten. Die Gitterverzerrung, die durch die inkohärente Phasengrenzfläche hervorgerufen wird, kann dazu führen, dass zwischen Teilchen und Versetzungen eine positive Anziehungskraft entsteht. In diesem Fall ist nicht mehr das Überklettern für die Geschwindigkeit des Kriechprozesses verantwortlich, sondern der Ablösevorgang. Die hierfür notwendige Spannung kann nach Blum und Reppich über folgende Beziehung bestimmt werden [7]:

$$\sigma_{P,GFV} \leq 0,6 \frac{2T_L}{b\lambda_T} \quad (2.20)$$

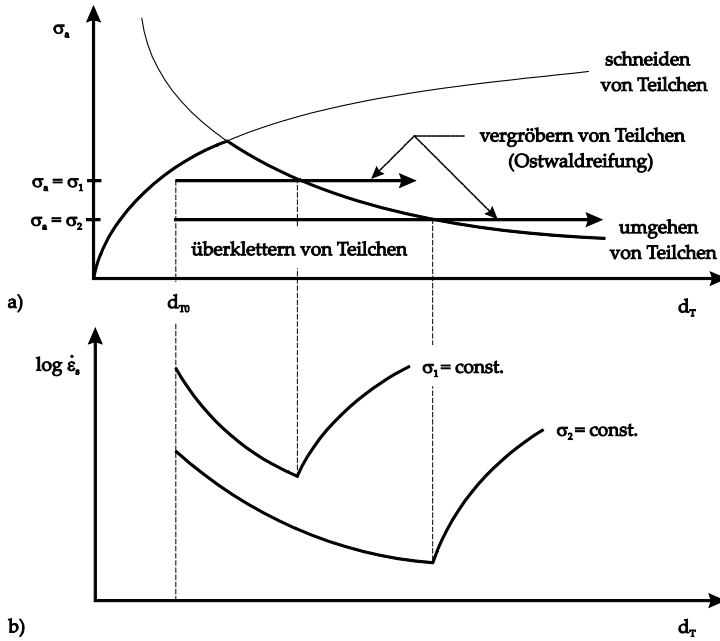


Bild 2.13: Verfestigungsmechanismen in Abhängigkeit der Teilchengröße nach Bürgel [12]:
 a) Mechanismusfelder für das Passieren von Teilchen durch Versetzungen. b) Abhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit vom Teilchendurchmesser für zwei verschiedene äußere Spannungen

Die bisherigen Beschreibungen der Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Teilchen beruhen auf der Vorstellung von freien Versetzungen, die sich gegenseitig nicht oder kaum beeinflussen. Ein Großteil der teilchenverfestigten Werkstoffe zählt jedoch zu den Typ-M-Werkstoffen, die eine Subkornstruktur bilden. Die Größe der Subkörner ist bei teilchenverfestigten Werkstoffen kleiner als bei teilchenfreien. Weiterhin ist, unabhängig davon, ob Subkörner ausgebildet werden oder nicht, die Dichte der freien Versetzungen ϱ_i bei teilchenverfestigten Werkstoffen reduziert, was sich durch eine Modifizierung der Taylor-Gleichung (2.2) darstellen lässt [7]:

$$(\sigma - \sigma_p) = \alpha_0 G b \sqrt{\varrho_i} \quad (2.21)$$

In aktuellen Studien nutzen Magnusson et al. diese Erkenntnis, um in Verbindung mit thermodynamischen Simulationen der Ausscheidungskinetik die minimale Kriechgeschwindigkeit und Lebensdauer von teilchenverfestigten Werkstoffen vorherzusagen [40–42]. Aufgrund der starken Zeitabhängigkeit der Partikelspannung empfiehlt sich die Nutzung von konstitutiven Werkstoffgesetzen, auf diese wird in Teil B der Arbeit näher eingegangen.

2.1.5 Schädigungs- und Bruchmechanismen

Analog zu der in **Bild 2.2** dargestellten Einteilung der Verformungsmechanismen, lassen sich die Bruchmechanismen in Abhängigkeit von Spannung und Temperatur in verschiedene Bereiche einteilen, **Bild 2.14a**. Alternativ zu dieser Darstellung ist häufig auch die normalisierte Zugspannung über der Bruchzeit aufgetragen.

Bei hohen Belastungen kommt es zum duktilen transkristallinen Bruch. Dieser Bruchmechanismus zeichnet sich durch eine hohe Bruchdehnung aus, die Trennungen im Material entstehen zuerst an Fehlstellen. Häufig bilden Ausscheidungen und Einschlüsse den Ausgangspunkt für Poren- und Rissbildung. Fraktographisch kennzeichnet sich der duktile transkristalline Bruch folglich durch Wabenbildung. Die Bruchfläche ist von kleinen, dicht nebeneinanderliegende Höhlungen oder Waben bedeckt, in deren Grund teilweise ein Einschluss beobachtet werden kann.

Der Großteil der Schadensfälle aufgrund von Kriechen weist interkristalline Brüche auf. Lediglich bei hohen Spannungen tritt auch im Fall des Kriechens ebenfalls ein transkristalliner Bruch auf. Die Entstehung von Kriechbrüchen lässt sich phänomenologisch wie folgt zusammenfassend beschreiben: Auch wenn der früheste Nachweis von Poren im Mikroskop erst im sekundären Kriechbereich möglich ist, beginnt die Risskeimbildung vermutlich schon im primären Kriechbereich [12]. Bis Ende des sekundären Kriechbereichs haben die Poren noch keinen Einfluss auf die Verformung, erst im tertiären Kriechbereich führt die Schädigung zu einer Zunahme der Kriechgeschwindigkeit. Kriechschädigung wird vor allem durch Korngrenzgleiten hervorgerufen. Die Relativbewegung der Körner verursacht Spannungskonzentrationen an den Korngrenztripelpunkten. Überschreiten die Spannungsspitzen einen kritischen Wert, entstehen keilförmige Risse an den Tripelpunkten (w: wedge-type cracks). Wird der kritische Wert jedoch nicht überschritten, bilden sich Mikroporen entlang der Korngrenze (r: round-type cavities), **Bild 2.14b**. Diese wachsen allmählich zusammen und bilden dabei Risse mit welligen Oberflächen.

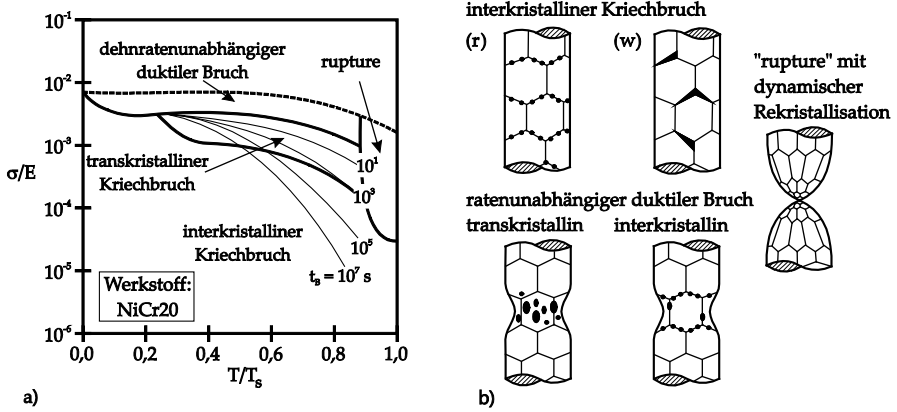


Bild 2.14: Gefügeschädigung: a) Bruchmechanismenkarte für kfz-Werkstoffe nach [43] und b) Schematische Darstellung von Bruchmechanismen nach [44]

Schädigung kann allgemein anhand von Evolutionsgleichungen in konstitutiven Materialgesetzen abgebildet werden. Den wichtigsten empirischen Ansatz liefern Kachanov [45] und Rabotnov [46], bei dem die Schädigung mit einem zeitabhängigen Schädigungsparameter ω beschrieben wird:

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{\beta}{(1 - \omega)^p} \quad (2.22)$$

Dabei sind β und p Konstanten. Zu Beginn einer Werkstoffbelastung bei $t = 0$ hat ω den Wert 0, der den unbeschädigten Zustand beschreibt. Zum Zeitpunkt t_B des Kriechbruchs wird $\omega = 1$. Mit der Definition $\beta = 1/(t_B \cdot (1 + p))$ folgt:

$$\omega = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_B}\right)^{\frac{1}{1+p}} \quad (2.23)$$

Da im Fall des Kriechens die Bruchzeit eine starke Abhängigkeit von der äußeren Spannung aufweist, wird häufig eine dehnungskontrollierte Variante von Gleichung (2.22) verwendet [47]:

$$\frac{d\omega}{d\varepsilon} = \frac{\beta}{(1 - \omega)^p} \Rightarrow \omega = 1 - \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_B}\right)^{\frac{1}{1+p}} \quad (2.24)$$

Alternative, deduktive Ansätze zur Beschreibung einer (mehrachsigen) Kriechschädigung, beispielsweise von Dyson et al. [48], Perrin et al. [49] oder Rice und Tracy [50], basieren auf

der physikalischen Betrachtungen des Kriechporenwachstums. Einen weiteren Ansatz schlägt Hayhurst im Rahmen der Schädigungsmechanik vor [51]. Einen guten Überblick über aktuelle Ansätze geben Yao et al. [52].

2.2 Nickelbasis-Superlegierungen

Reines Nickel hat einen Schmelzpunkt von 1455 °C und eine theoretische Dichte von 8,91 g/cm³ bei 20 °C. Die Kristallstruktur ist bis zum Schmelzpunkt durchgehend kubisch-flächenzentriert (kfz). Ohne den Zusatz weiterer Legierungselemente liegt die Zeitstandfestigkeit $R_{m/10.000}$ jedoch schon ab 400 °C unterhalb von 75 MPa und ab 500 °C sogar unterhalb von 30 MPa [53]. Erst durch geeignete Legierungselemente werden die außerordentlichen Hochtemperatureigenschaften der Nickelbasis-Superlegierungen erreicht, die die mechanisch, thermisch und korrosiv am weitesten entwickelte Legierungsgruppe darstellen [12].

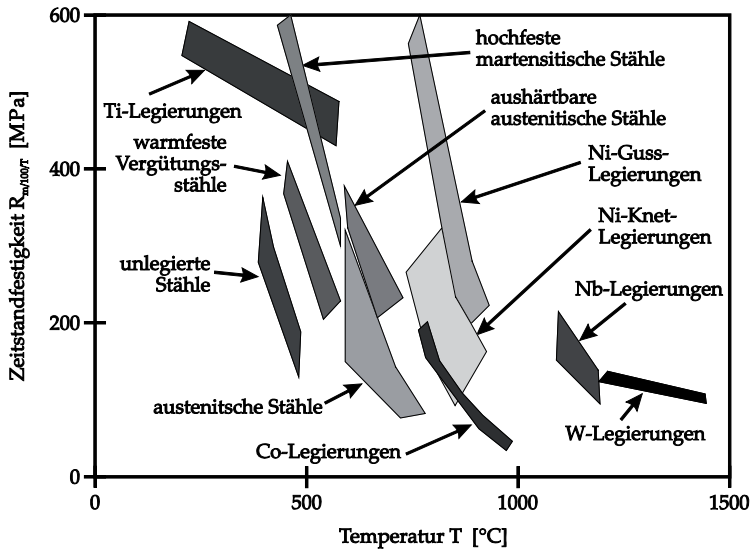


Bild 2.15: Kriechfestigkeit verschiedener Werkstoffgruppen nach [54]

Nach der Definition in DIN EN 10302 [55] werden Werkstoffe als warmfest bezeichnet, wenn sie einen Mindestchromgehalt von 8 % aufweisen und sich durch ein gutes mechanisches Verhalten unter Langzeitanwendungsbedingungen bei Temperaturen über 500 °C auszeichnen [55]. Weiterhin werden in der Fachliteratur häufig Werkstoffe als hochtempe-

raturbeständig bezeichnet, die hohe Festigkeiten bis nahe an ihren Schmelzpunkt aufweisen, wenn sie einem speziellen Beanspruchungskollektiv ausgesetzt sind [56]. Die Einsatzgebiete verschiedener Werkstoffgruppen in Abhängigkeit von der Anwendungstemperatur und Einsatzdauer ist in **Bild 2.15** dargestellt. Nickellegierungen werden nach dieser Darstellung zwischen Temperaturen von 800 °C und 1100 °C eingesetzt, wobei sich die untere Grenze aus der maximalen Einsatztemperatur von wesentlich kostengünstigeren austenitischen Stählen ergibt. Innerhalb dieses Temperaturbereiches gibt es bis auf Kobaltlegierungen für geringe mechanische Belastungen, keine gängigen Legierungsalternativen.

Zur Festigkeitssteigerung von Nickel werden die bereits vorgestellten Mechanismen der Mischkristall- und Teilchenverfestigung ausgenutzt. Eine weitere Verfestigung kann durch die Steigerung des E-Moduls und Reduzierung der Stapelfehlerenergie (SFE) erreicht werden. Typische Legierungselemente der Superlegierungen sind Eisen (Kostenreduktion), Chrom (Korrosionsschutz, MKV, TV), Kobalt (TV, Reduzierung der SFE), Molybdän (MKV, TV, E-Modul), sowie Wolfram, Niob, Aluminium, Titan, Silizium und die interstitiellen Legierungselemente Kohlenstoff und Bor, siehe **Bild 2.16**. Bei besonders hohen Anforderungen werden Einkristalle eingesetzt, die im Gussverfahren hergestellt werden. Bei mäßigen Anforderungen kommen Knetlegierungen mit Vielkristallstruktur zum Einsatz.

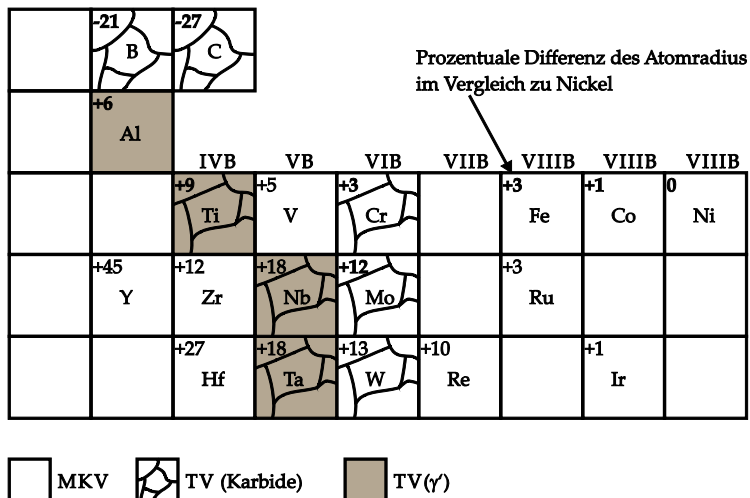


Bild 2.16: Legierungselemente in Nickelbasis-Superlegierungen und ihre Auswirkungen auf die Kriecheigenschaften in Anlehnung an [56]

Kristallstrukturen der wichtigsten Ausscheidungen in Nickellegierungen

Die am häufigsten in Nickelbasis-Superlegierungen vorkommenden Ausscheidungen sind Cr-reiche $M_{23}C_6$ -Karbid, die als primäre und sekundäre Karbid auf Korngrenzen und intrakristallin ausgeschieden werden. $M_{23}C_6$ -Karbid weisen eine kubisch komplexe Phase mit D_{84} -Struktur und Bravais-Gitter $cF116$ auf. Die Gitterkonstante liegt zwischen 1,048 nm und 1,080 nm. Die Karbid sind bis ca. 1050 °C thermisch stabil [12]. Weiterhin werden häufig Mo-reiche M_6C -Karbid beobachtet, die auch unter der Bezeichnung η -Karbid bekannt sind. Ihre Kristallstruktur ist ebenfalls kubisch komplex mit E_{93} -Struktur und Bravais-Gitter $cF116$. Die Gitterkonstante beträgt zwischen 1,085 nm und 1,175 nm. M_6C -Karbid haben mit 1150 °C eine etwas höhere thermische Stabilität als $M_{23}C_6$ -Karbid [12]. Beide Karbidarten scheiden sich semi-kohärent zur γ -Matrix aus.

Zur Klasse der häufig identifizierten MX-Ausscheidungen gehören außerdem die thermodynamisch sehr stabilen Titan(karbo)nitridd ($Ti(N)C$), die einen Schmelzpunkt von 2950 °C haben. Die Kristallstruktur ist kubisch-flächenzentriert in der Form $B1$ und Bravais-Gitter $cF8$, die Gitterkonstante beträgt zwischen 0,43 nm und 0,47 nm.

Die wichtigste festigkeitssteigernde Ausscheidung ist die kohärente γ' -Phase mit der Nennstöchiometrie $Ni_3(Al,Ti)$. Je nach Legierungsvariante kann sie einen Phasenanteil von bis zu 60 % annehmen. Bei der γ' -Phase handelt es sich um eine geometrisch dichtest gepackte, ferngeordnete Phase mit kubisch-flächenzentrierter Struktur $L1_2$ und Bravais-Gitter $cP4$. Die Gitterkonstante beträgt zwischen 0,3561 nm und 0,3568 nm. Die γ' -Phase besitzt eine sehr geringe Fehlpassung zur ungeordneten kfz- γ -Matrix. Im Keimstadium nimmt die γ' -Phase eine kugelige Form an. Der Übergang der kugeligen Form der γ' -Phase zur späteren kubischen Form ist abhängig von der Fehlpassung zwischen γ' -Phase und γ -Matrix sowie der Auslagerungsdauer, bzw. dem mit ihr einhergehenden Teilchendurchmesser. Er findet in der Regel bei einem Teilchendurchmesser zwischen 0,3 μm und 0,7 μm statt [57].

2.3 Der Werkstoff NiCr23Co12Mo

Die Superlegierung NiCr23Co12Mo gehört zu der Untergruppe der mischkristallverfestigten Knetlegierungen der Superlegierungen und hat die Werkstoffnummer 2.4663. Die chemische Zusammensetzung gemäß DIN EN 10302 [55] ist in **Tabelle 2.1** angegeben. Die Dichte von NiCr23Co12Mo beträgt 8,4 g/cm³, das Schmelzintervall liegt zwischen 1332 °C

und 1380 °C [58]. Die wichtigsten Legierungselemente sind Chrom zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit und Karbidbildung sowie Kobalt und Molybdän zur Steigerung der Zeitstandfestigkeit durch Mischkristallverfestigung.

Tabelle 2.1: Grenzwerte der chemische Zusammensetzung von NiCr23Co12Mo nach DIN EN 10302 in Gewichtsprozent [55]

	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Fe	Mn	Si	C	P	S	As	Bi	Pb
Min	Rest	20,0	11,0	8,5	0,20	0,70	-	-	-	0,050	-	-	-	-	-
Max		23,0	14,0	10,0	0,60	1,40	2,00	0,20	0,20	0,100	0,010	0,010	0,010	0,001	0,007

Die Legierung wurde 1972 unter dem Namen INCONEL Alloy 617 vorgestellt [6]. Ziel der Legierungsentwicklung war eine Hochtemperaturlegierung für die Beschaukelung von Gasturbinen mit Einsatztemperaturen oberhalb von 1000 °C, die sowohl eine hohe HT-Festigkeit bei 982 °C, einen hohen (zyklischen) Oxidationswiderstand bei 1093 °C, Gefügestabilität bei erhöhten Temperaturen (650 °C – 900 °C), eine gute Schweißbarkeit, ein gutes Festigkeit-Dichte-Verhältnis sowie ein gutes Festigkeit-Kosten-Verhältnis aufweist. Neben dem ursprünglichen Einsatzgebiet in der Gasturbine wurde und wird NiCr23Co12Mo im chemischen Anlagenbau und Hüttenbau eingesetzt. Seit den späten 70er Jahren wird NiCr23Co12Mo als potentieller Werkstoff für nukleare Hochtemperaturreaktoren bei Einsatztemperaturen zwischen 800 °C und 1500 °C intensiv untersucht [59–61].

Mit dem Ziel der Effizienzsteigerung von mit fossilen Brennstoffen betriebenen Kraftwerken geriet NiCr23Co12Mo zu Beginn des 21. Jahrhunderts erneut in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen. Insbesondere in Deutschland sind eine Reihe von Großprojekte gefördert worden, die sich mit der Thematik des 700 °C-Kraftwerks beschäftigt haben: MARCKO DE2 [62], MARCKO 700 [63], COORETEC [64], COMTES 700 [65] u.a.; sowie die laufenden Vorhaben GKM 725 HWT (bis August 2015), ENCIO Fusina (bis 2017) u.a.. Daneben hat sich das National Laboratory in Idaho, USA intensiv mit der Verformung von NiCr23Co12Mo bei Temperaturen zwischen 600 °C und 800 °C beschäftigt [61, 66–69]. In diesem Temperaturbereich sind die Legierungselemente Aluminium und Titan besonders relevant, da sie hier zur Bildung der γ' -Phase führen und dadurch zur Steigerung der Zeitstandfestigkeit durch Teilchenverfestigung beitragen.

Im folgenden Unterkapitel 2.3.1 werden zunächst die Ergebnisse von Studien zusammengefasst, in denen die Mikrostruktur von NiCr23Co12Mo im lösungsgeglühten und stabilgeglühten Zustand untersucht wurde. Im Anschluss wird in Kapitel 2.3.2 die Veränderung

der Mikrostruktur durch eine thermomechanische Beanspruchung des Werkstoffs beschrieben. Im abschließenden Kapitel 2.3.3 werden verschiedene Legierungsvariationen von NiCr23Co12Mo und Studienergebnisse zu deren mechanischem Verhalten vorgestellt.

2.3.1 Mikrostruktur des Ausgangszustands

Lösungsgeglühter Zustand

Übliche Lösungsglühtemperaturen liegen bei 1140 °C bis 1200 °C (Temperatur des Glühgutes), als Abkühlmedium wird Wasser, Pressluft oder gekühltes Schutzgas empfohlen [70]. Nach der Herstellung und vor dem Einsatz liegt NiCr23Co12Mo in der Regel im lösungsgeglühten (LG) Zustand vor und weist eine unregelmäßige bis hin zu einer bimodalen Kornstruktur [71] auf. Die mittlere Korngröße schwankt bei den untersuchten Werkstoffen stark. Beispielsweise geben Wu et al. eine Spannbreite von 50 µm – 100 µm an [72], wohingegen Tytko et al. einen Werkstoff mit einer Korngrößenspannbreite zwischen 300 µm und 500 µm untersucht haben [73]. Die Korngrenzen sind im LG-Zustand mit Karbiden belegt. Die Zusammensetzung der Karbide hängt von der Legierungsvariation und dem Herstellungsprozess ab. Gariboli et al. beobachteten im LG-Zustand vornehmlich Cr-reiche $M_{23}C_6$ -Karbide [74], während Wu et al. Molybdän- und Silizium-reiche M_6C -Karbide auf den Korngrenzen identifiziert haben. Primär erstarrte blockartige Titankarbonitride, willkürlich im Gefüge verteilt, werden in allen Werkstoffvarianten nachgewiesen.

Im LG-Zustand sind in allen Legierungsvarianten und auch bei allen Herstellungsverfahren weitere Primärkarbide vorhanden, die sich in Seigerungsbandern ansammeln. Häufig finden sich in diesen Bereichen kleinere austenitische Körner als in ausscheidungsfreien Gebieten [71, 75, 76]. Benz stellt hierfür die These auf, dass es sich bei den Primärkarbiden um „alte“ Korngrenzen handelt, die in der weiteren Schmiedeverarbeitung aufgerissen wurden [61]. Das reduzierte Kornwachstum erklären Mo et al. durch „Zener Pining“ der Primärkarbide [71]. Alle Untersuchungen belegen, dass eine Temperatur von 1177 °C nicht ausreicht, um die Karbide in Lösung zu bringen [61, 74, 77, 78], auch wenn diese Temperatur oberhalb der theoretischen Löslichkeitstemperatur der Karbide liegt. Bezüglich der Kristallstruktur gibt es unterschiedliche Untersuchungsergebnisse: Auch die intrakristallinen Karbide sind in manchen Werkstoffvarianten Mo-reiche M_6C -Karbide [74, 77] bei anderen werden sie als Cr-reiche $M_{23}C_6$ -Karbide [79, 80] identifiziert. Die mittlere Versetzungsdichte im LG-Zustand wurde zu $0,477 \cdot 10^{23} \text{ m/m}^3$ bestimmt [81].

Stabilgeglühter Zustand

Neben dem Auslieferungszustand, das heißt nach einem Lösungsglühprozess, wird häufig auch ein stabilgeglühter (SG) Zustand untersucht: Durch eine dreistündige Auslagerung bei Temperaturen zwischen 950 °C und 1000 °C mit anschließendem Abschrecken wird die Wärmenachbehandlung von Schweißnähten simuliert. Die Wärmebehandlungstemperatur liegt oberhalb des Ausscheidungsgebietes der γ' -Phase in einem Gebiet, in dem sich nur Karbide ausscheiden, siehe Kapitel 2.3.2. Durch die Wärmebehandlung scheiden sich vornehmlich chromreiche $M_{23}C_6$ -Karbide aus, sowohl an den Korngrenzen als auch interkristallin an vorhandenen Versetzungen [81]. Die mittlere Versetzungsdichte im SG-Zustand liegt bei $1,75 \cdot 10^{23} \text{ m/m}^3$ [81], und ist damit um ein mehrfaches höher als im LG-Zustand.

2.3.2 Gefügeveränderungen durch thermomechanische Belastung

Bei Temperaturen zwischen 600 °C und 800 °C entstehen die signifikantesten Gefügeveränderungen durch Ausscheidung von Karbiden und γ' -Phase⁴. Der Einfluss von Rekristallisationseffekten, wie zum Beispiel der Kornvergrößerung, wird nur in wenigen Veröffentlichungen untersucht. Krishna et al. waren die einzigen, die Kornwachstum von einem mittleren Korndurchmesser von 115 μm im LG-Zustand auf 150-200 μm nach einer Kriechbelastung bei 650 °C bzw. 700 °C beobachtet haben [79, 82]. Neben dem Vergleich der mittleren Korngröße wurden z.B. unregelmäßige Korngrenzen [61] oder Korngrenzen mit Säulen ohne intrakristallinen Karbide [77, 83] als Zeichen für eine Rekristallisation gedeutet. Auswirkungen der Rekristallisation auf mechanische Werkstoffeigenschaften wie Duktilität oder Zeitstandfestigkeit werden nicht beschrieben. Es herrscht weitestgehend Einigkeit darüber, dass die Ausscheidung von Korngrenzkarbiden bei einer Kriechbelastung zunimmt, wobei vor allem Mo-reiche M_6C -Karbide ausgeschieden werden [74, 84]. Die Form der primären Karbide verändert sich jedoch kaum [77].

Neben M_6C wird die Neubildung zweier weiterer sekundärer Phasen beobachtet. Feine Sekundärkarbide der Form $M_{23}C_6$ bilden sich vor allem an vorhandenen Versetzungen [85], an Gleitbahnen [77] und im Saum von Korngrenzen [73], was zu einer vergleichsweise he-

⁴ Ein Großteil der älteren Veröffentlichungen untersucht den Temperatureinfluss oberhalb von 800 °C. Da sich in diesem Temperaturbereich die γ' -Phase bereits wieder auflöst, werden die Ergebnisse dieser Arbeiten nur in solchen Fällen genannt, in denen eine Übertragbarkeit zumindest teilweise gegeben ist.

terogenen Verteilung der Karbide führt. Die sekundären $M_{23}C_6$ -Karbide haben eine nadelförmig Geometrie [72]. In einem Fall wurde auch die Größe der Sekundärkarbide mit einer Dicke von ca. 20 nm und einer Länge von ca. 200 nm angegeben [73].

Die γ' -Phase scheidet sich im Gegensatz zu den Karbiden größtenteils homogen und fein dispers im Gefüge aus [61, 82, 86]. Teilweise wurde beobachtet, dass das Wachstum der γ' -Teilchen bei thermomechanischer Belastung schneller abläuft als bei rein thermischer [75, 87]. Es gibt jedoch auch Studien, die das Gegenteil belegen [86]. Weiterhin gibt es Vorzugsorte, wie zum Beispiel im Saum von Karbiden, an denen eine verstärkte Ausscheidung stattfindet [72, 73]. Aufgrund der homogenen Verteilung der γ' -Phase konnte in einigen Studien die Ausscheidungskinetik quantitativ untersucht werden. So haben Wu et al. Auslagerungsversuche unter anderem bei einer Temperatur von 704 °C durchgeführt und nach 43.100 h 4 Vol.-% γ' -Phase mit einem Durchmesser zwischen 40 und 60 nm, bzw. nach 65.600 h 2 Vol.-% γ' -Phase mit einem Durchmesser von ca. 200 nm ermittelt [72]. Benz et al. sind noch einen Schritt weiter gegangen und haben anhand ihrer Versuche das Teilchenwachstum bei 750 °C nach der LSW-Theorie beschrieben [61]. In einer Studie desselben Instituts haben Wright et al. den dazugehörigen Flächenanteil bei 750 °C reiner Alterung bestimmt, der zwischen 5,3 % und 7,6 % liegt [66].

Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramme

Als graphische Zusammenfassung der Ausscheidungskinetik dienen Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramme (ZTA-Diagramme). Für NiCr23Co12Mo wurde 1984 das erste ZTA-Diagramm von Kirchhöfer veröffentlicht [88]. Wie alle weiteren ZTA-Diagramme, die im Folgenden beschrieben werden, dient der LG-Zustand als Ausgangszustand. Die Konstruktion des Diagrammes beruht auf Röntgenuntersuchungen an bis zu 1000 h-ausgelagertem Material. Für die Betrachtung der Isothermen zwischen 700 °C und 800 °C sagt das Diagramm aus, dass die Ausscheidung von Karbiden und Titankarbonitriden sofort einsetzt, während die γ' -Phase erst nach ca. einer Stunde ausgeschieden wird. Nach 1.000 h scheidet sich laut Kirchhöfer nur noch $M_{23}C_6$ und nicht mehr M_6C aus.

Wu et al. haben 2008 ein weiteres ZTA-Diagramm für NiCr23Co12Mo veröffentlicht, das auch Ergebnisse aus Auslagerungsversuchen bis zu 65.000 h mit einbezieht [72]. Die wichtigsten Änderungen sind hierbei die Erweiterung der γ' -Ausscheidung für den Temperaturbereich unterhalb von 550 °C sowie die Begrenzung der γ' -Ausscheidung nach ca. 20.000h. Maier hat 2013 das Diagramm speziell für Alloy 617B angepasst [81], siehe **Bild 2.17**: Zunächst hat er den Bereich der γ' -Ausscheidung auf Temperaturen unterhalb

von 900 °C eingeschränkt. Weiterhin hat er, wie schon Wu vor ihm, die Ausscheidungsgebiete teilweise schraffiert um auf den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Ausscheidungskinetik hinzuweisen. Maier unterteilt in seinem ZTA-Diagramm den großen Bereich mit $\text{Ti}(\text{C,N}) + \text{M}_6\text{C} + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \gamma'$, indem er sowohl die Ausscheidung feiner M_{23}C_6 -Sekundärkarbide nach frühestens ca. 40 Minuten, als auch die Ausscheidung von γ' nach frühestens 5 Stunden, jeweils zwischen 700 °C und 800 °C, speziell kennzeichnet.

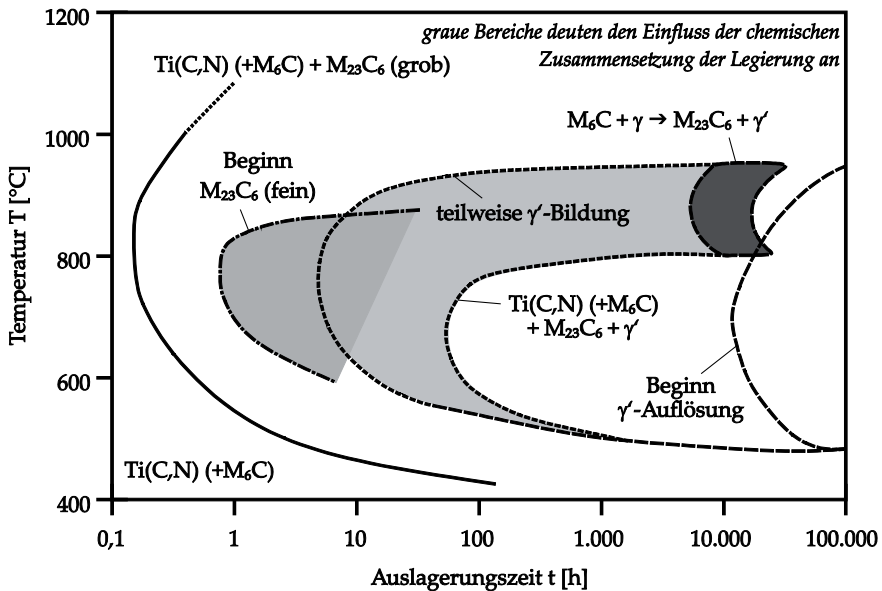


Bild 2.17: ZTA-Diagramm von $\text{NiCr}_{23}\text{Co}_{12}\text{Mo}$ nach Maier [81]

2.3.3 Legierungsv Variationen und mechanisches Verhalten

Für das neue Temperatur-Einsatzgebietes bei 700 °C wurden zur Optimierung der Kriech-eigenschaften Legierungsv Variationen von $\text{NiCr}_{23}\text{Co}_{12}\text{Mo}$ entwickelt, indem die Grenzwerte für einzelne Elemente eingegrenzt und teilweise marginal verändert wurden, siehe **Tabelle 2.2**. Aus den USA stammt die Variante CCA 617 [68], in Deutschland gibt es ein vdTÜV-Werkstoffdatenblatt, dass $\text{NiCr}_{23}\text{Co}_{12}\text{Mo}$ für den Einsatz bei 700 °C spezifiziert [70] sowie die Variante Alloy 617 mod, die unter anderem von Salzgitter Mannesmann Stainless Tubes Deutschland GmbH vertrieben wird [89]. In diesen Zusammenhang gehört auch die Legierungsvariante Alloy 617B, die im Rahmen des MARCKO DE2-Vorhabens

spezifiziert wurde [90]. Bis auf den minimalen Titangehalt und Obergrenzen für Begleitelemente, stimmt sie mit der Legierung CCA 617 überein. Das B im Namen steht für den Zusatz von Bor, das mit 0,002 bis 0,005 Gewichtsprozent zulegiert wird. Es soll die Ausscheidungskinetik von sekundären Karbiden und der γ' -Phase stabilisieren, wie später beschrieben wird. Auch bei Alloy 617B werden die Toleranzgrenzen für die weiteren Elemente enger eingegrenzt.

Tabelle 2.2: Grenzwerte der chemische Zusammensetzung von Legierungsvariationen von NiCr23Co12Mo in Gewichtsprozent (n.s.: nicht spezifiziert)

CCA 617

	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Fe	Mn	Si	C	B	P	S	As	Pb
Min	Rest	21	11,0	8,0	0,30	0,8	-	-	-	0,05	0,002	-	-	n.s.	n.s.
Min		23	13,0	10,0	0,50	1,3	1,5	0,3	0,3	0,08	0,005	0,012	0,008		

vdTÜV WB 485

	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Fe	Mn	Si	C	B	P	S	As	Pb
Min	Rest	20	10,0	8,0	0,20	0,6	-	-	-	0,05	n.s.	-	-	-	-
Min		23	13,0	10,0	0,50	1,5	2,0	0,7	0,7	0,10		0,012	0,008	0,01	0,007

Alloy 617 mod

	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Fe	Mn	Si	C	B	P	S	As	Pb
	Rest	22,0	12,0	9,0	0,40	1,0	<1,5	<0,3	<0,012	0,07	<0,001	<0,012	<0,008	n.s.	n.s.

Alloy 617B

	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Fe	Mn	Si	C	B	P	S	As	Pb
Min	Rest	21,0	11,0	8,0	0,25	0,8	-	-	-	0,05	0,002	-	-	-	-
Min		23,0	13,0	10,0	0,50	1,3	1,5	0,3	0,3	0,08	0,005	0,012	0,008	0,01	0,007

Mechanischen Mindestanforderungen sind im vdTÜV-Werkstoffdatenblatt WB 485 anhand der Zugfestigkeit R_m , den Dehngrenzen $R_{p0,2}$ und $R_{p1,0}$ von Raumtemperatur (RT) bis 750 °C sowie 1 %-Zeitdehngrenzen und Zeitstandfestigkeiten (10^4 h, $3 \cdot 10^4$ h, 10^5 h) im Bereich zwischen 600 °C und 1.000 °C festgelegt [70]. Das European Creep Collaborative Committee (ECCC) hat darüber hinaus Labordaten zusammengetragen, um Aussagen über die Streuung der mechanischen Kennwerte zu treffen [91]. Hierbei wird unter anderem ein Einfluss unterschiedlicher Hersteller und Legierungsvariationen auf das mechanische Verhalten von NiCr23Co12Mo deutlich.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Untersuchung zum langzeitigen Festigkeits- und Verformungsverhalten von Rohren und Schmiedestücken aus Nickel-Basislegierungen“ (COORETEC Teilvorhaben DE-4 / PTJ 0327705Y) wurde eine Neuauswertung des Zeit-

standverhaltens von lösungsgeglühtem Alloy 617 samt seinen Schweißverbindungen vorgenommen [64]. Schubert et al. haben hierfür die Mittelwerte der Norm-Daten für die Zeitstandfestigkeit und 1 %-Dehngrenze unterhalb von 850 °C auf Grundlage von einer breiteren Datenbasis und längeren Versuchslaufzeiten der herangezogenen Daten angepasst. Sie haben bei der Neuauswertung z.B. ermittelt, dass bei 700 °C die 100.000 h-Kennwerte der Zeitstandfestigkeit um 27 % höher liegen (120 MPa im Vergleich zu 95 MPa) als in der Norm angegeben und die mittlere 1 %-Dehngrenze sogar 44 % höher ist. Im Gegensatz zu Maile et al. [5] findet Schubert keine Verbesserung der Zeitstandfestigkeiten der Legierungsvariante Alloy 617mod.

Knesevic et al. haben darüber hinaus den Einfluss unterschiedlicher Herstellungsverfahren und Wärmebehandlungsverfahren (LG, SG) untersucht. Alle Ergebnisse liegen innerhalb eines ± 20 %-Streubandes [92]. Klöwer et al. haben den Einfluss von Bor in der Legierungsvariante Alloy 617B untersucht und gezeigt, dass diese Legierung im relevanten Temperaturbereich eine deutlich höhere Duktilität aufweist als eine Legierung entsprechend dem vdTÜV-Datenblatt 485. Die ermittelten 100.000 h-Zeitstandfestigkeiten liegen oberhalb der des Referenzwerkstoffs [90].

Mikrostrukturelle Untersuchungen zum Einfluss von Bor auf das Ausscheidungsverhalten wurden zum einen von Tytko et. al. durchgeführt [73], die Boranreicherungen im Grenzbereich zwischen Karbid und Matrix fanden. Sie schließen daraus, dass Bor die Grenzflächenenergie zwischen Karbid und Matrix reduziert und somit die Teilchenreifung der Karbide langsamer abläuft. Die stabilisierten Karbide können die erhöhte Kriechfestigkeit von Alloy 617B im Vergleich zu NiCr23Co12Mo erklären.

Spiegel et al. haben bei ihren Untersuchungen von Alloy 617B im Gegensatz dazu weder einen systematischen Einfluss von Bor auf die Korngröße, noch auf die Ausscheidungen $M_{23}C_6$ und $M_{12}C_6$ im lösungsgeglühten Zustand festgestellt. Allerdings sind die Korngrenzkarbide nach einer Wärmebehandlung bei einem höheren Borgehalt kleiner. Ferner erscheinen in diesem Fall kaum interkristalline Ausscheidungen. Die Härte und Warmfestigkeit nehmen mit steigendem Borgehalt ab. Spiegel et al. beobachten ebenfalls, dass Warmstreckgrenze, Duktilität und Brucheinschnürung mit steigendem Borgehalt zunehmen [93].

In **Bild 2.18** sind die Ergebnisse von insgesamt ca. 550 Versuchen [66, 92] in Form eines Larson-Miller-Diagramms zusammengefasst. Im Vergleich zur Standardvariante von NiCr23Co12Mo weisen die Datenpunkte der für 700 °C-optimierten Varianten (CCA617

und Alloy 617B) bei gleichem LMP höhere Spannungswerte auf. Dies bedeutet, dass tatsächlich bessere Zeitstandeigenschaften durch die Anpassung der Legierungszusammensetzungen erreicht wurden.

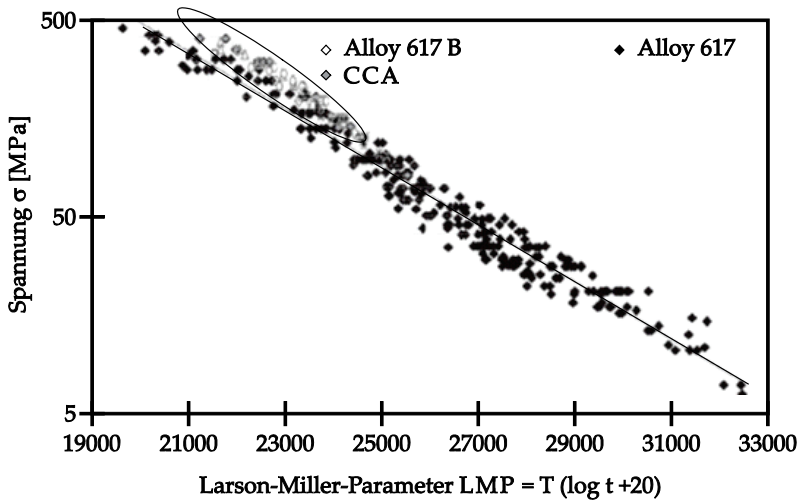


Bild 2.18: Larson-Miller-Diagramm von NiCr23Co12Mo auf Basis der Untersuchungen von Knezevic et al. [92] und Wright et al. [66].

2.3.4 Zusammenfassung

Anhand der in den vorangegangenen Kapiteln ausgewerteten Studien ergibt sich ein größtenteils stimmiges Bild bezüglich der wichtigsten Gefügecharakteristika von NiCr23Co12Mo. Die Korngrößen liegen zwischen 50 μm und 500 μm . Im LG-Zustand weist der Werkstoff grobe interkristalline Ausscheidungen auf, bei denen es sich um TiN, Mo-reiche M_6C -Karbide und Cr-reiche M_{23}C_6 -Karbide handelt. Durch Auslagerung bilden sich feine M_{23}C_6 -Sekundärkarbide bevorzugt an Versetzungen. Bei Temperaturen zwischen 500 $^{\circ}\text{C}$ und 800 $^{\circ}\text{C}$ scheidet sich die γ' -Phase homogen im Gefüge aus.

Durch eine Variation der Legierungszusammensetzung, bei der die Toleranzbereiche der chemischen Zusammensetzungen enger gefasst werden, kann eine Verbesserung der Kriechfestigkeit erzielt werden. Eine Stabilglühung bewirkt eine höhere Duktilität des Werkstoffs, ohne jedoch die Kriechfestigkeit signifikant zu erhöhen.

3 Untersuchungsmethodik

3.1 Mechanische Untersuchungen

3.1.1 Werkstoff und Probenentnahme

Alle Untersuchungen wurden an Werkstoffproben durchgeführt, die aus einer Halbschale eines dickwandigen Rohrs aus Alloy 617B entnommen wurden, **Bild 3.1**. Der Außendurchmesser des Rohrs betrug 220 mm, die Wandstärke 50 mm. Das Rohr wurde von der SAAR-SCHMIEDE GmbH in einem zweistufigen Schmiedeprozess gefertigt und anschließend lösungsgeglüht [65]. Die Lösungsglühbehandlung erfolgte entsprechend den Angaben in DIN EN 10302 [55]. Alle Proben für mechanische Untersuchungen wurden so aus dem dickwandigen Rohr entnommen, dass die spätere einachsige Prüfbelastung in tangentialer Richtung des Rohrs lag. Für Zugversuche konnten so drei Proben parallel aus dem Rohr entnommen werden, bei Kriechversuchen lediglich zwei. Der spannungsbelastete Probenbereich der Kriechproben entstammt demnach entweder der Rohrmitte oder liegt nahe der Rohrwand.

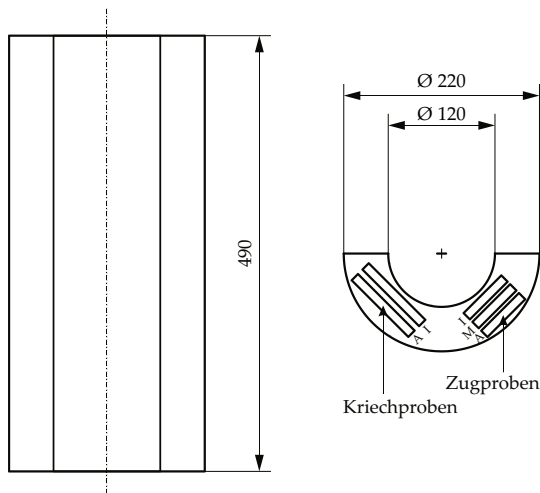


Bild 3.1: Anlieferungszustand des Probenmaterials mit Kennzeichnung der Entnahmestellen für Kriech- und Warmzugproben

In **Bild 3.2** sind die Geometrien der Proben dargestellt. Die Einspannung und Lastaufbringung erfolgte sowohl bei Warm-, als auch bei Kriechversuchen über ein M10-Gewinde. In beiden Fällen wurden zylindrische Probenformen getestet. Im Unterschied zu den Zugproben besitzen die Kriechproben Messkragen, die der Erfassung der Dehnung dienen, siehe Kapitel 3.1.4.

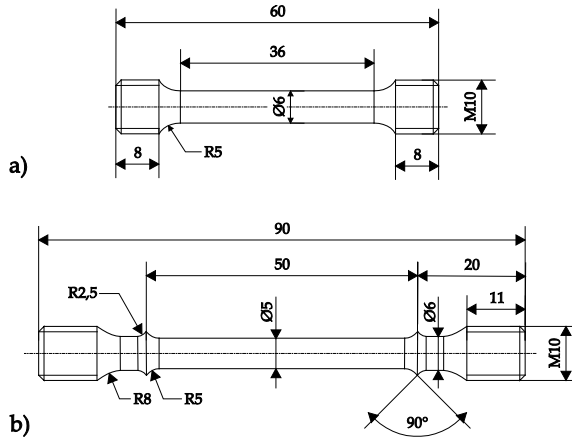


Bild 3.2: Probengeometrien: a) Warmzugprobe, b) Kriechprobe

3.1.2 Quasistatische Warmzugversuche

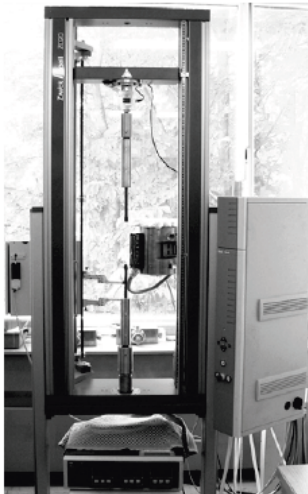


Bild 3.3: Prüfmaschine Z020

Alle quasistatischen Warmzugversuche wurden an einer elektromechanischen Prüfmaschine des Typs Z020 der Firma Zwick/Roell mit einer maximalen Prüfkraft im Zugbereich von 20 kN durchgeführt. Die Traversenabzugsgeschwindigkeit kann in einem Bereich von 0,0005 bis 1.000 mm/min eingestellt werden. Die Beheizung der Proben erfolgt mit einem 3-Zonen-Widerstandsofen, der eine maximale Prüftemperatur von 1.000 °C erlaubt. Bei Zugprüfungen unter erhöhter Temperatur wird die Belastung über eine am IWM entwickelte durchflusswassergekühlte Spannzeug eingeleitet. Zur Erfassung der Feindehnung der Probe wurde ein Hochtemperatur-Extensometer der Firma MTS verwendet, bei dem Quarzglasstäbe mit einer

keilförmigen Öffnung auf der Probe fixiert werden. Die Anpresskraft beträgt 20N, der Abstand der Quarzglasstäbe liegt bei ca. 20 mm zu Versuchsbeginn.

3.1.3 Impulsanregungsverfahren zur Bestimmung des Elastizitäts- und Schubmoduls

Zur Bestimmung des dynamischen Elastizitäts- und Schubmoduls wurde das Impulsanregungsverfahren in Anlehnung an DIN EN 843-2 [94] angewendet. Für die Bestimmung des E-Moduls wurden stäbchenförmige Proben mit der Geometrie $l_1 = 3$ mm, $l_2 = 5$ mm und $l_3 = 65$ mm verwendet, für die Bestimmung des G-Moduls betrug die Geometrie $l_1 = 3$ mm, $l_2 = 15$ mm und $l_3 = 70$ mm.

Bei dem Impulsanregungsverfahren befindet sich der Probekörperstab während der Messung in einem Widerstandsofen. Er wird in seinen Knotenpunkten für die Grundfrequenz der Biege- bzw. Torsionsschwingung gelagert und mit einer Keramikkugel zum Schwingen angeregt. Die Frequenz wird mit Hilfe eines Mikrophons gemessen, welches sich außerhalb des Ofens befindet. Das Schallsignal wird dabei mittels eines Schallwellenleiters zum Mikrophon geleitet und über einen Verstärker der Firma Grind-o-Sonic auf den Computer übertragen. Die Bestimmung der Grundfrequenz der Biegeschwingung f_f , bzw. der Torsionsschwingung f_t erfolgt mittels eines Frequenzanalysators der Firma Adobe über eine Fast-Fourier-Transformation. Für jeden Datenpunkt wird die Messung drei Mal wiederholt. Der E-Modul wird nach DIN EN 843-2 in Abhängigkeit von der Masse m der Probe, der Probengeometrie und der Grundfrequenz der Biegeschwingung bestimmt:

$$E = 0,946 \left(\frac{m f_f^2 l_3^3}{l_2 l_1^3} \right) \left(1 + 6,585 \left(\frac{l_1}{l_3} \right)^2 \right) \quad (3.1)$$

In die Berechnung des G-Moduls fließen ebenfalls Masse und Geometrie der Probe sowie die Grundfrequenz der Torsionsspannung und ein Formfaktor A_t ein.

$$G = A_t \left(\frac{4 m f_t^2 l_3}{l_1 l_2} \right) \quad (3.2)$$

3.1.4 Kriechversuche

Alle technischen Kriechversuche wurden auf gewichtsbelasteten 12-kN-Einzelmaschinen durchgeführt, **Bild 3.5**. Der Aufbau der Kriechprüfstände ist in **Bild 3.4** schematisch dargestellt. Die Temperatur wird über 3-Zonen-Widerstandsöfen (1) eingestellt. Der Einsatz von Wärmestauscheiben (2) und Isolierwolle reduziert den Wärmeverlust im Bereich der

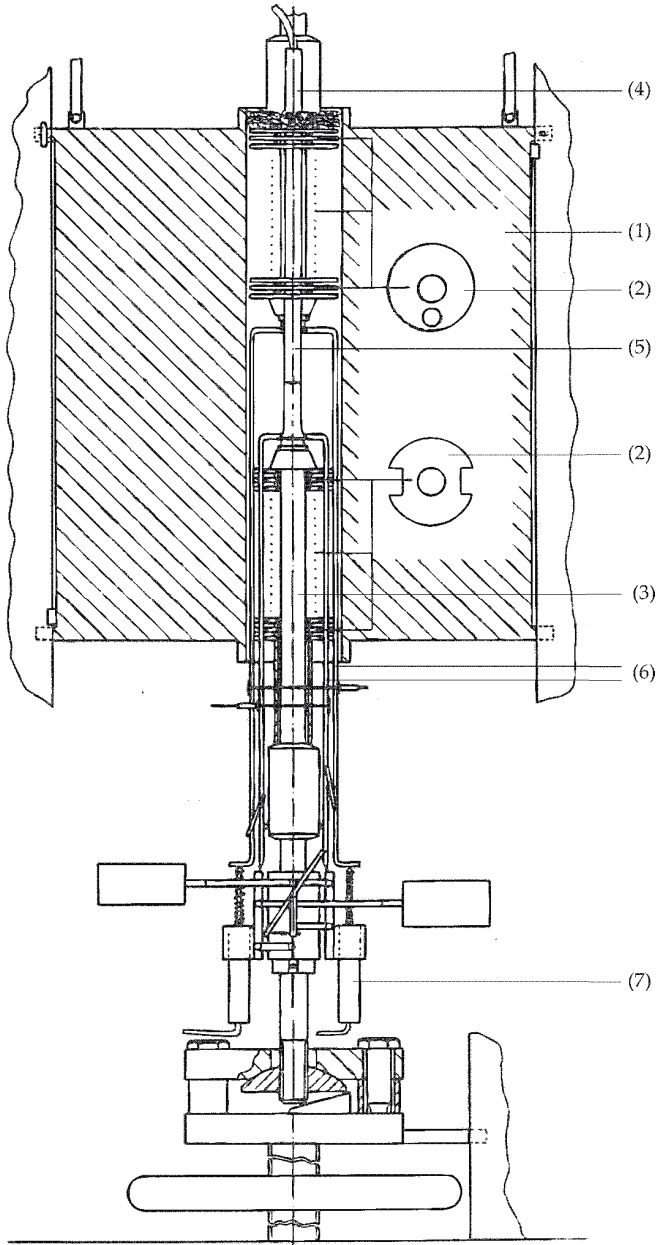


Bild 3.4: Schematischer Aufbau der 12-kN-Zeitstandprüfstände [47]

notwendigen Durchführungen für das Gestänge (3). Die Temperaturmessung erfolgt mittels Ni-CrNi-Thermoelementen (4) im Ofenraum, die vertikal mittig in einem Abstand von ca. 10 mm von den Proben (5) positioniert wurden. Die Aufheizzeit bis zu 725 °C beträgt ca. 3 Stunden, zur Gewährleistung einer homogenen Temperaturverteilung innerhalb der Probe werden die Kriechversuche ca. 30 Minuten nach Erreichen der Zieltemperatur gestartet. Zur Erfassung der Kriechdehnung werden an den beiden Kragen der Proben je zwei Messgestänge (6) zum redundanten Messen befestigt. Die Relativbewegung der Messtaster wird mittels induktiver Wegaufnehmer (7) der Firma Waycon Typ DK25NLR5 erfasst. Die Empfindlichkeit des Sensors beträgt 0,5 µm.



Bild 3.5: 12-kN-Zeitstandprüfstände

Mit einer computerunterstützten, automatisierten Messwerterfassung durch LabVIEW wird mindestens ein Messwert pro Stunde aufgezeichnet, sowie Längenänderungen von 1 µm erfasst. Im Anschluss werden die Rohdaten der Wegaufnehmer mit dem Programm ORIGIN [95] weiterverarbeitet und ausgewertet. Die Auswertung beinhaltet dabei die Berechnung der wahren Dehnung der Probe und die Bestimmung der Kriechgeschwindigkeit für 20 bis 50 relevante Messpunkte pro Versuch mittels des Differenzierungsalgorithmus des Programms.

3.2 Mikroskopische Untersuchungsverfahren

Wie aus der Literaturrecherche hervor geht, weist NiCr23Co12Mo typischerweise einen mittleren Korndurchmesser zwischen 50 μm und 200 μm auf. Die Primärausscheidungen haben eine Ausdehnung zwischen ca. 1 μm und 20 μm , die γ' -Phase, die während einer thermischen Auslagerung entsteht, hat eine Ausdehnung kleiner als 200 nm. Die relevanten mikrostrukturellen Eigenschaften von NiCr23Co12Mo, die einen Einfluss auf das Kriechverhalten haben, stehen somit in einem maximalen Verhältnis von mehr als $1:10^5$. Um Veränderungen in allen Größenordnungen zu erfassen und auszuwerten, wird folglich die gesamte Bandbreite der mikroskopischen Untersuchungsverfahren von Lichtmikroskopie (LM) über Rasterelektronenmikroskopie (REM), Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) bis hin zu Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) benötigt. In **Tabelle 3.1** sind zusammenfassend die eingesetzten mikroskopischen Verfahren basierend auf typischen Vergrößerungen und Anwendungsgebieten innerhalb dieser Arbeit gegenübergestellt. Sie werden in den nachfolgenden Kapiteln näher erläutert.

Tabelle 3.1: Mikroskopieverfahren und ihre Einsatzgebiete bei der Analyse von Alloy 617B

Methodik	Vergrößerungen	Anwendungsgebiet
Lichtmikroskopie	20fach – 1.000fach	Korngrößenverteilung, Seigerungsbänder, Primärkarbide, Zwillingbildung
REM	20fach – 3.000fach	Korngrößenverteilung, Rückstreuaufnahmen: Identifikation von Korngrenzkarboniden und Primärkarbiden, Bruchflächenanalysen
FE-REM	50fach – 30.000fach	Quantifizierung des Ausscheidungsverhalten von Sekundärkarbiden und Gamma-Strich-Phase
TEM	10.000fach – 1.000.000fach	Chem. Zusammensetzung einzelner Karbide, Gamma-Strich-Phase, Versetzungsbildung

3.2.1 Probenpräparation

Zur Analyse der Gefügeveränderungen durch Kriechen wurden von ausgewählten Proben nach Versuchsende Längs- und Querschliffe hergestellt. Die Längsschliffe wurden im Bereich der größten mechanischen Belastung entnommen (Probenmitte), wo sowohl der Einfluss der Temperatur als auch der mechanischen Belastung untersucht werden kann. Die

Querschliffe stammen aus dem Gewindebereich der Proben, wo lediglich die Temperatur einen Einfluss auf die Gefügeveränderungen hat.

Nach der Entnahme der zu untersuchenden Probenstellen wurden diese eingebettet. Für Untersuchungen mittels Lichtmikroskopie und REM wurde ein einfaches Zweikomponenten-Epoxidharz verwendet. Für Untersuchungen am FE-REM wurde ein glasfaserverstärktes Warmeinbettmittel eingesetzt. Nach dem Einbetten wurden die Proben mit SiC-Papier geschliffen, die Körnungsreihenfolge betrug 80, 180, 320, 500, 800, 1200, 2000 und 4000. Im Anschluss wurden die Schliffe jeweils 90 Sekunden mit Eposal (3 μm , 1 μm) und 30 Sekunden mit Eposal (0,5 μm) poliert. Für lichtmikroskopische Untersuchungen wurden die Schliffe zunächst im ungeätzten Zustand dokumentiert, um insbesondere die Schädigung abzubilden. Für weitergehende Untersuchungen wurden die Schliffe für mehrere Sekunden mit der Ätzlösung Bloech und Wedl II (100 ml dest. H_2O , 20 g NH_4HF_2 und 1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) geätzt. Die Dauer der Ätzung variiert in Abhängigkeit vom thermomechanischen Belastungszustand des Materials. Für Gefügeaufnahmen mittels FE-REM wurden die Schliffe mit einer V2A-Beize (100 ml dest. H_2O , 100 ml HCl und 10 ml HNO_3) bei 65 °C ebenfalls für mehrere Sekunden behandelt. Wenn die Probe eingebettet im REM oder FE-REM untersucht werden sollte, wurde eine Leiterbahn aus Silberleitlack auf dem Schliff angebracht. Dabei berührte der Silberleitlack nicht die Probe, sondern endete im Einbettmittel. Um diese Isolationsbrücke zu überwinden, wurde der gesamte Schliff mit einem elektrisch leitenden Material unter Vakuum mit Gold für REM-Untersuchungen und Iridium für FE-REM-Untersuchungen bedampft. Im Anschluss an die FE-REM-Untersuchungen wurden an einer Auswahl von Schliffen weitergehende TEM-Untersuchungen durchgeführt. Die TEM-Untersuchungen erfolgten an Lamellen, die mittels Focused-Ion-Beam-Verfahren (FIB) mit einem FEI STRATA FIB 205 am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie, RWTH Aachen, aus den präparierten Schliffen entnommen wurden. Eine detaillierte Beschreibung der FIB-Technologie findet sich bei Iskandar [96]. Die entnommenen Lamellen haben die Abmessungen von ca. 11 x 6 x 0,07 μm .

3.2.2 Optische und Rasterelektronenmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Analysen wurden mit einem Leica DM4000 M durchgeführt. Da das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichts auf Vergrößerungen < 1000fach beschränkt ist, werden LM-Analysen vornehmlich zur Charakterisierung von Gefügeeigenschaften wie der Korngrößenverteilung und der makroskopischen Verteilung von Ausscheidungen eingesetzt.

Im Gegensatz zum Lichtmikroskop wird im REM das Bild durch einen im Hochvakuum über die Probenoberfläche rasterförmig bewegten Elektronenstrahl erzeugt. Je nach Untersuchungsmethode ergibt sich die Bildinformation entweder durch zurückgestreute Elektronen, wobei im BSD-Modus (BSD: back scattered detection) anhand der Helligkeit auf die Zusammensetzung des Probenbereichs geschlossen wird (hell = hohe mittlere atomare Masse, dunkel = niedrige atomare Masse der Atome) oder durch ausgelöste Sekundärelektronen Topographieinformationen gewonnen werden (SE-Bild). Für die REM und EDX⁵-Untersuchungen wurde das Gerät LEO 1450 VP eingesetzt, das an NiCr23Co12Mo eine maximale Vergrößerung von ca. 3000fach ermöglicht. Im REM wurden zum einen die Bruchflächenanalysen von Warmzug- und Kriechproben durchgeführt, zum anderen konnte mit der hohen Auflösung des Rückstreudetektors die chemische Zusammensetzung von Karbiden mit einem Durchmesser größer 1 µm bestimmt werden.

Als Gerät für die FE-REM-Untersuchung kam ein LEO DSM 982 GEMINI zum Einsatz. Die Technik der Feldemission unterscheidet sich von der des normalen Rasterelektronenmikroskops nur durch die Art der Elektronenstrahlerzeugung. Während beim gängigen REM die Elektronen durch den glühelektrischen Effekt mittels einer Glühkathode erzeugt werden, geschieht dies im FE-REM durch eine Feldemissionskathode, aus welcher die Elektronen kontrollierter austunneln. In der Folge entsteht ein dünnerer Strahl, welcher schärfere Bilder und damit höhere Auflösungen bis zu einer 10.000fachen Vergrößerung ermöglicht. Mit einem geeigneten Ätzverfahren, kann anhand von Schliften die mikroskopische Verteilung von sekundären Ausscheidungen untersucht werden. Eine Aussage über die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen sowie deren Kristallstruktur ist mit dem verwendeten Gerät nicht möglich.

3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

In der vorliegenden Arbeit wurde das TEM eingesetzt um feine Sekundärausscheidungen anhand der chemischen Zusammensetzung und ihrer Kristallstruktur eindeutig zu identifizieren. Alle Untersuchungen wurden am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen mit einem JEOL JEM 2000 FX II + EDX (Tractor TN 5502) durchgeführt. Das TEM bietet im Vergleich zu den anderen hier eingesetzten mikroskopischen Verfahren das höchste Auflösungsvermögen und ermöglicht Vergrößerungen zwischen 20.000fach und 1.000.000fach. Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Verfahren wird im TEM eine

⁵ EDX: Aufnahmemodus des REMs für energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)

sehr dünne Probe mit einer Probendicke zwischen 50 und 100 nm durchleuchtet. Emittor und Detektor des bildgebenden Signals befinden sich demnach nicht auf der gleichen, sondern liegen auf entgegengesetzten Seiten der Probe.

Zur Bilderzeugung wird ein Elektronenstrahl auf die dünne Probe fokussiert. Ein Teil der einfallenden Elektronen wird praktisch unbeeinflusst auf der anderen Seite der Probe austreten, während ein anderer Teil der Elektronen abhängig von Probeneigenschaften wie Dicke, Kernladungszahl und Beugungseigenschaften der Kristallstruktur gestreut wird. Dies ermöglicht unter anderem die Darstellung von Kristallbaufehlern wie Versetzungen und Stapelfehlern. Bei der Bildentstehung im TEM wird zwischen den Aufnahme-Modi Hellfeld und Dunkelfeld unterschieden. Mit einem Hellfelddetektor (BF-Detektor; BF: bright field) werden gestreute Elektronen durch geeignete Blenden abgeschrmt, siehe **Bild 3.6**. Bereiche mit einer höheren Durchlässigkeit für Elektronen erscheinen demnach heller, z.B. chromreiche Karbide in NiCr23Co12Mo. Eine Zunahme der Probendicke oder der mittleren chemischen Ordnungszahl führt zu einem dunkleren Bereich, z.B. molybdänreiche Karbide in NiCr23Co12Mo oder auch Versetzungen. Der BF-Modus wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um die Versetzungsverteilung im Gefüge darzustellen.

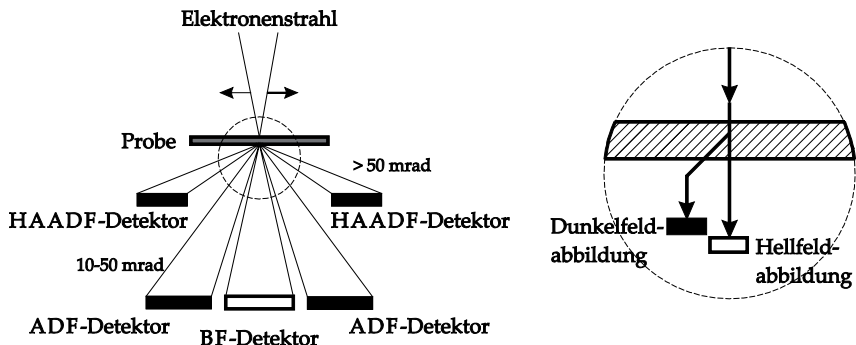


Bild 3.6: Schematische Anordnung typischer Detektoren (HAADF, ADF, BF) im TEM

Ringförmige Dunkelfelddetektoren (ADF-Detektor; ADF: annular dark field) verwenden im Gegensatz zu BF-Detektoren nur die gestreute Strahlung zur Bilderzeugung und liefern in Bezug auf die Farbgebung Kontrastbilder der BF-Detektoren. Ab einem Streuwinkel von über 50 mrad spricht man von HAADF-Detektoren (HAADF: high-angle annular dark field). Hier gewinnt die Rutherfordsche Streuformel an Bedeutung, die aussagt, dass der Einfluss der Ordnungszahl bei großen Winkeln überproportional zunimmt [96]. Bei

NiCr₂₃Co₁₂Mo eignet sich der HAADF-Modus, um die γ' -Phase abzubilden und Sekundärkarbide zu identifizieren.

Auch im TEM können, sowohl im BF- als auch (HA)ADF-Modus, EDX-Spektren ermittelt werden. Da im Gegensatz zum herkömmlichen REM oder FE-REM keine Signale einer unterliegenden Matrix die Messung beeinflussen, kann die chemische Zusammensetzung mit einer Nachweisgrenze von 0,2 Massen-% für Partikel mit einer Ausdehnung größer 2 nm ermittelt werden. Durch das hohe Auflösungsvermögen der EDX im TEM kann die jeweilige qualitative chemische Zusammensetzung aller Ausscheidungsarten bestimmt werden. Insbesondere Karbide und Nitride lassen sich so identifizieren.

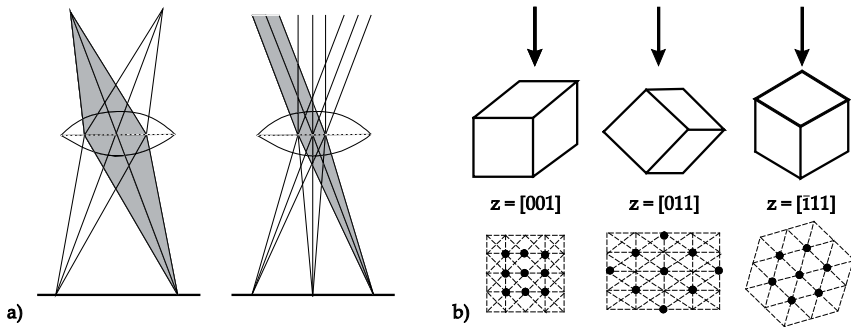


Bild 3.7: Erzeugung von Beugungsbildern am TEM: a) Bildmodus (links) und Beugungsmodus (rechts); b) Beugungsbilder eines kfz-Einkristalls in charakteristischen Positionen

Zusätzliche Informationen über die Kristallstruktur werden durch die Aufnahme von Beugungsbildern bereitgestellt. Im oben beschriebenen Bildmodus werden diejenigen Strahlen auf einen Punkt des Detektors fokussiert, die von einem Objektpunkt ausgehen. Mittels der Bragg-Reflektionen können jedoch auch diejenigen Strahlen fokussiert werden, die eine gemeinsame Richtung aufweisen, siehe **Bild 3.7a**. Bei einkristallinen Proben kann so ein Punktmuster, das so genannte Laue-Diagramm, erstellt werden, indem jeder Punkt einen Vektor im reziproken Raum des Kristalls darstellt. Das Laue-Diagramm eines kfz-Kristalls in drei verschiedenen Orientierungen und exakter Erfüllung der Bragg-Bedingung ist in **Bild 3.7b** dargestellt. Die Zonenachse z gibt dabei die Ausrichtung des Kristalls an. Mittels Auswertung der Beugungsbilder können die Kristallstruktur und die Gitterkonstante des Kristalls bestimmt werden. Durch Variation des Blendendurchmessers, hier zwischen 150 und 500 nm, kann ein spezifischer Bereich der Probe zur Auswertung herangezogen

werden. Da der Durchmesser des Elektronenstrahls deutlich größer als der der feinen Sekundärausscheidungen in NiCr₂₃Co₁₂Mo ist, wird bei vielen Messungen nicht das Laue-Diagramm eines Einkristalls, sondern Reflektionen von zwei oder sogar drei unterschiedlichen Kristallen erzeugt. Da beide Karbidarten (M₆C und M₂₃C₆), γ' -Phase und γ -Matrix in NiCr₂₃Co₁₂Mo teilkohärent sind, kann die Lamelle so ausgerichtet werden, dass sowohl die Reflektionen der Matrix als auch der Karbide fokussiert sind. Somit entsteht eine Überlagerung von mehreren Laue-Diagrammen, die als SAD⁶-Reflektion bezeichnet wird. Eine schematische Darstellung für zwei unterschiedliche Zonenachsen von NiCr₂₃Co₁₂Mo ist in **Bild 3.8** angegeben. Sowohl M₆C als auch M₂₃C₆-Karbide sind kfz-Kristalle mit einer Gitterkonstante von ca. 1,1 nm (siehe Kapitel 2.2), was ungefähr dem dreifachen Wert der Gitterkonstante der γ -Matrix entspricht. Dies bedeutet zunächst, dass die reziproken Bildpunkte im Laue-Diagramm ungefähr die 1/3-Positionen zwischen den hellen Matrixreflektionen einnehmen. Weiterhin bedeutet es jedoch auch, dass eine Differenzierung zwischen M₆C und M₂₃C₆ mittels Beugungsbildern nur in Ausnahmefällen möglich ist, siehe [72]. Das TEM bietet die Möglichkeit, die γ' -Phase eindeutig zu identifizieren. Hierzu sollte idealerweise eine EDX-Analyse mit einer Beugungsaufnahme kombiniert werden, da die chemische Zusammensetzung der γ' -Phase größtenteils der der γ -Matrix entspricht, lediglich der Anteil an Al und Ti ist bei γ' leicht erhöht. Weiterführende Informationen zur physikalischen Funktionsweise und Anwendungsgebieten der Transmissionselektronenmikroskopie kann unter anderem bei Reimer und Kohl [97] gefunden werden.

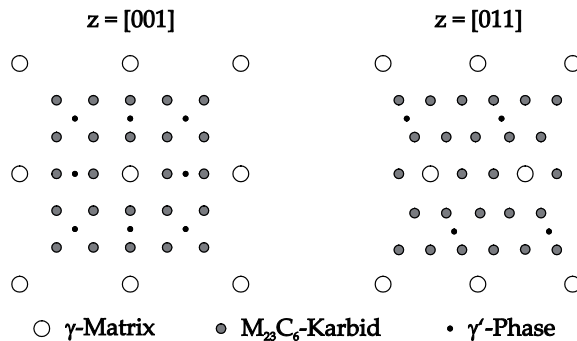


Bild 3.8: Schematische Darstellung der Beugungsbilder von Kristallstrukturen in NiCr₂₃Co₁₂Mo die in [001]- bzw. [011]-Zonenachse orientiert sind nach [81].

⁶ SAD(P): selected area diffraction (pattern)

3.2.4 Quantitative Bildanalyse

Die quantitative Bildanalyse zur Auswertung von metallographischen Schliffbildern wird in dieser Arbeit sowohl für die Bestimmung der Korngrößenverteilung als auch für die Bestimmung von Größe, ggf. Form und Flächenanteil von Ausscheidungen eingesetzt.

Zur Identifikation von Korngrenzen wurden die Schriffe geätzt und im REM bei 60facher Vergrößerung oder Lichtmikroskop bei 25facher Vergrößerung aufgenommen. Die Korngrenzen wurden anschließend manuell mit der Software GIMP [98] nachgezeichnet. Mit der Software analySYS [99] wurde der mittlere Durchmesser und die Fläche jedes Korn bestimmt. Über den mittleren Durchmesser erfolgte die Einteilung in 11 Klassen. Die ersten 10 Klassen schließen jeweils einen Durchmesserbereich von 50 μm ein, die letzte Klasse erfasst alle Körner mit einem Durchmesser $> 500 \mu\text{m}$.

Ausscheidungen wurde mit der Software ImageJ [100] bildanalytisch bewertet. Die Auswahl der Teilchen erfolgte entweder über eine Schwellwertdefinition, oder im Fall ungünstiger Kontrastbedingungen manuell. Bei der manuellen Auswahl wurde für runde und ovale Teilchen ein ovales oder elliptisches Auswahlwerkzeug eingesetzt. Mit dem Programm wurden die Messwerte FERET-Durchmesser und dessen Standardabweichung, Flächenanteil f_A (entspricht dem Volumenanteil f_V), mittlere Fläche eines Teilchens im Schliff und die Anzahl der Teilchen protokolliert. Bei stäbchenförmigen Ausscheidungen sowie Korngrenzen wurde lediglich die maximale Ausdehnung der Stäbchen bzw. Korngrenzbreite manuell erfasst.

4 Ergebnisse der experimentellen Arbeiten

Anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen sollen die grundlegenden Kriechmechanismen von NiCr23Co12Mo bei 725 °C identifiziert und quantifiziert werden. Im ersten Unterkapitel 4.1 wird der Ausgangszustand des Versuchswerkstoffs unter Berücksichtigung von drei unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen (LG, SG und ausgelagert) auf Basis metallographischer Untersuchungen beschrieben. In den Kapitel 4.2 und 4.3 werden die Ergebnisse mechanischer Experimente wie Warmzug- und Kriechversuche dargestellt. Im abschließenden Kapitel 4.4 wird anhand weiterführender mikrostruktureller Untersuchungen von thermomechanisch beanspruchtem Material die Ausscheidungscharakteristik von Karbiden und γ' -Phase, Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und Teilchen sowie die Kriechschädigung beleuchtet.

4.1 Metallographische Untersuchung des Werkstoffs im Ausgangszustand

4.1.1 Lösungsgeglühter Zustand (LG)

Die chemische Zusammensetzung des Untersuchungswerkstoffs wurde im LG-Zustand mittels einer Spektralanalyse bestimmt und ist in **Tabelle 4.1** angegeben. Sowohl der Gehalt von Titan als auch der von Bor entspricht dem oberen Grenzwert der Spezifikation von Alloy 617B (vergleiche **Tabelle 2.2**).

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung des Versuchswerkstoffs Alloy 617B in Gewichtsprozent (Ergebnisse einer Spektralanalyse)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Al	B	Cu	Fe
0,06	0,05	0,09	0,006	<0,0003	22,6	53,9	11,3	9,1	0,5	1	0,005	0,01	1,4

Das Gefüge von NiCr23Co12Mo im LG-Zustand ist in **Bild 4.1** dargestellt. Die größten Ausscheidungen sind primäre Titankarbonitride mit einer Kantenlänge von über 10 μm und einem sehr geringen Kohlenstoffgehalt, die aus der Schmelze ausgeschieden werden und daher intra- oder interkristallin angeordnet sind. Das C/N-Verhältnis beträgt ca. 1/20, **Bild 4.3a**. Aufgrund ihres hohen Stickstoffgehalts erscheinen sie in lichtmikroskopischen Aufnahmen orangefarbig. Auffälligstes Gefügemerkmal des LG-Zustands sind die mit

Karbidn belegten Seigerungsbander. Sie sind in Richtung der Rohrachse ausgerichtet. In der radial-tangentialen Ebene des Rohrs erscheinen die Seigerungsbander als Durchstoßpunkte, die Karbide weisen hier eine kreisförmige Anordnung auf.

Bei den Ausscheidungen in den Seigerungsgebieten handelt es sich vornehmlich um Cr-reiche $M_{23}C_6$ -Karbide, die im Lichtmikroskop in hellgrauer Farbe erscheinen. Der mittlere

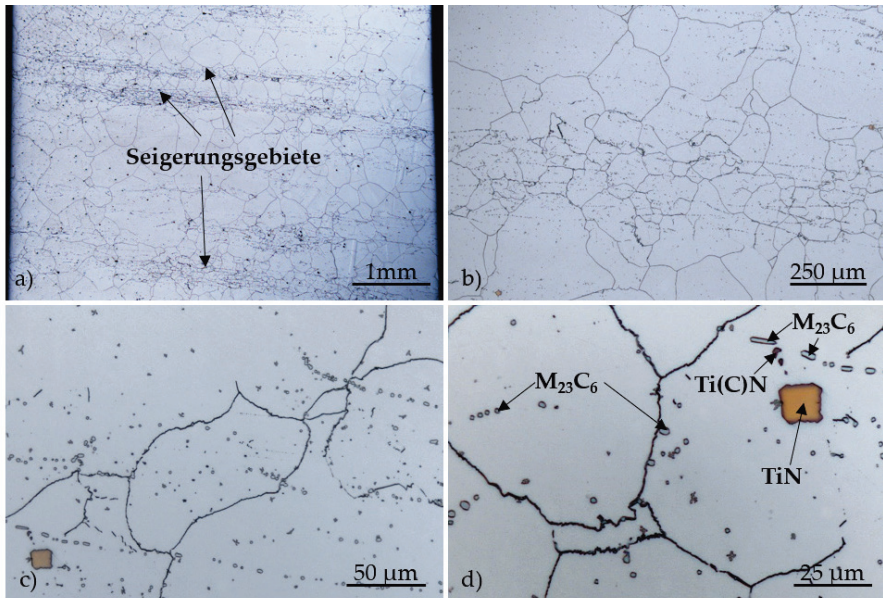


Bild 4.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen von NiCr23Co12Mo (LG)

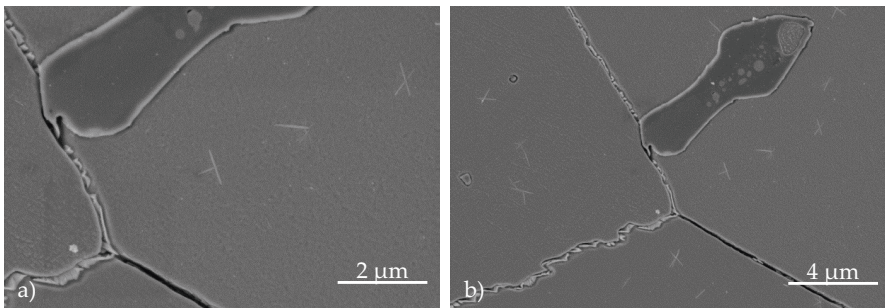


Bild 4.2: FE-REM Aufnahme von NiCr23Co12Mo (LG) Korngrenzentrifelpunkt mit Titanitrid

Durchmesser der Karbide liegt zwischen $0,5\text{ }\mu\text{m}$ und $2\text{ }\mu\text{m}$. Außerdem sind Titankarbonitride mit einem C/N-Verhältnis von ca. 12/20 (**Bild 4.3b**) zu finden, die damit einen deutlich höheren Kohlenstoffgehalt als die großen, eckigen Titannitride aufweisen und im Lichtmikroskop dunkelgrau erscheinen. Die Form dieser Titankarbonitride ist rund bis oval mit einem Durchmesser unterhalb $1\text{ }\mu\text{m}$. Die Korngrenzen sind ebenfalls mit Karbiden belegt, bei denen es sich ausschließlich um Cr-reiche M_{23}C_6 -Karbide handelt. FE-REM-Aufnahmen zeigen, dass im LG-Zustand keine Ausscheidungen im Submikrometerbereich vorhanden sind, siehe **Bild 4.2**.

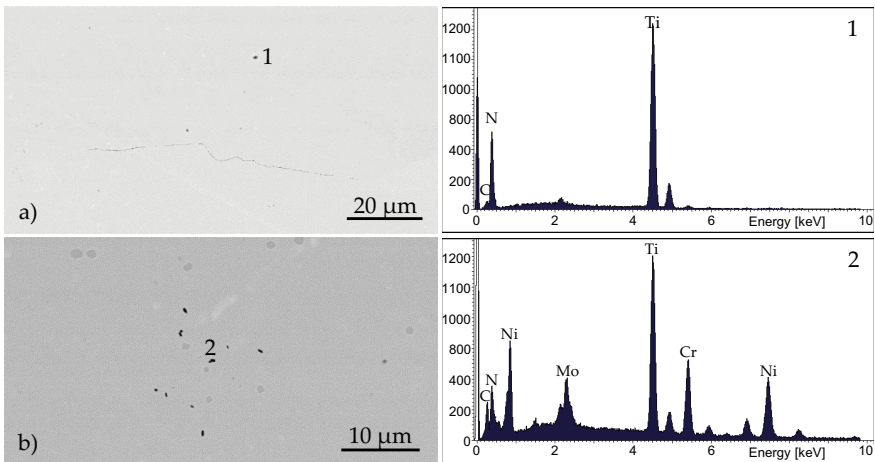


Bild 4.3: REM-Aufnahme (BSD) von $\text{NiCr}_{23}\text{Co}_{12}\text{Mo}$ (LG) mit EDX-Analyse von a) Titannitriden und b) Titankarbonitriden

Das LG-Gefüge hat eine mittlere Korngröße von $(165 \pm 108)\text{ }\mu\text{m}$, wie die Auswertung von 2152 Körnern ergibt. Ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen Bereichen, die nahe der Rohrrinnenwand, in der Rohrmitte und nahe der Rohraußenwand liegen, konnte nicht festgestellt werden. Bei der Betrachtung der relativen Kornanzahl pro Klasse kann eine bimodale Korngrößenverteilung nicht bestätigt werden, **Bild 4.4a**. Jedoch entfällt ein überdurchschnittlich großer Flächenanteil auf Körner mit einem Durchmesser $> 500\text{ }\mu\text{m}$. Diese Beobachtung stimmt mit Angaben des Herstellers überein, der für einen Teil der Rohre eine nicht normkonforme Korngröße von $G < 2$ nach DIN EN ISO 643 angibt, was weniger als 24 Körner je Quadratmillimeter entspricht [65]. Die Körner in den Bereichen mit Seigerungen sind prinzipiell kleiner, die Kornstruktur ist nicht einheitlich, siehe **Bild 4.1b**. Die Korngeometrie weicht häufig von einer idealen hexagonalen Form im

Schliffbild ab. Weiterhin ist die Belegung der Korngrenzen mit Karbiden sehr unregelmäßig.

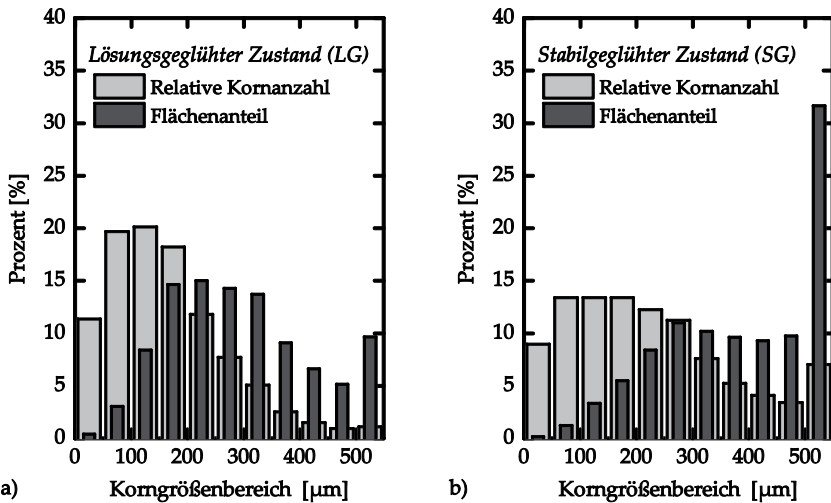


Bild 4.4: Korngrößenverteilung a) im lösungsgeglühten Zustand und b) im SG- Zustand

4.1.2 Stabilgeglühter Zustand (SG)

Bereits in den lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen sich Gefügeveränderungen aufgrund von sekundärem Kornwachstum durch Ostwaldreifung. Die Aufnahmen, **Bild 4.5**, legen nahe, dass die Wärmebehandlung eine Rekristallisation hervorgerufen hat. Die Form der Körner ist deutlich häufiger sechseckig als im LG-Zustand. Alle Korngrenzen sind mit Karbiden belegt. Quantitativ lässt sich die Rekristallisation anhand der Veränderung der mittleren Korngröße belegen. Die Auswertung von 887 Körnern ergibt, dass die mittlere Korngröße von $(165 \pm 108) \mu\text{m}$ im LG-Zustand auf $(235 \pm 163) \mu\text{m}$ gestiegen ist. Die Standardabweichung beträgt bei beiden Wärmebehandlungszuständen knapp 70 % des Mittelwertes. Die relative Korngrößenverteilung in **Bild 4.4b** zeigt deutlich, dass es prozentual weniger Körner im Bereich $< 150 \mu\text{m}$ gibt (LG: 51 %, SG: 36 %), dafür aber der Anteil der Körner mit einem Durchmesser größer als $450 \mu\text{m}$ stark angestiegen ist (LG: 2 %, SG: 10 %) und einen Flächenanteil von 40 % einnimmt. Der mittlere Korndurchmesser in der Nähe der Rohraußenwand von $(290 \pm 170) \mu\text{m}$ ist nach der Stabilglühung signifikant höher als der in der Mitte des Rohrs und nahe der Rohrrinnenwand $(214 \pm 150) \mu\text{m}$. Dieser Effekt beruht vermutlich auf einem Temperaturprofil von der Rohraußenwand zur

Rohrinnenwand während des Stabilglühens, sodass in diesem Bereich bereits sekundäres Kornwachstum eingesetzt hat.

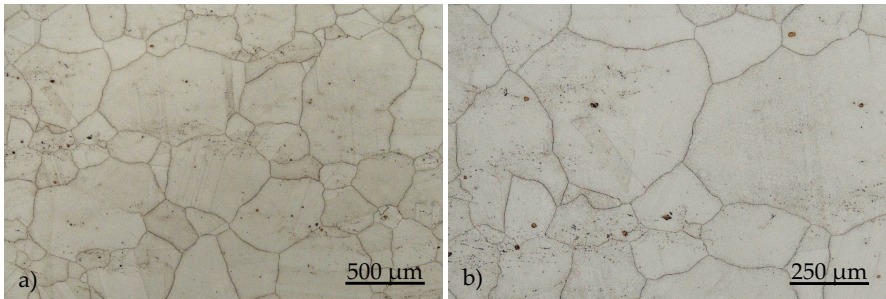


Bild 4.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen von NiCr23Co12Mo (SG); Schliffentnahme mittig zwischen Rohrinnen- und außenwand, die Rohrachse verläuft in der horizontalen Bildebene

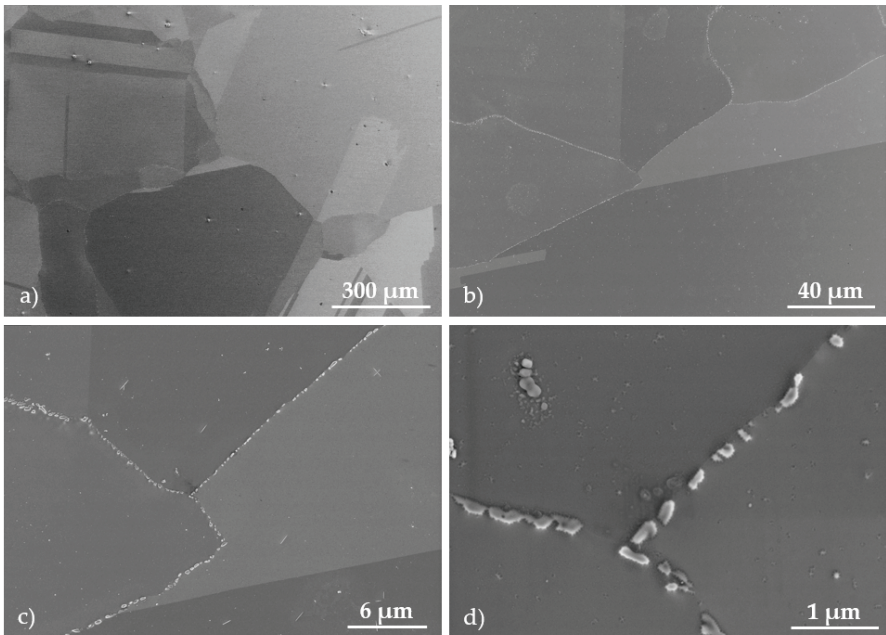


Bild 4.6: FE-REM-Aufnahmen von Alloy 617B im stabilgeglühten Zustand (elektrolytisch poliert und Flöge geätzt); Schliffentnahme nahe der Rohrinnenwand

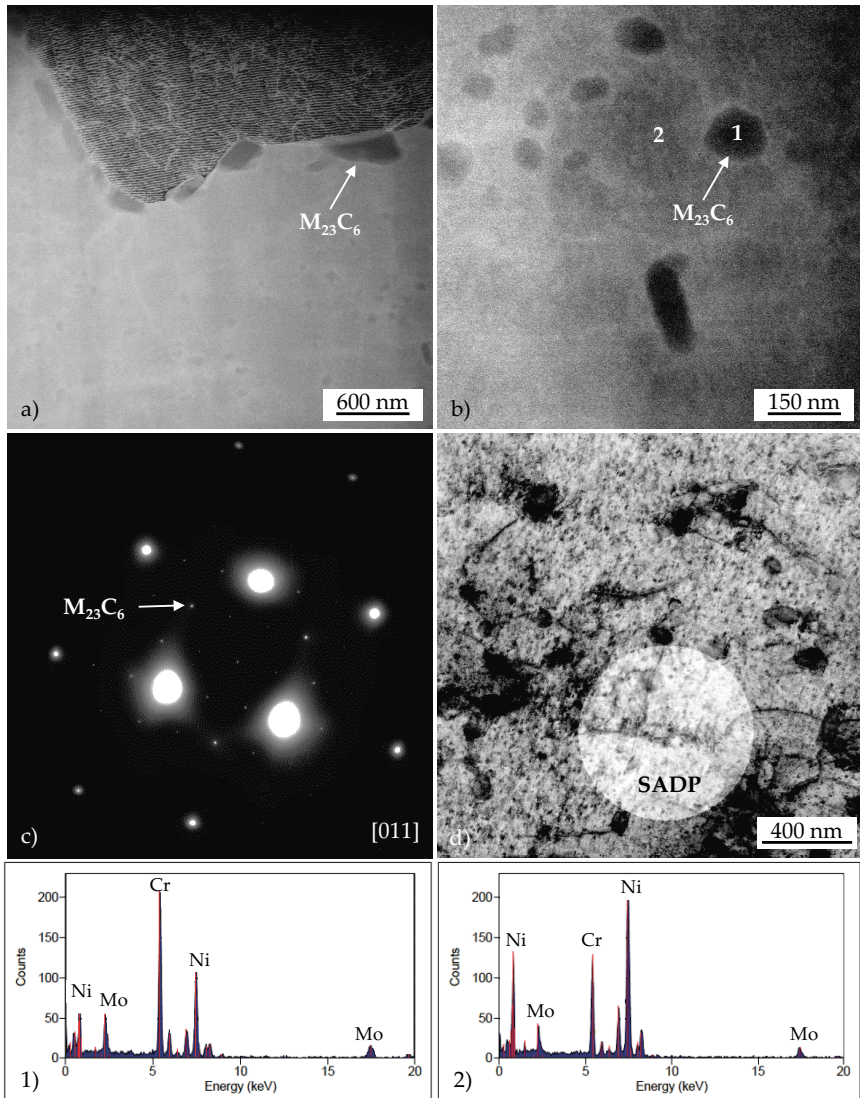


Bild 4.7: TEM-Aufnahmen von NiCr₂₃Co₁₂Mo im stabilgeglühten Zustand: a) ADF-Aufnahme einer Korngrenze, b) ADF-Aufnahme von interkristallinen Sekundärausscheidungen, c) SADP des in d) markierten Bereichs, d) Beugungsbild mit Sekundärausscheidungen; 1) EDX-Spektrum eines Cr-reichen Karbids, 2) EDX-Spektrum der γ -Matrix

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, scheiden sich aufgrund der Wärmebehandlung bei 960 °C chromreiche $M_{23}C_6$ -Karbide sowohl auf den Korngrenzen als auch intrakristallin aus. Die Breite der Korngrenzkarbide wächst von ca. 70 nm im LG-Zustand auf ca. 140 nm im SG-Zustand an. In TEM-Aufnahmen, **Bild 4.7**, können feine, größtenteils runde bis ovale Teilchen, die sich unregelmäßig im Korn ausscheiden, identifiziert werden. Der Durchmesser dieser Teilchen liegt zwischen 50 nm und 150 nm. Durch EDX-Analyse und SAD-Reflektionen lässt sich eindeutig bestätigen, dass es sich hierbei um chromreiche Karbide handelt. Auch auf den Korngrenzen scheiden sich ausschließlich chromreiche Karbide aus.

4.1.3 Auslagerung

Die Korngrößenanalyse bei Kriechproben aus LG-Material, die bei 725 °C getestet wurde, hat keine Veränderung im Vergleich zum LG-Zustand ergeben. Eine Kornvergrößerung bei 725 °C konnte weder im rein thermisch, noch im thermomechanisch belasteten Material festgestellt werden, siehe Anhang **Tabelle 12.1**.

Für die Charakterisierung der Ausscheidungsvorgänge bei 725 °C wurde sowohl Material im LG- als auch im SG-Zustand für 1000 h ausgelagert. TEM-Aufnahmen in **Bild 4.8** und **Bild 4.9** zeigen bei beiden Wärmebehandlungszuständen die Bildung der γ' -Phase, die in Form von runden interkristallinen Teilchen homogen im Korn verteilt ausgeschieden wird. Der mittlere Teilchendurchmesser beträgt für den LG-Zustand ca. 40 nm, für den SG-Zustand ca. 45 nm. Bei beiden Zuständen kann außerdem die Entstehung von Mo-reichen Karbiden auf den Korngrenzen beobachtet werden.

Im LG-Zustand sind einige freie Versetzungen (V) im Saum der Karbide erkennbar, **Bild 4.8a**. Der Großteil der Versetzungen bildet jedoch linienförmige Gleitbahnen (G), **Bild 4.8c**. Im Bereich der freien Versetzungen sind nadelförmige Ausscheidungen zu erkennen, bei denen es sich um Cr-reiche $M_{23}C_6$ -Karbide handelt, wie weitere Untersuchungen in Kapitel 4.4.1 zeigen werden.

In der TEM-Darstellung des SG-Materials sind anstelle der nadelförmigen Sekundärkarbide die feinen, eher runden Karbide der SG-Wärmebehandlung sichtbar, **Bild 4.9c**. Der mittlere Durchmesser beträgt ca. 120 nm. Im Vergleich zum Zustand vor der Auslagerung hat trotz der langen Auslagerungszeit keine, auf Basis der TEM-Untersuchungen, nachweisbare Teilchenvergrößerung stattgefunden. In der untersuchten TEM-Lamelle wurden keine freien Versetzungen dokumentiert. Anstatt dessen sind in der TF-Darstellung in **Bild 4.9c** Strukturen zu erkennen, bei denen es sich möglicherweise um Grenze von Subkörnern (S) mit einem Durchmesser von 1-3 μm handelt.

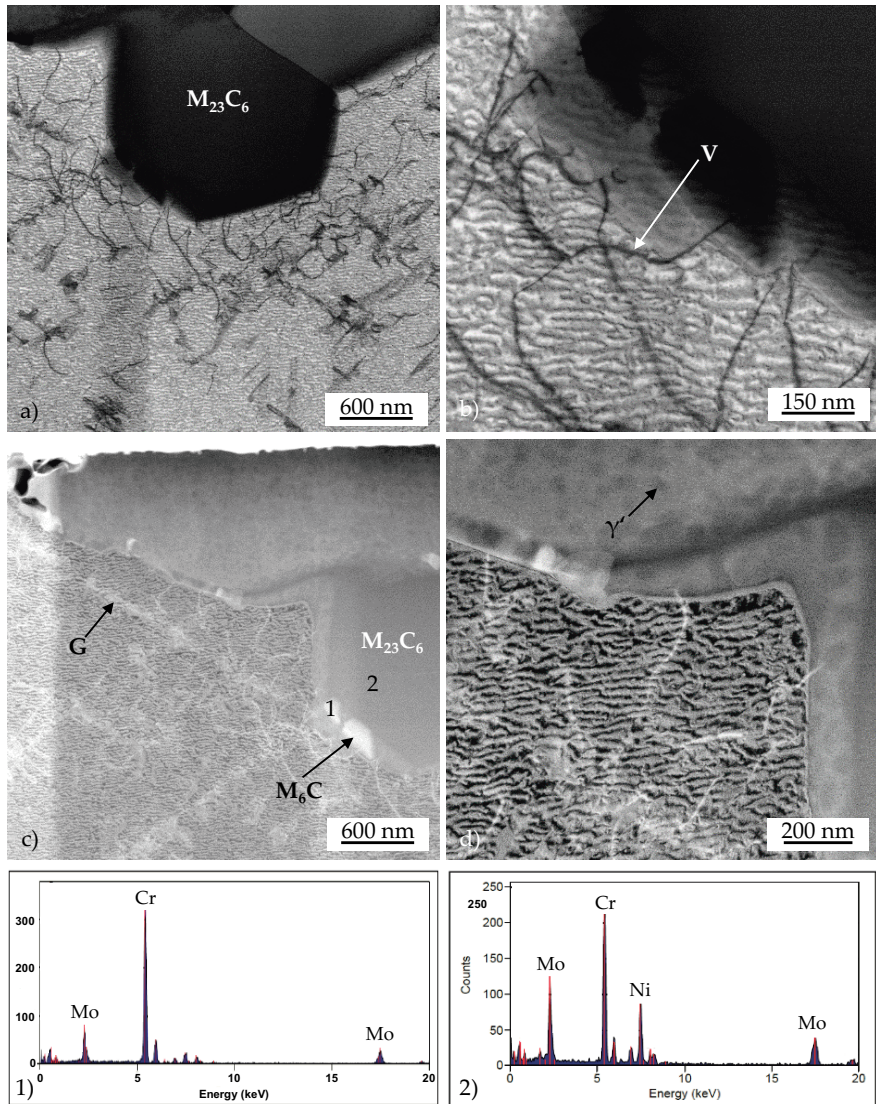


Bild 4.8: TEM-Aufnahmen von NiCr23Co12Mo (LG) nach 1000 h Auslagerung bei 725 °C: a,b) BF-Aufnahme von Korngrenzkarboniden, Versetzungen (V) und Sekundärkarbiden. c) ADF-Aufnahme einer mit Karbiden belegten Korngrenze und Gleitebene (G), d) ADF-Aufnahme von γ' -Ausscheidungen im oberen Korn; EDX-Spektren 1) eines Cr-reichen $M_{23}C_6$ -Karbids und 2) eines darauf liegenden Mo-reichen M_6C -Karbids

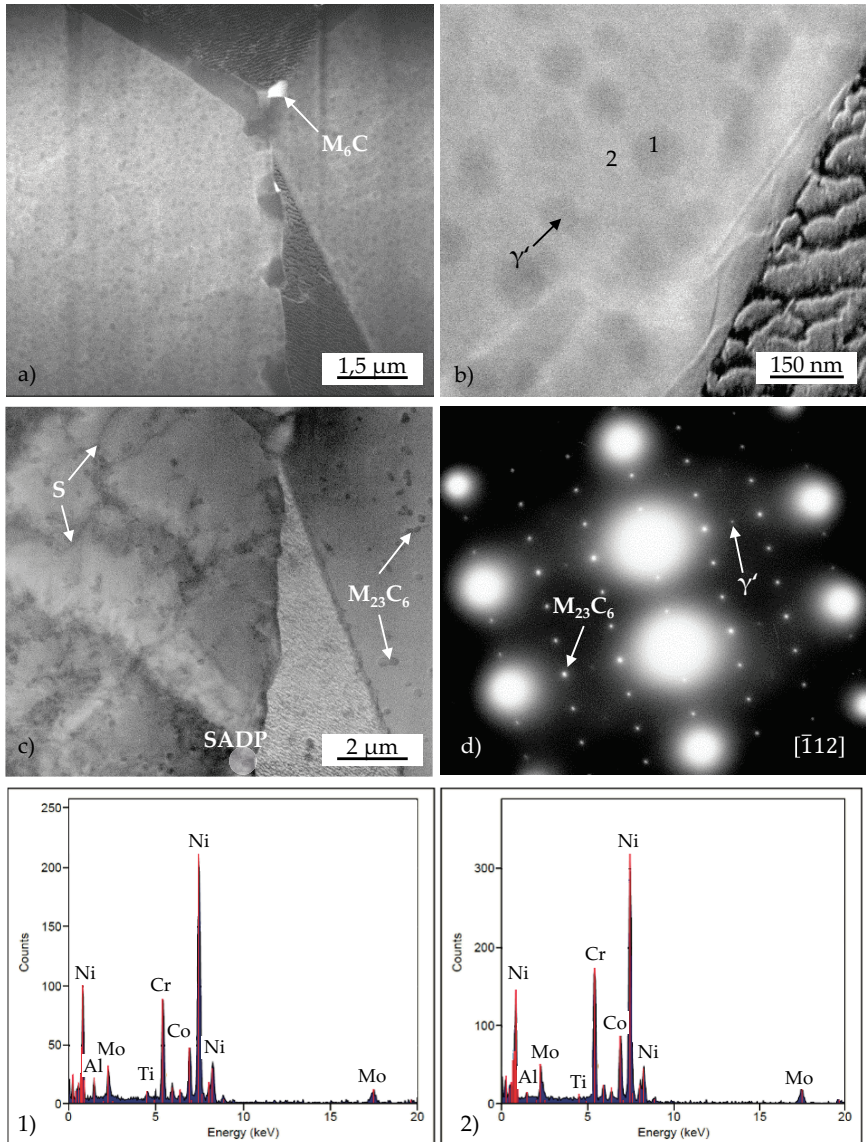


Bild 4.9: TEM-Aufnahmen von NiCr23Co12Mo (SG) nach 1000 h Auslagerung bei 725 °C: a) ADF-Aufnahme einer Korngrenze und, b) ADF-Aufnahme der γ' -Phase und deren EDX-Spektren (1,2), c) Beugungsbild mit Sekundärausscheidungen und Subkorngrenzen (S), d) SADP des in c) markierten Bereichs.

4.2 Elastisch-plastische Verformung

Zur Charakterisierung der elastisch-plastischen Verformung wurden zunächst der dynamische E- und der G-Modul von NiCr23Co12Mo für Temperaturen zwischen Raumtemperatur (RT) und 900 °C bestimmt, **Bild 4.10**. Die Querkontraktionszahl ν_q wurde über das Verhältnis $\nu_q = E/(2G)$ ermittelt, **Bild 4.11**. Sowohl E- als auch G-Modul nehmen bei steigender Temperatur ab. Bei 725 °C beträgt der E-Modul im LG-Zustand noch 160 GPa, der G-Modul 60 GPa. Die gemessenen Werte des E-Moduls für NiCr23Co12Mo im SG-Zustand liegen leicht oberhalb der LG-Werten. Die Werte des SG-Zustands stimmen über den gesamten Temperaturbereich auf ± 2 GPa mit den Angaben im vdTÜV-Werkstoffdatenblatt WB 485 [70] überein. Bei 725°C beträgt der E-Modul beispielsweise 166 GPa. Die Querkontraktionszahl erhöht sich im LG-Zustand von ca. 0,32 bei RT auf 0,34 bei 725 °C. Der Anstieg verläuft jedoch nicht kontinuierlich, sondern weist eine Unregelmäßigkeit in dem Temperaturintervall zwischen 300 °C und 400 °C auf. Da dieser Temperaturbereich nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit liegt, wird auf eine ursächliche Interpretation an dieser Stelle verzichtet.

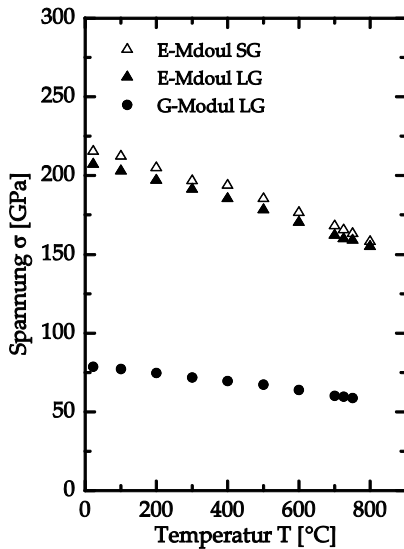


Bild 4.10: Dynamischer E- und G-Modul in Abhängigkeit von T

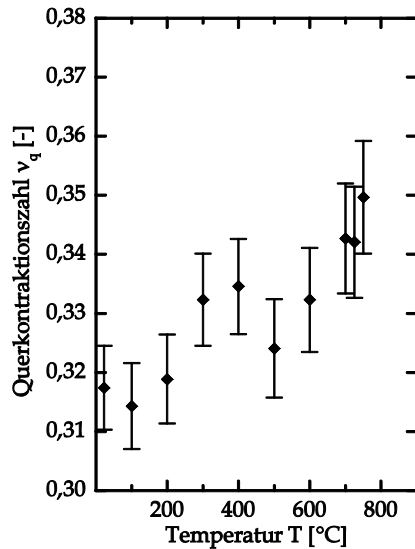


Bild 4.11: Querkontraktionszahl in Abhängigkeit von T (LG-Zustand)

Ergebnisse aus Zugversuchen des Versuchsmaterials im LG-Zustand, die bei der TÜV Rheinland Werkstoffprüfung GmbH durchgeführt wurden, zeigen, dass die Anisotropie des Gefüges einen Einfluss auf die elastisch-plastische Verformung hat, **Tabelle 4.2**. Sowohl bei RT als auch bei 725 °C weist der Werkstoff in tangentialer Rohrrichtung niedrigere Festigkeitswerte auf als in axialer Richtung. Im Vergleich zu den Anforderungen des vdTÜV-Werkstoffdatenblattes WB 485 [70] liegen die hier ermittelten Kenngrößen bis auf einen Wert ($R_m(RT)$, tangential) oberhalb der Anforderungsgrenzen. Insbesondere die Kenngrößen bei 725 °C überschreiten die Mindestanforderungen deutlich. Bei den durchgeführten Messungen zeigt sich weder ein Einfluss der Temperatur noch ein Einfluss der Probenorientierung auf die Duktilität des Werkstoffs. Das Anheben der Prüftemperatur auf 750 °C bewirkt keine signifikanten Veränderungen der Werkstoffeigenschaften im Warmzugversuch. Für alle weiteren mechanischen Versuche wurden Proben in tangentialer Rohrrichtung entnommen und stellen somit eine konservative Abschätzung der mechanischen Eigenschaften dar.

Tabelle 4.2: Kenngrößen aus dem Zugversuch in axialer und tangentialer Richtung des Rohrs
Bericht des TÜV Rheinland Werkstoffprüfung GmbH [101] gemäß DIN EN ISO 6892-1:2009 B

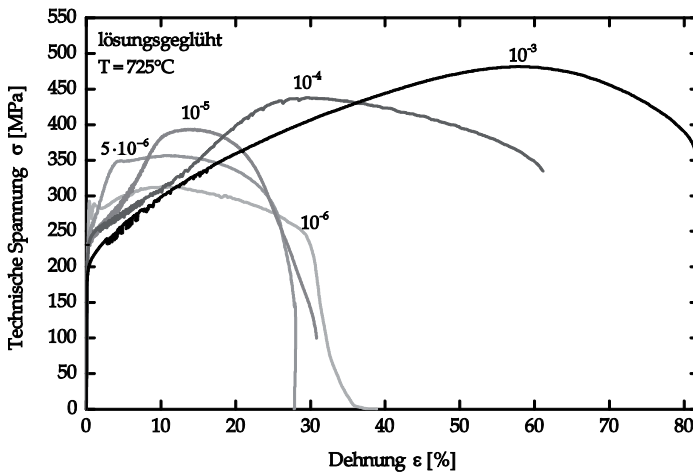
Probenlage	Temperatur T [°C]	Dehngrenze $R_{p0,2}$ [MPa]	Zugfestigkeit R_m [MPa]	Dehnung A [%]	Einschnürung Z [%]
axial	RT	403	734	64	59
	725	243	485	67	58
tangential	RT	362	694	64,5	51
	725	225	477	70	56
	750	230	484	73	

4.2.1 Einfluss der Dehngeschwindigkeit im Warmzugversuch

Insbesondere bei hohen Temperaturen hat die Dehngeschwindigkeit bzw. Abzugsgeschwindigkeit bei der der Zugversuch durchgeführt wird, einen großen Einfluss auf das Bruchverhalten des Werkstoffs und die resultierenden Kennwerte im Zugversuch. DIN EN ISO 6892-2 [102] schreibt daher vor, dass die Dehngeschwindigkeit zur Bestimmung der Dehngrenze $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \pm 20 \%$ beträgt. Die Dehnrate zur Ermittlung der Zugfestigkeit sollte im Bereich $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \pm 20 \%$ liegen. Um den Einfluss der Dehngeschwindigkeit gezielt zu untersuchen, wurde diese bei 725 °C schrittweise von 10^{-2} s^{-1} bis auf 10^{-6} s^{-1} reduziert, wobei sich die Versuchszeit von 82 Sekunden auf 89 Stunden verlängerte. Die ermittelten Spannungs-Dehnungs-Diagramme (LG) sind in **Bild 4.12** dargestellt, die Kennwerte sind in **Tabelle 4.3** angegeben.

Tabelle 4.3: Kenngrößen aus Warmzugversuchen bei 725 °C

	$d\epsilon/dt$ [s^{-1}]	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_g [%]	A [%]	t_B [h]
lösungsgeglüht	10^{-2}	223	474	60	66	0,023
	10^{-2}	240	470	56	60	0,023
	10^{-3}	238	480	60	70	0,3375
	10^{-3}	199	482	58	81	0,2369
	10^{-4}	232	438	30	61	1,854
	10^{-5}	234	394	14	31	10,15
	$5 \cdot 10^{-6}$	246	361	11	28	18
	10^{-6}	293	313	11	36	88,9
stabilgeglüht	10^{-2}	271	648	123	-	0,155
	10^{-3}	244	613	97	132	1,426
	10^{-4}	263	554	61	-	1,463
	$5 \cdot 10^{-5}$	277	524	62	165	2,572
	10^{-5}	355	530	33	143	11,05
	10^{-6}	410	441	3,7	63	96,28

Bild 4.12: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von NiCr23Co12Mo im lösungsgeglühten Zustand bei 725 °C für Dehngeschwindigkeiten von $10^{-3} s^{-1}$ bis $10^{-6} s^{-1}$

Die Verlängerung der Prüfzeit führt bei NiCr23Co12Mo zu einer Verfestigung mit einhergehender Werkstoffversprödung: Bei langen Versuchszeiten sinkt die Bruchdehnung um 62 % ihres Maximalwertes. Außerdem sinkt die Zugfestigkeit von 480 MPa auf 313 MPa, wobei die Gleichmaßdehnung bei einer Reduktion der Dehngeschwindigkeit stetig abnimmt. Im Gegensatz zur Zugfestigkeit steigt die Dehngrenze $R_{p0,2}$ von 218 MPa auf 285 MPa an. Bei einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-6} s^{-1} geht die plastische Verformung nach Erreichen der Dehngrenze also lediglich mit einem weiteren Spannungsanstieg von 28 MPa bis zum Erreichen der Zugfestigkeit einher.

Fraktographische Untersuchungen der Bruchflächen der Proben zeigen eine kontinuierliche Veränderung des Bruchmechanismus. Bei einer kurzen Versuchszeit ist ein duktiler, transkristalliner Bruch mit Wabenbildung zu erkennen, **Bild 4.13**, während Bereiche mit interkristalliner Schädigung äußerst selten beobachtet werden. Die Höhe der Waben nimmt bei steigender Versuchszeit kontinuierlich ab, siehe **Bild 4.14** bis **Bild 4.16**. Schon bei einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-4} s^{-1} (**Bild 4.14**) gibt es Körner, die sich nicht mehr rein duktil verhalten haben, sondern aufgrund der fehlenden Verformung eher die Charakteristika eines spröden Gewaltbruchs aufweisen, der z.B. bei stark verfestigten Werkstoffen auftritt.

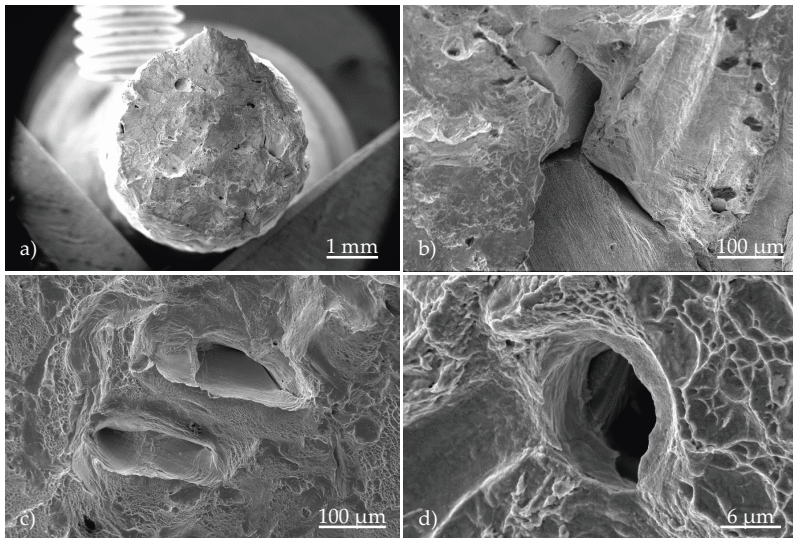


Bild 4.13: Bruchfläche einer Warmzugprobe (LG), getestet bei 725 °C mit einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-3} s^{-1}

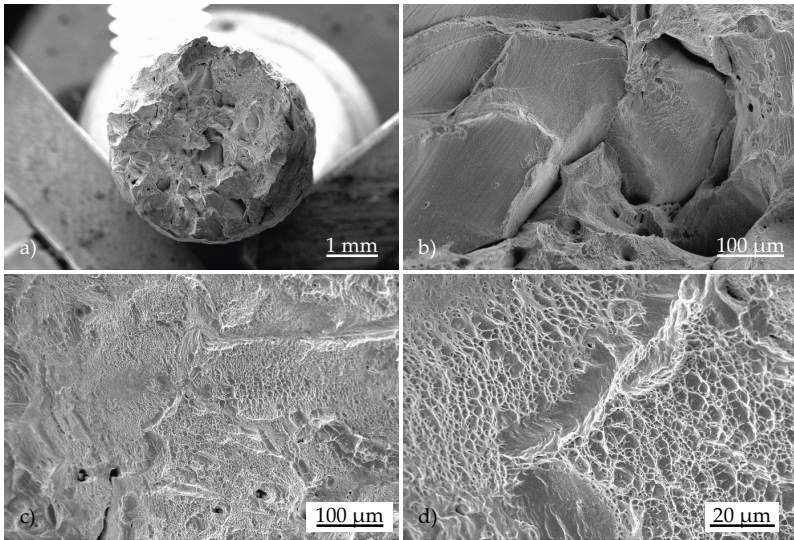


Bild 4.14: Bruchfläche einer Warmzugprobe (LG), getestet bei 725 °C mit einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-4} s^{-1}

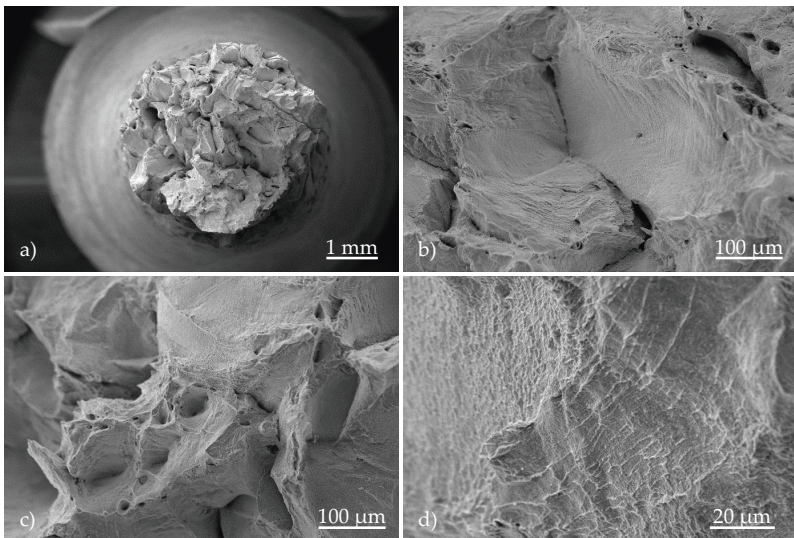


Bild 4.15: Bruchfläche einer Warmzugprobe (LG), getestet bei 725 °C mit einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-5} s^{-1}

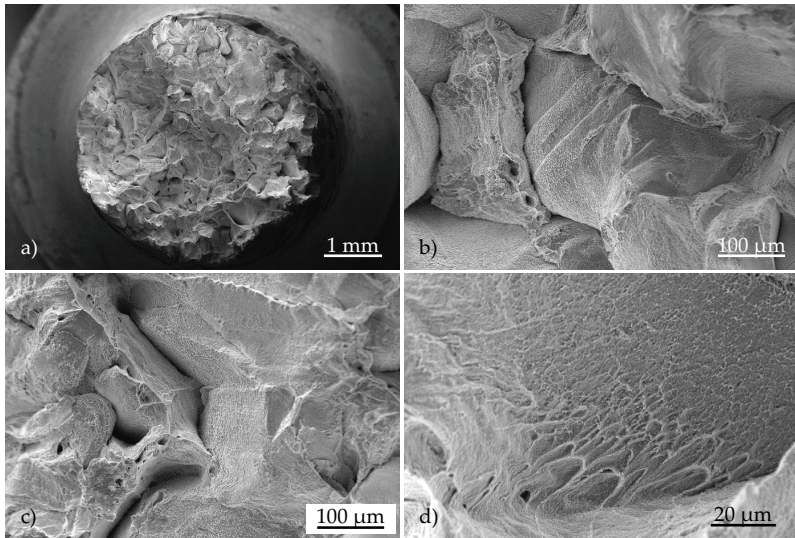


Bild 4.16: Bruchfläche einer Warmzugprobe (LG), getestet bei 725 °C mit einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-6} s^{-1}

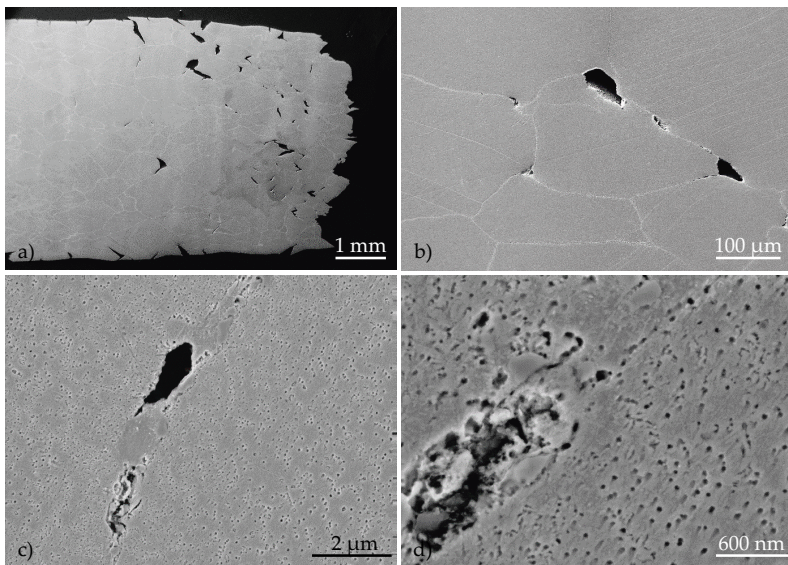


Bild 4.17: Interkristalline Schädigung an einer Warmzugprobe (LG) bei einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-6} s^{-1}

Das Bruchbild bei einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-5} s^{-1} (**Bild 4.15**) kann nicht eindeutig klassischen Bruchmechanismus zugewiesen werden. Am ehesten lässt es sich durch die Bezeichnung „duktiler interkristalliner Bruch“ beschreiben, da die Schädigung vornehmlich auf den Korngrenzen stattfindet, wohingegen die Körner plastisch verformt zu sein scheinen.

Spätestens ab einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-6} s^{-1} (**Bild 4.16**) tritt ein interkristalliner Kriechbruch auf. Die leicht gekrümmten Facetten sind Korngrenzen, teilweise zeigt sich sogar ein Einfluss von Zwillingsgrenzen (b). Die Korngrenzen selbst zeigen Erscheinungsformen eines duktilen Bruchs (d). In Längsschliffen dieser Probe kann an weiteren Korngrenzen interkristalline Schädigung nachgewiesen werden, **Bild 4.17**. Die Schädigung tritt vorwiegend an Korngrenztripelpunkten auf, wie an den dort vorliegenden charakteristischen „wedge-type-cracks“ zu sehen ist.

4.2.2 Einfluss der Wärmebehandlung auf die elastisch-plastische Verformung

An SG-Material wurden analog zum LG-Zustand Warmzugversuche bei unterschiedlichen Dehngeschwindigkeiten durchgeführt, **Bild 4.18**. Die Kennwerte sind in **Tabelle 4.3** mit aufgeführt. Im Vergleich zum LG-Zustand lassen sich folgende Unterschiede feststellen: Auffällig ist vor allem die Bruchdehnung, sie ist mit bis zu 160 % doppelt so groß wie im LG-Zustand. Eine Reduktion der Bruchdehnung im SG-Zustand findet erst bei sehr langen Versuchszeiten statt. Selbst bei der kleinsten Dehngeschwindigkeit der Versuchsserie von 10^{-6} s^{-1} , liegt die Bruchdehnung mit 88 % oberhalb des größten- Wertes der LG-Versuchsserie.

Fraktographische Untersuchungen der Bruchfläche des Warmzugversuchs mit der kleinsten Dehngeschwindigkeit, **Bild 4.21**, zeigen einen überwiegend duktilen Versagensmechanismus, bei dem tiefe Waben zu finden sind (d). Auch im SG-Zustand kann beobachtet werden, dass Zugfestigkeit und Gleichmaßdehnung durch die Reduktion der Dehngeschwindigkeit kontinuierlich abnehmen, während die Dehngrenze zunimmt. Es findet demnach ebenfalls eine Verfestigung statt. In **Bild 4.19** und **Bild 4.20** ist die Veränderung der Dehngrenze bzw. Warmzugfestigkeit jeweils über der Dehngeschwindigkeit dargestellt. Die Datenpunkte der Versuchsserien sind in den Graphiken durch quadratische Ausgleichsfunktionen mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate genähert. Sowohl die Dehngrenze als auch die Warmzugfestigkeit des SG-Zustands sind höher als die entsprechenden Kennwerte des LG-Zustands. Die Differenz der Warmzugfestigkeit beträgt unabhängig von der Dehngeschwindigkeit 130 –140 MPa.

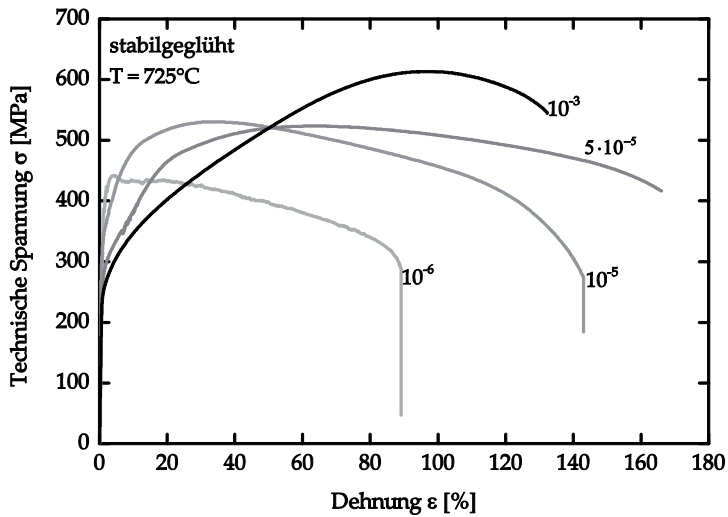


Bild 4.18: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von NiCr23Co12Mo im stabilgeglühten Zustand bei 725 °C

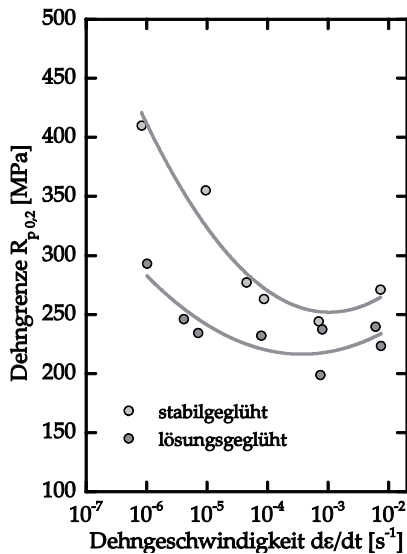


Bild 4.19: Veränderung der Dehngrenzen in Abhängigkeit der Dehngeschwindigkeit bei 725 °C

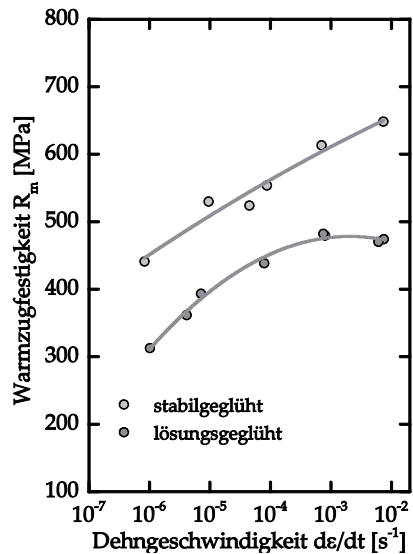


Bild 4.20: Veränderung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Dehngeschwindigkeit bei 725 °C

Hingegen vergrößert sich die Differenz der Dehngrenzen bei sinkender Dehngeschwindigkeit von anfangs 30 MPa auf bis zu 120 MPa. Der festigkeitssteigernde Effekt ist im SG-Zustand demnach größer als im LG-Zustand. Die Ausgleichsgeraden für die Datensätze der Dehngrenze über der Zeit weisen für beide Wärmebehandlungszustände eine minimale Dehngrenze bei einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-3} s^{-1} auf. In Kapitel 4.1 wurden bereits die mikrostrukturellen Veränderungen durch eine Stabilglühung aufgeführt, die im Wesentlichen in einer Kornvergrößerung und der Ausscheidung von feinen, chromreichen Sekundärkarbiden bestehen.

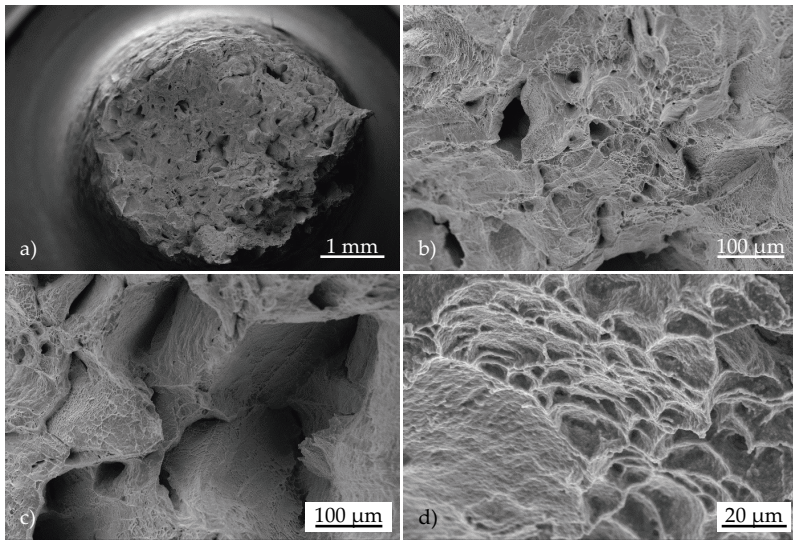


Bild 4.21: Bruchfläche einer Warmzugprobe (SG), getestet bei 725 °C mit einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-6} s^{-1}

4.3 Kriechversuche

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 34 Kriechversuche an NiCr23Co12Mo durchgeführt, davon 23 an Proben aus LG-Material, 9 an Proben aus SG-Material, sowie 2 an Proben aus ausgelagertem LG-Material. 31 Versuche wurden bei 725 °C durchgeführt, weitere 3 Versuche an LG-Material bei 750 °C. Die Versuchsspannungen lagen in einem Spannungsbereich zwischen 150 MPa und 250 MPa, wobei mehrere Spannungsniveaus doppelt oder mehrfach belegt wurden. Die maximale Versuchsspannung von 250 MPa entspricht der Dehngrenze $R_{p0,2}$ ($\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) von NiCr23Co12Mo bei 725 °C und stellt somit die obere

Grenze des Bereichs des Versetzungskriechens dar. Ein Teil der Versuche wurde bereits vor dem Probenversagen beendet, um mikrostrukturelle Veränderungen während des Kriechprozesses zu analysieren. Die gesamte Versuchslaufzeit beträgt ca. 100.000 h. Eine detaillierte tabellarische Übersicht über die Versuchsergebnisse ist im Anhang aufgeführt.

Anhand der Versuchsdaten wurde ein Zeitstanddiagramm, **Bild 4.22**, erstellt. Sowohl im LG- als auch im SG-Zustand übertreffen die Zeitstandwerte des Versuchswerkstoffs die Angaben aus der Literatur [76]. Ausnahmen stellen lediglich die Versuchsergebnisse von 2 Proben mit den internen Probennummern P55 und P56 dar. Die Ursache für das abweichende Verhalten wird im Folgenden diskutiert. Ein signifikanter Unterschied im Zeitstandverhalten der beiden Wärmebehandlungszustände kann auf Basis der vorliegenden Versuchsdaten jedoch nicht festgestellt werden.

In den folgenden Unterkapiteln wird das Kriechverhalten von NiCr23Co12Mo im LG- und SG-Zustand zunächst anhand der Versuchsdaten charakterisiert, bevor im Anschluss in Kapitel 4.4 die mikrostrukturellen Veränderungen während des Kriechprozesses mittels mikroskopischer Gefügeanalysen untersucht werden.

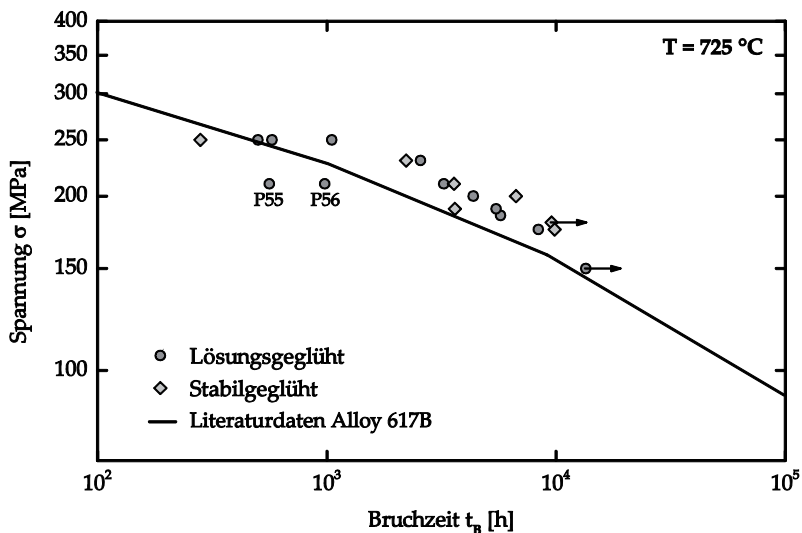


Bild 4.22: Zeitstanddiagramm von NiCr23Co12Mo bei 725 °C; Die Literaturwerte entstammen der Arbeit von Knezevic et al. [76], laufende Versuche sind durch Pfeile markiert.

4.3.1 Lösungsgeglühter Zustand

Kriechen bei 725 °C

In **Bild 4.23** bis **Bild 4.25** sind beispielhaft anhand von 5 Kriechversuchen zwischen 150 MPa und 250 MPa die Zeit-Dehn-Kurven und die Zeit-Dehnraten-Kurve von NiCr23Co12Mo im LG-Zustand bei 725 °C dargestellt. Eine Einteilung in die klassischen drei Kriechbereiche ist schwierig: Bei Versuchen mit Prüfspannungen unterhalb 230 MPa sind der primäre und sekundäre Kriechbereich kaum ausgeprägt und in der Darstellung der Dehnung über der Zeit, **Bild 4.23**, kann er gar nicht identifiziert werden. In der einfach-logarithmischen Auftragung der Kriechgeschwindigkeit über der Dehnung, siehe **Bild 4.25**, fällt die Kriechgeschwindigkeit zu Versuchsbeginn rapide ab. Die plastische Dehnung im primären Kriechbereich beträgt maximal 0,3 % und ist somit im Vergleich zur Bruchdehnung vernachlässigbar. Nach Erreichen der minimalen Kriechgeschwindigkeit folgt direkt ein starker Anstieg, bevor sich eine, über ein langes Dehnungsintervall annähernd konstante Kriechgeschwindigkeit einstellt. Das Verhalten des Werkstoffs im LG-Zustand entspricht somit dem Kriechverhalten teilchenverfestigter Werkstoffe, wie unter anderem ein Vergleich mit **Bild 2.9** zeigt. Je niedriger die Prüfspannung ist, desto ausgeprägter erscheint der Einfluss der Teilchenverfestigung.

Der Kriechversuch bei einer Prüfspannung von 250 MPa unterscheidet sich in mehrfacher Hinsicht von denjenigen bei niedrigeren Prüfspannungen. In der Darstellung der Kriechgeschwindigkeit über der Zeit sind zwei lokale Minima vorhanden. Das erste tritt bereits nach ca. 30 Minuten auf, das zweite nach ca. 100 Stunden. Die Zunahme der Kriechgeschwindigkeit zwischen 30 min und 2 h kann als inverses Kriechen (vergleiche **Bild 2.6**) interpretiert werden. In sehr schwacher Ausprägung ist dieser Effekt auch bei niedrigeren Prüfspannungen zu beobachten. In der Darstellung der Kriechgeschwindigkeit über der Dehnung erstreckt sich die Verfestigung über ein deutlich längeres Dehnungsintervall, bevor bei ca. 2 % Dehnung die Entfestigung beginnt und der Kurvenverlauf in seiner Charakteristik mit dem niedrigeren Prüfspannungen übereinstimmt.

In **Bild 4.26a** ist das Nortonsche Kriechgesetz für NiCr23Co12Mo im LG-Zustand dargestellt. Der Spannungsexponent wird zu $n = 7,15 \pm 0,68$ bestimmt. Bei der Interpretation und späteren Anwendung müssen jedoch die folgenden zwei Aspekte berücksichtigt werden: Zum einen wurden 5 Versuche, deren minimalen Kriechgeschwindigkeiten im Vergleich mit den übrigen Versuchen deutlich über den zu erwartenden Werten lagen, nicht mit in die Parameteridentifikation einbezogen (hellgrau gefüllte Symbole). Die Daten von Versuchen bei 250 MPa wurden ausgeschlossen, da die Versuchsspannung oberhalb der

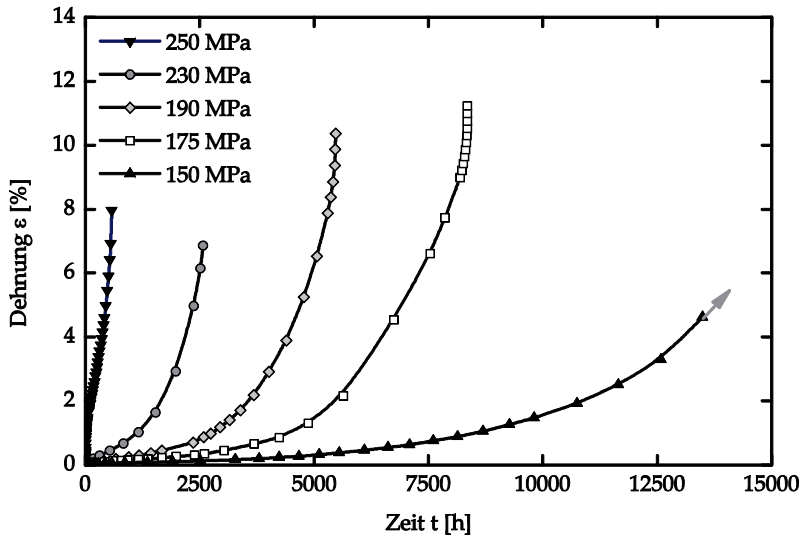


Bild 4.23: Kriechkurven von NiCr23Co12Mo (LG) bei 725 °C

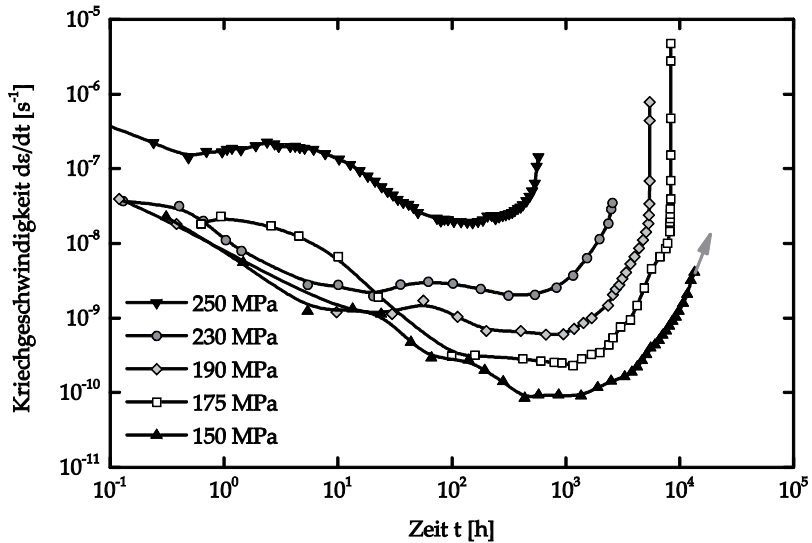


Bild 4.24: Kriechkurven von NiCr23Co12Mo (LG) bei 725 °C

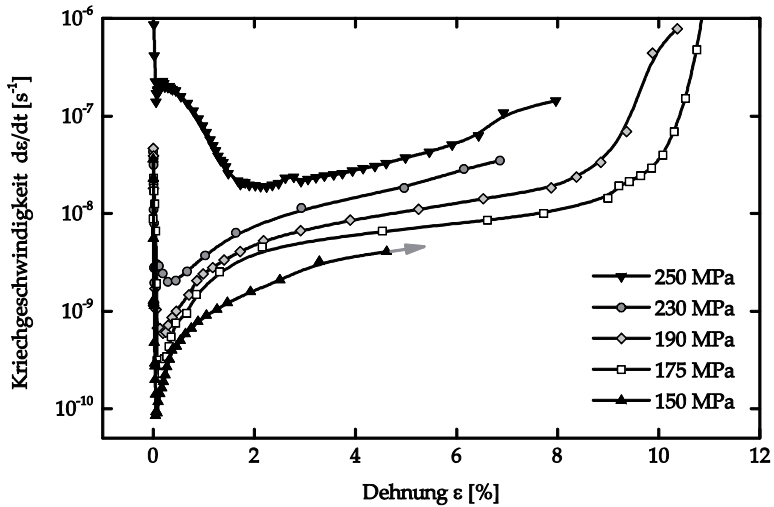


Bild 4.25: Kriechkurven von NiCr23Co12Mo (LG) bei 725 °C

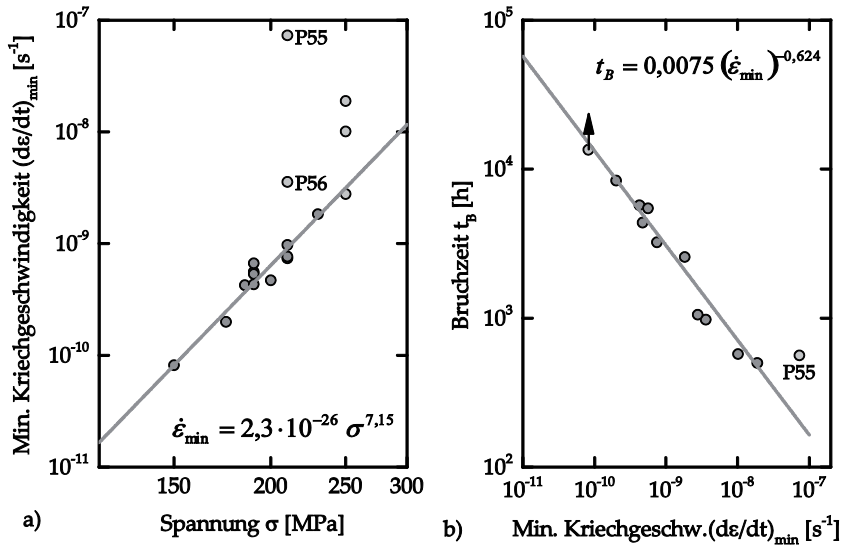


Bild 4.26: Graphische Darstellung a) des Nortonschen Kriechgesetzes und b) der Monkman-Grant-Beziehung bei von NiCr23Co12Mo (LG) bei 725 °C (Hellgraue Symbole wurden nicht mit in die Parameterbestimmung einbezogen.)

Dehngrenze des Werkstoffs bei 725 °C liegt. Die Versuchsdaten von Probe 55 und Probe 56 wurden aufgrund der abweichenden Mikrostruktur, siehe Kapitel 4.4, ausgeschlossen. Der angegebene Parametersatz spiegelt also eine optimistische Betrachtung wider. Zum anderen wird durch den Kurvenverlauf der einzelnen Versuche der starke Einfluss der Teilchenverfestigung deutlich. Die minimale Kriechgeschwindigkeit stellt demnach nicht den Gefügezustand dar, bei dem sich Versetzungsneubildung und -auslöschung die Waage halten.

In **Bild 4.26b** ist die Monkman-Grant-Beziehung von NiCr23Co12Mo im LG-Zustand dargestellt. Die Anzahl der Datenpunkte ist hier etwas niedriger, da ein Teil der Versuche schon vor dem Probenbruch beendet wurde. Bei dieser Auswertung gibt es im Gegensatz zu **Bild 4.26a** nur einen Ausreißer (P55), da Proben mit vergleichsweise hohen minimalen Kriechgeschwindigkeiten früher versagen. Abschließend wird darauf hingewiesen, dass die Bruchdehnungen bei den Versuchen unabhängig von der minimalen Kriechgeschwindigkeit und Spannung mit minimal 5 % und maximal 11,6 % plastischer Dehnung sehr stark variieren.

Kriechen bei 750 °C

Neben Versuchen bei 725 °C wurden drei Kriechversuche an LG-Material bei 750 °C unter Spannungen von 150 MPa, 175 MPa und 210 MPa durchgeführt. Die entsprechenden Versuchsdaten sind in **Bild 4.27** und **Bild 4.28** abgebildet. Der Spannungsexponent beträgt $n = 10,8 \pm 0,25$ und weicht somit vom Spannungsexponenten bei 725 °C ab. Bei den vorliegenden Kriechversuchsdaten kann eine starke Reduktion der Bruchzeit beobachtet werden. Bei 210 MPa verringert sich die Lebensdauer um den Faktor 22 von 3240 h bei 725 °C auf nur 145 h bei 750 °C und um den Faktor 10 bei 175 MPa von 8350 h bei 725 °C auf 800 h bei 750 °C. Die Kriechbruchdehnung ist mit 12 % höher als bei Kriechversuchen bei

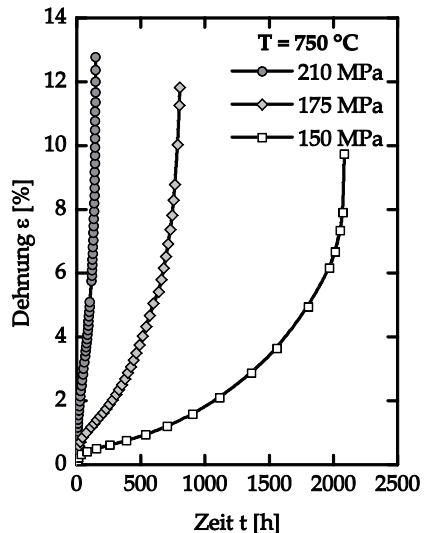


Bild 4.27: Kriechkurve von NiCr23Co12Mo (LG) bei 750 °C

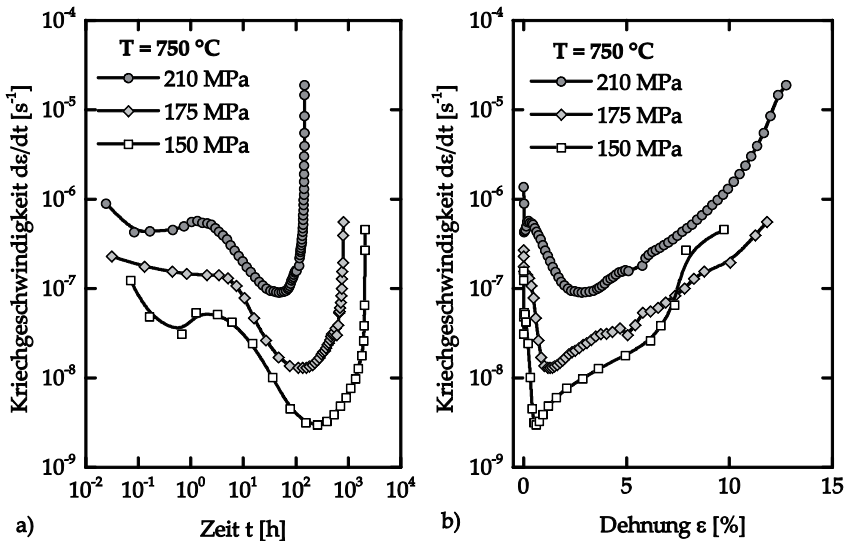


Bild 4.28: Kriechkurven von NiCr23Co12Mo (LG) bei 750 °C

725 °C. Auch in weiteren Kurvencharakteristika unterscheidet sich das Kriechverhalten bei 750 °C von dem bei 725 °C. In allen Versuchen tritt primäres Kriechen auf, das nach 10 h zu einer plastischen Dehnung zwischen 0,15 % bei 150 MPa und 1,3 % bei 210 MPa führt. Innerhalb dieses Zeitraums war bei Kriechversuchen bei 725 °C und Spannungen unterhalb 250 MPa gar keine Veränderung der Dehnung zu beobachten. In der Darstellung in **Bild 4.28** zeichnet sich der Beginn des primären Bereichs durch eine nahezu konstante Kriechgeschwindigkeit aus. Der Verlauf der Kriechkurve bei 175 MPa ist dabei nahezu identisch mit der Kriechkurve bei 725 °C und 250 MPa. In der Darstellung der Dehngeschwindigkeit in Abhängigkeit der Dehnung wird auch bei 750 °C die Zunahme des Einflusses der Teilchenverfestigung bei niedrigeren Spannungen deutlich.

4.3.2 Kriechversuche an wärmebehandeltem und ausgelagertem Material

Stabilgeglühter Zustand

Kriechen von NiCr23Co12Mo im SG-Zustand unterscheidet sich von dem im LG-Zustand: In der Darstellung der Kriechgeschwindigkeit über der Zeit stellt sich bereits nach ca. 1 Stunde, unabhängig von der Prüfspannung, eine konstante Kriechgeschwindigkeit ein, siehe **Bild 4.29**. Im LG-Zustand ist dies erst nach ca. 10 Stunden der Fall. In der Darstellung

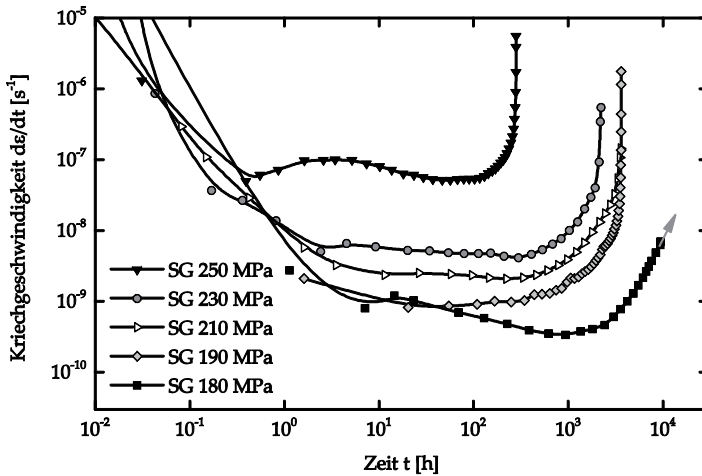


Bild 4.29: Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit von NiCr23Co12Mo (SG) bei 725 °C

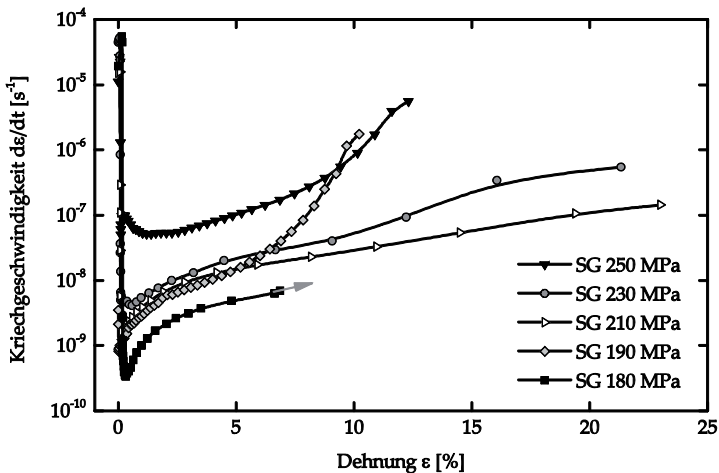


Bild 4.30: Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Dehnung von NiCr23Co12Mo (SG) bei 725 °C

der Dehngeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Dehnung in **Bild 4.30** sind die LG- und SG-Proben kaum voneinander zu unterscheiden. Demgemäß findet im SG-Zustand ebenfalls eine starke Teilchenverfestigung statt. Jedoch lässt sich eine im Vergleich zum LG-

Zustand erhöhte Duktilität feststellen. Weiterhin sei angemerkt, dass auch im SG-Zustand kein klassischer primärer Kriechbereich zu identifizieren ist.

Eine erhöhte Zeitstandfestigkeit des SG-Zustands im Vergleich zum LG-Zustand kann auf Basis der bisherigen Datenlage (siehe Bild 4.22) nicht bestätigt werden. Die minimalen Kriechgeschwindigkeiten des SG-Materials liegen bei gleichen Spannungen leicht oberhalb der Werte im LG-Zustand, siehe **Bild 4.31a**. Für das Nortonsche Kriechgesetz behält damit der Spannungsexponent von $n = 7,15$, der für den LG-Zustand ermittelt wurde, seine Gültigkeit. Da bei der Korngrößenanalyse signifikante Unterschiede für unterschiedliche Rohrbereiche festgestellt wurden, ist die Lage der Kriechproben innerhalb des Rohrs in **Bild 4.31a** gekennzeichnet. Ein Einfluss auf das Kriechverhalten ist jedoch nicht bemerkbar. In der Monkman-Grant-Darstellung in **Bild 4.31b** wird deutlich, dass im Vergleich zur Auswertung bei 725 °C der gleiche Monkman-Grant-Exponent verwendet werden kann, die Monkman-Grant-Konstante nimmt jedoch den 1,6fachen Wert an.

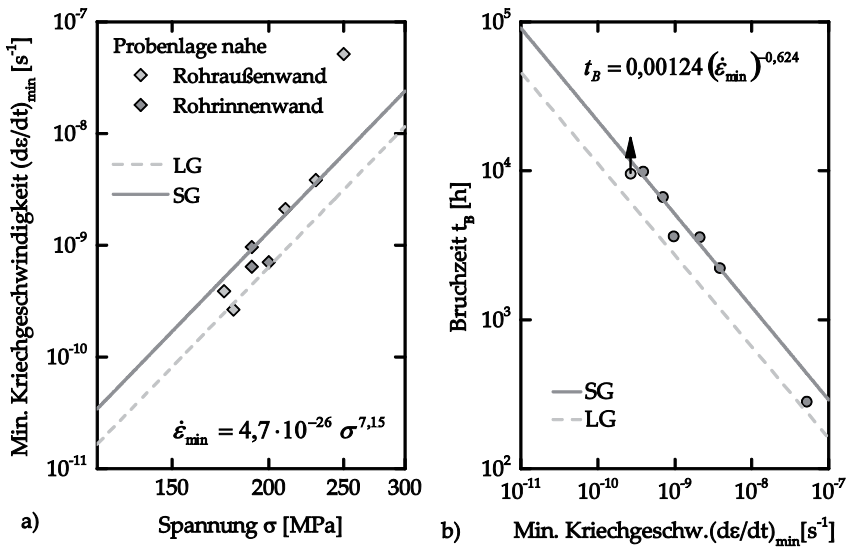


Bild 4.31: Graphische Darstellung a) des Nortonschen Kriechgesetzes und b) der Monkman-Grant-Beziehung bei von NiCr23Co12Mo (SG) bei 725 °C

Auslagerung bei 725 °C

Zwei LG-Proben wurden bei 725 °C ausgelagert, eine für 500 h, die andere für 1000 h. In **Bild 4.32** sind die Messergebnisse der an den Proben durchgeführten Kriechversuche bei 190 MPa und 725 °C im Vergleich zu einem bei identischen Bedingungen an LG-Material durchgeführten Versuch dargestellt. Ein Unterschied der Kriechkurven für die gewählten Auslagerungszeiten ist nicht erkennbar. Im Vergleich zum LG- und SG-Zustand sind die Dehnungen von den ausgelagerten Proben bei gleichen Versuchszeiten jedoch deutlich größer. In den Kriechkurven des ausgelagerten Materials kann ein primärer Kriechbereich identifiziert werden. In der Darstellung der Dehngeschwindigkeit über Zeit, **Bild 4.32a**, kann bis zu einer Zeit von ca. 4 Stunden inverses Kriechen beobachtet werden. Der minimale Wert der Kriechgeschwindigkeit wird in etwa zum gleichen Zeitpunkt erreicht wie beim LG-Material. Bis zu einer Dehnung von ca. 2,5 % dominiert im LG-Zustand der Einfluss einer Teilchenverfestigung, **Bild 4.32b**. Ab 2,5 %-Dehnung jedoch stimmt der Verlauf der Messdaten im Wesentlichen überein.

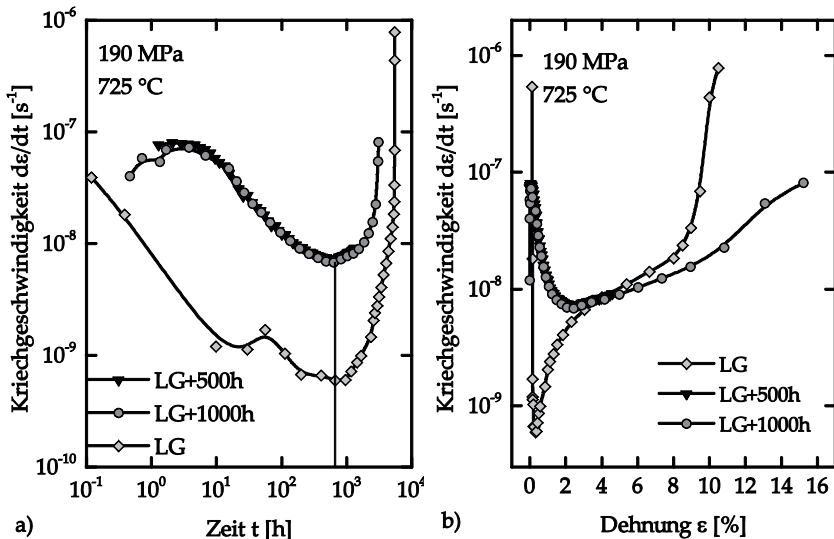


Bild 4.32: Kriechgeschwindigkeit von NiCr23Co12Mo im LG-Zustand und nach einer Auslagerung bei 725 °C: a) in Abhängigkeit von der Zeit, b) in Abhängigkeit von der Dehnung

4.4 Quantitative Analyse der Gefügeveränderungen während einer Kriechbeanspruchung

Basis für die mikrostrukturellen Untersuchungen an thermomechanisch beanspruchtem Material bilden Längsschliffe von Kriechproben. Zum einen wurden alle Kriechproben untersucht, die bis zum Probenbruch getestet wurden. Zum anderen wurden im LG-Zustand bei 190 MPa und 210 MPa Kriechversuche vorzeitig unterbrochen, um die Teilchen- und Schädigungsevolution zu erfassen. Die entsprechenden Kriechkurven sind in **Bild 4.33** abgebildet. Durch die Wiederholung eines Versuches bei gleichen Prüfbedingungen wird der große Streubereich der Messdaten bzw. mechanischen Kenngrößen zur Beurteilung der Verformung von NiCr23Co12Mo deutlich. Der Wert der Kriechdehnung schwankt bei gleicher Spannung und Zeit um ca. $\pm 30\%$.

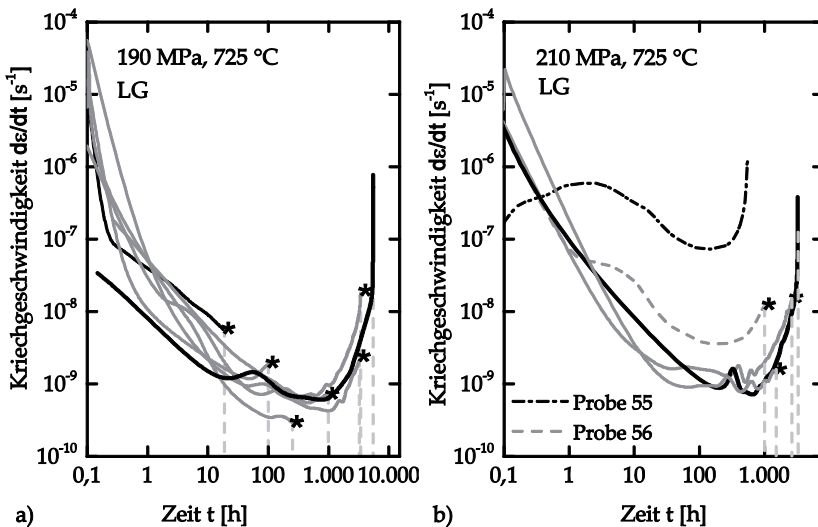


Bild 4.33: Kriechkurven der unterbrochenen Kriechversuche bei einem Spannungsniveau von a) 190 MPa und b) 210 MPa

Im Rahmen einer quantitativen Auswertung der mikroskopischen Untersuchungen wird der Fokus auf die folgenden Aspekte gelegt:

- Ausscheidungscharakteristik der Karbide, wobei zwischen Primärkarbiden, Korngrenzkarbiden und Sekundärkarbiden unterschieden wird,
- Ausscheidungscharakteristik der γ' -Phase,

- Wechselwirkung zwischen Teilchen und Versetzungen, sowie
- Kriechschädigung.

4.4.1 Ausscheidungscharakteristik der Karbide

Primärkarbide

Zur Analyse einer Veränderung der Primärkarbide wurden lichtmikroskopische Aufnahmen von thermomechanisch beanspruchtem LG-Material in 100facher Vergrößerung entsprechend Kapitel 3.2.4 ausgewertet. Auf einer Aufnahme konnten jeweils zwischen 30 und 70 Karbide identifiziert und vermessen werden. Bei vier Schliffen wurden jeweils fünf Aufnahmen aus unterschiedlichen Seigerungsbereichen ausgewertet. Da kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Bereichen festgestellt werden konnte, wurde bei allen weiteren Schliffen nur eine Aufnahme ausgewertet. Ein Vergleich der mittleren Teilchendurchmesser (FERET-Durchmesser) der Primärkarbide nach verschiedenen thermischen Auslagerungszeiten deutet nicht auf eine Vergrößerung oder ein Schrumpfen der Karbide bei einer thermomechanischen Belastung bei 725 °C hin, siehe **Bild 4.34**. Rückstreuenaufnahmen und EDX-Analysen, **Bild 4.35**, zeigen nach über 3000 h Kriechbeanspruchung die Bildung eines leichten, sehr unregelmäßigen Saums von Mo-reichen M_6C -Karbiden an den Ränder der Primärkarbide. Die maximale Breite des Saums beträgt ca. 300 nm. Die Primärkarbide sind folglich bei 725 °C thermisch stabil. Bei Probe 55 und 56 weicht die Teilchengrößenverteilung der Primärkarbide von der der anderen Proben ab, siehe **Bild 4.34**. Der mittlere Teilchendurchmesser weicht von 1,53 μm bei Probe 56 um 15 % und bei Probe 55 sogar um 36 % ab.⁷ Besonders auffällig sind die maximalen Teilchendurchmesser von 4,6 μm bzw. 4,77 μm . Bei allen anderen

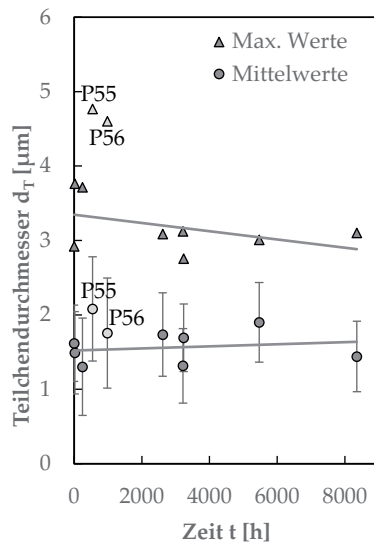


Bild 4.34: FERET-Durchmesser der Primärkarbide während der Kriechversuche

⁷ Ausgewertete Anzahl von Primärkarbiden: Probe 55: 265; Probe 56: 39; Rest: 587

untersuchten Proben liegen die maximalen Teilchendurchmesser im Bereich zwischen 2,76 μm und 3,76 μm .

Korngrenzkarbide

Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, sind die Korngrenzen im LG-Zustand mit Cr-reichen M_{23}C_6 -Karbiden belegt. Während der Kriechversuche scheiden sich im Laufe des Versuchs weitere Karbide auf den Korngrenzen aus, bei denen es sich jedoch vornehmlich um Mo-reiche M_6C -Karbide handelt, siehe **Bild 4.35**. Für eine quantitative Bewertung wurde die Breite der Korngrenzkarbide von LG-Proben aus Kriechversuchen mit Spannungsniveaus zwischen 175 MPa und 210 MPa in FE-REM-Aufnahmen, **Bild 4.37**, vermessen. Die Auswertung der Daten ist in **Bild 4.36** gezeigt. In die Auswertung wurden sowohl Proben aus unterbrochenen Kriechversuche als auch nach Probenversagen einbezogen. Bis ca. 5000 h nimmt die Breite der Korngrenzkarbide zu, wobei kein Einfluss der mechanischen Spannung festgestellt werden kann. Nach 5000 h deutet sich ein Sättigungsbereich an. Die Zunahme der Korngrenzbreite b_{KG} kann anhand der LSW-Theorie, Gleichung (2.15), beschrieben werden, der LSW-Exponent nimmt hierbei den Wert $\mu = 2,63$ an, $b_{KG,0} = 82 \text{ nm}$ und $k_{LSW} = 71,21$.

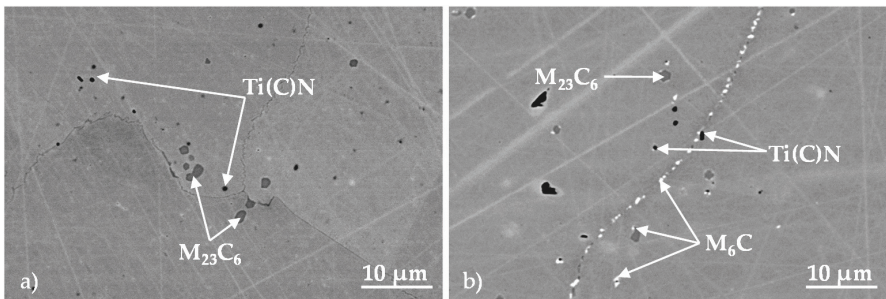


Bild 4.35: REM-Aufnahme (BSD) nach a) 20 h und b) 3200 h Kriechen bei 725 °C und 190 MPa

Sekundärkarbide

Bereits bei einer kurzen Kriechbeanspruchung von 20 h bei 190 MPa und 725 °C entstehen feine, nadelförmige Sekundärausscheidungen, **Bild 4.37**. Die Sekundärausscheidungen weisen ein sehr inhomogenes Ausscheidungsverhalten auf. Sie befinden sich bevorzugt im

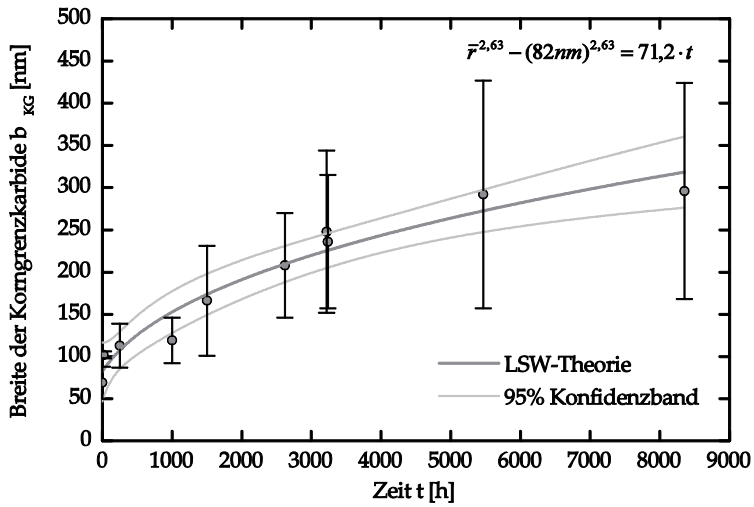


Bild 4.36: Korngrenzenwachstum in LG-Material

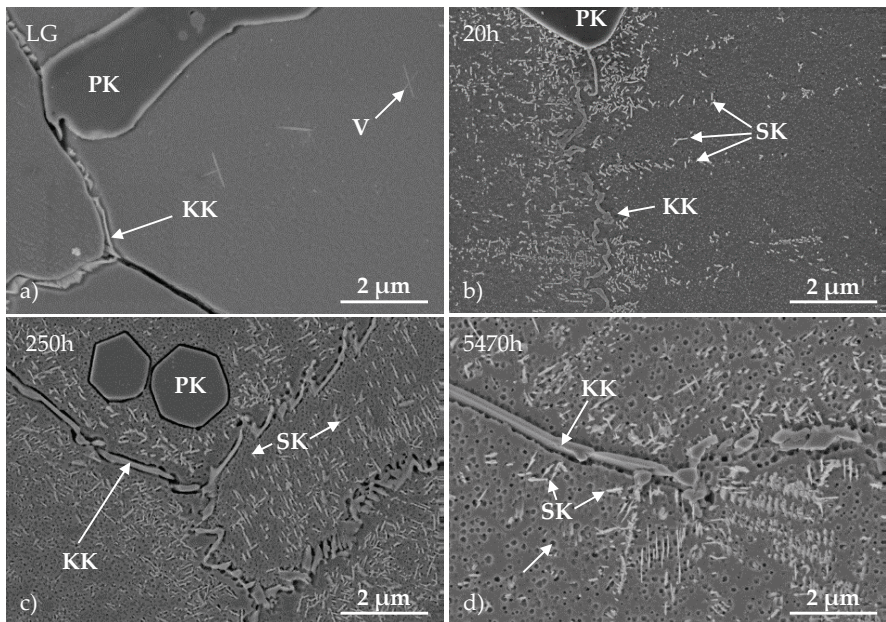


Bild 4.37: FE-REM-Aufnahmen der Ausscheidung von Sekundärkarbiden in Kriechproben aus LG-Material bei 725 °C

Saum von Primärkarbiden und Korngrenzen, sowie linienförmig angeordnet auf Zwillingsgrenzen und Gleitbahnen. Bei lichtmikroskopischen Aufnahmen geätzter Schiffe sind daher die Gleitbahnen ebenfalls sichtbar, **Bild 4.38**.

In BF-TEM-Aufnahmen, Bild 4.39, befinden sich die nadelförmigen Ausscheidungen fast ausschließlich an Stellen von Versetzungen. Da sowohl Versetzungen als auch die Sekundärausscheidungen sehr dunkel im Vergleich zur hellen Matrix erscheinen, ist es zunächst schwierig die Cr-

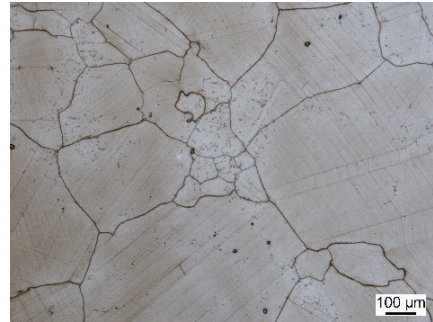


Bild 4.38: LM-Aufnahme einer LG-Kriechprobe (20h, 190 MPa)

reichen $M_{23}C_6$ -Karbide zu erkennen. Anhand von EDX-Analysen können sie jedoch eindeutig identifiziert werden. Die Länge der Sekundärkarbide beträgt nach 20 h thermomechanischer Auslagerung zwischen 40 nm und 300 nm; nach 8345 h zwischen 60 nm und 500 nm. Eine quantitative Analyse der Ausscheidungscharakteristik sowie die Bestimmung des Phasenanteils der Sekundärkarbide waren mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich. Die Verteilung der Sekundärkarbide ist stark heterogen und kann erst durch die Betrachtung von Gefügebildern im µm- bis sogar mm-Bereich beurteilt werden. Die Karbidgröße selbst ist stark abhängig von lokalen Gefügeeigenschaften, dies wird zum Beispiel in **Bild 4.37c** deutlich. Auf dem Bild sind zwei Korngrenz-Tripelpunkte mit Ausschnitten von vier Körnern abgebildet. Im linken Korn, in dem keine Primärkarbide sichtbar sind, sind die Karbide deutlich kleiner als im oberen Korn, in dem sich zwei Primärkarbide befinden. Im Korn rechts oben sind die Karbide lang und strukturiert angeordnet, während sie im Korn rechts unten kürzer sind und keine Vorzugsrichtung in ihrer Ausrichtung aufweisen. Weiterhin lässt der Kontrast der Karbide im Vergleich zu weiteren Gefügemerkmalen weder in FE-REM noch in TEM-Aufnahmen eine automatisierte Bildanalyse zu. Anhand der vorliegenden Schliffbilder am Beispiel von **Bild 4.37** kann die Hypothese aufgestellt werden, dass die Anzahl der Karbide im Saum von Korngrenzen und Primärkarbiden im Laufe der Zeit abnimmt, während ihre Größe zunimmt. Nach kurzer Auslagerungszeit können in den Bereichen zwischen den Gleitbahnen sehr kleine, fast regelmäßig im Gefüge verteilte Sekundärkarbide gefunden werden. Bei langen Auslagerungszeiten erscheint dieser Bereich größtenteils frei von Sekundärkarbiden.

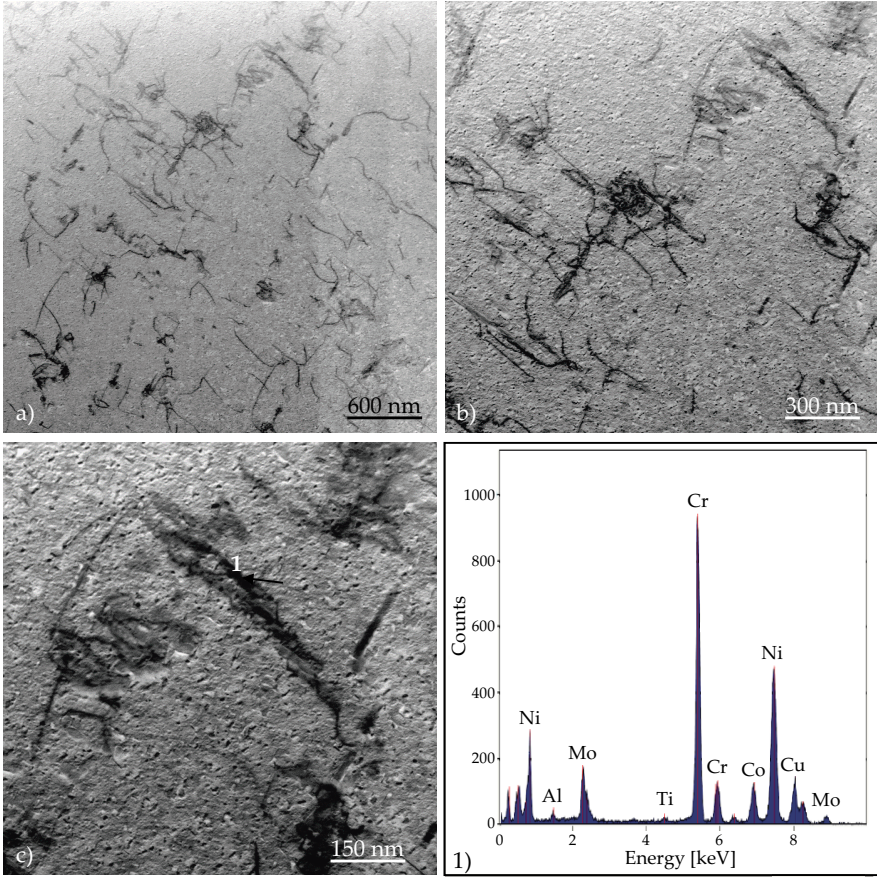


Bild 4.39: BF-TEM-Aufnahme einer LG-Kriechprobe (20 h, 190 MPa)

4.4.2 Ausscheidungscharakteristik der γ' -Phase

Zur quantitativen Beschreibung der Reifung von γ' -Teilchen in NiCr23Co12Mo bei 725 °C wurden 18 Aufnahmen von 11 Schliffen im FE-REM bei 30.000facher Vergrößerung und 4 TEM-Aufnahmen ausgewertet. Um eine spätere Vergleichbarkeit zu thermodynamisch generierten Daten zu gewährleisten, wird als Messgröße der Kugeldurchmesser der γ' -Teilchen $d_{\gamma'}$ verwendet, der sich aus der mittleren Teilchenfläche $A_{\gamma'}$ über einen äquivalenten Kreisdurchmesser $d_{\text{äq},2D}$ berechnen lässt [36]:

$$d_{\gamma'} = \sqrt{\frac{3}{2}} d_{\text{äq},2D} = \sqrt{\frac{6}{\pi} A_{\gamma'}} \quad (4.1)$$

Die ausgewerteten FE-REM-Aufnahmen entstammen Bereichen, die mittig in einem Korn liegen und bestenfalls keine weiteren Ausscheidungen aufweisen, **Bild 4.40**. Je nach Stadium sind auf einem Schliff zwischen 100 und 600 Teilchen vorhanden. An einem der Schliffe (1500 h Kriechbeanspruchung bei 210 MPa) wurden Bereiche in fünf verschiedenen Körnern ausgewertet. Es zeigt sich, dass die an einem einzelnen Korn ermittelten Messwerte jeweils um weniger als 5 % vom Mittelwert aller Messwerte eines Schliffs abweichen. Bei der Untersuchung der weiteren Schliffe wird deshalb jeweils nur eine Aufnahme ausgewertet.

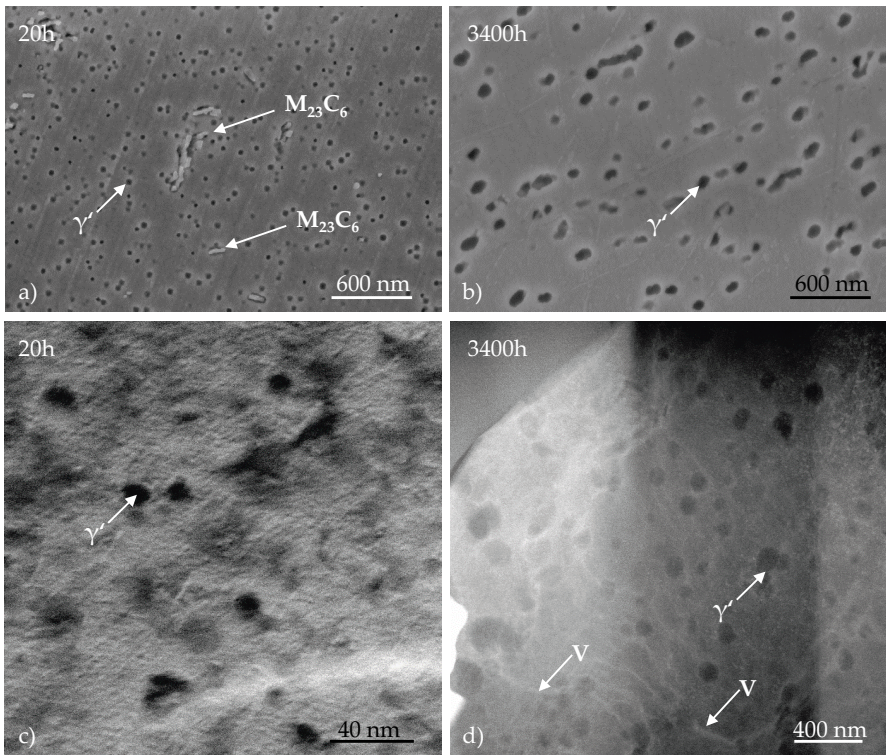


Bild 4.40: γ' -Phase nach 20 h (a,c) und 3400 h (b,d) im LG-Zustand; Vergleich zwischen Inlens-FE-REM-Aufnahme (a,b) und HAADF-TEM-Aufnahme (c,d)

Die Bilder wurden im Inlens-Modus mit dem FE-REM aufgenommen, indem die γ' -Phase sichtbar wird, da sie von dem Ätzmittel stärker angegriffen wird als die Matrix (siehe **Bild 4.40a,b**). Ein Nachweis, dass es sich bei den dunklen, kreisförmigen Bereichen um die

γ' -Phase handelt, konnte im FE-REM nicht erbracht werden. Da der Werkstoff außerdem sehr sensibel auf das verwendete Ätzmittel reagiert, ist eine Fehlinterpretation der Bilder nicht auszuschließen. Um einer Fehlinterpretation entgegen zu wirken, wurden 4 TEM-Aufnahmen im HAADF-Modus ausgewertet, vgl. **Bild 4.40c,d**. Die γ' -Phase wird bei bestimmten Kristallorientierungen im Elektronenstrahl aufgrund eines Unterschieds des Streuverhalten im Vergleich zur Matrix sichtbar. Der Grauwert liegt in einem ähnlichen Bereichs wie der der Cr-reichen-Karbide. Für die Auswertung wurden nur Teilchen berücksichtigt, bei denen es sich eindeutig um γ' -Teilchen handelt. Die Anzahl der auswertbaren Teilchen lag im Rahmen der durchgeführten Analyse zwischen 6 und 28 pro Lamelle. Eine Übersicht aller Daten ist im Anhang in **Tabelle 12.3** dargestellt. Die graphische Auswertung erfolgt in **Bild 4.41**.

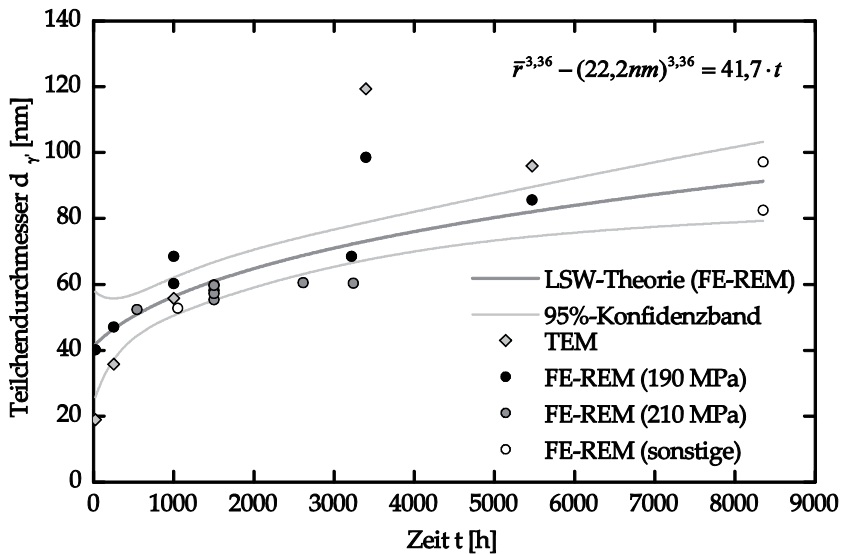


Bild 4.41: Teilchenwachstum der γ' -Phase (LG)

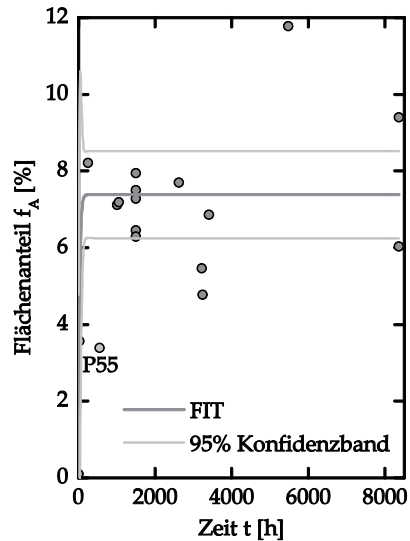
Ein Vergleich der Messdaten von FE-REM und TEM-Aufnahmen zeigt, dass die geätzten Schiffe im FE-REM zur quantitativen Auswertung herangezogen werden können. Die Differenz der ermittelten Teilchendurchmesser beträgt zwischen 3 % und 72 % des Mittelwertes. Ursachen für die Abweichung sind zum einen die geringere auswertbare Teilchenanzahl der TEM-Aufnahmen, die zu einer größeren Schwankung der Messwerte führt. Zum anderen liegen die γ' -Teilchen in den TEM-Lamellen im Saum von Korngrenzen, während

mit dem FE-REM γ' -Teilchen in der Mitte der Körner aufgenommen wurden. Für die Parameteridentifikation mit der LSW-Theorie aus Gleichung (2.15) wird lediglich der Parametersatz der FE-REM-Aufnahmen verwendet. Die Koeffizienten der Gleichung nehmen dabei folgende Werte an:

$$(\bar{r})^{3,36} - (22,2\text{nm})^{3,36} = 41,7 t \quad (4.2)$$

Die Streuung der ermittelten Teilchendurchmesser innerhalb eines Spannungsniveaus ist so groß, dass ein Einfluss der Spannung auf das Ausscheidungsverhalten der γ' -Phase vernachlässigt werden kann.

Der ermittelte Flächenanteil der γ' -Phase in FE-REM-Aufnahmen weist eine große Streubreite auf, **Bild 4.42**. Ein rein phänomenologischer Fit der Messdaten mit der asymptotischen Funktion $f_A = a - b \cdot t^c$ erlaubt den Schluss, dass das Stadium des Teilchenwachstums der γ' -Phase im Zeitintervall zwischen 200 h und 500 h endet. Die Grenzen den 95 %-Konfidenzbandes liegen bei 6,2 % und 8,5 %, der Mittelwert beträgt 7,35 %. Der Flächenanteil der γ' -Phase von Probe 55 beträgt im Gegensatz dazu lediglich 3,4 %.



TEM-Aufnahmen ermöglichen es, die Veränderung der Versetzungsstruktur und die Wechselwirkung zwischen freien Ver-

Kriechbeanspruchung in NiCr23Co12Mo

zu dokumentieren. In **Bild 4.43** sind BF- und HAADF-Aufnahmen von TEM-Lamellen aus zwei unterbrochen Kriechversuchen bei 190 MPa und 725 °C abgebildet. Der erste Versuch wurde nach 20 h unterbrochen, bis zu diesem Zeitpunkt hat sich eine plastische Dehnung von 0,1 % eingestellt. Der zweite Versuch wurde nach 3400 h bei einer plastischen Dehnung von 4 % unterbrochen.

Bild 4.42: Flächenanteil γ' -Phase (LG-Zustand)

4.4.3 Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Teilchen

Die zweidimensionale Versetzungsstruktur wird in BF-Aufnahmen mit 20.000facher Vergrößerung am deutlichsten, **Bild 4.43a,b**. In beiden Lamellen ist eine Korngrenze enthalten. Nach 20 h und $\epsilon_p = 0,1\%$ sind wenige, freie Versetzungen (V) im Gefüge enthalten, die

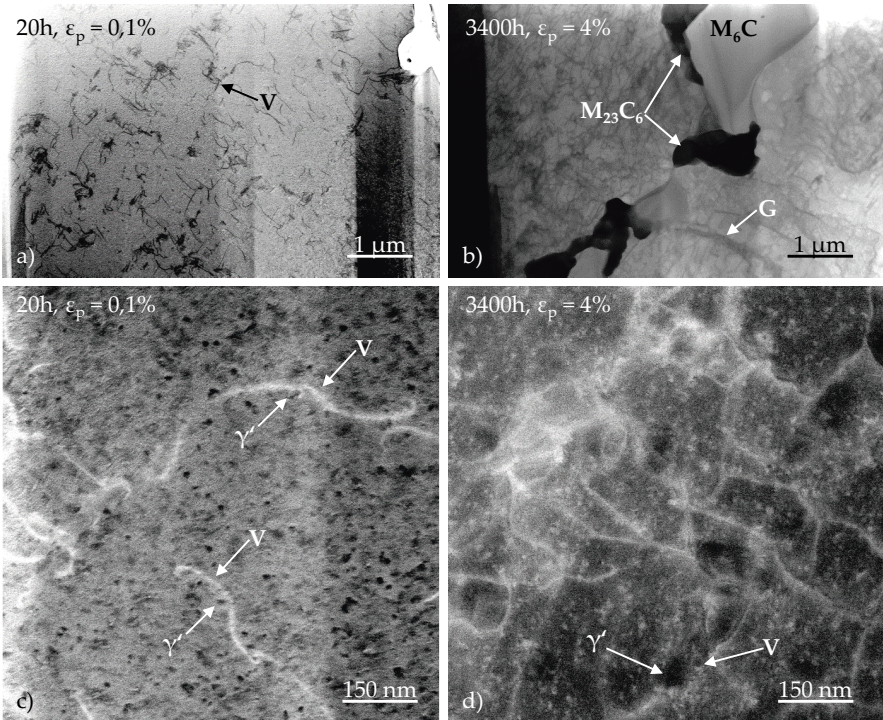


Bild 4.43: Versetzungsentwicklung in Kriechversuchen bei 190 MPa und 725 °C an LG-NiCr23Co12Mo: BF-TEM-Aufnahmen der 2D-Versetzungsstruktur bei a,c) 0,1 % plastische Dehnung⁸ und b,d) 4 % plastische Dehnung sowie HAADF-TEM-Aufnahmen der Wechselwirkung zwischen γ' -Teilchen und Versetzungen nach 20 h bzw. 3400 h⁹

⁸ Die vertikalen Streifen, die durch eine Veränderung der Graustufe der Matrix gebildet werden, beruhen auf dem „Windowing“-Verfahren während der Lamellenherstellung. Hierbei wird die Lamellendicke schrittweise in Richtung der Lamellenmitte reduziert, um auf der einen Seite eine Mindeststabilität der Lamelle zu gewährleisten und auf der anderen Seite zumindest in einem kleinen, dünnen Bereich der Lamelle die maximale Gefügeinformation bereitzustellen.

⁹ bei **d** handelt es sich um eine Vergrößerung von **Bild 4.39d** auf Seite 82

größtenteils aus dem Herstellungsprozess stammen. Die Versetzungen haben sich dabei linienförmig zueinander ausgerichtet, ohne sich jedoch zu berühren. Wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, dienen die Versetzungen als Keimstelle für Sekundärkarbide. Die Karbide verhindern eine Versetzungsbewegung und unterdrücken somit den primären Kriechbereich. Nach 3400 h und $\varepsilon_p = 4\%$ sind kaum noch versetzungsfreie Gebiete in der Nähe der Korngrenzen zu erkennen. Aufgrund der hohen Versetzungsdichte und der gleichzeitig reduzierten Anzahl von Sekundärkarbiden ist eine Wechselwirkung zwischen Karbiden und Versetzungen nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend in Bezug auf die viskoplastische Verformungsgeschwindigkeit.

Die Wechselwirkung zwischen den γ' -Teilchen und den Versetzungen wird in HAADF-TEM-Aufnahmen bei 160.000facher Vergrößerung deutlich, siehe **Bild 4.43c, d**. Nach 20 h sind die γ' -Teilchen vergleichsweise klein, während deren Anzahl bereits relativ groß ist. Im Gegensatz dazu ist die Anzahl der Versetzungen vergleichsweise gering. Demzufolge wird jede Versetzung in ihrer Bewegung durch mehrere γ' -Teilchen behindert. Allerdings trägt zu diesem Zeitpunkt nur ein kleiner Anteil der Teilchen zur Verfestigung bei, da ein Großteil der Teilchen zu dem gegebenen Zeitpunkt nicht in Kontakt zu Versetzungen steht. Nach 3400 h haben die γ' -Teilchen einen mittleren Durchmesser von ca. 90 nm, **Bild 4.40d**. Auch die Versetzungsdichte ist stark angestiegen. Die Form der Versetzungen wird stark durch die γ' -Teilchen beeinflusst. Wie an den vorliegenden Aufnahmen zu sehen ist, haben alle γ' -Teilchen Kontakt zu Versetzungen und tragen somit zur Verfestigung bei.

4.4.4 Kriechschädigung

Zur Analyse der Schädigung von NiCr23Co12Mo wurden ebenfalls metallographische Untersuchungen an gebrochenen Proben und an Proben aus unterbrochenen Kriechversuchen durchgeführt. Die Auswertungen der mechanischen Versuche in Kapitel 4.3 zeigt eine große Streuung in den ermittelten Werkstoffkennwerten. Dies bezieht sich insbesondere auf die Zusammenhänge Bruchzeit beziehungsweise Bruchdehnung mit der Spannung. Deswegen wird im Folgenden die Schädigung lediglich qualitativ untersucht. Die interkristalline Kriechschädigung setzt in der Regel ab einer plastischen Dehnung zwischen 4 % und 5 % ein. In der einfach-logarithmischen Darstellung der Kriechgeschwindigkeit über der Dehnung entspricht dieser Punkt ungefähr dem Wendepunkt des Kurvenverlaufs, wie in **Bild 4.25** auf Seite 70 zu sehen ist. Zu diesem Zeitpunkt hat eine Kriechprobe aus dem untersuchten Werkstoff zwischen 75 % und 85 % ihrer Lebensdauer erreicht. Der Beginn der Schädigung im Gefügewird in **Bild 4.44a** und **Bild 4.45a** gezeigt. In der makroskopischen Aufnahme des Querschnitts eines unterbrochenen Kriechversuchs

sind zwar noch keine Risse zu erkennen, bei höherer Auflösung können jedoch bereits Porenketten auf den Korngrenzen identifiziert werden.

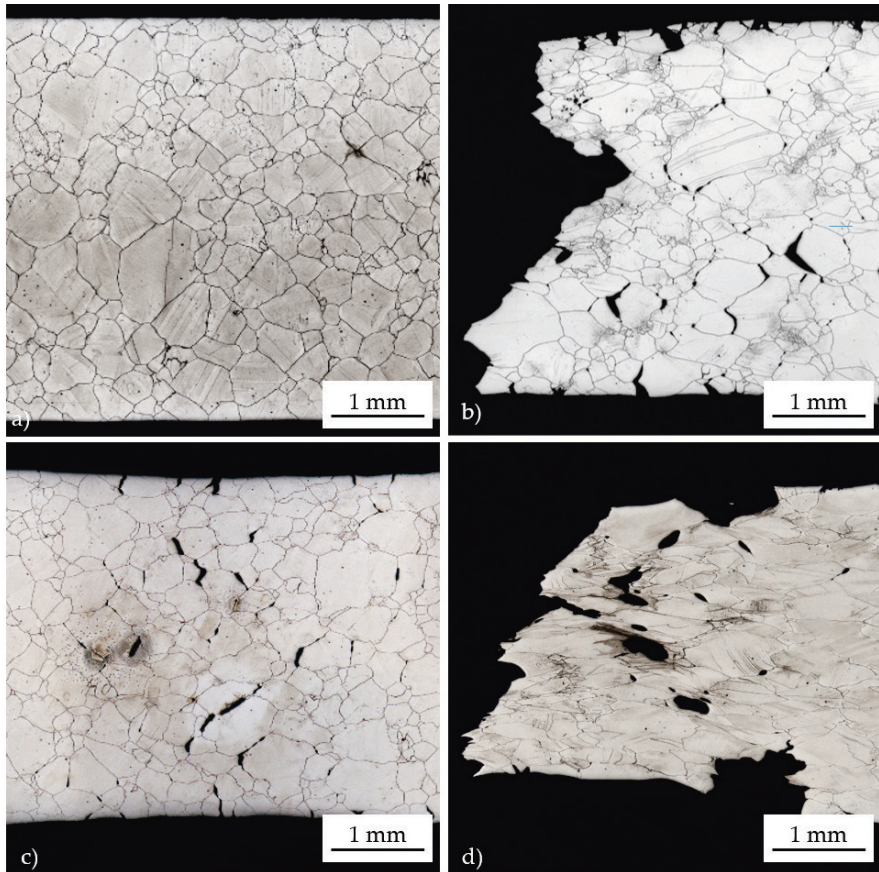


Bild 4.44: Makroskopische Darstellung der Kriechschädigung anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen: a) Zeigt den Beginn der Schädigung bei 210 MPa und $\epsilon_p = 4,4 \%$, b) den Längsschliff einer Kriechprobe nach Probenversagen bei 175 MPa und $\epsilon_p = 11,2 \%$. In c) wird Kriechschädigung mit einhergehender Einschnürung bei 190 MPa und $\epsilon_p = 4,1 \%$ dargestellt, d) zeigt die Schädigung von Probe 55 mit einem Probenversagen bei 210 MPa und $\epsilon_p = 30 \%$

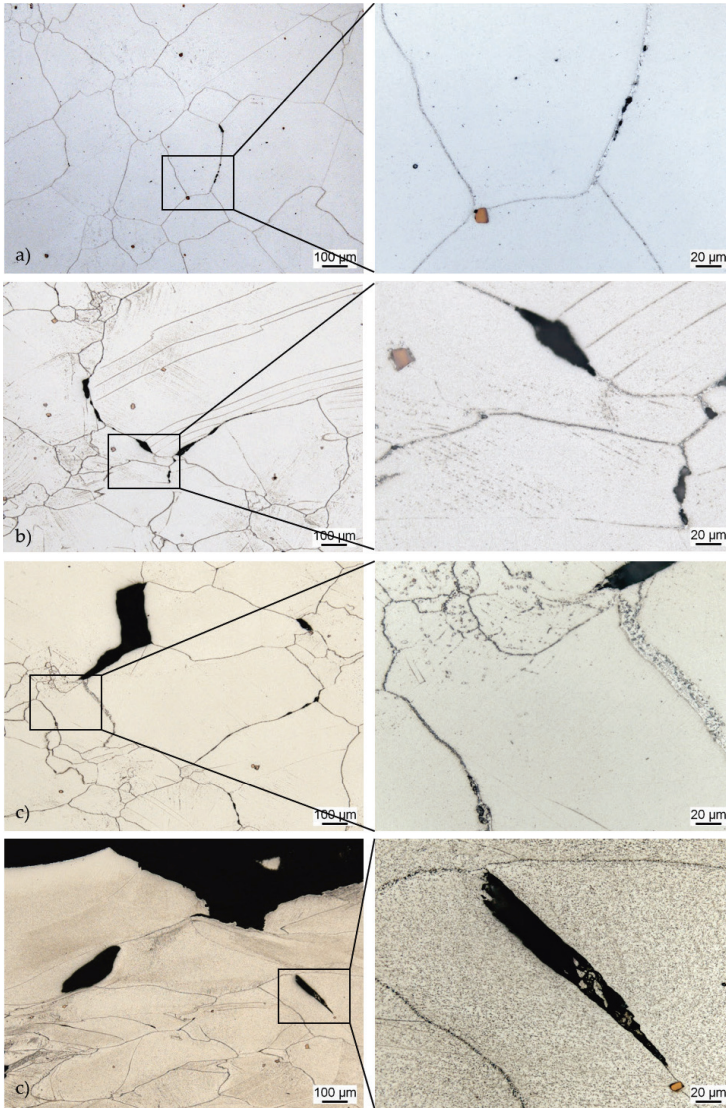


Bild 4.45: Detailaufnahmen der Kriechschädigung anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen:
a) Zeigt den Beginn der Schädigung bei $\epsilon_p = 4,4 \%$, b) den Längsschliff einer Kriechprobe nach Probenversagen bei $\epsilon_p = 11,2 \%$. In c) wird Kriechschädigung mit einhergehender Einschnürung bei $\epsilon_p = 4,1 \%$ dargestellt, d) zeigt die Schädigung von Probe 55 mit einem Probenversagen bei $\epsilon_p = 30 \%$

Das beobachtete Probenversagen tritt in der Regel zwischen 5 % und 11,6 % plastischer Dehnung ein. Der Mittelwert der Bruchdehnung beträgt dabei 9,25 %, mit einer Standardabweichung von 2 % plastischer Dehnung (siehe Kapitel 4.3.1). Wie in **Bild 4.44b** deutlich wird, weist ein großer Anteil der Korngrenzen Schädigungen auf. Auch wenn zunächst die keilförmigen Risse auffallen, legen Aufnahmen bei höherer Vergrößerung in **Bild 4.45a** und **Bild 4.45b** nahe, dass die vorwiegende Schädigungsart der Korngrenzen „round-type-cavities“ sind. In den meisten Fällen befinden sich Porenketten auf den Korngrenzen und nicht im Bereich der Tripelpunkte. Die keilförmigen Risse sind daher wahrscheinlich durch den Zusammenschluss von Porenketten und anschließender Rissöffnung entstanden und nicht aufgrund von Spannungsüberhöhungen durch die Relativbewegung der Körner. Auffällig ist weiterhin, dass vor allem lange Korngrenzen und Korngrenzen, die an die Probenoberfläche stoßen, geschädigt sind. Analog gilt, dass Korngrenzen an kleinen Körnern eine geringere Relativbewegung aufweisen und einen geringeren Schädigungsgrad haben.

In einigen Fällen weicht die Schädigung von dem oben beschriebenen Verlauf ab und kann nicht mit dem Modell beschrieben werden. Die häufigste Abweichung im Schädigungsverlauf entsteht durch eine lokale Einschnürung der Probe, wie sie in einem frühen Stadium in **Bild 4.44c** zu sehen ist. Sie führt zu einer lokalen Konzentration der Schädigung. In den entsprechenden Kriechkurven kann beobachtet werden, dass der tertiäre Bereich, bzw. der Wendepunkt der Kriechkurve, früher eintritt als bei Proben ohne Einschnürung und schließlich zu einem vorzeitigen Probenversagen führt. Probe 55 weist eine Bruchdehnung von 30 % auf, **Bild 4.44d**. Bei dieser Probe ist der Schädigungsgrad vergleichsweise geringer. Weiterhin fällt auf, dass auch die Risse plastisch verformt sind und nicht dem klassischen „wedge-type-crack“ entsprechen. Diese Probe stellt außerdem den einzigen Fall dar, bei dem unter einer Kriechbeanspruchung auch Schädigung innerhalb eines Korns, vermutlich auf einer Zwillingsgrenze, beobachtet wurde **Bild 4.45d**.

5 Diskussion der experimentellen Untersuchungen

Im Rahmen dieses Kapitels werden die Ergebnisse zusammengeführt und der Einfluss der verfestigenden Gefügeeigenschaften auf das Kriechverhalten beleuchtet. In Kapitel 5.1 wird hierfür zunächst die Evolution der verschiedenen Karbide (Primärkarbide, Korngrenzkarbide und Sekundärkarbide) sowie deren Einfluss beschrieben. Im anschließenden Kapitel 5.2 wird die Evolution und Auswirkungen der γ' -Phase diskutiert. In Kapitel 5.3 wird der Spannungsbeitrag zur Gesamtverfestigung mit Hilfe eines Vergleichs von experimentellen Kriechdaten und Literaturwerten hergeleitet. In Kapitel 5.4 wird der Einfluss der Mischkristallverfestigung betrachtet, wonach sich Kapitel 5.5 mit Schädigung befasst. Im abschließenden Kapitel 5.6 werden alle Ergebnisse zusammengefasst. Die stichpunktartig dargestellten Erkenntnisse dienen als Ausgangsbasis für die Erstellung eines Werkstoffmodells für die numerische Simulation von NiCr23Co12Mo in Teil B der Arbeit.

Für die Berechnungen in diesem Kapitel wird der in **Tabelle 5.1** aufgelistete Parametersatz verwendet.

Tabelle 5.1: Materialkonstanten von NiCr23Co12Mo bei 725 °C

$B_M = 8 \cdot 10^{12}$		Literaturwert [26]
$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$	Nm/K	Boltzmannkonstante
$\gamma_{SF} = 0,05$	N/m	Für Nickellegierung mit 40 % Nickel [103]
$\nu_q = 0,34$	-	Experimentell ermittelt, siehe Bild 4.11
$G = 5 \cdot 10^{10}$	Pa	Experimentell ermittelt, siehe Bild 4.10
$b = 2,49 \cdot 10^{-10}$	m	Für reines Nickel [11]
$T = 998$	K	Versuchstemperatur

5.1 Karbide

5.1.1 Ausscheidungsverhalten

Die Ausscheidung von Karbiden während der Herstellung, Wärmebehandlung und der Kriechbeanspruchung von NiCr23Co12Mo ist äußerst komplex und vielseitig, wie die große Bandbreite an mikroskopischen Befunden im Rahmen der Literaturrecherche gezeigt hat. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Legierungsvariante von Alloy 617B

weist drei verschiedene Karbid-Population auf: Primärkarbide, Korngrenzkarbide und feine Sekundärkarbide.

Während des Erstarrungsprozesses der Schmelze entstehen zunächst Titannitride aus der Schmelze. Im Abkühlungsprozess bilden sich in den Seigerungszone dann weitere Karbide, dies sind Cr-reiche $M_{23}C_6$ -Karbide und Titankarbonitride. Diese im Folgenden als Primärkarbide bezeichneten Ausscheidungen sind chemisch vergleichsweise stabil und verändern weder während den nachfolgenden Wärmebehandlungen (LG, SG), noch bei der langzeitigen Auslagerung ihr Erscheinungsbild. Sie haben lediglich einen indirekten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Legierung, indem sie die chemische Zusammensetzung der Matrix verändern. So hat die Bindung der Legierungselemente Titan und Kohlenstoff Einfluss auf die Ausscheidung sekundärer Teilchen, wie in den folgenden Kapiteln am Beispiel die Verformung von Probe 55 gezeigt werden kann.

Während des Lösungsglühprozesses haben sich in der untersuchten Legierung Cr-reiche $M_{23}C_6$ -Karbide auf den Korngrenzen ausgeschieden. Die Breite der Korngrenzkarbide beträgt ca. 70 nm, die bei Stabilglühung auf ca. 140 nm anwächst. Bei einer Auslagerung bei 725 °C scheiden sich im Laufe der Zeit vermehrt Mo-reiche M_6C -Karbide auf den Korngrenzen aus. Aufgrund des hohen Mo-Gehalts in NiCr23Co12Mo stellen die M_6C -Karbide die chemisch stabilste Karbidstruktur dar. Der hohe Cr-Gehalt der Legierung in Verbindung mit geringeren Fehlpassung von Chrom in Nickel im Vergleich zu Molybdän in Nickel und damit einhergehend schnellerer Diffusionsgeschwindigkeit, führt dazu, dass sich zunächst vorwiegend $M_{23}C_6$ bildet und sich dieses je nach Einsatztemperatur im Laufe der Zeit in M_6C umwandet. Auch die Korngrenzkarbide haben keinen direkten Einfluss auf das Kriechverhalten von NiCr23Co12Mo. Ihre Vergrößerung kann jedoch im Gegensatz zu der der Sekundärkarbide mittels der LSW-Theorie beschrieben werden und ermöglicht so, den Ausscheidungsprozess der Karbide quantitativ zu erfassen.

Die dritte Gruppe stellen feine Sekundärausscheidungen in Form von Cr-reichen $M_{23}C_6$ -Karbiden dar, die sich sowohl während einer Stabilglühung bei 960 °C als auch bei einer Auslagerung bei 725 °C bilden. Aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit des interstitiell eingelagerten Kohlenstoffs ist das Stadium des Teilchenwachstums bereits nach kurzer Zeit abgeschlossen. Im SG-Prozess bei 960 °C scheiden sich die Sekundärkarbide sowohl homogen im Gefüge als auch an Versetzungen aus und haben einen ovalen bis runden Querschnitt. Bei einer Auslagerung bei 725 °C finden sich die Sekundärkarbide fast ausschließlich an Versetzungen, die wiederum im Saum von Korngrenzen, Primärkarbiden, und regelmäßig angeordnet, auf Gleitbahnen zu finden sind. In diesem Fall weisen

die Sekundärkarbide eine nadelige Form auf. Im Laufe der Auslagerung nimmt die Zahl der intrakristallinen Sekundärkarbide deutlich ab. An ihrer Stelle bilden sich die stabileren Mo-reichen M_6C -Karbide, die auf den Korngrenzen ausgeschieden werden.

5.1.2 Teilchenverfestigung durch Karbide

Die Sekundärkarbide beeinflussen die plastische und viskoplastische Materialverformung, indem sie Versetzungsbewegungen be- und verhindern. Ein indirekter Einfluss der Sekundärkarbide auf die elastisch-plastische Verformung ist in **Bild 5.1** aufgezeigt. Im LG-Zustand weist die Fließkurve sowohl bei kurzen als auch bei langen Versuchszeiten eine dynamische Reckalterung auf, die auf dem Portevin-Le-Chatelier-Effekt beruht, das heißt auf Behinderung von Versetzungsgleiten durch interstitiell-eingelagerte Legierungselementen wie Kohlenstoff. Da im SG-Zustand bereits ein großer Anteil an Kohlenstoff in den Sekundärkarbiden gebunden ist, ist hier der Portevin-Le-Chatelier-Effekt kaum ausgeprägt.

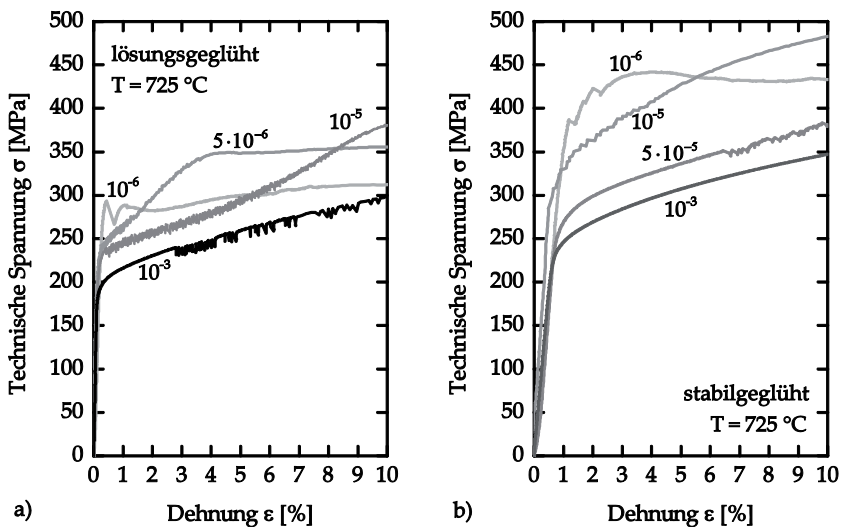


Bild 5.1: Dehngrenzen bei 725 °C a) im LG-Zustand und b) im SG-Zustand

Bei einer Kriechbeanspruchung bei 725 °C wird durch den Ausscheidungsprozess der primäre Kriechbereich unterdrückt. Eine signifikante Zunahme der Probendehnung setzt erst nach einer Inkubationszeit von bis zu 50 Stunden ein. Der direkte Einfluss der Sekundärkarbide auf das Kriechverhalten lässt bereits nach ca. 100 h stark nach. Zu diesem Zeitpunkt ist der Phasenanteil der Karbide in der Matrix gesättigt und die Anzahl der feinen

Cr-reichen $M_{23}C_6$ -Karbiden nimmt zugunsten der Mo-reichen M_6C -Karbiden ab. In **Bild 5.2** sind die Rohdaten der Wegaufnehmer von Kriechversuchen bei 190 MPa und 210 MPa für den primären Kriechbereich abgebildet. Für jeden der 10 Versuche werden die Messdaten eines Wegaufnehmers ohne weitere Aufbereitung oder Auswertung abgebildet. Bei 190 MPa wurden drei Versuche mit SG-Material und vier mit LG-Material ausgewertet. Zwei weitere Versuche wurden an LG-Material nach 500 h und 1000 h Auslagerung bei 725 °C durchgeführt.

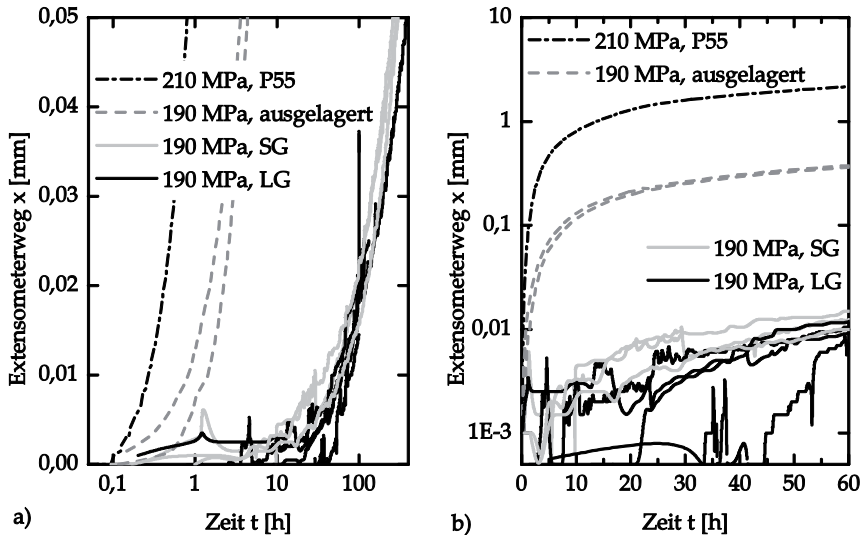


Bild 5.2: Einfluss der Wärmebehandlung auf das primäre Kriechen bei 190 MPa und 210 MPa und 725 °C

Die Messdaten des Versuchs bei 210 MPa stammen von der Probe P55. Wie schon bei Warmzugversuchen an LG-Material, tritt während des primären Kriechens an LG-Material eine stark unregelmäßige, ruckartige Veränderung der Probendehnung auf. In abgeschwächter Form kann dies auch bei SG-Material beobachtet werden. Sowohl der ausgelagerte Werkstoff, als auch die Probe 55 zeigen jedoch einen kontinuierlichen Verlauf. Auffällig ist außerdem der verzögerte Beginn des Kriechprozesses bei SG- und LG-Material, wo eine Zunahme der Probenlänge frühestens nach einer Stunde zu beobachten ist. Bis zu diesem Zeitpunkt tritt teilweise ein schwaches inverses Kriechen auf. Erst nach fünf bis 50 Stunden nach Versuchsstart beginnt die Kriechverformung, bei SG-Material tendenziell

etwas früher als bei LG-Material. Im Gegensatz dazu beginnt bei dem ausgelagerten Material und bei der Probe 55 die primäre Kriechverformung unmittelbar nach Versuchsbeginn. Dieser wesentliche Unterschied innerhalb der ersten 60 h wird in **Bild 5.2b** deutlich.

Die Ausscheidung von Sekundärkarbiden hat Einfluss auf Kriechverformung und Probenbruch, wie im Folgenden erläutert wird. Ohne den Einfluss von Teilchenverfestigung und Mischkristallverfestigung würde die Versetzungsdichte in NiCr23Co12Mo während des primären Kriechbereiches konstant zunehmen, bevor sich im sekundären Kriechbereich Erholungseffekte und Versetzungsneubildungen die Waage halten. Dabei bilden die Versetzungen während des primären Bereiches ein Subkorngefüge aus. Ein entsprechendes Verhalten weisen zum Beispiel der ausgelagerte Werkstoff und die Probe 55 auf, bei der schon der Phasenanteil der Primärkarbide dem Sättigungsanteil entspricht und sich keine weiteren Sekundärkarbide ausscheiden. Auf Basis der experimentellen Daten ist davon auszugehen, dass die Sekundärkarbide die Ausbildung einer Subkornstruktur verhindern. Dies hat zur Folge, dass sowohl die maximale Gesamtdehnung als auch die minimale Kriechgeschwindigkeit reduziert werden.

Eine quantitative Abschätzung der Teilchenverfestigung durch die Sekundärkarbide ist aufgrund der inhomogenen Verteilung und unregelmäßigen Form der Karbide nur schwer abzuschätzen. Einen ersten Anhaltspunkt liefern die Auswertung und der Vergleich von kurzlaufenden Warmzugversuchen an ausscheidungsfreiem LG- beziehungsweise SG-Material, bei denen bereits Sekundärkarbide an den Versetzungen ausgeschieden sind. Die Differenz der Dehngrenzen beträgt ca. 30 MPa. Dieser Wert kann als Richtgröße für die Partikelspannung durch die Sekundärkarbide angesehen werden. Die Kornvergrößerung im SG-Zustand bewirkt aufgrund des Hall-Patch-Effekts jedoch nur eine Reduzierung in der Größenordnung von 4 MPa und kann demnach das beobachtete Verhalten nicht erklären. Die Differenz bei kurzen Versuchszeiten muss demnach in der Teilchenverfestigung durch die Sekundärkarbide begründet sein.

Auf Grundlage der Hypothese, dass die Verfestigung durch Karbide durch Grenzflächenverankerung erfolgt, kann die Partikelspannung mit Gleichung (2.20) hergeleitet werden. Die Gleichung besagt, dass die erforderliche Spannung im Fall der Grenzflächenverankerung ca. 60 % der Orowanspannung beträgt:

$$\sigma_{p,GFV} = 0,6 \frac{Gb}{\lambda_T} \quad (5.1)$$

Wobei die Parameter G und b **Tabelle 5.1** entnommen werden können. Zur Bestimmung von λ_T wurde beispielhaft eine FE-REM-Aufnahme der Sekundärkarbide nach 20 h Kriechbeanspruchung bei 725 °C und 190 MPa, **Bild 5.3**, untersucht. Auf dieser Aufnahme stellt sich die Verteilung der Sekundärkarbide einigermaßen einheitlich dar. Der mittlere FERET-Durchmesser der 260 ausgewerteten Karbide beträgt 96 nm, der Volumenanteil $f_V = 1,1\%$. Nach Gleichung (2.13) ergibt sich somit ein mittlerer

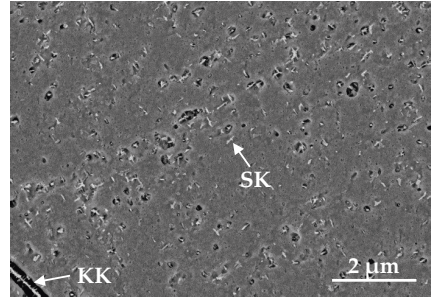


Bild 5.3: FE-REM Aufnahme LG bei 190 MPa und 725 °C nach 20 h

Teilchenabstand von $\lambda_T \approx 790 \text{ nm}$. Die benötigte Spannung zum Losreißen der Versetzungen von den Sekundärkarbiden beträgt nach Gleichung (5.1) 29 MPa. Auf eine statistisch abgesicherte Bildanalyse zur Bestimmung von Volumenanteil und Größe der Sekundärkarbide musste aufgrund des unverhältnismäßig hohen Aufwands im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden. Dennoch kann die aufgestellte Hypothese und quantitative Berechnung der Verfestigung durch Sekundärkarbide zunächst als bestätigt angesehen werden, da theoretische und experimentelle Analysen zu einem Ergebnis in der gleichen Größenordnung führen.

5.2 γ' -Teilchen

5.2.1 Ausscheidungsverhalten

γ' -Teilchen scheiden sich homogen in der Matrix aus, wobei der Ausscheidungsprozess sehr langsam verläuft. Erst nach ca. 100 h bis 500 h wird der Sättigungswert des Flächenanteils der γ' -Phase erreicht, der zwischen 6,2 % und 8,5 % liegt. Diese Werte stimmen mit den Analysen von Wright et al. überein [66]. Der Phasenanteil reagiert sensibel auf kleinste Variationen in der chemischen Zusammensetzung der Legierung, wie am Beispiel von Probe 55 deutlich wird.

Der Ausscheidungsprozess der γ' -Phase kann mittels der LSW-Theorie beschrieben werden. Die auf diese Weise ermittelten Parameter stimmen im Rahmen der Messungenauigkeit gut mit den Daten für 650 °C und 750 °C von Benz et al. überein [61]. Ein Unterschied im Ausscheidungsverhalten der γ' -Teilchen zwischen LG- und SG-Material wurde nicht

beobachtet. Ein Einfluss der Größe der Primärkarbide auf die Größe der γ' -Teilchen konnte ebenfalls nicht festgestellt werden.

5.2.2 Teilchenverfestigung durch die γ' -Phase

Es gibt in den metallographischen Untersuchungen keine Hinweise darauf, dass γ' -Teilchen von Versetzungen geschnitten werden (siehe Kapitel 4.4.3 und [66, 81]). Der Mechanismus des Schneidens wird daher bei den folgenden Betrachtungen ausgeschlossen. TEM-Aufnahmen, auf denen Versetzungen und γ' -Teilchen abgebildet sind, legen nahe, dass die Teilchen entweder durch Versetzungsklettern oder den Orowan-Mechanismus umgangen werden. Im Folgenden wird untersucht, in wie weit die Teilchenverfestigung durch γ' -Ausscheidungen mit den theoretischen Konzepten aus Kapitel 2.1.4 qualitativ beschrieben werden kann. Im ersten Schritt wird der Mechanismus identifiziert und im zweiten Schritt quantifiziert.

Mikrostrukturelle Untersuchungen haben gezeigt, dass der Teilchendurchmesser der γ' -Ausscheidungen von 40 nm bis auf 80 nm ansteigt und der Volumenanteil der Phase mit $f_V = 7,5\%$ abgeschätzt werden kann (vgl. Kapitel 4.4.2). Der Abstand der Teilchen kann entsprechend Gleichung (2.13) bestimmt werden:

$$\lambda_T \simeq d_T \sqrt{\frac{8}{3\pi f_V}} - d_T \quad (2.13)$$

In **Tabelle 5.2** sind auf Basis von folgenden drei Hypothesen die Teilchenspannungen für den minimalen und maximalen Wert des experimentell ermittelten Teilchendurchmessers berechnet:

$$\sigma_{p,oro} = \frac{GbM}{\lambda_T} \quad (5.2)$$

$$\sigma_{p,gl} = 0,004 \sigma_{p,oro} \quad (5.3)$$

$$\sigma_{p,lok} = 0,77 \sigma_{p,oro} \quad (5.4)$$

Bei dem Großteil der Versuche ist die Spannung $\sigma_{p,oro}$, die für den Orowan-Mechanismus benötigt wird, auch bei Teilchen mit einem Durchmesser von 80 nm mit 204 MPa höher als die äußere Spannung. Folglich können Versetzungen die Teilchen nur mittels Klettern überwinden.

Tabelle 5.2: Teilchenspannung für verschiedene Wechselwirkungsmechanismen zwischen Teilchen und Versetzung

Teilchendurchmesser d_T [nm]	Teilchenabstand λ_T [nm]	Orowan-Mechanismus $\sigma_{p,oro}$ [MPa]	Globales Klettern $\sigma_{p,gl}$ [MPa]	Lokales Klettern $\sigma_{p,lok}$ [MPa]
40	95	408	1,63	122
80	189	204	0,81	61

Die Spannung $\sigma_{p,gl}$, die für globales Klettern benötigt wird, ist so niedrig, dass sie den starken Effekt der Teilchenverfestigung nicht erklären kann. Für den Fall, dass Versetzungen die Teilchen durch lokales Klettern überwinden können, stimmen die dazu benötigten Spannungsanteile $\sigma_{p,lok}$ mit den erwarteten Werten überein. Es findet folglich bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kriechversuchen kein Wechsel von Klettern zum Orowan-Mechanismus statt. Der Zeitpunkt t^* der minimalen Kriechgeschwindigkeit ist demnach nicht einem Mechanismenwechsel von Klettern zu Umgehen geschuldet. Wie bei Werkstoffen ohne Teilchenverfestigung kann folglich davon ausgegangen werden, dass sich die minimale Kriechgeschwindigkeit zu dem Zeitpunkt entsteht, bei dem die Dichte der freien Versetzungen einen konstanten Wert annimmt. Dieses Fazit passt zu den Beobachtungen beim Vergleich des Kriechverhaltens von ausgelagertem und LG-Material in Kapitel 4.3.2. In den durchgeführten Versuchen wurde festgestellt, dass t^* für beide Wärmebehandlungszustände nahezu identische Werte aufweist. Für den Fall, dass die minimale Kriechgeschwindigkeit durch einen Mechanismenwechsel der Teilchenverfestigung hervorgerufen wird, wäre zu erwarten, dass sich die minimale Kriechgeschwindigkeit bei ausgelagertem Material deutlich früher einstellt, als bei LG-Material. Der Mechanismus der Teilchenverfestigung durch die γ' -Phase ist somit identifiziert.

Nun folgt der zweite Schritt, in dem die Partikelspannung durch die γ' -Teilchen quantifiziert wird. Zunächst wird in **Tabelle 5.3** anhand von Kriechversuchen bei 725 °C und Spannungen zwischen 150 MPa und 250 MPa der Zeitpunkt der minimalen Kriechgeschwindigkeit t^* ermittelt, siehe **Bild 4.24** auf Seite 69. Mittels Gleichung (4.2) kann der dazugehörige Durchmesser der γ' -Teilchen bestimmt werden:

$$(\bar{r})^{3,36} - (22,2nm)^{3,36} = 41,7 t \quad (4.2)$$

Darauf aufbauend kann über den Teilchenabstand (Gleichung (2.13)) die Teilchenspannung durch lokales Klettern in Gleichung (5.4) berechnet werden. Die Auswertung zeigt,

dass die Teilchenspannung nicht konstant ist, sondern von der äußeren Spannung abhängt. Der Anteil der Teilchenspannung zur äußeren Spannung zwischen 150 MPa und 250 MPa beträgt dabei im Mittel 47 %. Die absolute Schwellspannung beträgt 25 MPa.

Tabelle 5.3: Teilchenspannung für verschiedene Wechselwirkungsmechanismen zwischen Teilchen und Versetzung

Äußere Spannung σ_a [MPa]	Zeitpunkt der min. Kriechrate t^* [h]	Teilchen-durchmesser d_T [nm]	Teilchenspannung durch lokales Kletter $\sigma_{p,lok}$ [MPa]	Verhältnis $\sigma_{p,lok}/\sigma_a$ [-]
250	358	49	101	0,40
230	444	50	98	0,43
190	730	54	91	0,48
175	904	56	87	0,50
150	1.350	61	81	0,54
125	2.169	67	73	0,58
100	3.874	77	64	0,64
80	6.920	89	55	0,69
70	9.793	97	50	0,72
25	142.405	198	25	0,99

5.3 Rückhaltespannung während des Kriechens

Übergeordnet zu den spezifischen Verfestigungsanteilen kann der Spannungsbeitrag der Gesamtverfestigung durch den Abgleich zu Literaturdaten erfolgen. Wright et al. haben festgestellt, dass sich die Kriechdaten von NiCr23Co12Mo bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C einheitlich in einem Zener-Hollomon-Diagramm darstellen lassen, bei dem der Nortonexponent $N = 5,6$ und die Aktivierungsenergie $Q = 410$, kJ/mol beträgt [66]. In **Bild 5.4a** sind das Zener-Hollomon-Diagramm nach Wright et al. und experimentellen Daten von Kriechversuchen der vorliegenden Arbeit dargestellt. Auf der x-Achse ist die äußere Spannung normiert auf den E-Modul von 166 GPa angegeben. Die Diskrepanz zwischen Literaturwerten und den experimentellen Daten bei 725 °C ist darin begründet, dass bei Temperaturen oberhalb von 800 °C keine Teilchenverfestigung auftritt. Bei den experimentellen Daten bei 725 °C bewirkt jedoch insbesondere die Teilchenverfestigung die niedrigen Dehngeschwindigkeiten.

Wright et al. haben gezeigt, dass bei der Verwendung der effektiven Spannung:

$$\sigma_{eff} = \sigma_a - \sigma_R \quad (5.5)$$

die temperaturabhängige Formulierung des Nortonschen Kriechgesetzes nach Gleichung (2.5) auch für Versuchsdaten bei 750 °C gültig ist, dabei ist $n = 5,6$ der modifizierte Spannungsexponent entsprechend Gleichung (2.16). Es gilt somit:

$$\dot{\epsilon}_{min} \exp \left\{ \frac{Q}{RT} \right\} = 1,25 \cdot 10^{-31} \left(\frac{\sigma_{eff}}{E} \right)^{5,6} \quad (5.6)$$

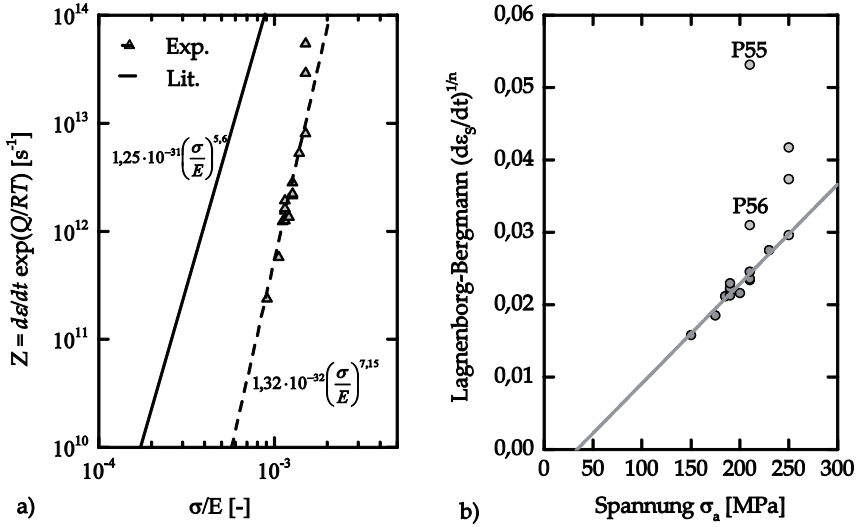


Bild 5.4: Bestimmung der Rückhaltespannung von NiCr23Co12Mo bei 725 °C. a) Zener-Hollomon-Diagramm und b) Lagneborg-Bergmann-Diagramm. Literaturwerte aus [66]

Zur Bestimmung von σ_R verwenden Wright et al. die Lagneborg-Bergman-Auftragung, in der ein linearer Zusammenhang zwischen der äußeren Spannung und der Rechengröße $(\dot{\epsilon}_{min})^{1/n}$ benutzt wird, **Bild 5.4b**. Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der x-Achse liefert die absolute Schwellspannung $\sigma_{R,abs}$. Für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Datensatz ergibt sich $\sigma_{R,abs} = 35 \text{ MPa}$ und somit die Näherung:

$$\sigma_{eff,1} = \sigma_a - 35 \text{ MPa} \quad (5.7)$$

Die Auswertung im Zener-Holloman-Diagramm in **Bild 5.5** zeigt jedoch, dass dieser Wert nicht die allgemeine Beziehung in Gleichung (5.6) erfüllt. Zu einer deutlich besseren Übereinstimmung zu Literaturwerten von NiCr23Co12Mo führt der empirische Zusammenhang in Gleichung (5.8). Gleichung (5.9) liefert somit eine Richtgröße für die Summe aller

festigkeitssteigernden Spannungsanteile σ_R in Abhängigkeit der äußeren Spannung für LG-Material bei 725 °C.

$$\sigma_{eff,2} = 0,45\sigma_a - 35 \text{ MPa} \quad (5.8)$$

$$\sigma_R \approx 35 \text{ MPa} + 0,55 \cdot \sigma_a \quad (5.9)$$

Die auf diese Weise ermittelte Rückhaltespannung ist somit abhängig von der äußeren Spannung. Hieraus folgt der Schluss, dass die Rückhaltespannung sowohl durch Teilchen, als auch Versetzungsverfestigung hervorgerufen wird.

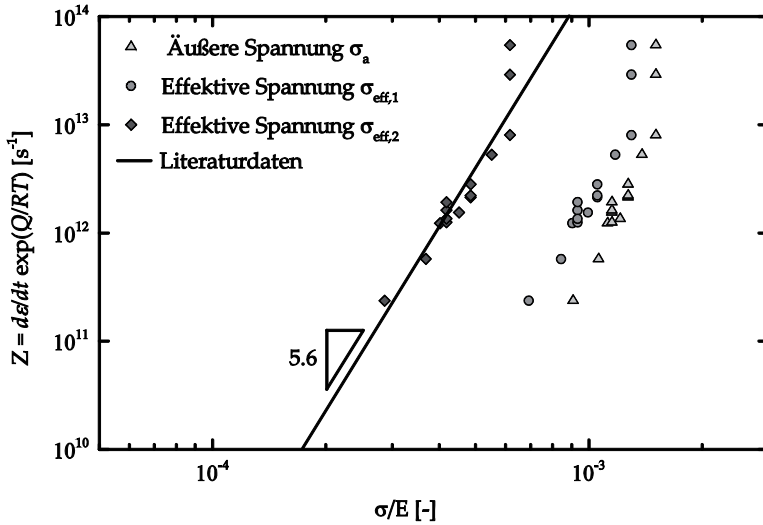


Bild 5.5: Zener-Holloman-Plot für NiCr23Co12Mo, Literaturdaten nach Wright et al. [66]

5.4 Einfluss der Mischkristallverfestigung

Der hohe Anteil an Fremdatomen in der γ -Matrix führt zu einer starken Verzerrung des Gitters. Mit dem Ansatz von Mohamed, Gleichung (2.11), kann für ein binäres System die Spannung ermittelt werden, ab der aufgrund der hohen Mischkristallverfestigung der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus der Kriechverformung von Versetzungsklettern zu viskosem Gleiten wechselt:

$$\sigma > \frac{T}{ebk_B} \sqrt{\frac{(1 - \nu_q)}{B_M c} \left(\frac{Gb}{\gamma_{SF}} \right)^3} \quad (5.10)$$

Zur Beurteilung des Kriechverhaltens von NiCr23Co12Mo anhand von Gleichung (5.10) werden die in **Tabelle 5.1** definierten Parameter verwendet. Die Werte für den Matrix-Fremdstoffgrößenunterschied e entstammen den Arbeiten von King [104]. Da das Kriterium lediglich für die Beurteilung von binären Legierungssystemen gilt, wird in **Tabelle 5.4** der Einfluss der Hauptlegierungselemente Cr, Mo und Co zunächst getrennt untersucht. Für eine Beurteilung des Mehrstoff-Legierungssystems Ni-Cr-Co-Mo wird e durch eine gewichtete Mittelwertbildung in Bezug auf die Fremdstoffkonzentration c bestimmt:

$$e_{(Cr,Mo,Co)} = \frac{c_{Cr} \cdot e_{Cr} + c_{Mo} \cdot e_{Mo} + c_{Co} \cdot e_{Co}}{c_{Cr} + c_{Mo} + c_{Co}} \quad (5.11)$$

Tabelle 5.4: Kritische Spannung für den Wechsel von Versetzungsklettern zu viskosem Gleiten für verschiedene Nickel-Legierungssysteme

Legierungssystem	Ni-Cr	Ni-Mo	Ni-Co	Ni-Cr-Co-Mo
Matrix-Fremdstoff-Größenunterschied e	0,0333	0,0693	0,0058	0,0332
Konzentration Fremdstoff c	0,22	0,09	0,12	0,43
Kritische Spannung [MPa]	64,98	49,81	505,11	46,67

Die Auswertung zeigt, dass insbesondere durch die Legierungselemente Chrom und Molybdän eine so starke Gitterverzerrung hervorgerufen wird, dass die Kriechgeschwindigkeit schon ab äußeren Spannungen von 50 MPa durch den Mechanismus des viskosen Gleitens bestimmt wird. Dies trifft für alle durchgeführten Versuche zu. Ohne Berücksichtigung der Teilchenverfestigung ist demnach mit einem Verhalten der Kriechversuche entsprechend der Typ-A-Legierungen zu rechnen. Die Bestätigung dieser Berechnung anhand der durchgeführten Kriechversuche fällt zunächst schwer, da bei einem Großteil der Versuche die Verfestigung durch die Sekundärkarbide zu Beginn des Kriechens so stark ist, dass sie alle anderen Effekte überlagert. Aufschluss bieten jedoch Versuche an ausgelagertem Material sowie Probe 55, deren Kriechkurven in **Bild 5.6** abgebildet sind. Bei beiden Versuchen kann davon ausgegangen werden, dass der primäre Kriechbereich nicht durch die Ausscheidung von Sekundärkarbiden beeinflusst wird. Anstatt der starken Teilchenverfestigung zeigen die Kurvenverläufe inverses Kriechen, das heißt eine Zunahme der

Kriechgeschwindigkeit im primären Bereich. Dieses Verhalten wird durch die Mischkristallverfestigung hervorgerufen, der Kurvenverlauf entspricht Typ S in **Bild 2.6**. Im Gegensatz zu Probe 55 ist in den ausgelagerten Proben die γ' -Phase bereits ausgeschieden. Da die Proben bei verschiedenen Spannungen geprüft wurden, ist eine direkte Vergleichbarkeit allerdings nicht gegeben. Der in der doppelt-logarithmischen Darstellung qualitative Kurvenverlauf lässt jedoch darauf schließen, dass die Ausscheidung oder das Vorhandensein der γ' -Phase keinen Einfluss auf den primären Kriechbereich hat.

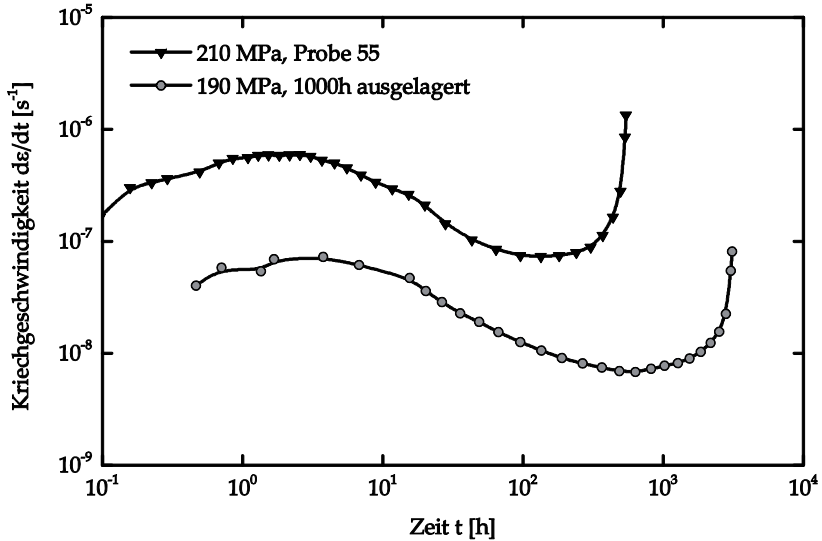


Bild 5.6: Inverses Kriechen an Probe 55 und bei ausgelagertem Material

In Warmzugversuchen führt die Mischkristallverfestigung zu einem Anstieg der Dehngrenze, welcher anhand der Gleichung von Gypen und Deruyterre [23] sowie Roth et al [22] und Ahmadi et al. [25] ermittelt werden kann:

$$R_e = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d_K}} + \sigma_{MKV} \quad (2.7)$$

Anhand der experimentell ermittelten mittleren Korngröße von $(165 \pm 108) \mu\text{m}$ ergibt die Hall-Patch-Beziehung eine Dehngrenze von $(24 \pm 10) \text{ MPa}$.

Die Berechnung der Mischkristallverfestigung erfolgt anhand von Gleichung (2.8):

$$\sigma_{MKV}(RT) = \left(\sum_i k_{MKV,i}^{1/q} c_i \right)^q \quad (2.8)$$

Die Werte für q und $k_{MKV,i}$ sind unabhängig vom Legierungssystem und können den Arbeiten von Roth et al entnommen werden [22]. Für NiCr23Co12Mo beträgt die Dehngrenze bei Raumtemperatur (377 ± 10) MPa. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der experimentell ermittelten Dehngrenze von 362 MPa bzw. 403 MPa (axial bzw. tangential entnommene Proben) überein. Mit Gleichung (2.9) kann der Einfluss der Temperatur berechnet werden:

$$T \left(\frac{\sigma_{MKV}}{M \cdot G} \right)^{1/2} = K_1 - K_2 \frac{\sigma_{MKV}}{M} \quad (2.9)$$

Für Nickelbasis-Legierungen kann die Konstante $K_2 = 0,22 \text{ K MPa}^{-1}$ gesetzt werden [22]. $K_1 = 43 \text{ MPa}$ wird aus den Ergebnissen der Berechnungen bei RT bestimmt:

$$K_1 = T \left(\frac{R_e}{M \cdot G} \right)^{1/2} + K_2 \frac{R_e}{M} \quad (5.12)$$

Bei 725°C ergibt sich somit eine Mischkristallverfestigung von $\sigma_{MKV} = 188 \text{ MPa}$ und folglich eine Dehngrenze von $(212 \pm 10) \text{ MPa}$. Der Mittelwert der Dehngrenzen bei kurzen Versuchszeit beträgt $224,8 \text{ MPa}$. Die Werte stimmen somit innerhalb der Messungenauigkeit sehr gut überein.

5.5 Schädigung

Die empirische Beschreibung des typischen Schädigungsverlaufs erfolgt mit der dehnungskontrollierten Version des Kachanov-Rabotnov-Modells aus Gleichung (2.24). Die Bruchdehnung wird hierfür mit $\epsilon_p = 9,25 \%$ genähert. Der Exponent wird basierend auf der Auswertung der Gefügebilder zu $p = 6,7$ abgeschätzt. Dies bedeutet für den Verlauf der Gleichung, dass bis zu einer Dehnung von 4% der Schädigungsparameter kleiner $0,068$ ist. Zwischen 4% und 8% plastischer Dehnung nimmt die Gefügeschädigung bis auf den Wert $\omega = 0,2$ zu. Mit einem signifikanten Einfluss von Schädigung ist jedoch erst ab einer plastischen Dehnung oberhalb von 8% zu rechnen.

5.6 Zusammenfassung

5.6.1 Kriechmechanismen

Für den LG-Zustand können Kriechkurven entsprechend Bild 5.7 in charakteristische Bereiche eingeteilt werden. Während des primären Kriechens im Zeitintervall bis 70 h überlagern sich die Effekte der Mischkristallverfestigung und Teilchenverfestigung durch Sekundärkarbide. Ohne den Einfluss einer Teilchenverfestigung führt die Mischkristallverfestigung dazu, dass sich allmählich eine konstante Versetzungsdichte einstellt und inverses Kriechen auftritt. Dieser Prozess wird jedoch durch die Ausscheidung der Sekundärkarbide und die damit verbundene Grenzflächenverankerung der Versetzungen unterbunden, sodass innerhalb der ersten Stunden der Kriechbeanspruchung keine plastische Verformung des Materials auftritt.

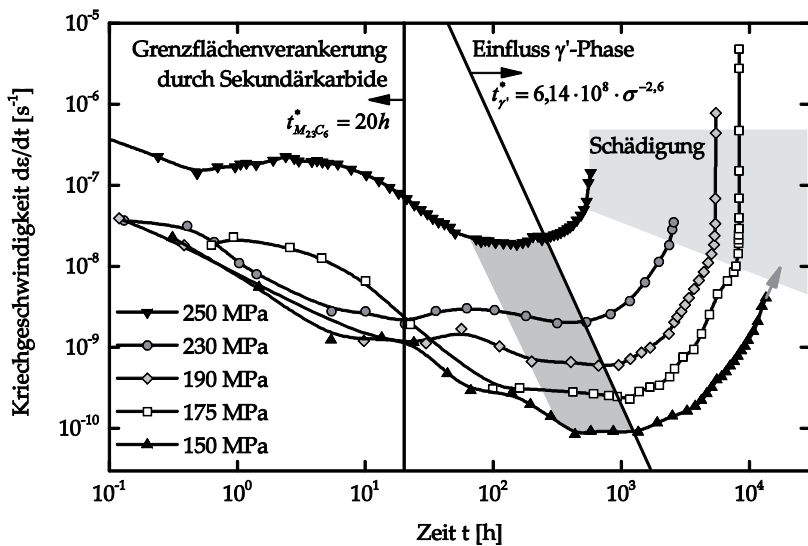


Bild 5.7: Einflussbereich von Teilchenverfestigung durch Sekundärkarbide und γ' -Teilchen auf das Kriechverhalten von NiCr23Co12Mo bei 725 °C

Der Zeitpunkt $t_K^* = 20$ h markiert den Zeitpunkt der maximalen Verfestigung durch Sekundärkarbide. Der Effekt verliert jedoch, in Bezug auf die Gesamtkriechdauer, schnell an Bedeutung. Zum einen führt Ostwaldreifung dazu, dass die feinen Cr-reichen Sekundärkarbide sich auflösen und sich stattdessen Mo-reiche Korngrenzkarbide bilden. Zum

anderen erfolgt die Zunahme der Anzahl an freien Versetzungen über einen deutlich längeren Zeitraum als die Keimbildung der Sekundärkarbide. Der Anteil an Versetzungen, die durch Sekundärkarbide an ihrer Bewegung gehindert werden, nimmt ab und die plastische Kriechverformung setzt ein.

Ab diesem Zeitpunkt wird der Kriechprozess zusätzlich durch Ausscheidung der γ' -Phase beeinflusst. Die freien Versetzungen müssen beim Überklettern der γ' -Teilchen gedehnt werden, wodurch eine weitere Rückhaltespannung entsteht. Innerhalb des dunkelgrau hinterlegten Bereiches in **Bild 5.7** weisen fast alle Kurven eine konstante Kriechgeschwindigkeit auf. Die freie Versetzungsdichte ist demnach konstant und die maximale Rückhaltespannung durch die γ' -Teilchen ist erreicht. Der Zeitpunkt, ab dem Entfestigung auftritt, ist spannungsabhängig und kann mit folgendem Potenzgesetz beschrieben werden, siehe **Bild 5.8**:

$$t_{\gamma'}^* = 6,14 \cdot 10^8 \cdot \sigma^{-2,6} \quad (5.13)$$

Zu diesem Zeitpunkt stellt sich bei den Versuchen eine plastische Dehnung ε_s ein, die wiederum mittels eines Potenzgesetzes in Abhängigkeit von der Spannung angegeben werden kann, siehe **Bild 5.9**:

$$\varepsilon_s = 4,16 \cdot 10^{-9} \cdot \sigma^{3,34} \quad (5.14)$$

Die Entfestigung wird zu diesem Zeitpunkt nicht durch Schädigung hervorgerufen, sondern basiert auf der Ostwaldreifung der γ' -Teilchen und der damit verbundenen Reduktion der Teilchenspannung. Ein Einfluss der Schädigung auf die Kriechverformung tritt erst in dem hellgrau hinterlegten Bereich auf, **Bild 5.7**.

Das Anheben der Versuchstemperatur von 725 °C auf 750 °C hat keinen Effekt auf die Dehngrenze (siehe Kapitel 4.2, und [81]), bewirkt jedoch eine Reduktion der Zugfestigkeit um 50 MPa und eine der 10.000 h-Zeitstandfestigkeit um 15 MPa [70].

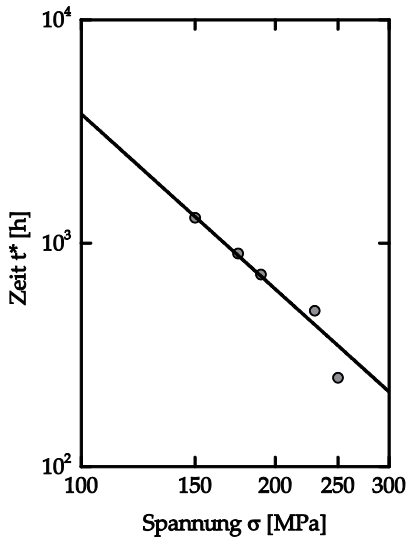


Bild 5.8: Zeitpunkt der minimalen Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Spannung

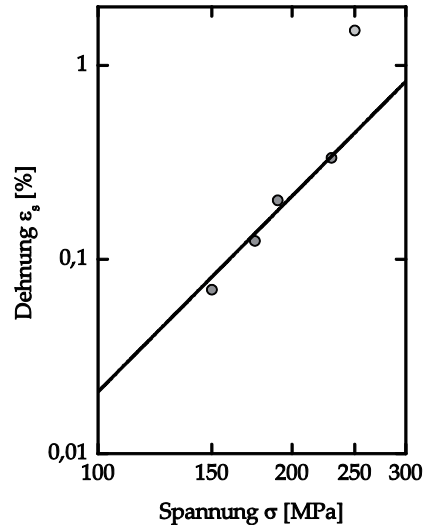


Bild 5.9: Plastische Dehnung bei Erreichen der minimalen Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Spannung

5.6.2 Quantitative Beschreibung der Kriechvorgänge

An dieser Stelle werden die wichtigsten, quantifizierbaren Zusammenhänge zur Beschreibung des Kriechverhaltens von NiCr23Co12Mo stichpunktartig zusammengefasst. Sie dienen im „Teil B: Werkstoffmodellierung“ der Arbeit als Grundlage zur Ermittlung eines konstitutiven Werkstoffmodells für NiCr23Co12Mo.

Empirische bzw. phänomenologische Zusammenhänge zur Beschreibung des Kriechverhaltens

- Die Ergebnisse der mechanischen Kriechversuche lassen sich durch folgende phänomenologische Zusammenhänge beschreiben:
 - a. Grundlegende Kriechgesetze nach Norton und Monkman-Grant, siehe **Bild 4.26**.
 - b. Die Abhängigkeit des Zeitpunkts der minimalen Kriechgeschwindigkeit von der äußeren Spannung ist Gleichung (5.13) angegeben.

- c. Die Schädigungsevolution kann durch Ansatz von Kachanov-Rabotnov mit einer Bruchdehnung von $\varepsilon_B = 9,5 \%$ und einem Schädigungsexponenten von $p = 6,7$, siehe Kapitel 4.4.4 beschrieben werden.
- Durch Vergleich mit Literaturdaten ergeben sich weitere empirische Zusammenhänge:
 - d. Die Richtgröße für die Summe aller festigkeitssteigernden Spannungsanteile in Abhängigkeit der äußeren Spannung, siehe Gleichung (5.9).
 - e. Der temperaturunabhängige Nortonexponent beträgt $n = 5,6$.

Physikalisch-basierte Zusammenhänge

- Die Evolution der Ausscheidungen (γ' -Phase, Korngrenzkarbide) kann quantitativ mittels LSW-Theorie beschrieben werden, **Bild 4.36** und **Bild 4.41**.
- Der Einfluss der Mischkristallverfestigung auf die Dehngrenze kann quantitativ bestimmt werden, Kapitel 5.4.
- Die Teilchenverfestigung durch Cr-reiche Sekundärkarbide erfolgt durch Grenzflächenverankerung, die Spannung zum Losreißen der Versetzungen beträgt ca. 30 MPa, siehe Kapitel 5.1.
- Die Teilchenverfestigung durch γ' -Ausscheidungen ist nicht konstant sondern beträgt ca. 47 % der äußeren Spannung, siehe Kapitel 5.2.

Teil B

Werkstoffmodellierung

6 Konstitutive Werkstoffmodellierung

Im Anschluss an die experimentellen Arbeiten in Teil A dieser Arbeit, ist das Ziel des zweiten Teils ein Werkstoffmodell für die dreidimensionale Kriechverformung und Kriechschädigung in NiCr23Co12Mo zu entwickeln, in das die bisherigen Erkenntnisse einfließen. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Teilchenverfestigung durch Sekundärkarbide und die γ' -Phase.

Teil B beginnt mit einer Einführung in die konstitutive Werkstoffmodellierung beruhend auf Arbeiten von Chaboche in Kapitel 6.1. Im anschließenden Kapiteln 6.2 werden Evolutionsgleichungen zur Beschreibung der Rückhaltespannung aufgrund von Versetzungsbildung bzw. Teilchenverfestigung vorgestellt. Ausgangsbasis sind Arbeiten, die am ehemaligen Lehrstuhl für Werkstoffmechanik (LfW) der RWTH Aachen unter Professor El-Magd durchgeführt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wird das unter anderem von Kranz verwendete Gleichungssystem zur Beschreibung des Kriechverhaltens von Aluminiumlegierungen aufgegriffen [36].

Im Rahmen der eigenständigen Modellentwicklung werden zunächst einzelne Terme des Gleichungssystems aus [105] für die Beschreibung des Kriechverhaltens von NiCr23Co12Mo angepasst. Im Anschluss wird eine neue Evolutionsgleichung für die Partikelspannung durch γ' -Teilchen hergeleitet. Die im Gleichungssystem verwendeten Parameter werden, soweit möglich aus den Ergebnissen der quantitativen Beschreibung des Kriechverhaltens von NiCr23Co12Mo ermittelt. Um eine möglichst gute Übereinstimmung des experimentell erfassten Kriechverhaltens und der Vorhersage durch das Werkstoffmodell zu gewährleisten, wird ein EXCEL-Tool erstellt, mit dem die verbleibenden Parameter des Modells bestimmt werden.

Im letzten Teil der Arbeit werden zwei Anwendungsfelder des Werkstoffmodells vorgestellt, die Vorhersage des Kriechverhaltens nach verschiedenen Wärmebehandlungen und die Bauteilsimulation. Für die Bauteilsimulation wird das erarbeitete Modell über eine User-Subroutine in die kommerzielle FE-Software ABAQUS eingebunden. Als Anwendungsbeispiele dienen dickwandige Kesselrohre für zukünftige 700 °C-Kohlekraftwerke. Komplexe Bauteilversuche, durchgeführt im Rahmen des NRW.Ziel2 Projektes RoSimEx617 durch die StandZeit GmbH und die TÜV Rheinland Werkstoffprüfung GmbH [9], ermöglichen wiederum eine Bewertung der Vorhersagegenauigkeit des Modells.

6.1 Grundlagen

6.1.1 Einführung in die konstitutive Werkstoffmodellierung

Konstitutive Modellierungsansätze basieren auf dem Grundgedanken der Kontinuumsmechanik. Es wird angenommen, dass sich ein repräsentatives Volumenelement eines Werkstoffs (representative volume element: RVE) in einem homogenen makroskopischen Spannungsfeld befindet. Lokale heterogene Unterschiede im Spannungs- und Dehnungsfeld des RVE werden vernachlässigt. Heterogene Effekte durch beispielsweise Poren können also nur über gemittelte Größen, sogenannte inneren Variablen erfasst werden. Weiterhin wird angenommen, dass der Spannungs-Dehnungszustand eines RVE unabhängig von dem denjenigen der benachbarten Volumenelemente ist. Daraus folgt, dass Spannungs-Dehnungs-Gradienten nicht in konstitutive Gleichungen eingehen. Es wird ferner davon ausgegangen, dass die auftretenden Verformungen mit der Theorie der kleinen Dehnungen und Rotationen beschrieben werden können [106]. Mittels der Finiten-Elemente-Methode (FEM) ist es möglich die konstitutiven Gleichungen der Kontinuumsmechanik näherungsweise über eine Variationsrechnung zu lösen. Somit können Werkstoffgesetze, die unter definierten Laborbedingungen ermittelt wurden, auf komplexe, mehrachsige Bauteilgeometrien und Lastbedingungen angewendet werden. Details zu der in dieser Arbeit verwendeten Notation sind im Abkürzungsverzeichnis auf Seite xii angegeben.

Nach Hart [107] kann die Gesamtdehnrate durch einen phänomenologischen Ansatz in einen elastischen, inelastischen und einen thermischen Anteil aufgespalten werden, wobei im Rahmen dieser Arbeit der thermische Anteil $\dot{\epsilon}_{th}$, der den Einfluss der Wärmeausdehnung erfasst, vernachlässigt wird.

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{el} + \dot{\epsilon}_{in} (+ \dot{\epsilon}_{th}) \quad (6.1)$$

Die elastische Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{el}$ kann mit dem Hookschen Gesetz in Abhängigkeit der Spannung berechnet werden:

$$\dot{\sigma} = E \dot{\epsilon}_{el} \quad (6.2)$$

Basierend auf der Versetzungsbewegung wird der inelastische Term $\dot{\epsilon}_{in}$ mit der kinetischen Beziehung

$$\dot{\epsilon}_{in} = \dot{\epsilon}_{in}(\sigma, T, S_i) \quad (6.3)$$

in Abhängigkeit von Temperatur T und Spannung σ beschrieben werden [108]. Weiterhin kann der momentane Zustand der Mikrostruktur anhand von Evolutionsgleichungen für die internen Variablen S_i berücksichtigt werden:

$$\dot{S}_i = \dot{S}_i(\sigma, T, S_i) \quad (6.4)$$

$\dot{\epsilon}_{in}$ beschreibt sowohl plastische als auch viskoplastische Verformung und erfasst Phänomene wie zyklische Ver- und Entfestigung sowie Dehnrateneffekte. Mikrostrukturelle Veränderungen können die viskoplastische Verformung in Form einer Rückhaltespannung aufgrund von Versetzungsbildung verändern. In der Plastizitätstheorie wird zwischen den beiden idealisierten Verfestigungsformen isotrop und kinematisch unterschieden. Die isotrope Verfestigung ist unabhängig von der Belastungsrichtung und kann durch eine Vergrößerung der Fließortfläche, das heißt des elastischen Spannungsraums, beschrieben werden. Im Gegensatz dazu ist die kinematische Verfestigung abhängig von der Belastungsrichtung. Dort kommt es zu einer Verschiebung der Fließortfläche. Die Berücksichtigung kinematischer Effekte ist daher bei Lastwechseln, insbesondere bei zyklischen Belastungen, erforderlich.

Es gibt eine Vielzahl von Ansätzen zur Definition der viskoplastischen Verformung. Physikalisch motivierte Gleichungen wurden unter anderem von Garofalo [109], Kocks [110] und Estrin und Mecking [111] entwickelt. Die größte Verbreitung hat das phänomenologische Modell von Chaboche, das eine starke Analogie zu den zuvor genannten physikalischen Gleichungen aufweist. Die Grundlagen hat Chaboche bereits in den 1970er Jahren formuliert [112, 113] und stetig aktualisiert [114, 115]. Das Modell basiert auf einem viskoplastischen Potential $\Omega(f)$, wobei f die Fließbedingung darstellt. Im Fall einer viskoplastischen Verformung und unter der Annahme, dass Fließen unabhängig vom hydrostatischen Spannungsanteil erfolgt, kann f als viskose Spannung σ_v definiert werden:

$$f = \|\sigma - X\| - k = \sigma_v > 0 \quad (6.5)$$

X bezeichnet dabei den Rückspannungstensor der kinematischen Verfestigung und k die Fließspannung. Für diesen Fall folgt, dass die viskoplastische Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_p$ durch einen skalaren Anteil $\dot{p}$ und den Richtungstensor der plastischen Dehngeschwindigkeit n beschrieben werden kann:

$$\dot{\epsilon}_p = \frac{\partial \Omega(f)}{\partial \sigma} = \frac{\partial \Omega}{\partial f} \cdot \frac{\partial f}{\partial \sigma} = \dot{p} \frac{\partial f}{\partial \sigma} = \dot{p} n \quad (6.6)$$

Dabei sind die viskoplastische Vergleichsdehnrate $\dot{p}$ und der Richtungstensor der plastischen Dehngeschwindigkeit $\mathbf{n}$ wie folgt definiert:

$$\dot{p} = \sqrt{\frac{2}{3} \dot{\epsilon}_p : \dot{\epsilon}_p} \quad (6.7)$$

$$\mathbf{n} = \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{\sigma}} = \frac{3}{2} \frac{\mathbf{s}}{\sigma_{eq}} \quad (6.8)$$

$\mathbf{s}$ ist der Deviator des Spannungstensors $\boldsymbol{\sigma}$ und σ_{eq} die Vergleichsspannung nach von Mises. Die Beziehung zwischen der viskosen Spannung und der Dehngeschwindigkeit ist in der Regel hochgradig nichtlinear und kann über einen großen Dehnratenbereich mit einer Potenzfunktion beschrieben werden:

$$\dot{p} = \langle f/K \rangle^n = \langle \sigma_V/K \rangle^n \quad (6.9)$$

Zur Erfassung von ver- und entfestigenden Effekten bietet das Modell von Chaboche unterschiedliche Terme, siehe Gleichung (6.10):

$$\dot{p} = \left\langle \frac{\|\boldsymbol{\sigma} - \mathbf{X}\| - R - k}{D} \right\rangle^n \quad (6.10)$$

Mit der Einführung einer Variable R kann die Größe des elastischen Spannungsraumes vergrößert werden. Weiterhin kann die als Schleppspannung bezeichnete Konstante D angepasst werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, den bereits in Gleichung (6.5) eingeführten, kinematischen Rückspannungstensors $\mathbf{X}$ mit einer Evolutionsgleichung zu erweitern.

6.1.2 Konstitutive Beschreibung von Kriechen

Die universelle Darstellung des konstitutiven Werkstoffmodells von Chaboche für plastische und viskoplastische Verformungen wird in Folge auf den Spezialfall Kriechen angepasst. Unter der Annahme, dass K und n Konstanten sind, entspricht Gleichung (6.9) dem Nortonschen Kriechgesetz für den sekundären Kriechbereich, wobei ver- und entfestigende Mechanismen nicht berücksichtigt sind. Die Beziehung kann für diesen Fall über die Definition eines plastischen Potentials

$$\Omega = \frac{K}{n+1} \langle \sigma_V/K \rangle^{n+1} \quad (6.11)$$

hergeleitet werden.

Als Kriechen wird eine zeit- und temperaturabhängige, plastische Verformung unter konstanter Last bezeichnet. Für den Fall, dass bei einer Kriechbeanspruchung keine Lastwechsel auftreten, muss nicht zwischen kinematischer und isotroper Ver- bzw. Entfestigung unterschieden werden. Folglich kann der kinematische Rückspannungstensor $\mathbf{X}$ bei der Betrachtung von Kriechen vernachlässigt werden. Die Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{cr}$ kann mit folgender Beziehung beschrieben werden:

$$\dot{\epsilon}_{cr} = \frac{3}{2} A \left(\frac{\sigma_{eq} - R}{K} \right)^n \frac{s}{\sigma_{eq}} \quad (6.12)$$

Wenn R als Evolutionsgleichung aufgefasst wird, wird Gleichung (6.12) als Überspannungskonzept oder „Konzept der inneren Rückspannungen“ bezeichnet. Dieses Konzept stellt eine der wichtigsten Hypothesen zur Beschreibung von Kriechverformungen mit nicht konstanter Dehnrates dar. Es basiert auf dem Gedanken, dass die Kriechverformung unter der Wirkung einer effektiven Spannung σ_{eff} abläuft, die sich aus der Differenz der äußeren Spannung σ und der Summe aller Rückhaltespannungen σ_R ergibt:

$$\sigma_{eff} = |\sigma - \sigma_R| \quad (6.13)$$

Die Rückhaltespannung σ_R berücksichtigt die bereits in Kapitel 2.1 beschriebenen Effekte wie die Entwicklung der freien Versetzungsdichte entsprechend Gleichung (2.2), die auch als „innere Rückspannung“ σ_i bezeichnet wird. Die Ausbildung eines Subkorngefüges wird durch σ_{sub} und den Einfluss von Partikeln und Teilchen durch σ_p erfasst:

$$\sigma_R = \sigma_i + \sigma_{sub} + \sigma_p \quad (6.14)$$

In den beiden folgenden Unterkapiteln wird auf die Herleitung von Evolutionsgleichungen für die innere Rückspannung σ_i und die Teilchenverfestigung σ_p eingegangen.

Schädigung wird oft über die Anpassung der Variable K unter Verwendung des Schädigungs-Modells von Kachanov und Rabotnov (siehe Kapitel 2.1.5) zur Beschreibung des zeitabhängigen Schädigungsparameters ω berücksichtigt:

$$K = 1 - \omega \quad (6.15)$$

Für die reine Kriechbeanspruchung kann die Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{cr}$ schließlich wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{\epsilon}_{cr} = \frac{3}{2} A \left(\frac{\sigma_{eq} - \sigma_R}{1 - \omega} \right)^n \frac{s}{\sigma_{eq}} \quad (6.16)$$

6.2 Evolutionsgleichungen

6.2.1 Innere Rückspannung

Eigenstressen in Kristallen sind ein gängiges Modell zur Beschreibung von plastischen Verformungen. Beispielhaft können die Arbeiten von Mughrabi genannt werden, in denen der Bauschinger-Effekt anhand von Eigenstressen, die im Zusammenhang mit einem heterogenen Versetzungsnetzwerk stehen, erklärt wird [116]. Dieser Ansatz hat sich, wie oben bereits geschildert, als Konzept der inneren Rückspannungen auch für die Beschreibung der Werkstoffverfestigung in der Phase des primären Kriechens etabliert. Die innere Rückspannung wird dabei als eine charakteristische Größe der momentan vorliegenden Mikrostruktur zur Beschreibung des Verformungswiderstands interpretiert.

Im Folgenden wird die Herleitung einer Evolutionsgleichung $\sigma_i = f(\sigma, \varepsilon)$ erläutert, bei der der Zusammenhang zwischen der zu einem bestimmten Zeitpunkt vorliegenden inneren Rückspannung, der äußeren Spannung und der Dehnung über die Evolution der Versetzungsdichte hergeleitet wird. In mehreren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die innere Rückspannung proportional zur im Gleitsystem wirkenden Schubspannung in Gleichung (2.2) ist [15, 117, 118]:

$$\sigma_i = \alpha_1 G b \sqrt{\rho} \quad (6.17)$$

Gemäß der Arbeiten von Kocks [110, 111] sowie Estrin und Mecking [111] kann die Veränderung der Versetzungsdichte durch eine Scherung γ im primären Kriechbereich durch folgende Evolutionsgleichung beschrieben werden:

$$\left(\frac{d\rho}{d\gamma}\right) = k_1^* \sqrt{\rho} - k_2^* \rho \quad (6.18)$$

Der erste Summand mit dem Koeffizienten k_1^* beschreibt die athermische Verfestigung durch Versetzungsneubildung. Der zweite Summand mit dem Koeffizienten k_2^* berücksichtigt thermische Entfestigungs- und Erholungseffekte. Die Übertragung der Konnotation auf das primäre Kriechen ergibt:

$$\left(\frac{d\rho}{d\varepsilon}\right) = k_1 \sqrt{\rho} - k_2 \rho \quad (6.19)$$

Die Kombination von Gleichung (6.17) und Gleichung (6.19) ermöglicht es schließlich, einen Zusammenhang zwischen innerer Rückspannung, Dehnung und Versetzungsdichte herzustellen:

$$\left(\frac{d\sigma_i}{d\varepsilon}\right) = \frac{d\sigma_i}{d\rho} \cdot \frac{d\rho}{d\varepsilon} \quad (6.20)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{d\sigma_i}{d\varepsilon}\right) = \frac{\alpha_1 G b}{2\sqrt{\rho}} \cdot (k_1 \sqrt{\rho} - k_2 \rho) = \frac{k_1}{2} \beta G b - \frac{k_2}{2} \sigma_i \quad (6.21)$$

Es wird angenommen, dass zu Beginn einer Kriechbeanspruchung die innere Rückspannung vernachlässigbar klein ist: $\sigma_i(\varepsilon = 0) = 0$. Mit andauernder Kriechdehnung steigt der Verformungswiderstand aufgrund von Versetzungsbildung an und strebt gegen einen Endwert σ_{is} , der als quasistationäre innere Rückspannung bezeichnet wird:

$$\left(\frac{d\sigma_{is}}{d\varepsilon}\right) = 0 \quad (6.22)$$

Mit dieser Definition ergibt sich für die Konstante k_1 :

$$k_1 = \frac{k_2}{\alpha_1 G b} \sigma_{is} \quad (6.23)$$

Für die Konstante k_2 hat Shaker die Definition

$$k_2 = \frac{2C}{\varepsilon_s} \quad (6.24)$$

empfohlen, bei der ε_s die Dehnung am Ende des primären Kriechbereichs darstellt und C eine Konstante ist [47]. Es folgt daher:

$$\left(\frac{d\sigma_i}{d\varepsilon}\right) = \frac{C}{\varepsilon_s} (\sigma_{is} - \sigma_i) \quad (6.25)$$

Eine Lösung dieser Differentialgleichung durch Trennen der Variablen und anschließender Integration innerhalb des primären Kriechbereichs liefert eine explizite Formulierung von Gleichung (6.25) [119]:

$$\sigma_i = \sigma_{is} \left(1 - \exp\left(-\frac{C}{\varepsilon_s} \cdot \varepsilon\right) \right) \quad (6.26)$$

Im sekundären Kriechbereich gilt, ohne die Berücksichtigung einer Teilchenverfestigung:

$$\dot{\varepsilon}_{min} = A(\sigma - \sigma_{is})^n \quad (6.27)$$

Mit zunehmender äußerer Spannung σ strebt σ_{is} einem temperaturabhängigen Sättigungswert σ_{iss} entgegen. Da Gleichung (6.27) der bereits in Teil A vorgestellten Gleichung (2.16) zur Berücksichtigung einer Partikelspannung formell entspricht, muss der Exponent n in

Gleichung (6.27) ebenfalls kleiner als der Nortonexponent N sein. Durch einen Koeffizientenvergleich und die Einführung der Konstante $\kappa = N/n$ hat Kranz hierfür eine explizite Formulierung aufgestellt [120], die das Gleichungssystem zur Evolution der inneren Rückspannung vervollständigt:

$$\sigma_{is} = \sigma \left(1 - \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{\sigma}{\sigma_{iss}} \right)^{\kappa-1} \right) \quad (6.28)$$

6.2.2 Rückspannungen aufgrund von Teilchenverfestigung

Partikelspannung nach Maier

Maier stellt in [81] mit Gleichung (6.29) ein konstitutives Materialmodell der Fließfunktion von NiCr23Co12Mo für die Beschreibung von zyklischen Belastungsvorgängen (LCF, TMF) vor:

$$f = \sqrt{\frac{3}{2}} \|\boldsymbol{\sigma} - \mathbf{X}\| - (y_0 + \sigma_i + \sigma_P + \sigma_{sub}) \quad (6.29)$$

Hierbei sind y_0 die Anfangsfließspannung und σ_i sowie σ_{sub} empirische Evolutionsgleichungen. Maier verwendet ebenfalls einen empirischen Ansatz für die Partikelspannung σ_P , der jedoch den Einfluss von zwei unterschiedlichen Teilchenklassen $j \in [s, l]$ (s: kleinste Karbide, l: größere Karbide und γ' -Phase) in NiCr23Co12Mo berücksichtigt:

$$\sigma_P = \sum_j \alpha_j \cdot f_{V,j}^{\beta_j} \quad (6.30)$$

Hierbei sind α_j und β_j temperaturunabhängige Parameter und f_V der temperaturabhängige Volumenanteil innerhalb der Teilchenklasse. Dabei wird die zeitabhängige Entwicklung aus den jeweiligen maximalen Volumenanteilen der γ' -Phase $f_{V,\gamma'}$ beziehungsweise der Sekundärkarbide $f_{V,Karbide}$ gebildet:

$$\dot{f}_{V,j} = f(f_{V,s}, f_{V,l}, f_{V,\gamma'}, f_{V,Karbide}) \quad (6.31)$$

Effekte durch Teilchenwachstum aufgrund von Ostwaldreifung werden dabei nicht berücksichtigt. Um auch reines Kriechen beschreiben zu können, greift Maier auf die Gleichung (6.10) zurück:

$$\dot{p} = \left(\frac{f}{\kappa} \right)^n \quad (6.32)$$

Die Identifikation der Modellparameter erfolgte in [81] auf Basis der Versuchsdaten von isothermen Ermüdungsversuchen, Zugversuchen, LCF-Versuchen sowie TMF-Versuchen.

Auf mikrostrukturelle Ergebnisse wird nur für die Beschreibung der Gleichgewichtsvolumenanteile zurückgegriffen.

Partikelspannung nach El-Magd

El-Magd hat in den 1990er Jahren ein komplexes Modell für die zeitabhängige Evolution einer Partikelspannung entwickelt [105]. Im Folgenden wird die Herleitung seines Modells vorgestellt. Die verwendeten Proportionalitätsfaktoren werden in diesem Kapitel mit fortlaufenden Werten a_i bezeichnet.

Das absolute Volumen V_T der ausgeschiedenen Teilchen ergibt sich nach El-Magd in Abhängigkeit der Keimstellenanzahl N_T und dem mittleren Teilchendurchmesser d_T zu:

$$V_T = N_T \frac{\pi}{6} d_T^3 \quad (6.33)$$

Die Anzahl der Keimstellen in einem übersättigten Mischkristall hängt dabei von der Defektstruktur der Matrix $f(t)$ und dem aktuellen Übersättigungsgrad $g(t)$ ab. El-Magd liefert einen empirischen Ansatz zur Berechnung der Keimstellenanzahl [105]:

$$N_T = N_0 + f(t) \cdot g(t) \quad (6.34)$$

mit

$$f(t) = \left\{ a_0 \left(\sigma^{n_2} \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \right)^{a_2} \cdot t \right\}^{a_1} \quad (6.35)$$

und

$$g(t) = \{1 + (a_2 t)^\nu\}^{-\eta} \quad (6.36)$$

Die Funktion $f(t)$ zur Berechnung der Defektstruktur berücksichtigt lediglich dynamische Vorgänge während der Auslagerung. Für den Fall der Ostwaldreifung der Teilchen nach Gleichung (2.15) und unter Vernachlässigung einer Anfangskeimstellenanzahl N_0 , folgt nach El-Magd:

$$V_T = f(t) \cdot g(t) \cdot \left(\frac{\pi}{6} \cdot k_{LSW}^{3/\mu} \cdot t^{3/\mu} \right) = f(t) \cdot g(t) \cdot h(t) \quad (6.37)$$

Allgemein gilt, dass der Volumenanteil für $t \rightarrow \infty$ einen festen realen Grenzwert besitzen muss. Es wird daher angenommen, dass $\mu, \nu, a_1 > 0$ gilt. Daraus folgt, dass:

$$V_{T,max} := \lim_{t \rightarrow \infty} [f(t) \cdot g(t) \cdot h(t)] = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{a_3 t^{a_1+3/\mu}}{[1 + (a_2 t)^\nu]^\eta} \right] \quad (6.38)$$

Im Rahmen der Grenzwertbetrachtung gilt:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{a_3 t^{a_1+3/\mu}}{[1 + (a_2 t)^\nu]^\eta} \right] = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{a_3}{a_2^{\nu\eta}} t^{(a_1+3/\mu-\nu\eta)} \right] \quad (6.39)$$

Gleichung (6.38) hat einen endlichen Grenzwert, wenn gilt:

$$a_1 + \frac{3}{\mu} - \nu\eta = 0 \quad (6.40)$$

Durch die Definition des Grenzwerts $V_{T,max}$ in Gleichung (6.38) lässt sich das ausgeschiedene Teilchenvolumen nun wie folgt beschreiben:

$$\frac{V_T}{V_{T,max}} = \left[\frac{(a_2 t)^\nu}{1 + (a_2 t)^\nu} \right]^\eta \quad (6.41)$$

Aus Gleichung (6.40) folgt, dass die Teilchen-/Keimstellenanzahl bei unendlich langer Auslagerungszeit gegen 0 strebt:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [N_T(t)] = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{V_T}{h(t)} \right] = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{V_{T,max}}{\left(\frac{\pi}{6} \cdot k_{LSW}^{3/\mu} \cdot t^{3/\mu} \right)} \right] = 0 \quad (6.42)$$

In **Bild 6.1** sind die Kurvenverläufe von $N_T(t)$ und $V_T(t)$ anhand mehrerer Parametersätze (**Tabelle 6.1**) dargestellt. In allen Fällen wird die Bedingung in Gleichung (6.40) erfüllt. Anhand der Graphiken werden folgende Eigenschaften der Kurven verdeutlicht: Die Funktion $N_T(t)$ ist eine asymmetrische Glockenkurve. Der Scheitelpunkt sowie die Steigung der Kurvenflanken sind abhängig von den Parametern μ , ν und a_1 . Die Funktion $V_T(t)$ ist eine asymmetrische stetige Verteilungsfunktion mit fixen Grenzwerten. Die Parametervariation der Exponenten beeinflusst den Wendepunkt sowie die Wölbung der Funktion. Ein Vergleich der Kurvenverläufe macht deutlich, dass der Beginn der Sättigung des Teilchenvolumens V_T erfolgt, nachdem die Teilchenanzahl N_T den Maximalwert überschritten hat.

Tabelle 6.1: Parametersätze zur Veranschaulichung des Teilchenmodells nach El-Magd. Für alle Sätze gilt: $a_2 = a_3 = 1$

	Parametersatz			
	M	μ	ν	m
1	2	3	1	3
2	0,5	2	0,5	4

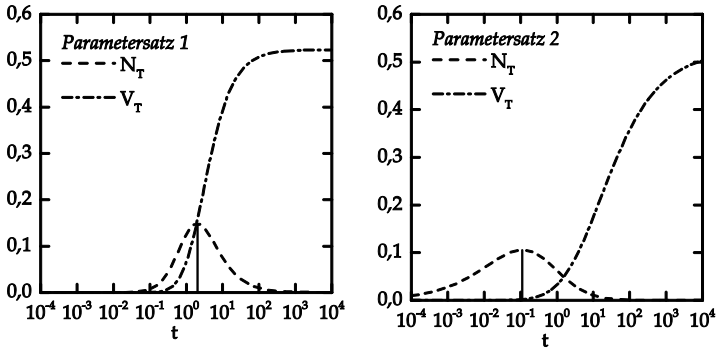


Bild 6.1: Theoretischer Verlauf der Keimstellenanzahl N_T und des Teilchenvolumens V_T in Abhängigkeit der Zeit nach El-Magd

Im nächsten Schritt berechnet El-Magd die Partikelspannung über den Ansatz der Oro-
 wan-Spannung aus Gleichung (2.17), wobei angenommen wird, dass die Versetzungsgli-
 nienspannung T_L konstant ist. Der mittlere Abstand L der Mittelpunkte der Teilchen wird
 mit der Beziehung

$$L \approx \sqrt{\frac{\pi}{6}} \frac{1}{V_T} \cdot (k_{LSW} \cdot t)^{1/\mu} \quad (6.43)$$

abgeschätzt. Es folgt

$$\sigma_P = \frac{Gb}{L} = a_4 \cdot k_{LSW}^{-1/\mu} \sqrt{\frac{6}{\pi}} V_{T,max} \left[\frac{(a_2 t)^\nu}{1 + (a_2 t)^\nu} \right]^{\eta/2} t^{-1/\mu} \quad (6.44)$$

Der Maximalwert der Partikelspannung $\sigma_{P,max}$ wird erreicht, wenn $\partial\sigma_P/\partial t = 0$ gilt. Dieser
 Zeitpunkt wird folgend als t^* bezeichnet:

$$t^* = \frac{1}{a_2 \cdot a_5^{1/\nu}} \quad (6.45)$$

mit

$$a = a_5 := \frac{2}{\mu\nu\eta - 2} \quad (6.46)$$

Das Verhältnis der Partikelspannung σ_P zu ihrem Maximalwert $\sigma_{P,max}$ ergibt die Evolutionsgleichung:

$$\frac{\sigma_P}{\sigma_{P,max}} = \left[\frac{1+a}{1+a\left(\frac{t}{t^*}\right)^{-\nu}} \right]^{\eta/2} \left(\frac{t}{t^*} \right)^{-1/\mu} \quad (6.47)$$

Für den Fall, dass $a = 1$ gilt, stellt die Evolutionsgleichung in einfachlogarithmischer Darstellung eine achsensymmetrische Glockenfunktion dar. Der Einfluss der einzelnen Parameter auf den Verlauf der Partikelspannung ist in **Bild 6.2** gezeigt:

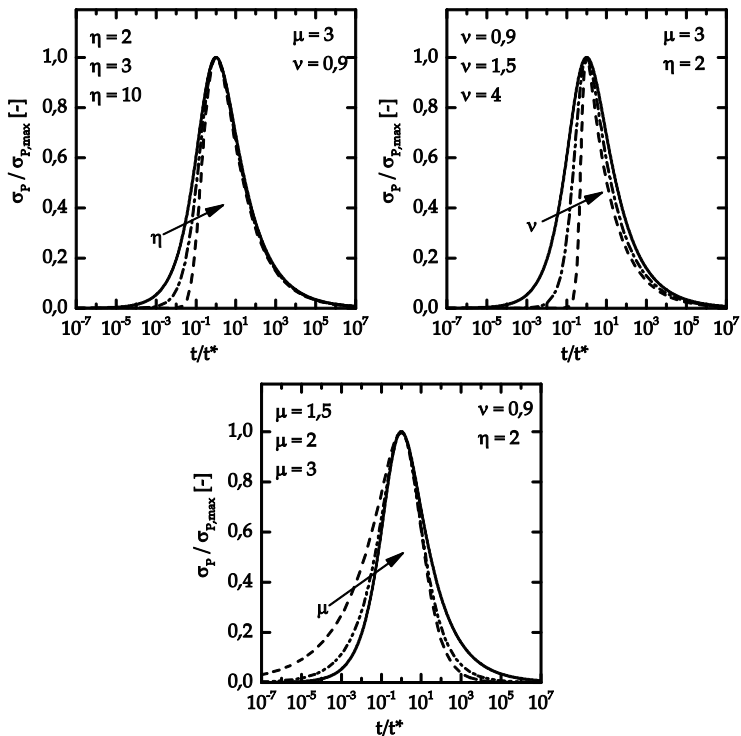


Bild 6.2: Verlauf der normierten Partikelspannung nach der Evolutionsgleichung von El-Magd mit a als abhängigem Parameter

Die Parameter η und ν zur Beschreibung des Übersättigungsgrades haben vorrangig Einfluss auf den Krümmungsradius der linksseitigen Flanke, wobei ν den Krümmungsradius beim Funktionsmaximum deutlich stärker beeinflusst als η . Der Ostwald-Exponenten μ beeinflusst sowohl den Krümmungsradius der links- als auch der rechtsseitigen Flanke.

Nach Herleitung und Erläuterung der Evolutionsgleichung wird im Folgenden überprüft, in wie weit das Modell die theoretischen Grundlagen der Teilchenevolution aus Kapitel 2.1.4 berücksichtigt:

1. In Gleichung (6.33) wird der Volumenanteil V_T in Relation zu einer zeitabhängigen Keimstellenanzahl N_T gesetzt. Dies steht im Gegensatz zur Annahme von Hornbogen, bei der die Evolution der Keimstellenanzahl nur im ersten Stadium der Teilchenevolution von Bedeutung ist [31]. Resultat der Hypothese von El-Magd wäre eine sehr große Standardabweichung in der Partikelgrößenverteilung, da zu jedem beliebigen Zeitpunkt t_i neue Teilchen gebildet werden, während sich zum gleichen Zeitpunkt andere Teilchen bereits im Stadium der Vergrößerung befinden.
2. Eine Reduzierung der Teilchenanzahl findet auch im theoretischen Konzept von Hornbogen statt, jedoch erst im 3. Stadium des Ausscheidungsprozesses, vergleiche **Bild 2.8**. Das heißt ab dem Zeitpunkt, bei dem der Volumenanteil konstant bleibt und die Teilchenvergrößerung einsetzt. Aus **Bild 6.1** wird jedoch deutlich, dass in dem Modell von El-Magd die Reduzierung der Keimstellenanzahl bereits deutlich vor dem zeitlichen Erreichen des maximalen Volumenanteils einsetzen kann.
3. In Gleichung (6.37) wird eine Veränderung des Teilchendurchmessers mittels Ostwald-Reifung berücksichtigt. Dieser Prozess findet laut Hornbogen lediglich während des dritten Stadiums der Teilchenvergrößerung statt, bei dem jedoch der Volumenanteil bereits konstant ist. Der zeitliche Verlauf des Volumenteils $f_V(t)$ lässt sich dennoch im Rahmen des theoretischen Konzeptes deuten, da er die dort beschriebenen Grenzwertbedingungen erfüllt.
4. Der Verlauf der Partikelspannung $\sigma_P(t)$ berücksichtigt laut Herleitung von El-Magd nur Spannungsanteile des Orowan-Mechanismus. Der Maximalwert $\sigma_{P,max}$, der zum Zeitpunkt t^* erreicht wird, symbolisiert demnach keinen Mechanismenwechsel sondern beruht auf dem Verlauf der Funktion $N_T(t)$, das heißt der Reduzierung der Teilchenanzahl.

7 Werkstoffmodell für NiCr23Co12Mo

7.1 Modellentwicklung

7.1.1 Konstitutive Kriechgleichung

Nach Kenntnisstand der Autorin existieren zwei konstitutive Werkstoffmodelle zur Beschreibung des Kriechverhaltens von NiCr23Co12Mo. Zum einen das bereits in Kapitel 6.2.2 dargestellte Modell von Maier, das zur Beschreibung von Kriechermüdung entwickelt wurde und mikrostrukturelle Veränderung vorwiegend über empirische Gleichungen erfasst. Zum anderen haben Osthoff et al. bereits 1984 das Kriechverhalten von NiCr23Co12Mo unter der Berücksichtigung einer inneren Rückspannung für Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C beschrieben, ohne dabei jedoch auf den Einfluss einer Teilchenverfestigung einzugehen [121]. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse von Osthoff et al. ist daher nur sehr begrenzt möglich.

Im Folgenden wird ein neues konstitutives Werkstoffmodell hergeleitet, dass die reine Kriechverformung von NiCr23Co12Mo beschreibt. Grundlage des Modells ist die in Kapitel 6.1.2 hergeleitete Gleichung zur Beschreibung der Kriechverformung:

$$\dot{\epsilon}_{cr} = \frac{3}{2} A \left(\frac{\sigma_{eq} - \sigma_R}{1 - \omega} \right)^n \frac{s}{\sigma_{eq}} \quad (6.16)$$

Die Evolution der Schädigung erfolgt gemäß Kachanov und Rabotnov (siehe Kapitel 2.1.5):

$$\left(\frac{d\omega}{d\epsilon} \right) = \frac{\beta}{(1 - \omega)^p} \Leftrightarrow \omega = 1 - \left(1 - \frac{\epsilon}{\epsilon_B} \right)^{\frac{1}{1+p}} \quad (2.24)$$

7.1.2 Evolutionsgleichungen für die Rückhaltespannung

Bei 725 °C müssen bei NiCr23Co12Mo drei verschiedene Arten der Rückhaltespannung berücksichtigt werden. Die innere Rückspannung σ_i , eine Partikelspannung die durch die Sekundärkarbide hervorgerufen wird $\sigma_{P,K}$ und eine Partikelspannung, die durch die γ' -Teilchen hervorgerufen wird $\sigma_{P,\gamma'}$:

$$\sigma_R = \sigma_i + \sigma_{P,K} + \sigma_{P,\gamma'} \quad (7.1)$$

Innere Rückspannung

Für die Evolution der inneren Rückspannung wird das in Kapitel 6.2.1 hergeleitete Gleichungssystem übernommen:

$$\left(\frac{d\sigma_i}{d\varepsilon}\right) = \frac{C}{\varepsilon_S} (\sigma_{is} - \sigma_i) \quad (6.25)$$

$$\Leftrightarrow \sigma_i = \sigma_{is} \left(1 - \exp\left(-C \frac{\varepsilon}{\varepsilon_S}\right)\right) \quad (6.26)$$

$$\sigma_{is} = \sigma \left(1 - \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{\sigma}{\sigma_{iss}}\right)^{\kappa-1}\right) \quad (6.28)$$

Partikelspannung der Sekundärkarbide

Aus den experimentellen Untersuchungen in Teil A geht hervor, dass die Sekundärkarbide eine Werkstoffverfestigung anhand von Grenzflächenverankerung hervorrufen. Die Partikelspannung für Grenzflächenverankerung entsprechend Gleichung (2.20) ist proportional zur Orowanspannung. Die Karbide scheiden sich bevorzugt an bestehenden Versetzungen aus, wobei die Anzahl der Versetzungen deutlich größer ist, als die der Karbide. Im Laufe der Kriechbeanspruchung verringert sich die Anzahl der feinen Sekundärkarbide zugunsten der Korngrenzkarbide. Für dieses Ausscheidungs- und Verfestigungsverhalten wird das Modell der Partikelspannung nach El-Magd übernommen:

$$\sigma_{P,k} = \sigma_{P,k \max} \left[\frac{1 + a_k}{1 + a_k \left(\frac{t}{t_k^*}\right)^{-\nu_k}} \right]^{\eta_k/2} \left(\frac{t}{t_k^*}\right)^{-1/\mu_k} \quad (7.2)$$

Zum Zeitpunkt t_k^* ist die Teilchenanzahl und damit die Partikelspannung der Karbide maximal.

Partikelspannung der γ' -Teilchen

Die Verfestigung durch γ' -Teilchen wird durch lokales Klettern der Versetzungen in der Umgebung der Teilchen hervorgerufen. Wie in Kapitel 4.4.3 beschrieben, trägt zu Beginn der Kriechbeanspruchung zunächst nur ein kleiner Teil der γ' -Teilchen zur Verfestigung bei. Im Laufe der Kriechbeanspruchung steigt der Anteil jedoch stark an. Arzt und Ashby benutzen zur Beschreibung des Anteils von Teilchen, die mittels Klettern überwunden werden, das Verhältnis „Climbs necessary/possible“, dass durch den Kletterwiderstand α

quantitativ erfasst wird [39]. Für die Definition der Partikelspannung durch γ' -Teilchen gilt nun, dass der Kletterwiderstand α abhängig von der Kriechdauer ist und somit folgt:

$$\sigma_{P,\gamma'} \approx \alpha(t) \frac{Gb}{L} \quad (2.18)$$

Dies kann als Wechsel von globalem zu lokalem Klettern gedeutet werden. Eine Funktion zur Beschreibung der Änderung des Kletterwiderstands ist nicht aus der Literatur bekannt und wird daher empirisch hergeleitet. Sie soll folgende Bedingungen erfüllen:

1. Die Funktion soll für $t \rightarrow \infty$ den festen Grenzwert $\alpha_{max} = 0,6$ für lokales Klettern besitzen.
2. Zum Zeitpunkt $t = 0$ gilt auch $\alpha(t) = 0$.

Die Forderungen bedingen also einen Kurvenverlauf mit einer waagerechten Asymptote, wie er zum Beispiel durch die Arkustangens-Funktion beschrieben wird. Er lässt sich jedoch auch mittels einer gebrochen rationalen Funktionen erzielen, wenn gilt, dass der Zählergrad dem Nennergrad entspricht. Eine solche Funktion wurde von El-Magd zur Beschreibung der Änderung des Teilchenvolumens verwendet, siehe Gleichung (6.41). Zur Beschreibung der Änderung des Kletterwiderstands wird nun ebendieser empirische Ansatz gewählt:

$$\alpha(t) = \alpha_{max} \left[\frac{(a_6 t)^\nu}{(a_6 t)^\nu + 1} \right]^{\eta/2} \quad (7.3)$$

Als Näherung wird angenommen, dass die γ' -Teilchen während der gesamten Kriechbeanspruchung einen konstanten Volumenanteil aufweisen und sich demnach im 3. Stadium der Teilchenausscheidung nach Hornbogen befinden. Der Teilchendurchmesser vergrößert sich entsprechend der Ostwaldreifung, folglich kann der Teilchenabstand über die Beziehung

$$L \approx \sqrt{\frac{\pi}{6} \frac{1}{V_{T,max}}} \cdot (k_{LSW} \cdot t)^{1/\mu_{\gamma'}} \quad (6.43)$$

abgeschätzt werden. Es folgt nun:

$$\sigma_{P,\gamma'} = \left[\alpha_{max} \left[\frac{(a_6 t)^\nu}{(a_6 t)^\nu + 1} \right]^{\eta/2} \cdot Gb \right] \cdot \left[k_{LSW}^{-1/\mu_{\gamma'}} \sqrt{\frac{6}{\pi}} V_{T,max} \cdot (t)^{-1/\mu_{\gamma'}} \right] \quad (7.4)$$

$$\Rightarrow \sigma_{P,\gamma'} = a_7 \cdot (t)^{-1/\mu} \left[\frac{(a_6 t)^\nu}{(a_6 t)^\nu + 1} \right]^{\eta/2} \quad (7.5)$$

Der Verlauf der Partikelspannung und der Einfluss der einzelnen Terme ist in **Bild 7.1** dargestellt: Zunächst steigt die Partikelspannung rasch an und erreicht zum Zeitpunkt $t_{\gamma'}^*$ ihr Maximum. Nach diesem Zeitpunkt überwiegt die Auswirkung der Ostwaldreifung der Teilchen, die zu einer Entfestigung führt.

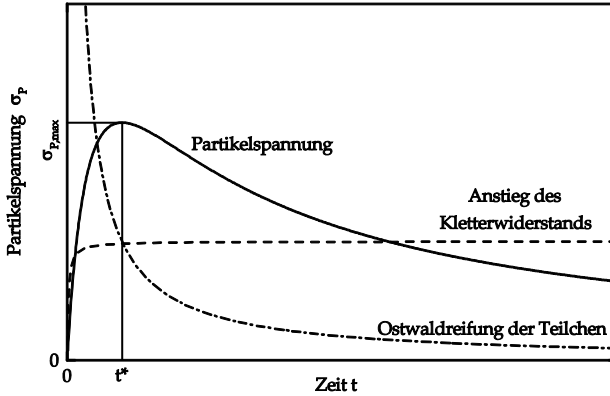


Bild 7.1: Evolution der Partikelspannung, schematisch

Die Funktion zur Beschreibung der Partikelspannung der γ' -Phase in Gleichung (7.4) entspricht prinzipiell der Funktion zur Beschreibung der Partikelspannung nach El-Magd in Gleichung (6.44), auch wenn die Herleitung auf grundsätzlich verschiedenen Phänomenen beruht. Es können daher die gleichen Vereinfachungen (siehe Gleichung (6.45) und (6.46)) getroffen werden und es folgt:

$$\sigma_{P,\gamma'} = \sigma_{P,\gamma'} \max \left[\frac{1 + a_{\gamma'}}{1 + a_{\gamma'} \left(\frac{t}{t_{\gamma'}^*} \right)^{-\nu_k}} \right]^{\eta_{\gamma'}/2} \left(\frac{t}{t_{\gamma'}^*} \right)^{-1/\mu_{\gamma'}} \quad (7.6)$$

Die Funktion beinhaltet sechs Parameter, von denen fünf unabhängig sind. Verlauf und Maximalwert des Kletterwiderstands sind abhängig von der Änderung der Versetzungsdichte und damit ebenfalls abhängig von der äußeren Spannung. Daraus folgt, dass sowohl $t_{\gamma'}^*$ als auch $\sigma_{P,\gamma'} \max$ von der äußeren Spannung abhängig sein müssen. Für die empirische

Beschreibung dieser phänomenologischen Beobachtungen werden folgende Beziehungen definiert:

$$t_{\gamma'}^* = a_8 \cdot \sigma^{a_9} \quad (7.7)$$

$$\sigma_{P,\gamma' \max} = a_{10} \cdot \sigma \quad (7.8)$$

In einem letzten Schritt wird Gleichung (6.46) so umgestellt, dass η anstatt a als abhängiger Parameter definiert ist:

$$\eta := \frac{2(1 + 1/a)}{\mu\nu} \quad (7.9)$$

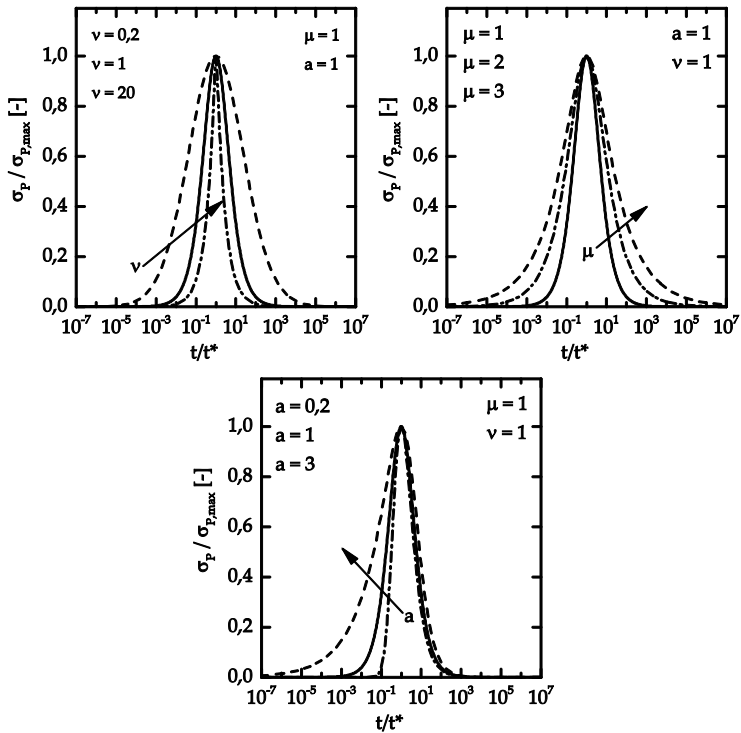


Bild 7.2: Verlauf der normierten Partikelspannung

Der Vorteil dieser Änderung wird in **Bild 7.2** (im Vergleich zu **Bild 6.2**) deutlich: Durch Variation der einzelnen Parameter können nun gezielt Kurvencharakteristika verändert und eingestellt werden, da jeder Parameter lediglich eine Kurveneigenschaft ändert. v beeinflusst den Krümmungsradius des Scheitelpunkts und μ verändert den Krümmungsradius der Flanken. Für den Fall, dass $a \neq 1$ ist, verändert sich der Krümmungsradius der linksseitigen Flanke, während der der rechtsseitigen Flanke annähernd konstant bleibt.

Dieser Ansatz zur Beschreibung der Evolution einer Partikelspannung zeichnet sich dadurch aus, dass er nicht nur den Einfluss der Zeit auf das Teilchenwachstum berücksichtigt, sondern auch den Einfluss der äußeren Spannung auf den Dehnungs- bzw. Verformungszustand.

7.2 Parameteridentifikation

Weder die Evolution der Partikelspannung, noch die der innere Rückspannung oder Schädigung können direkt in unabhängigen Experimenten abgebildet werden. Weiterhin führt die Verwendung der Evolutionsgleichungen dazu, dass auch die Parameter A und n in Gleichung (6.16) nicht identisch zu den Parametern des Nortonschen Kriechgesetzes sind, wie es in Kapitel 4.3.1 ermittelt wurde. Dennoch bieten die in Teil A vorgestellten Experimente eine gute Grundlage für die Parameteridentifikation. In Kapitel 7.2.1 werden die experimentell ermittelten Variablen zusammengefasst. Es verbleiben jedoch Parameter, die nicht experimentell ermittelt werden können. Diese werden im Folgenden als freie Variable bezeichnet. Zur Bestimmung der freien Variablen wird in Kapitel 7.2.2 ein numerischer Ansatz zur Parameteridentifikation vorgestellt. Bei den freien Variablen handelt es sich zum einen um Parameter, die prinzipiell nicht experimentell ermittelt werden können, wie A aus Gleichung (6.16), sowie die Parameter a und v der Partikelspannung und der Parameter p der Schädigungsevolution. Zum anderen müssen auch die Parameter der inneren Rückspannung κ und C numerisch ermittelt werden, obwohl diese grundsätzlich experimentell zugänglich sind. Aufgrund der starken Teilchenverfestigung von NiCr23Co12Mo sowie den sehr niedrigen Kriechgeschwindigkeiten des Werkstoffs haben die üblicherweise eingesetzten Verfahren zur Ermittlung der Evolution der inneren Rückspannung keine befriedigenden Ergebnisse geliefert, beispielsweise [122]. Die Darstellung der Ergebnisse sowie die Diskussion des numerischen Ansatzes, der Plausibilität der numerisch ermittelten Parameter und der Vorhersagegenauigkeit erfolgt in Kapitel 7.3.

7.2.1 Übertragung experimenteller Ergebnisse

Die in **Tabelle 7.1** aufgelisteten Parameter des konstitutiven Werkstoffmodells können aus den experimentellen Arbeiten übernommen werden. Die Parameteridentifikation ist größtenteils selbsterklärend und muss nicht weitergehend erläutert werden.

Tabelle 7.1: Experimentell ermittelte Modell-Parameter für NiCr23Co12Mo bei 725 °C

$n = 5,6$	[66] und Kapitel 5.1
$\varepsilon_S = 4,16 \cdot 10^{-9} \cdot \sigma^{3,34}$	Gleichung (5.14)
$\sigma_{P,K \max} = 30 \text{ MPa}$	Kapitel 5.1
$t_K^* = 20 \text{ h}$	Kapitel 5.6.1
$\mu_K = 2,6$	Kapitel 4.4.1
$\sigma_{P,Y' \max} = 0,47 \cdot \sigma_{eq}$	Kapitel 5.2
$t_{Y'}^* = 6,14 \cdot 10^8 \cdot \sigma^{-2,6}$	Gleichung (5.13)
$\mu_{Y'} = 3,36$	Kapitel 4.4.2
$\varepsilon_b = 9,5 \%$	Kapitel 4.4.4

7.2.2 Numerische Parameteridentifikation

Zur Identifikation der freien Variablen wird ein numerisches Berechnungsverfahren verwendet, das es ermöglicht die Modellparameter durch einen Vergleich der Modellvorhersage mit experimentellen Daten aus Kriechversuchen anzupassen. Klassische Optimierungsverfahren wie die Methode der kleinsten Fehlerquadrate können aufgrund der Komplexität des Modells hierfür nicht eingesetzt werden. Es müssen insgesamt neun freie Variable eines Differentialgleichungssystems bestimmt werden. Zur Parameteridentifikation wurde daher ein EXCEL-Tool erstellt, das einen graphischen Vergleich von Versuchsdaten und den mittels des Werkstoffmodells ermittelten Werten ermöglicht, siehe **Bild 7.3**. Dieses Tool berechnet die Verformung von einachsigen Kriechversuchen unter konstanter Last entsprechend des Werkstoffmodells aus Kapitel 7.1. Die Implementierung des Werkstoffmodells in Excel erfolgt entsprechend der Darstellung in **Bild 7.4**. Als Referenzversuche zur Parameteridentifikation werden Kriechversuche bei 150 MPa, 175 MPa, 190 MPa, 230 MPa und 250 MPa verwendet. Das Zeitintervall, auf dem die Berechnungen basieren, beträgt von 0 bis 10 h $\Delta t = 0,02 \text{ h}$, von 10 h bis 100 h ist $\Delta t = 0,1 \text{ h}$, von 100 h bis 1.000 h ist $\Delta t = 1 \text{ h}$, für $t > 1.000$ ist $\Delta t = 10 \text{ h}$. Daraus folgt, dass zur Berechnung eines Kriechversuchs je nach Spannung zwischen 2.500 und 4.000 Stützstellen verwendet werden. Die graphische Optimierung erfolgt hinsichtlich mehrerer Darstellungsformen der experimentellen Kriechdaten:

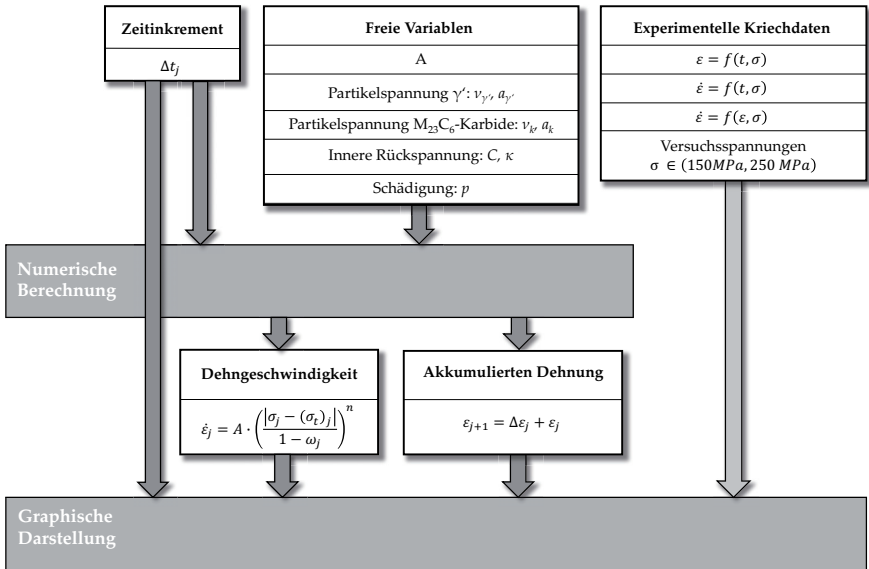


Bild 7.3: Schematische Darstellung der Parameteridentifikation der freien Modellvariablen

1. Klassische Kriechkurve (Dehnung in Abhängigkeit der Zeit),
2. Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit, einfach-logarithmisch,
3. Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit, doppelt-logarithmisch, sowie
4. Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Dehnung, einfach-logarithmisch.

Der im Rahmen dieser Arbeit identifizierte Parametersatz der freien Variablen in **Tabelle 7.2** stellt vermutlich nicht das Optimum dar. Nichts desto weniger kann im Folgenden gezeigt werden, dass Modell und Parametersatz zu einer guten Vorhersage und plausiblen Ergebnissen führen.

Tabelle 7.2: Numerisch ermittelte Modell-Parameter für von NiCr23Co12Mo bei 725 °C

$A = 1,2 \cdot 10^{-16}$	$v_{\gamma'} = 1,8$
$\kappa = 1,1$	$a_{\gamma'} = 1,5$
$C = 4$	$v_K = 3,2$
$p = 6,7$	$a_K = 0,4$
$\sigma_{iss} = 35 \text{ MPa}$	1,8

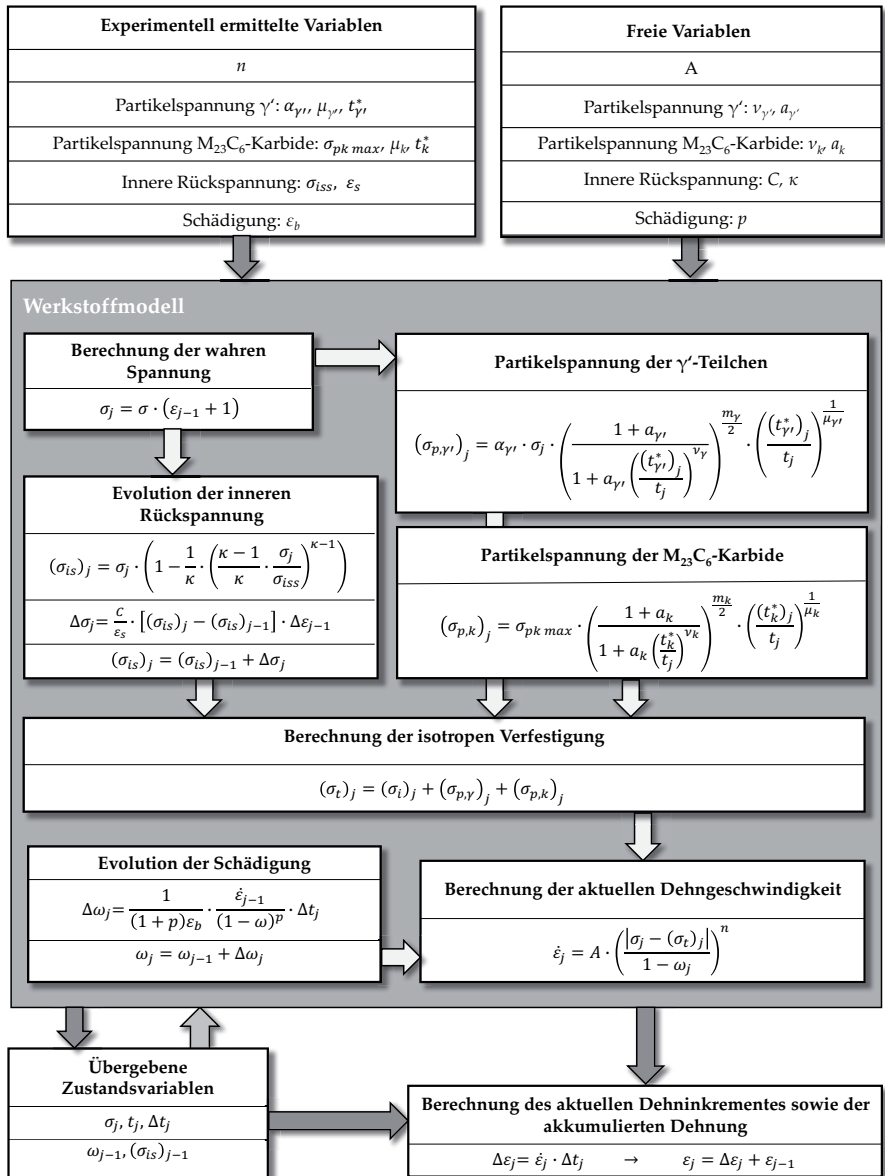


Bild 7.4: Schematische Darstellung der numerischen Berechnung von technischen Kriechversuchen

7.3 Ergebnis und Diskussion

7.3.1 Numerik

Die Güte eines numerischen Verfahrens hat direkten Einfluss auf die Güte des Ergebnisses. Unter der Voraussetzung, dass ein numerisches Verfahren konsistent und stabil arbeitet, wird im Allgemeinen der lokale Diskretisierungsfehler verwendet, um die Abweichung der numerischen von der exakten Lösung zu beschreiben. Unter der Annahme, dass x_{i-1} die exakten Datenpunkte sind, bezeichnet der lokale Diskretisierungsfehler die Abweichung, die innerhalb eines Verfahrensschrittes von x_{i-1} nach x_i auftritt, und ist somit stark abhängig von der gewählten Schrittgröße. Die Akkumulation aller lokalen Diskretisierungsfehler, die bei der iterativen Lösung bis x_i entstehen, ergibt den globalen Fehler. Ziel dieses Kapitels ist es, den globalen Fehler des Kriechdehnungswertes abzuschätzen, der durch die numerische Lösung des Werkstoffmodells bis zum Zeitpunkt des Werkstoffversagens entsteht.

Zur Berechnung eines globalen Fehlers ist die Kenntnis der exakten Lösung der Problemstellung notwendig. Dies ist bei der Verwendung der Evolutionsgleichungen nicht der Fall. Das Werkstoffmodell beinhaltet drei partielle Differentialgleichungen, die numerisch gelöst werden, nämlich für die Evolution der Kriechdehnung, der inneren Rückspannung und der Schädigung. Zur Bewertung der numerischen Approximation der Kriechdehnung ε_{cr} wird zunächst nur auf die iterative Lösung des reinen Nortonschen Kriechgesetzes zurückgegriffen. Die exakte Lösung zur Bestimmung der wahren Kriechdehnung $\tilde{\varepsilon}_{cr}$ zum Zeitpunkt t bei einem einachsigen Kriechversuch unter konstanter Last lautet in diesem Fall:

$$\tilde{\varepsilon}_{cr} = [(1 - n)A\sigma_0^n t + 1]^{\left(\frac{1}{1-n}\right)} - 1 \quad (7.10)$$

σ_0 ist dabei die Spannung zu Versuchsbeginn, mit $A = 1,3 \cdot 10^{-17}$ und $n = 5,6$. Der globale Fehler O wird in Bezug auf den aktuellen Wert der Dehnung formuliert:

$$O = \frac{\tilde{\varepsilon}_{cr} - \varepsilon_{cr}}{\tilde{\varepsilon}_{cr}} \quad (7.11)$$

In **Tabelle 7.3** und **Tabelle 7.4** sind die Werte der exakten und numerischen Berechnung der Kriechdehnung sowie die Entwicklung des globalen Fehlers für eine einachsige Kriechbeanspruchung bei 150 MPa bzw. 250 MPa angegeben. Bei einer Spannung von 150 MPa beruht die Berechnung des numerischen Dehnungswertes ε_{cr} bei 8000 h auf 3450 Stützstellen. Der globale Fehler dieses Wertes beträgt 0,225 %. Bei einer Spannung von 250 MPa

stellt sich ein entsprechender Dehnungswert bereits nach 458 h ein, die Berechnung beruht in diesem Fall auf 2210 Stützstellen. Der globale Fehler beträgt 0,371 %. Anhand dieses Beispiels kann gezeigt werden, dass der Fehler nicht von der Dauer der simulierten Kriechbeanspruchung, sondern maßgeblich von dem aktuellen Dehnungswert sowie der Anzahl der verwendeten Stützstellen abhängt.

Tabelle 7.3: Vorhersagegenauigkeit für eine einachsige Kriechbeanspruchung bei 150 MPa

Zeit t [h]	Spannung σ [MPa]	Kriechdehnung		Globaler Fehler O
		exakte Lösung $\tilde{\epsilon}_{cr}$ [-]	numerische Lösung ϵ_{cr} [-]	
0	150,00	0,0000	0,0000	-
10	150,03	0,0002	0,0002	0,001%
100	150,30	0,0020	0,0020	0,001%
500	151,54	0,0103	0,0103	0,005%
1000	153,17	0,0212	0,0212	0,006%
4000	165,69	0,1046	0,1045	0,075%
6000	178,50	0,1900	0,1898	0,120%
8000	200,10	0,3340	0,3332	0,225%

Tabelle 7.4: Vorhersagegenauigkeit für eine einachsige Kriechbeanspruchung bei 250 MPa

Zeit t [h]	Spannung σ [MPa]	Kriechdehnung		Globaler Fehler O
		exakte Lösung $\tilde{\epsilon}_{cr}$ [-]	numerische Lösung ϵ_{cr} [-]	
0	250,00	0,0000	0,0000	-
1	250,09	0,0003	0,0003	0,002%
10	250,88	0,0035	0,0035	0,020%
100	259,68	0,0387	0,0387	0,013%
200	271,93	0,0877	0,0876	0,089%
300	288,33	0,1533	0,1531	0,154%
458	333,55	0,3342	0,3330	0,371%
500	355,47	0,4219	0,4197	0,523%

Um das gesamte numerische Berechnungskonzept abzuschätzen, wird angenommen, dass die berechneten Dehnungen kleiner als 40 % sind. Aus **Tabelle 7.4** folgt, dass der maximale Fehler für die numerische Lösung einer partiellen Differentialgleichung daher kleiner 0,5 % ist. Durch die Akkumulation von $n = 3$ Fehlerquellen kann der gesamte Fehler mit $1 - (1 - 0,5\%)^3 < 1,5\%$ abgeschätzt werden. Daraus folgt, dass sowohl die numerisch bestimmten Parameter als auch die numerisch ermittelten Kriechkurven einem Fehler

von maximal $\pm 1,5\%$ unterliegen. Im Vergleich zu den Auswirkungen der heterogenen Mikrostruktur auf das Kriechverhalten, ist dieser Wert als unkritisch einzustufen. Das numerische Konzept und die gewählte Schrittgröße sind daher für die Problemstellung angemessen definiert.

7.3.2 Modellierung der Verformung von einachsigen Kriechversuchen

In **Bild 7.5** bis **Bild 7.8** ist der graphische Vergleich zwischen der Modellvorhersage und experimentellen Daten der Kriechverformung von NiCr23Co12Mo bei 725 °C dargestellt.

In **Bild 7.7** und **Bild 7.8** sind zur übersichtlicheren Darstellung die Anzahl der dargestellten Versuche von 5 auf 3 reduziert. In **Bild 7.7** ist zu erkennen, dass die Kriechgeschwindigkeit zu Beginn der Kriechbeanspruchung im Modell von der äußeren Spannung abhängt. Im Gegensatz dazu ist bei den Laborversuchen die anfängliche Kriechgeschwindigkeit bei allen Versuchen nahezu identisch. Hierin begründet ist auch die Diskrepanz bei der Modellierung des ersten lokalen Minimums der Kurve. Bei höheren Versuchsspannungen ist das erste lokale Minimum der Kurve bei den experimentellen Daten deutlich stärker ausgeprägt als in der berechneten Kurve.

Beide Effekte können darauf zurückgeführt werden, dass die Sekundärkarbide in den Experimenten eine plastische Verformung in allen Fällen verhindern. Die Dehnung der Proben verläuft äußerst unregelmäßig und ruckartig, siehe Kapitel 5.1. Daraus folgt, dass die Kriechdehnungsgeschwindigkeit der Versuche in diesem Bereich stark vom Messintervall abhängt und insgesamt großen Schwankungen unterliegt. Das Modell berücksichtigt im Gegensatz dazu eine kontinuierliche Verfestigung.

Das Bestimmtheitsmaß des logarithmischen Wertes der minimalen Kriechgeschwindigkeit beträgt bei der dargestellten Kurven $R^2 = 0,990$, Berechnung siehe Anhang **Tabelle 12.5**¹⁰. In Bezug auf alle experimentellen Messdaten wird für die minimale Kriechgeschwindigkeit ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,811$ erzielt und für die Bruchzeit ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,781$. Das bedeutet, dass aufgrund der Streuung der experimentellen Daten nur ca. 80% der Kriechdaten mit dem Modell beschrieben werden können.

¹⁰ Die Kriechkurven sind hochgradig nichtlinear. Um die Vorhersagegenauigkeit des Modells abzuschätzen, wird daher der Zusammenhang zwischen Spannung und minimaler Kriechgeschwindigkeit bzw. Bruchzeit bewertet. Entsprechend des Nortonsche Kriechgesetz bzw. der Monkman-Grant-Beziehung ist dieser Zusammenhang in der doppellogarithmischen Auftragung linear und rechtfertigt damit die Verwendung des linearen Bestimmtheitsmaßes.

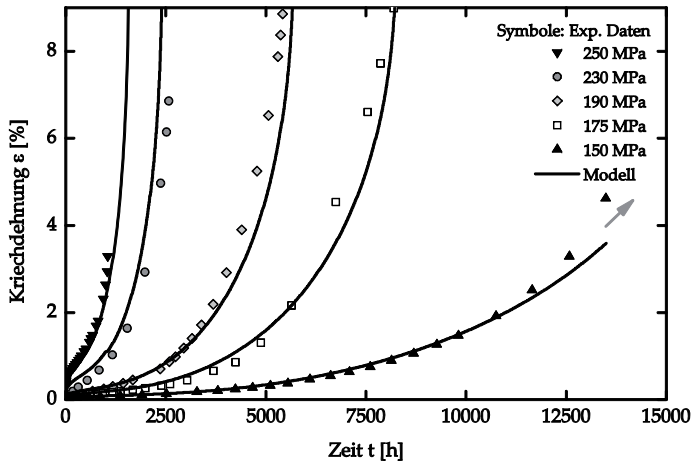


Bild 7.5: Ergebnis der Regression des Modells anhand der Versuchsdaten für die Kriechdehnung in Abhängigkeit von der Zeit

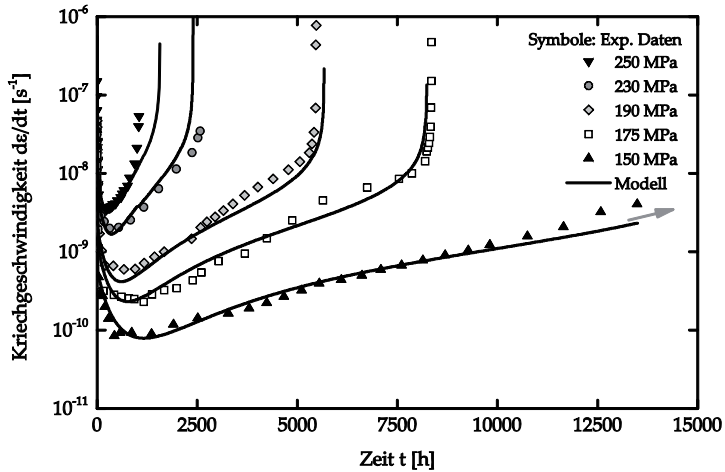


Bild 7.6: Ergebnis der Regression des Modells anhand der Versuchsdaten für die Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit, einfach-logarithmisch

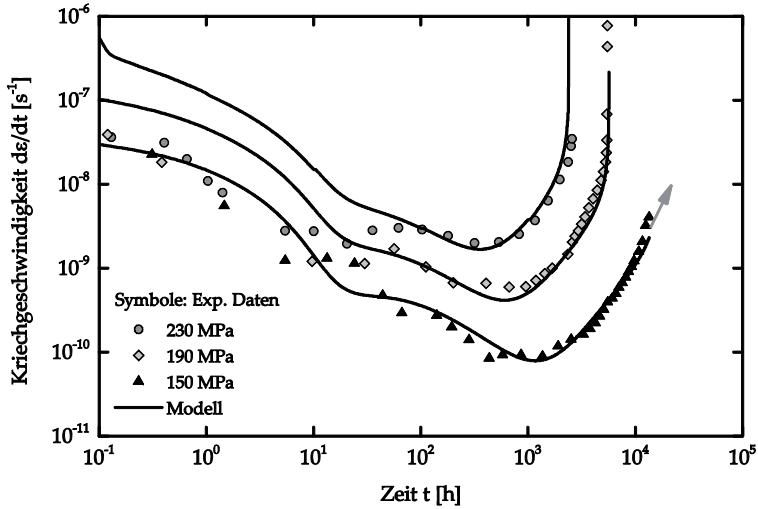


Bild 7.7: Ergebnis der Regression des Modells anhand der Versuchsdaten für die Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit, doppelt-logarithmisch

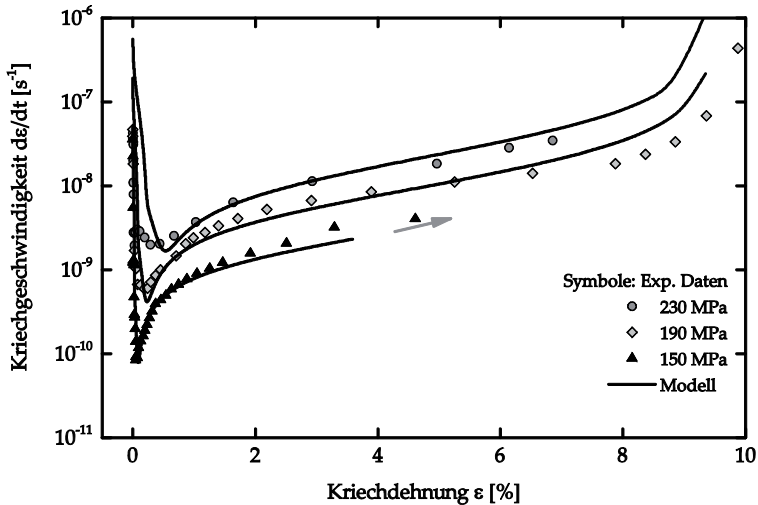


Bild 7.8: Ergebnis der Regression des Modells anhand der Versuchsdaten für die Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Dehnung, einfach-logarithmisch

7.3.3 Evolution der Rückhaltespannung

Anhand der numerisch bestimmten Variablen kann auch der Verlauf der Partikelspannung, inneren Rückspannung und der daraus resultierenden Rückhaltespannung für Kriechbeanspruchungen zwischen 150 MPa und 250 MPa explizit dargestellt werden, siehe **Bild 7.9**. Anhand dieser Darstellung wird deutlich, dass die Rückhaltespannung bis zum Zeitpunkt $t = 1$ h gemäß Modell fast vollständig durch die γ' -Teilchen hervorgerufen wird. Dies stimmt nicht mit den experimentellen Beobachtungen überein. Möglicherweise ist es der Tatsache geschuldet, dass das gewählte Modell zur Beschreibung der Evolution der Partikelspannung mittels Grenzflächenverankerung durch Sekundärkarbide nur bedingt geeignet ist. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass der gesamte Verlauf der Rückhaltespannung des Modells die physikalischen Effekte in NiCr23Co12Mo gut beschreibt, wie im Folgenden gezeigt wird. Für die Verifizierung des Verlaufs der Rückhaltespannung können zwei Kriterien herangezogen werden, die nicht bereits der Parameteridentifikation gedient haben. Zunächst kann anhand der Maximalwerte der Rückhaltespannungen für verschiedene äußere Spannungen der Zusammenhang $\sigma_{R,max} = f(\sigma)$ bestimmt werden:

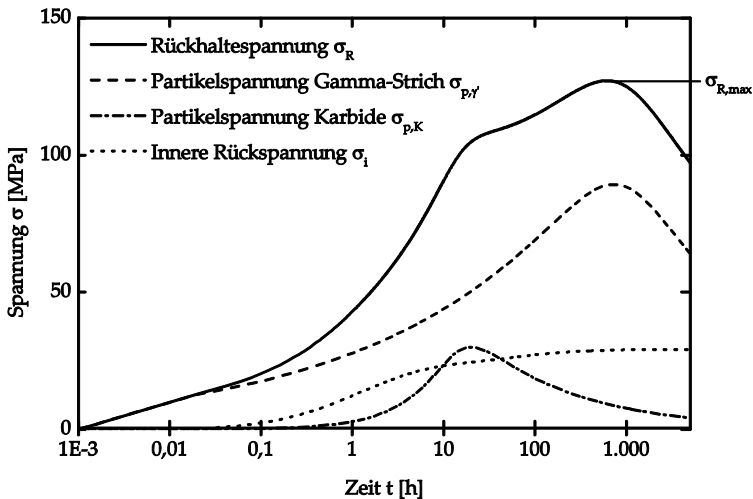


Bild 7.9: Evolution der Rückhaltespannung und deren Einzelkomponenten für eine Kriechbeanspruchung von 190 MPa

$$\sigma_{R,max} = 0,577\sigma + 16,87 \text{ MPa} \quad (7.12)$$

Aus Gleichung (7.12) kann die effektive Spannung $\sigma_{eff,3}$ ermittelt werden, bei der sich die minimale Kriechgeschwindigkeit im Werkstoffmodell einstellt:

$$\sigma_{eff,3} = 0,423\sigma - 16,87 \text{ MPa} \quad (7.13)$$

Im Zener-Holoman-Diagramm in **Bild 7.10** kann gezeigt werden, dass die Definition von $\sigma_{eff,3}$ zu einer guten Übereinstimmung zwischen Literaturwerten und simulierten Kriechkurven, bzw. experimentell ermittelten Werten führt, vergleiche Kapitel 5.3. Als weiterer Aspekt wird der Anstieg der Partikelspannung im Modell in Relation zu experimentellen Ergebnissen aus Warmzugversuchen gesetzt. In Kapitel 4.2 wurde ermittelt, dass die Dehngrenze in Warmzugversuchen durch die Reduktion der Abzugsgeschwindigkeit von 218 MPa auf 285 MPa ansteigt. Der Anstieg der Dehngrenze kann über einen zusätzlichen Term für die Teilchenverfestigung σ_P in Gleichung (2.7) berücksichtigt werden:

$$R_e = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d_K}} + \sigma_{MKV} + \sigma_P \quad (7.14)$$

In Kapitel 5.4 wurde der Einfluss der Mischkristallverfestigung und Hall-Patch-Spannung zu $R_e = (212 \pm 10) \text{ MPa}$ bestimmt. Der Anstieg der Dehngrenze bei längeren Versuchszeiten ist folglich in einer Zunahme der Teilchenverfestigung begründet, die aus Gleichung (7.14) explizit bestimmt werden kann. In **Bild 7.11** ist die Teilchenverfestigung aus den Warmzugversuchen sowie die Partikelspannung aus dem Werkstoffmodell in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Die Zeitangabe der experimentellen Werte entspricht dem Zeitpunkt, bei dem die Dehngrenze im Versuch erreicht wurde. Da die Partikelspannung im Werkstoffmodell abhängig von der äußeren Spannung ist, ist sie in **Bild 7.11** nicht als Linie, sondern als Bereich ausgewiesen, dessen Ober- bzw. Untergrenze durch die Partikelspannungen bei äußeren Spannungen von 250 MPa bzw. 150 MPa gebildet werden. Die Darstellung zeigt die sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und der Evolutionsgleichung der Partikelspannung.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das Gleichungssystem der Rückhaltespannungen auf physikalischen Grundsätzen der Teilchenvergrößerung, Versetzungsevolution und deren gegenseitiger Beeinflussung beruht. Alle wichtigen Aspekte wie Maximalwerte und Kurvenverlauf der Spannungsevolution können durch experimentelle Beobachtungen in unabhängigen Versuchen belegt werden. Dies gilt sowohl für die Einzelanteile als auch für die akkumulierte Rückhaltespannung.

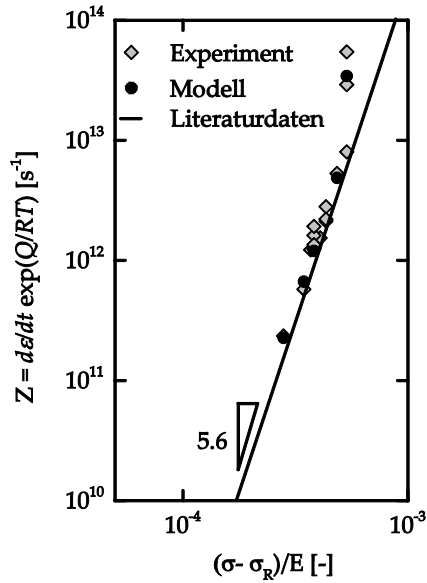
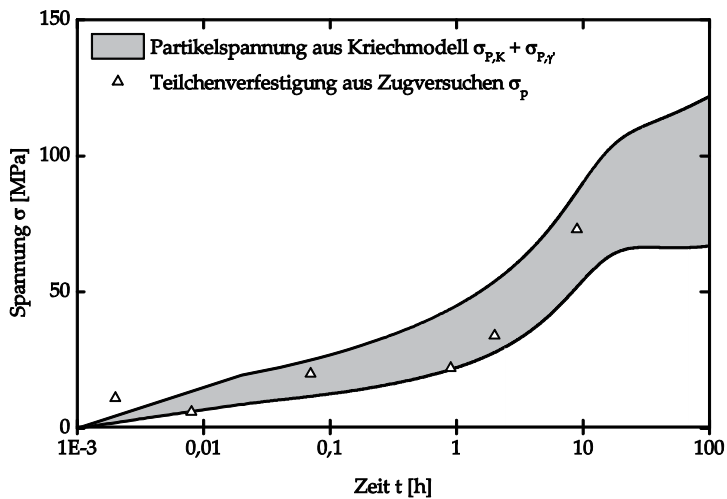


Bild 7.10: Zener-Hollomon-Diagramm

Bild 7.11: Verlauf der normierten Partikelspannung nach der Evolutionsgleichung von E-Magd mit a als abhängigem Parameter

8 Anwendung

Im letzten Abschnitt der Arbeit wird gezeigt, welches Potential das in Kapitel 7 entwickelte Materialmodell bietet. In Erinnerung an die Zielsetzung der Arbeit sind in **Bild 8.1** zwei mögliche Anwendungsfelder des Werkstoffmodells aufgezeigt. Zur Bauteilsimulation kann es über eine Subroutine in die FE-Software ABAQUS implementiert werden, Kapitel 8.1. Das Modell ermöglicht nun die Berechnung der Kriechverformung auf Basis eines mehrachsigen Spannungszustands. Als Anwendungsbeispiel wird in Kapitel 8.2 eine Bauteilsimulation von dickwandigen Rohren mit einem ovalen Querschnitt durchgeführt, die für den Einsatz im 700 °C-Kraftwerk in Frage kommen.

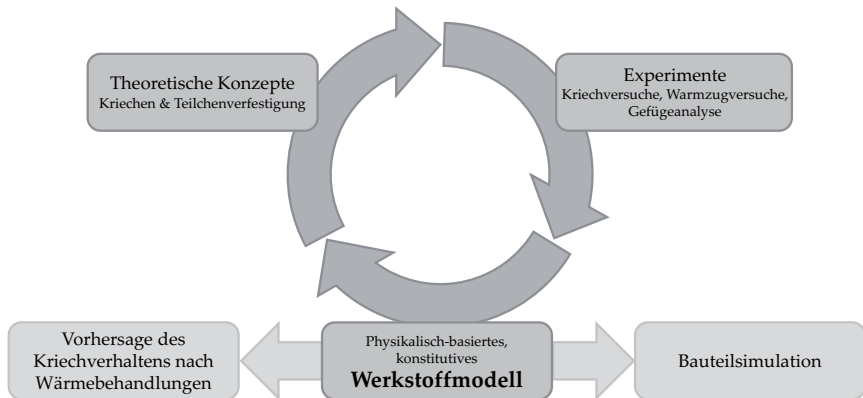


Bild 8.1: Anwendungsfelder des Werkstoffmodells

Im Anschluss wird untersucht, ob es durch gezielten Variation der experimentell ermittelten Variablen im Werkstoffmodell möglich ist, das Kriechverhalten von NiCr23Co12Mo in verschiedenen Wärmebehandlungszuständen vorherzusagen, ohne auf Daten aus Langzeitversuchen zurückzugreifen. Hierzu werden zwei Wärmebehandlungen betrachtet. Eine Auslagerung bei 725 °C und eine veränderte Lösungsglühung wie sie bei Probe 55 aufgetreten ist.

8.1 Finite-Elemente-Methode

8.1.1 Implementierung

Die Bauteilsimulation wird mit der kommerziellen FEM-Software ABAQUS [123] durchgeführt. Für die Berücksichtigung einer Kriechverformung wird das Unterprogramm „User Subroutine CREEP“ über die ABAQUS-interne FORTRAN-Schnittstelle eingebunden. Dieses Unterprogramm dient dazu, für jedes Element eine einachsige äquivalente Kriechdehnungsänderung $\Delta\bar{\epsilon}_{cr}$ zu berechnen, die in Abhängigkeit von der Vergleichsspannung nach von Mises σ_{eq} und des Zeitinkrements Δt sowie gegebenenfalls weitere innerer Variablen definiert sein muss. σ_{eq} und Δt werden jeweils zu Beginn des Unterprogramms aus dem Hauptprogramm abgerufen. Dabei wird angenommen, dass während eines Inkrements keine Änderung der Spannung stattfindet. Nachdem $\Delta\bar{\epsilon}_{cr}$ am Ende des Unterprogramms an das Hauptprogramm übergeben wird, erfolgt die Berechnung der inkrementellen Kriechdehnungskomponenten durch das Hauptprogramm von ABAQUS:

$$\Delta\epsilon_{cr} = \Delta\bar{\epsilon}_{cr} \frac{\partial \sigma_{eq}}{\partial \mathbf{s}} \quad (8.1)$$

Alternativ zu diesem expliziten Berechnungsansatz besteht die Möglichkeit die inkrementelle Kriechdehnung über einen impliziten Ansatz zu bestimmen. Hierfür ist die Definition von $\partial\Delta\bar{\epsilon}_{cr}/\partial\bar{\epsilon}_{cr}$ im Unterprogramm notwendig.

Die Verwendung des Unterprogramms „User Subroutine CREEP“ ermöglicht es also, eine mehrachsige Kriechverformung zu berechnen, ohne das komplette konstitutive Gleichungssystem wie im Unterprogramm „UMAT“ angeben zu müssen und reduziert dadurch die Berechnungszeit.

Prinzipiell erfolgt die Berechnung der Kriechdehnungsänderung $\Delta\bar{\epsilon}_{cr}$ innerhalb des Unterprogramms „User Subroutine CREEP“ analog zu der Vorgehensweise bei der Bestimmung der freien Modellparameter mit EXCEL in Kapitel 7.2.2, siehe **Bild 8.2**. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Vergleichsspannung aus dem Hauptprogramm übernommen wird. Der FORTRAN-Programmcode für das Werkstoffmodell von NiCr23Co12Mo ist im Anhang aufgeführt.

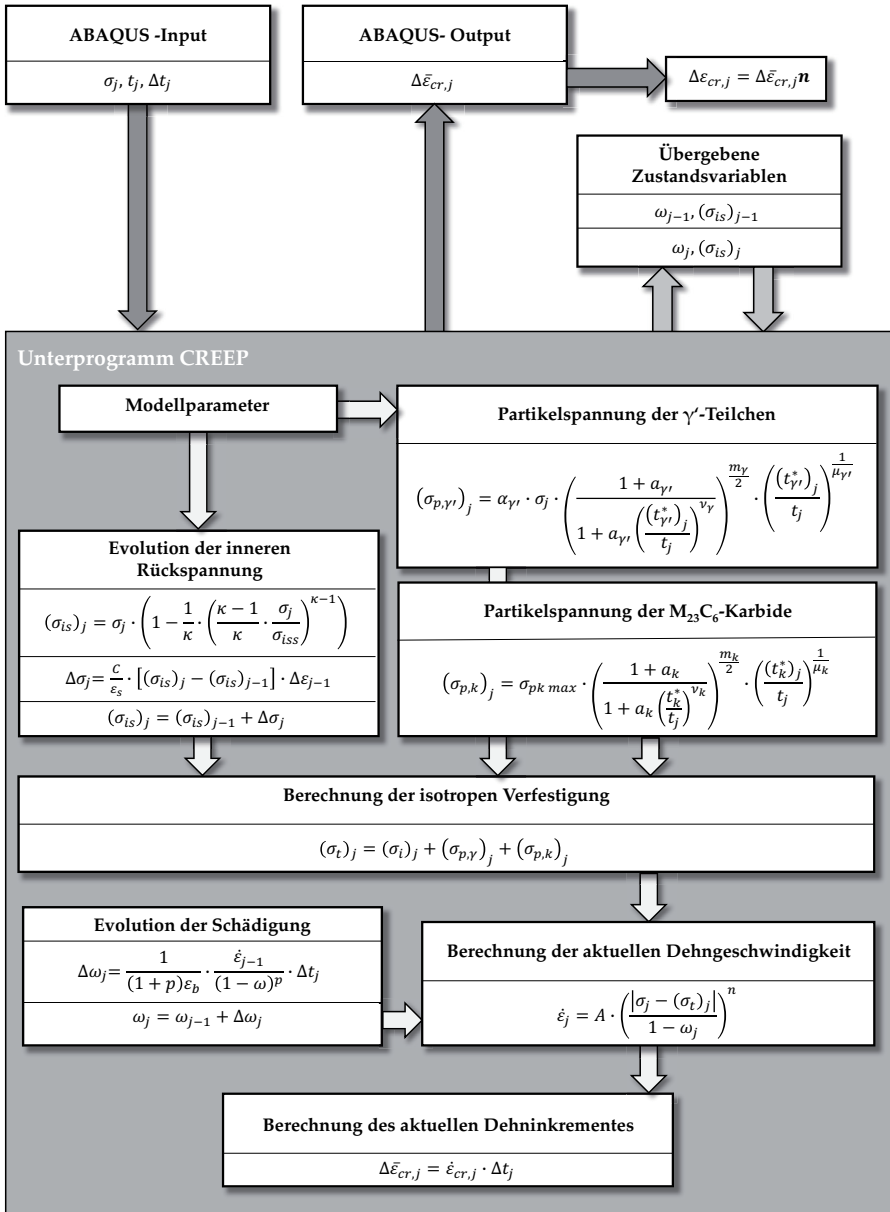


Bild 8.2: Ablauf des Unterprogramms CREEP und Einbindung in ABAQUS

8.1.2 Simulation eines einachsigen Kriechversuchs

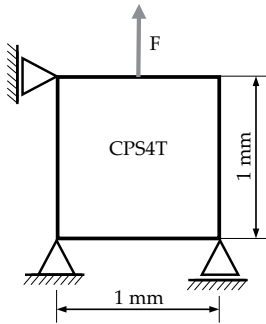


Bild 8.3: Single-Element-Model

Zur Überprüfung der Ergebnisse der FEM-Simulation wird zunächst die Verformung während eines einachsigen Kriechversuchs mit konstanter Kraft in einem „Single-Element-Model“ berechnet, siehe **Bild 8.3**. Hierzu wird ein quadratisches Element im ebenen Spannungszustand gewählt, der Elementtyp CPS4T¹¹. Die Kantenlängen des Elements betragen jeweils 1 mm. Die elastischen Werkstoffeigenschaften sind entsprechend Kapitel 4.2 angegeben. Die Lagerung des Elements ist **Bild 8.3** zu entnehmen.

Die Simulation erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt erfolgt die Berechnung der elastischen Verformung auf Basis der äußeren Kraft F ohne die Berücksichtigung von Kriecheffekten. Im zweiten Schritt wird die Kriechverformung auf Basis des Spannungszustands aus Schritt 1 berechnet. Die Dauer des ersten Inkrements beträgt $\Delta t = 0,02$ h, die maximale Inkrementlänge ist auf $\Delta t < 10$ h begrenzt. Im zweiten Schritt werden aufgrund der großen Dehnungen $> 8\%$ bei der Berechnung geometrische Nichtlinearitäten berücksichtigt. Das Ergebnis der Simulation für $T = 725$ °C und $F = 190$ N ist in **Bild 8.4** dargestellt. Der tabellarische Datensatz mit Angabe aller Einzelkomponenten der Rückhaltespannung und Kriechschädigung ist im Anhang aufgeführt, **Tabelle 12.4**.

Bis zum Zeitpunkt $t = 3000$ h stimmen die berechneten Werte der FE-Simulation für die Kriechdehnung und die Kriechgeschwindigkeit gut mit den Werten der EXCEL-Simulation und somit auch den experimentellen Daten überein. Der relative Fehler zwischen beiden Berechnungen in Bezug auf die Kriechdehnung ist immer kleiner als 5 %. Nach diesem Zeitpunkt entsteht eine zunehmende Diskrepanz zwischen den Werten, wobei die Werte der FE-Simulation für Kriechdehnung und Kriechgeschwindigkeit kleiner sind als die der EXCEL-Simulation. Zum Ende der Simulation beträgt die Abweichung der Kriechdehnungswerte 26 %. Ursache für die Diskrepanz sind Abweichungen zwischen den Spannungswerten σ_{eq} , auf der die ABAQUS-Berechnung beruht und σ_w , die bei der EXCEL-Simulation verwendet wird. Es handelt sich also um ein systematisches Problem. Daher

¹¹ CPS4T: 4-node plane stress thermally coupled quadrilateral, bilinear displacement and temperature

sollte die „User Subroutine CREEP“ nur für die Berechnung von Kriechdehnungen ε_{cr} kleiner 3 % verwendet werden.

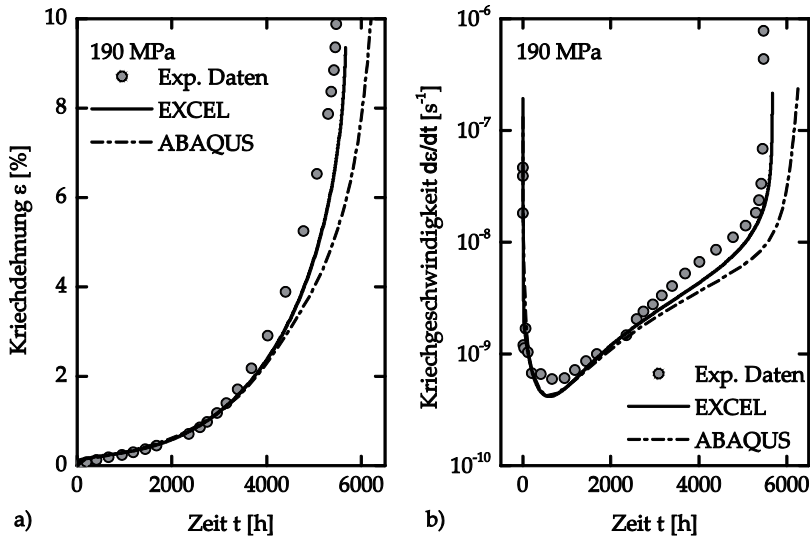


Bild 8.4: Simulation eines einachsigen Kriechversuchs im Single-Element-Model bei 725 °C und 190 MPa

8.2 Bauteilsimulation von dickwandigen Rohren

Im Rahmen NRW.Ziel2-Vorhabens „RoSimEx617“ (Projektnummer EF 2017 C) wurde die „User Subroutine CREEP“ bereits erfolgreich eingesetzt um die Kriechverformung, die durch einen mehrachsigen Spannungszustand hervorgerufen wird, zu berechnen. Die Ergebnisse des Projektes wurden im Rahmen von Konferenzbeiträgen [124, 125] und des Abschlussberichtes des Projektes [9] veröffentlicht und werden in diesem Kapitel zusammenfassend dargestellt.

8.2.1 Bauteilprüfstand

In einem Einzelprüfplatz wurde ein dickwandiges Rohr aus industrieller Fertigung unter Bedingungen eines fossil gefeuerten Kraftwerks mit Frischdampftemperaturen oberhalb von 700 °C geprüft. Fertigung und Betrieb wurde von der StandZeit GmbH durchgeführt. Ausgangsmaterial zur Herstellung des Prüfkörpers war ein Rohrsegment aus der gleichen Charge, aus der auch die Proben für die Laborversuche dieser Arbeit hergestellt

worden sind. Mittels Drahterosion wurde ein ovales Querschnittsprofil eingestellt **Bild 8.5**, ein solches Querschnittsprofil tritt zum Beispiel in gekrümmten Rohrabschnitten auf. Der Aufbau des gesamten Prüfstands ist in **Bild 8.6** und **Tabelle 8.1** erläutert. Das ovale Testrohr hat eine Länge von 490 mm. An das Testrohr ist auf beiden Seiten je ein Adapterstück aus NiCr23Co12Mo angeschweißt. Der Adapter dient dazu, den Übergang von einem ovalen zu einen runden Querschnitt herzustellen. Der Prüfkörper ist beidseitig mit runden Deckeln aus dem austenitischen Stahl X15CrNiSi25-21 verschlossen. Während des Betriebs ist der Prüfkörper senkrecht auf-

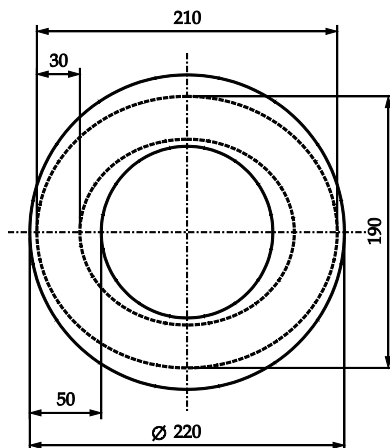


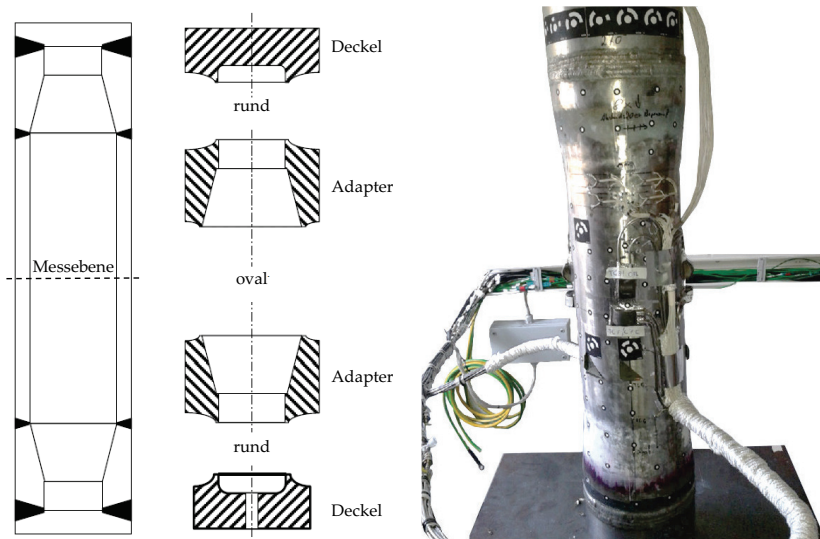
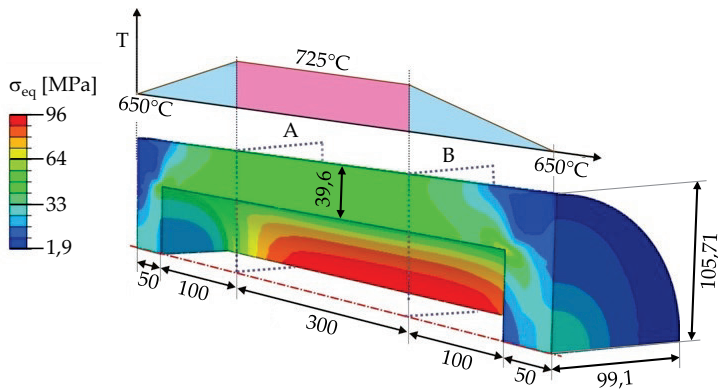
Bild 8.5: Querschnittsprofil für die Herstellung des Bauteilprüfstands

gestellt. Am unteren Deckel ist eine Kabeldurchführung angebracht. Die Aufbringung der thermischen Last wird über Heizmatten auf der Innenseite des Rohrs in den Prüfkörper eingeleitet. Die Innendruckbeanspruchung wird durch Druckluft mit einem herkömmlichen Atemluft-Kompressor aufgebracht. In einer linear-elastischen FEM-Berechnung wurde gezeigt, dass sich im Teststück während des Betriebs über eine Länge von 300 mm eine konstantes Spannungs- und Temperaturprofil einstellt [126], siehe **Bild 8.7**.

Das messtechnische Konzept für den Betrieb und die Überwachung des Prüfkörpers wurde von der TÜV Rheinland Werkstoffprüfung GmbH realisiert. Das Temperaturprofil des Bauteils wird anhand von acht Thermoelementen auf der Innenseite des Prüfkörpers geregelt. Außerdem dienen weitere acht Thermoelemente der Kontrolle. Fünf kapazitive Kriechsensoren nehmen die Verformung des Querschnitts in der Mitte des Teststücks auf. Von diesen sind vier an der Außenseite und einer an der Innenseite angebracht. Ein Kompensations-Kriechsensor wurde an einer spannungsfreien Stelle des Bauteils angebracht.

Tabelle 8.1: Komponenten des Bauteilprüfstands

	Deckel	Adapter	Teststück	Durchführung
Querschnitt	rund	rund auf oval	oval	rund
Länge [mm]	150	150	490	150
Werkstoff	X15CrNiSi25-21	NiCr23Co12Mo	NiCr23Co12Mo	X15CrNiSi25-21

**Bild 8.6:** Aufbau des Bauteilprüfstands [9]**Bild 8.7:** Linear-elastische Berechnung der Auswirkung eines Temperaturgradienten auf ein Rohr mit 10%iger Ovalität [126]

8.2.2 FEM-Simulation

Für die Simulation der Kriechverformung des Rohrquerschnitts wird ein 2D-Modell verwendet, **Bild 8.8**. Diese Vereinfachung der Problemstellung ist gerechtfertigt, da in der linear-elastischen Rechnung gezeigt wurde, dass das Temperatur- und Spannungsprofil über eine Länge von 300 mm konstant ist.

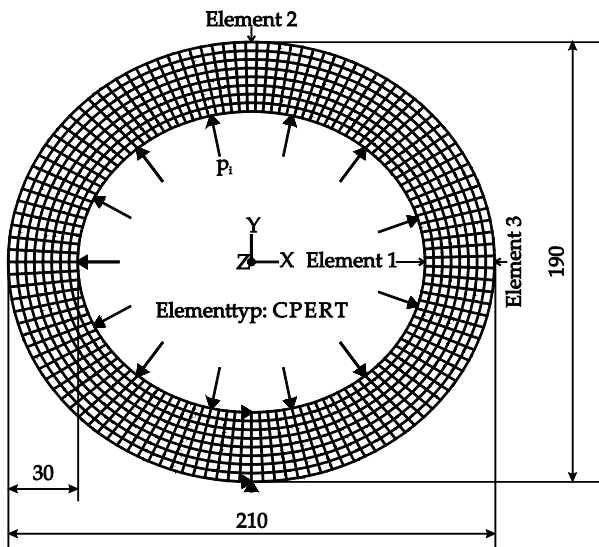


Bild 8.8: 2D-FEM-Modell zur Berechnung der Kriechverformung

Da es sich um ein dickwandiges Rohr handelt, muss zur Berechnung des Spannungsprofils ein ebener Dehnungszustand angenommen werden, weshalb als Elementtyp CPE8RT¹² ausgewählt wird. Die elastischen Werkstoffeigenschaften von NiCr23Co12Mo werden analog zu Kapitel 8.1.2 definiert. Im ersten Berechnungsschritt wird die elastische Verformung und das resultierende Spannungsprofil durch einen Innendruck von $p_i = 245$ bar berechnet, **Bild 8.9a**. Die elastische Dehnung des Rohrs beträgt maximal 0,095 % und tritt bei Position 1 auf.

¹² CPE8RT: 8-node plane strain thermally coupled quadrilateral, biquadratic displacement, bilinear temperature and reduced integration

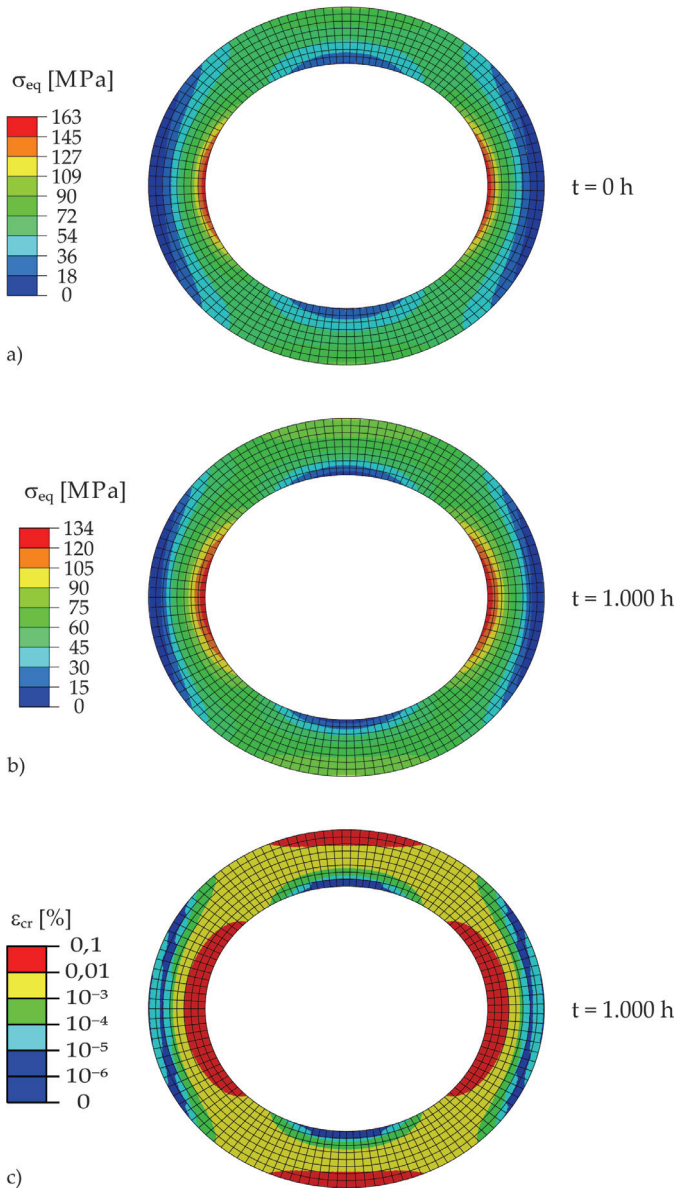


Bild 8.9: Ergebnisse der FEM-Simulation eines ovalen, dickwandigen Rohrs: a)

Vergleichsspannungsprofil nach der elastischen Verformung, b) Vergleichsspannungsprofil nach 1.000 h Kriechen und c) Kriechverformung nach 1.000 h

Im zweiten Schritt erfolgt die Berechnung einer Kriechverformung über 1.000 h und die damit einhergehende Veränderung des Spannungsprofils, **Bild 8.9 b** und **c**. Um einen Vergleich zu experimentellen Messdaten herzustellen, wird in den Elementen 1 bis 3 (**Bild 8.8**) die Kriechdehnung in Abhängigkeit von der Zeit ausgewertet. An diesen Stellen befinden sich die kapazitiven Kriechsensoren im Bauteilversuch. Bei der berechneten Dehnung handelt es sich um die äquivalente Kriechdehnung $\varepsilon_{cr,eq}$, die in ABAQUS wie folgt definiert ist:

$$\varepsilon_{cr,eq} = \int_0^t \sqrt{\frac{3}{2} \dot{\varepsilon}_{cr} : \dot{\varepsilon}_{cr}} dt \quad (8.2)$$

8.2.3 Ergebnis und Diskussion

In **Bild 8.10** sind die Veränderung der Kriechdehnung auf Basis der FEM-Simulation und die Messdaten des Bauteilversuchs abgebildet.

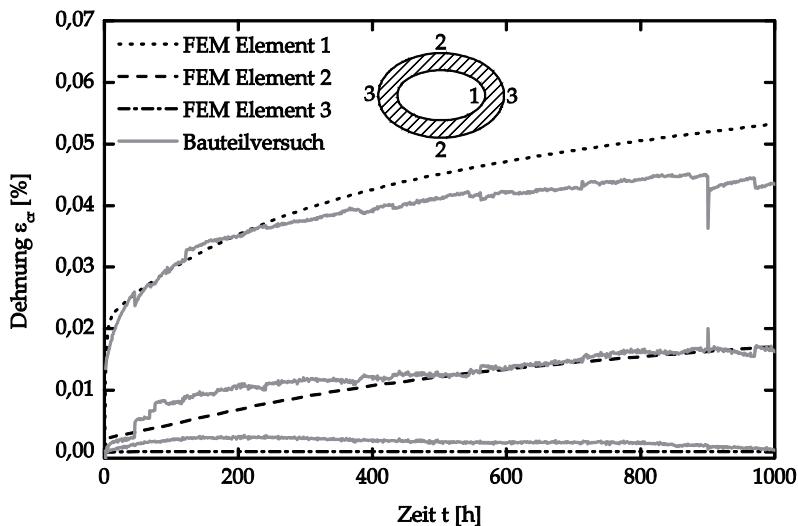


Bild 8.10: Kriechverformung eines ovalen, dickwandigen Rohrs: FEM-Simulation und experimentelle Messdaten

Bei den Werten der FEM-Simulation handelt es sich um die reine Kriechdehnung $\varepsilon_{cr,eq}$ an den außenliegenden Knotenpunkten der Elemente. Die Kriechwerte des Bauteilversuchs wurden in der Darstellung wie folgt aus den reinen Messsignalen gewonnen. Zunächst

wurden äußere Einflüsse auf die Messsignale mit dem Signal des spannungsfreien Kriechsensors kompensiert. An Position 2 und 3 befinden sich je 2 Kriechsensoren auf gegenüber liegenden Außenseiten des Bauteils. Für die Auswertung wurde aus den kompensierten Signalen der beiden Sensoren in einem zweiten Schritt der Mittelwert gebildet. Im Gegensatz zur FEM-Simulation ist es im Experiment nicht möglich, elastische und plastische Verformung strikt voneinander zu trennen. Insbesondere dadurch, dass der Belastungsvorgang, also das Aufbringen von Temperatur und Innendruck, nicht unmittelbar erfolgt, kann der Beginn der Kriechverformung nicht explizit ausgewiesen werden. Basierend auf dieser Tatsache, wurde im dritten Schritt eine Kalibrierung der Messdaten in Form einer absoluten Verschiebung der Dehnungswerte durchgeführt.

Zur Bewertung der Übereinstimmung der Ergebnisse der FEM-Simulation und der Bauteilversuche muss zunächst für beide Fälle die Aussagegenauigkeit überprüft werden. Im Bauteilversuch bestehen folgende Fehlereinflüsse:

1. Die Prozessparameter waren nicht über den gesamten Zeitraum konstant. Die Temperatur schwankte zwischen 720 °C und 724 °C an der Außenwand und zwischen 726 °C und 727 °C an der Innenwand des Prüfkörpers. Der Innendruck wurde in einem Bereich zwischen 230 bar bis 250 bar gehalten.
2. Im Messzeitraum bis 1000 h hat der Kompensationssensor eine fiktive Kriechdehnung von maximal 25 $\mu\text{m/m}$ (0,0025 %) erfasst. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bei dem Langzeiteinsatz der kapazitiven Kriechsensoren bei 725 °C metallische Ablagerungen auf den keramischen Isolationsflächen bilden, die den Widerstand im Sensor ändern und somit das Messsignal verfälschen.

Bei der Entwicklung und Anwendung der FEM-Simulation treten folgende Fehlerquellen auf:

1. Es sind Fehler durch Verwendung des Kriechmodells mit ABAQUS bei Kriechdehnungen $< 3 \%$ in einer Größe von max. 5 % möglich.
2. Der Fehler durch Verwendung einer numerischen Methodik zur Parameteridentifikation beträgt maximal 0,5 % und
3. Die Heterogenität in der Mikrostruktur des Werkstoffs führt dazu, dass nur 80 % der Messdaten mit dem Werkstoffmodell beschrieben werden können.

In Anbetracht der vielen Unsicherheitsfaktoren ist die Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und Bauteilversuch erstaunlich gut. An Position 1, das heißt im Punkt der maximalen Krümmung auf der Rohrrinnenseite, sind die Werte der Kriechdehnung von Simulation und Bauteilversuch bis zum Zeitpunkt von 235 h fast identisch. Das gleiche gilt

für Position 2, das heißt dem Punkt mit minimaler Krümmung an der Rohraußenseite. Hier sind die Werte der Kriechdehnung im Zeitintervall von 0 h bis 50 h sowie 400 h bis 1.000 h nahezu gleich. An Position 3, dem Punkt mit maximaler Krümmung an der Rohraußenseite, sollte laut FEM-Simulation keine Verformung aufgrund von Kriechen auftreten. Tatsächlich sind die Messsignale der zwei Kriechsensoren an dieser Position kleiner als die Signale des Kompensationssensors. Daher liegt eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell und numerisch ermittelten Kriechkurven vor.

8.3 Vorhersage des Einflusses von Wärmebehandlungen

Ziel dieses Abschnitts ist es zu überprüfen, ob es möglich ist, durch Anpassung einzelner Modellparameter das Kriechverhalten von Proben gleicher chemischer Zusammensetzung, jedoch in einem anderen Ausscheidungszustand zu Versuchsbeginn zu berechnen. In Frage kommen drei Gefügestände, die im Rahmen der experimentellen Arbeiten in Kapitel 4.3.2 untersucht wurden, den stabilgeglühten Zustand, den ausgelagerten Zustand und das Verhalten von Probe 55. Auch wenn die Unterschiede zwischen dem mechanischen Verhalten von SG-Material und LG-Material zunächst nicht gravierend erscheinen, war es nicht möglich das Kriechverhalten von NiCr23Co12Mo SG mit dem Werkstoffmodell zu berechnen. Für die beiden anderen Fälle sind jedoch befriedigende Ergebnisse erzielt worden. Von den 18 Modellparametern (siehe **Tabelle 7.1** und **Tabelle 7.2**) mussten lediglich vier Parameter wie folgt angepasst werden: In einem ersten Schritt wurden die Bruchdehnung und die Maximalwerte der Partikelspannung durch die Sekundärkarbide bzw. die γ' -Phase angepasst. Zur weiteren Optimierung wurde in einem zweiten Schritt auch der Maximalwert der inneren Rückspannung σ_{iss} geändert, siehe **Tabelle 8.2**.

Tabelle 8.2: Variationen des Werkstoffmodells

	Urspr. Modell	Probe 55		ausgelagert	
		Variation 1	Variation 2	Variation 3	Variation 4
σ_{iss} [MPa]	35	35	20	35	20
$\sigma_{P,K\ max}$ [MPa]	30	0	0	0	0
$\sigma_{P,\gamma'\ max}$ [MPa]	$0,48 \cdot \sigma_{eq}$	$0,27 \cdot \sigma_{eq}$	$0,27 \cdot \sigma_{eq}$	$0,39 \cdot \sigma_{eq}$	$0,39 \cdot \sigma_{eq}$
ε_B [%]	9,5	30	30	20	20

Für ε_B wurde die realen Bruchdehnung, die in den Kriechversuchen ermittelt wurden, eingesetzt. Bei der Probe 55 haben die metallographischen Untersuchungen gezeigt, dass kaum Sekundärkarbide ausgeschieden wurden, daher wird $\sigma_{P,K\ max} := 0$ gesetzt. Gleiches

gilt für den ausgelagerten Zustand, für den ebenfalls davon ausgegangen werden kann, dass die Sekundärkarbide keinen Einfluss auf das Kriechverhalten haben.

Tabelle 8.3: Variation der maximalen Partikelspannung der γ' -Teilchen

Äußere Spannung σ_a [MPa]	"Alter" der Teilchen bei Erreichen der min. Kriechrate t [h]	Flächenanteil f_A [-]	Teilchen-durchmesser d_T [nm]	Teilchenspannung durch lokales Kletten $\sigma_{p,lok}$ [MPa]
210	563	3,4	50	58
190	1730	7,5	61	80

Der Reduzierung der maximalen Partikelspannung der γ' -Teilchen liegt die folgende Argumentation zugrunde. Bei der Probe 55 beträgt der Flächenanteil der γ' -Teilchen nur 3,4 % anstatt der durchschnittlichen 7,5 %, siehe Kapitel 4.4.2. Ausgehend davon, dass der Zeitpunkt der minimalen Kriechgeschwindigkeit unverändert bleibt, folgt analog zur Vorgehensweise in Kapitel 5.2 der Zusammenhang $\sigma_{p,\gamma' max} = 0,27 \cdot \sigma_{eq}$, siehe **Tabelle 8.3**. Im Fall der ausgelagerten Proben ist der Flächenanteil der γ' -Phase in den Proben unverändert. Die γ' -Teilchen müssen jedoch bei Erreichen der maximalen Versetzungsdichte aufgrund der vorhergegangenen Auslagerungszeit bereits deutlich größer sein als bei dem LG-Material. Analog zu Kapitel 5.2 folgt der Zusammenhang $\sigma_{p,\gamma' max} = 0,39 \cdot \sigma_{eq}$.

Diese Anpassungen im Modell führen dazu, dass die berechneten Kurven erheblich besser mit den experimentellen Werten übereinstimmen, als die des ursprünglichen Modells, siehe **Bild 8.11** und **Bild 8.12**, Modellvariation 1 bzw. 3. Mittel einer Regression des Sättigungswerts der inneren Rückspannung kann eine weitere Verbesserung erreicht werden. In Folge wird der experimentell ermittelte Wert von 35 MPa auf 20 MPa gesenkt, siehe **Bild 8.11** und **Bild 8.12**, Modellvariation 2 bzw. 4. Dies bedeutet im Rückschluss, dass die Versetzungsdichte im sekundären Kriechbereich bei den ausgelagerten Proben niedriger sein müsste als im LG-Zustand.

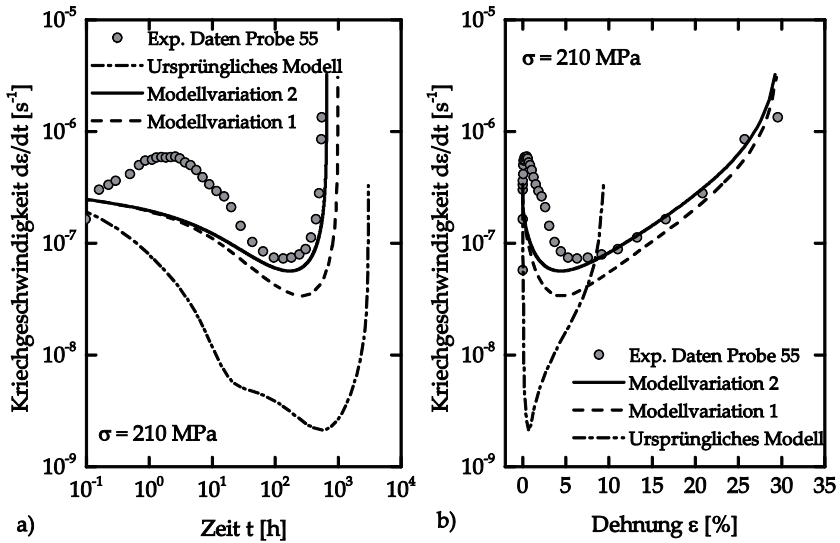


Bild 8.11: Berechnung des Kriechverhaltens von Probe 55 bei einer Belastung von 210 MPa

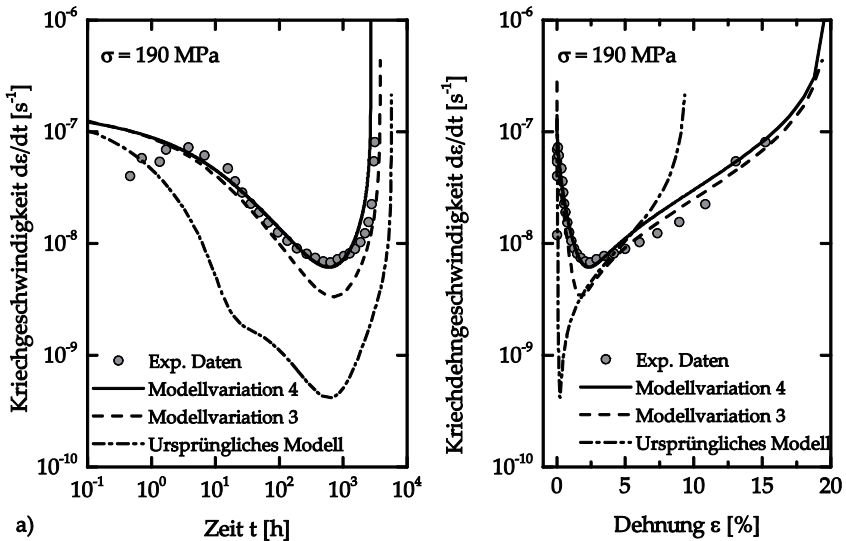


Bild 8.12: Berechnung des Kriechverhaltens von ausgelagerten Proben bei einer Belastung von 190 MPa

9 Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

9.1.1 Methodik

Im Rahmen der Arbeit konnten die vielfältigen Einflüsse der Mikrostruktur von NiCr23Co12Mo auf die Kriechverformung entschlüsselt werden. Zur Analyse der Kriechmechanismen wurden grundlegende Theorien zur Versetzungsbewegung und deren Beeinflussung durch Teilchen anhand von experimentellen Arbeiten überprüft. Durch die Kombination von Messergebnissen aus Warmzug- und Kriechversuchen sowie mikroskopischen Gefügeuntersuchungen konnten den einzelnen verfestigenden Mechanismen Spannungsbeiträgen zugeordnet werden. Es ist somit gelungen, die Beträge zur Rückhaltungsspannung aufgrund der Teilchenverfestigung und der Verfestigung durch Versetzungsbildung unabhängig voneinander zu bestimmen. Die Teilchenverfestigung setzt sich dabei aus einem Anteil durch feine Sekundärkarbide und einem Anteil, der durch γ' -Teilchen hervorgerufen wird, zusammen. Hervorzuheben sind insbesondere der komplexe Ausscheidungsprozess der Karbide und deren Wechselwirkung mit Versetzungen, der beschrieben und quantifiziert wurde.

9.1.2 Kriechen der teilchenverfestigten Typ-A-Legierung NiCr23Co12Mo

Einfluss von Karbiden

Zu Beginn einer Kriechbeanspruchung bei 725 °C scheiden sich feine, Cr-reiche Sekundärkarbide an freien Versetzungen, im Saum von großen Karbiden und Korngrenzen, sowie auf Gleitbahnen aus. Dies führt zu einer Grenzflächenverankerung der Versetzungen und verhindert die plastische Verformung des Werkstoffs. Der maximale Volumenanteil der Sekundärkarbide ist bereits nach wenigen Stunden vollständig ausgeschieden, die Partikelspannung zu diesem Zeitpunkt beträgt ca. 30 MPa. Bei fortschreitender Auslagerungsdauer bzw. Kriechbeanspruchung lösen sich die Cr-reichen Sekundärkarbide auf. Anstatt dessen bilden sich thermisch stabilere Mo-reiche Korngrenzkarbide. Die Teilchenverfestigung durch die Sekundärkarbide verliert nun an Wirkung. Die Sekundärkarbide interagieren somit vornehmlich mit den freien Versetzungen, die bereits zu Beginn der Kriechbeanspruchung im Werkstoff vorhanden sind.

Einfluss von γ' -Teilchen

Die Ausscheidung der γ' -Phase erfolgt deutlich langsamer als die der Sekundärkarbide. Die γ' -Teilchen scheiden sich homogen aus. Der ausgeschiedene Flächenanteil beträgt zwischen 6 % und 8 %, nach 8.000 h beträgt der mittlere Teilchendurchmesser ca. 80 nm. γ' -Teilchen führen zu einer Teilchenverfestigung aufgrund von lokalem Klettern. Mit steigender Anzahl an freien Versetzungen vergrößert sich der Einfluss der γ' -Teilchen während der Kriechbeanspruchung. Ein Wechsel von lokalem Klettern zum Orowanmechanismus wurde bei den untersuchten Spannungsniveaus nicht beobachtet. Die durch die γ' -Teilchen hervorgerufene Partikelspannung zum Zeitpunkt der minimalen Kriechgeschwindigkeit ist abhängig von der Belastung, in einachsigen Laborversuchen beträgt sie ca. 47% der äußeren Spannung.

Evolution der Versetzungsstruktur

Die Entwicklung der Versetzungsstruktur in NiCr23Co12Mo während einer Kriechbeanspruchung ist abhängig vom Wärmebehandlungszustand der Legierung. Liegt die Legierung im lösungsgeglühten Zustand vor, bildet sich kein Subkorngefüge aus. Die Versetzungen ordnen sich auf Gleitbahnen an. TEM-Aufnahmen legen nahe, dass sich im Gegensatz dazu im stabilgeglühten Zustand eine Subkornstruktur ausbildet. Nach einer Auslagerung bei 725 °C kann bei NiCr23Co12Mo inverses Kriechen beobachtet werden, das bedeutet, dass im primären Kriechbereich eine Werkstoffentfestigung auftritt. Dies ist typisch für mischkristallverfestigte Werkstoffe, bei denen sich keine Subkornstruktur ausbildet. Der Sättigungswert der inneren Rückspannung im lösungsgeglühten Zustand beträgt ca. 35 MPa.

Werkstoffschädigung und Bruch

Bei den durchgeführten Warmzugversuchen an NiCr23Co12Mo im lösungsgeglühten Zustand sinkt die Bruchdehnung durch eine Reduzierung der Dehngeschwindigkeit bis auf 10^{-6} s^{-1} von 80 % auf 30 %. Diese Veränderung im Verformungsverhalten ist auf die Teilchenverfestigung zurückzuführen. Bereits bei Warmzugversuchen mit Dehngeschwindigkeiten unterhalb von 10^{-4} s^{-1} kann ein interkristalliner Bruch beobachtet werden, die Schädigung beruht in diesem Fall auf der Bildung von keilförmigen Rissen an den Korngrenzen-Tripelpunkten. Bei einer Kriechbeanspruchung liegt die Bruchdehnung im lösungsgeglühten Zustand zwischen 5 % und 12%. Das ebenfalls interkristalline Schädigungsbild in den Kriechversuchen zeichnet sich durch Porenbildung an den Korngrenzen aus.

9.1.3 Modellentwicklung

Es ist gelungen, ein konstitutives Werkstoffmodell für die Kriechverformung von NiCr23Co12Mo im lösungsgeglühtem Zustand zu entwickeln. Das Modell wurde auf Basis von Kriechversuchen bei 725 °C und äußeren Spannungen zwischen 150 MPa und 250 MPa erstellt. Grundlage der Modellentwicklung bilden die Definition der viskoplastischen Verformung durch Chaboche, sowie Evolutionsgleichungen für die innere Rückspannung und Teilchenverfestigung durch El-Magd. Hierdurch lassen sich die Ver- und Entfestigung in NiCr23Co12Mo durch Cr-reiche Sekundärkarbide, Versetzungen und Gefügeschädigung abbilden. Darüber hinaus wurde eigenständig eine Evolutionsgleichung für die Teilchenverfestigung durch γ' -Teilchen entwickelt. Ein Großteil der Parameter in dem so entstandenen Differentialgleichungssystem konnte im Vorfeld mit Hilfe der experimentellen Arbeiten identifiziert werden. Physikalische Effekte wie zum Beispiel die Teilchenvergrößerung werden somit explizit berücksichtigt.

Das Werkstoffmodell wurde erfolgreich mittels der „User-Subroutine CREEP“ in die FEM-Software ABAQUS eingebettet. Kriechverformungen, die durch einen mehrachsigen Spannungszustand hervorgerufen werden, können somit bis zu einer plastischen Dehnung von 3 % numerisch bestimmt werden. Anhand einer Bauteilsimulation von dickwandigen Rohren konnten die Grenzen, aber auch das Potential des Werkstoffmodells aufgezeigt werden. Die Heterogenität der Mikrostruktur von NiCr23Co12Mo, sowie die Sensibilität des Ausscheidungsverhalten der γ' -Phase führen zu starken Schwankungen bei der Kriechverformungen in Laborversuchen. Im Vergleich mit Messdaten aus einem Bauteilversuch an Rohren liefert die Bauteilsimulation eine gute Vorhersage der Kriechverformung.

9.2 Ausblick

Offene Fragestellungen im Bereich der Grundlagenforschung

Die Kriechmechanismen von NiCr23Co12Mo im lösungsgeglühtem Zustand sind im Rahmen dieser Arbeit intensiv untersucht worden und können schlüssig erläutert werden. Der Einfluss einer Veränderung des Ausscheidungszustands durch Wärmebehandlungen vor dem eigentlichen Kriechprozess wirft jedoch weitere Fragen auf. Im lösungsgeglühtem Zustand ist die Wirkung der Sekundärkarbide stark beschränkt auf den primären Kriechbereich. Gerade innerhalb dieses Bereiches gibt es jedoch nur marginale Unterschiede zwischen dem Kriechverhalten von lösungsgeglühtem und stabilgeglühtem Material. Der gravierendste Unterschied in Bezug auf die Verformung, nämlich die stark erhöhte Duktilität

des stabilgeglühten Zustands, tritt erst deutlich später auf. Die Grenzflächenverankerung der Versetzungen durch Sekundärkarbide zu Beginn des Kriechprozesses hat möglicherweise einen großen Einfluss auf das entstehende Versetzungsnetzwerk und somit Auswirkungen auf den gesamten Kriechprozess. Zum Verständnis der Mechanismen sind weitere intensive Untersuchungen notwendig. Gleiches gilt für die Wechselwirkung zwischen γ' -Teilchen und Versetzungen. Auch hier sind weiterführende TEM-Untersuchungen erforderlich.

Kombination des Werkstoffmodells mit thermodynamischen Simulationen

Den größten Erkenntnisgewinn dieser Arbeit liefern die Evolutionsgleichungen zur Beschreibung der Teilchenverfestigung durch Karbide und der γ' -Phase. Der Einsatz von thermodynamischen Simulationen ermöglicht es, die Änderung der Partikelspannung von γ' -Teilchen bei anderen Einsatztemperaturen sowie Variationen in der chemischen Zusammensetzung der Legierung abzuschätzen. Als Beispiel sind in **Bild 9.1** zwei Phasendiagramme abgebildet, die mit der Software MatCalc [127] erstellt wurden.

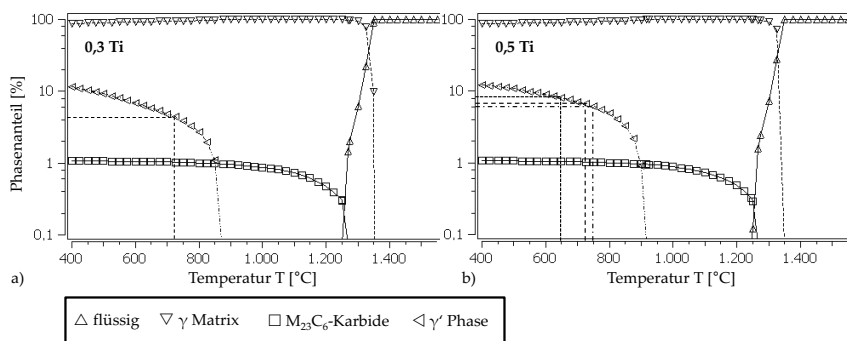


Bild 9.1: Phasendiagramme von NiCr23Co12Mo in zwei verschiedenen Legierungsvariationen: a) mit 0,3 Gew.-% Titan und b) mit 0,5 Gew.-% Titan. Berechnet mit MatCalc [127]

Der Phasenanteil der γ' -Phase bei 725 °C in einer Legierungsvariante mit 0,5 Gew.-% Titan beträgt ca. 6,8 %. Sinkt der Titangehalt in der Legierung auf 0,3 Gew.-%, wird nur noch 4 % Phasenanteil an γ' -Phase ausgeschieden. Die Auswirkungen auf die Partikelspannung bei einer solchen Reduzierung des Phasenanteils der γ' -Phase wurde im Rahmen der Arbeit bereits erfolgreich untersucht. Auch der Einfluss der Temperatur auf die Partikelspannung der γ' -Teilchen könnte zukünftig mittels der Änderung des Phasenteils bestimmt werden. Durch den Einsatz von thermodynamischen Simulationen können somit die Erkenntnisse

dieser Arbeit auf neue Einsatzparameter übertragen werden. Weiterhin ermöglicht die Kombination der thermodynamischen Simulation mit dem Werkstoffmodell für NiCr23Co12Mo die Vorhersage des Einflusses der chemischen Zusammensetzung des Werkstoffs und kann somit zur Unterstützung bei der Entwicklung neuer Wärmebehandlungen und Legierungsvariationen herangezogen werden.

Klimawandel

Im Rahmen der UN-Klimakonferenz im Dezember 2015 in Paris wurde erneut das Ziel bestätigt, die weltweiten Treibhausgasemissionen auf deutlich unterhalb von 2 % zu senken [128]. Zum Erreichen dieses Ziels ist in den letzten Jahren der flexible Betrieb von konventionellen Kraftwerken in den Fokus der Kraftwerksforschung gerückt. Auch in Bezug auf Flexibilisierung spielen Nickelbasis-Legierungen eine strategische Rolle. Aufgrund der Beschränkung des im Rahmen dieser Arbeit aufgestellten Werkstoffmodells zur Berechnung der viskoplastischen Dehnung von NiCr23Co12Mo bei 725 °C und reiner Kriechbeanspruchung ist es bisher nur sehr begrenzt zur Bauteilauslegung zukünftiger Kraftwerkskomponenten geeignet. Eine Erweiterung des Modells mit einem kinematischen Rückspannungstensor, entsprechend der Arbeit von Maier und Schlesinger [81, 129] sowie die Kombination mit thermodynamischen Simulationen birgt jedoch ein vielfältiges Einsatzpotential.

10 Literatur

- 1 *International Energy Agency*. World Energy Outlook 2011. Paris: OECD Publishing; 2011
- 2 *World Energy Council*. World Energy Perspective. Energy Efficiency Technologies [Overview Report]. London; 2013
- 3 *International Energy Agency*. World Energy Outlook 2015. Paris: OECD Publishing; 2015
- 4 *Franke J, Kral R, Wittchow E*. Steam Generators for the Next Generation of Power Plants. Aspects of Design and Operating Performance. VGB PowerTech 1999; 1: 40–45
- 5 *Maile K*. Qualification of Ni-Based Alloys for Advanced Ultra Supercritical Plants. 6th International Conference on Creep, Fatigue and Creep-Fatigue Interaction 2013; 55: 214–220; DOI: 10.1016/j.proeng.2013.03.245
- 6 *Hosier JC, Tillack DJ*. INCONEL alloy 617: A New High-Temperature Alloy. Metals Engineering Quarterly 1972; 12 (August): 51–55
- 7 *Blum W, Reppich B*. Creep of Particle-Strengthened Alloys. In: Wilshire B, Evans RW, Hrsg. Creep behaviour of crystalline solids. (2nd International conference on 'Creep and fracture of engineering materials and structures'; Swansea, April 1984). vol. 3. Progress in creep and fracture. Swansea: Pineridge Press; 1985: 83–135
- 8 *Kassner ME*. Fundamentals of creep in metals and alloys. 2. Aufl. Amsterdam, London: Elsevier; 2009
- 9 *Kranz A, Lüdenbach G, Broeckmann C, Haan J*. Rohr-Simulations-Experiment Alloy 617 (RoSimEx617). Schlussbericht [NRW.Ziel2, Förderkennzeichen EF/2017C]. Jülich; 2015
- 10 *Broeckmann C, Beiss P*. Werkstoffkunde I [Vorlesungsskript]. Aachen: RWTH Aachen; 2010
- 11 *Frost HJ, Ashby MF*. Deformation-mechanism maps. The plasticity and creep of metals and ceramics. Oxford [Oxfordshire], New York: Pergamon Press; 1982
- 12 *Bürgel R, Maier H, Niendorf T*. Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik. Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen. Wiesbaden: Wiewge + Teubner Verlag; 2011

- 13 Nix WD, Gibeling JC. Mechanisms of Time-Dependent Flow and Fracture of Metals. In: Raj R, Hrsg. Flow and fracture at elevated temperatures. Papers presented at the 1983 ASM Materials Science Seminar; 1-2 Oct. 1983. Philadelphia, Pa. Metals Park, Ohio: American Soc. for Metals; 1985: 1–63
- 14 Derby B, Ashby MF. Microstructural Model for Primary Creep. *Acta Metallurgica* 1987; 35 (6): 1349–1353
- 15 Basinski ZS. Thermally activated glide in face-centred cubic metals and its application to the theory of strain hardening. *Philosophical Magazine* 1959; 4 (40): 393–432; DOI: 10.1080/14786435908233412
- 16 Monkman FC, Grant NJ. An empirical relationship between rupture life and minimum creep rate in creep rupture tests. *Proc. ASTM* 1956; 56: 593–605
- 17 Norton FH. *The Creep of Steel at High Temperatures*. London; 1929
- 18 Martin JL. Creep of Pure Metals. In: Wilshire B, Evans RW, Hrsg. Creep behaviour of crystalline solids. (2nd International conference on 'Creep and fracture of engineering materials and structures'; Swansea, April 1984). vol. 3. Progress in creep and fracture. Swansea: Pineridge Press; 1985: 1–32
- 19 Brown AM, Ashby MF. On the Power-Law Creep Equation. *Scripta Metallurgica* 1980; 14 (12): 1297–1302
- 20 Nix WD, Ilschner B. Mechanisms Controlling Creep of Single Phase Metals and Alloys. In: Haasen P, Gerold V, Kosterz G, Hrsg. Strength of metals and alloys. Proceedings of the 5th International Conference, Aachen, Federal Republic of Germany, August 27-31, 1979. International series on the strength and fracture of materials and structures. Toronto, New York: Pergamon Press; 1980, c1979-c1980: 1503–1530
- 21 Larson FR, Miller J. A time-temperature relationship for rupture and creep stresses. *Trans. ASME* 1952; 74 (5): 765–775
- 22 Roth HA, Davis CL, Thomson RC. Modeling solid solution strengthening in nickel alloys. *Metall and Mat Trans A* 1997; 28 (6): 1329–1335; DOI: 10.1007/s11661-997-0268-2
- 23 Gypen LA, Deruyttere A. Multi-component solid solution hardening. *J Mater Sci* 1977; 12 (5): 1034–1038; DOI: 10.1007/BF00540988
- 24 Feltham P. Solid solution hardening of metal crystals. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1968; 1 (3): 303–308; DOI: 10.1088/0022-3727/1/3/305

-
- 25 *Ahmadi MR, Povoden-Karadeniz E, Whitmore L et al.* Yield strength prediction in Ni-base alloy 718Plus based on thermo-kinetic precipitation simulation. *Materials Science and Engineering: A* 2014; 608: 114–122; DOI: 10.1016/j.msea.2014.04.054
 - 26 *Mohamed FA, Langdon TG.* The transition from dislocation climb to viscous glide in creep of solid solution alloys. *Acta Metallurgica* 1974; 22 (6): 779–788; DOI: 10.1016/0001-6160(74)90088-1
 - 27 *Sherby OD, Burke PM.* Mechanical behavior of crystalline solids at elevated temperature. *Progress in Materials Science* 1968; 31 (13): 323–390; DOI: 10.1016/0079-6425(68)90024-8
 - 28 *Oikawa H., Langdon TG.* The Creep Characteristics of Pure Metals and Metallic Solid Solutions Alloys. In: Wilshire B, Evans RW, Hrsg. *Creep behaviour of crystalline solids. (2nd International conference on 'Creep and fracture of engineering materials and structures'; Swansea, April 1984).* vol. 3. *Progress in creep and fracture.* Swansea: Pineridge Press; 1985: 33–82
 - 29 *Ardell AJ.* Precipitation hardening. *MTA* 1985; 16 (12): 2131–2165; DOI: 10.1007/BF02670416
 - 30 *Kozar RW, Suzuki A, Milligan WW et al.* Strengthening Mechanisms in Polycrystalline Multimodal Nickel-Base Superalloys. *Metall and Mat Trans A* 2009; 40 (7): 1588–1603; DOI: 10.1007/s11661-009-9858-5
 - 31 *Hornbogen E.* Festigkeitssteigerung durch Ausscheidung. In: Dahl W, Hrsg. *Grundlagen des Festigkeits- und Bruchverhaltens.* Düsseldorf; 1974: 86–100
 - 32 *Greenwood G.* The growth of dispersed precipitates in solutions. *Acta Metallurgica* 1956; 4 (3): 243–248; DOI: 10.1016/0001-6160(56)90060-8
 - 33 *Bender HJ.* Ostwaldreifung und Agglomeration beim Flüssigphasensintern, Dr.-Ing. Dissertation [Dissertation]. Aachen: RWTH Aachen; 1994
 - 34 *Lifshitz IM, Slyozov VV.* The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1961; 19 (1–2): 35–50; DOI: 10.1016/0022-3697(61)90054-3
 - 35 *Wagner C.* Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 1961; 65 (7–8): 581–591

-
- 36 Kranz A. Mechanisches Hochtemperaturverhalten der Aluminiumlegierung AA2024 in Abhängigkeit vom Umformprozess und Wärmebehandlungszustand [Dissertation]. Aachen: RWTH Aachen; 2002
- 37 Straub S, Meier M, Ostermann J *et al.* Entwicklung der Mikrostruktur und der Festigkeit des Stahles X20CrMoV 12 1 bei 823 K während Zeitstandbeanspruchung und Glühung. VGB Kraftwerkstechnik 1993; 73 (8): 744–752
- 38 Brown LM, Ham RK. Dislocation–particle interactions. In: Kelly A, Nicholson R, Hrsg. Strengthening methods in crystals. New York: Halstead Press Division, Wiley; 1972: 22–28
- 39 Arzt E, Ashby MF. Threshold stresses in materials containing dispersed particles. Scripta Metallurgica 1982; 16 (11): 1285–1290; DOI: 10.1016/0036-9748(82)90484-7
- 40 Magnusson H, Sandström R. The Role of Dislocation Climb across Particles at Creep Conditions in 9 to 12 Pct Cr Steels. Metall and Mat Trans A 2007; 38 (10): 2428–2434; DOI: 10.1007/s11661-007-9280-9
- 41 Magnusson H. Creep modelling of particle strengthened steel. Stockholm: AJ E-Print AB; 2010
- 42 Magnusson H, Sandström R. Modeling Creep Strength of Welded 9 to 12 Pct Cr Steels. Metall and Mat Trans A 2010; 41 (13): 3340–3347; DOI: 10.1007/s11661-010-0449-2
- 43 Gandhi C, Ashby M, Taplin D. Fracture-Mechanism Maps for Nickel, Silver, Aluminium and Lead and certain of their alloys; 1978; Stand: 17.09.2012
- 44 Broeckmann C. Kriechen partikelverstärkter metallischer Werkstoffe. Nr. 612. Fortschritt-Berichte / VDI Grund- und Werkstoffe, Kunststoffe. Düsseldorf: VDI-Verl.; 2001
- 45 Kachanov LM. The theory of creep. Boston Spa: National Lending Library for Science & Technology; 1967
- 46 Rabotnov YN. Creep Problems in Structural Members. Amsterdam, London: North Holland Publishing Company; 1969
- 47 Shaker C. Zeitstandverhalten metallischer Werkstoffe bei veränderlicher Beanspruchung [Doktorarbeit]. Aachen: RWTH Aachen; 1991
- 48 Dyson BF. Creep and fracture of metals. Mechanisms and mechanics. Rev. Phys. Appl. (Paris) 1988; 23 (4): 605–613; DOI: 10.1051/rphysap:01988002304060500

-
- 49 Perrin I, Hayhurst DR. Creep constitutive equations for a 0.5Cr–0.5Mo–0.25V ferritic steel in the temperature range 600–675°C. The Journal of Strain Analysis for Engineering Design 1996; 31 (4): 299–314; DOI: 10.1243/03093247V314299
- 50 Rice J, Tracy D. On the ductile enlargement of voids in triaxial stress fields. J. Mech. Phys. Solids 1969 (17): 201–217
- 51 Hayhurst DR. CDM mechanism-based modelling of tertiary creep: ability to predict the life of engineering components. Arch. Mech. 2005; 57 (57): 71–100
- 52 Yao H, Xuan F, Wang Z et al. A review of creep analysis and design under multi-axial stress states. Nuclear Engineering and Design 2007; 237 (18): 1969–1986; DOI: 10.1016/j.nucengdes.2007.02.003
- 53 Valbruna AG. Valbruna SG 1 / Nickel 200/201. 2.4066/2.4068 [Werkstoffdatenblatt]
- 54 El-Magd E. Hochtemperaturwerkstofftechnik. Festigkeit, Deformation und Bruch. Berichte aus der Werkstofftechnik. Aachen: Shaker; 2007
- 55 Deutsche Norm. Warmfeste Stähle, Nickel- und Cobaltlegierungen; Deutsche Fassung. 2008. Aufl.; DE30027018 (DIN EN 10302). Berlin: Beuth Verlag GmbH; 2008-06-00 (2008-06-00)
- 56 Reed RC. The superalloys: fundamentals and applications. Cambridge University Press; 2006
- 57 Ricks RA, Porter AJ, Ecob RC. The growth of gamma prime precipitates in nickel-base superalloys. Acta Metallurgica 1983 (31): 43–53
- 58 Special Metals Corporation. INCONEL® alloy 617 (Publication Number SMC-029)
- 59 Nickel H, Schubert F, Schuster H. Evaluation of Alloys for advanced High-Temperature Reactor Systems. Nuclear Engineering and Design 1984 (78): 251–265
- 60 Osthoff W, Schuster H, Ennis P et al. Creep and Relaxation Behavior of Inconel-617. Nuclear Technology 1984; 66 (2): 296–307
- 61 Benz J, Lillo T, Wright RN. Aging of Alloy 617 at 650 and 750°C. INL. Idaho Falls, Idaho, USA; 2013
- 62 Klenk A. MARCKO-DE 2: Neue Rohrwerkstoffe für Dampferzeuger mit Wirkungsgraden über 50% [Abschlussbericht des Forschungsvorhaben]; 2005: 1–91 (2005)
- 63 Schmidt K, Materialprüfungsanstalt. MARCKO 700: Werkstoffqualifizierung für das 700/720 [Grad] C-Kraftwerk: Forschungsvorhaben ; Abschlussbericht - final report ;

Vorhabenszeitraum: 01.08.2004 bis 31.12.2009 ; Projekt AVIF A215/S 24/10073/03, MPA
Auftragsnummer: 8329 000 000; 2010

- 64 Schubert J. Neuauswertung des Zeitstandverhaltens von lösungsgeglühtem Alloy 617 samt seiner Schweißverbindungen im Temperaturbereich 550 - 1000 °C. In: Forschungsvereinigung Warmfeste Stähle und Hochtemperaturwerkstoffe, Hrsg. Proc 33. Vortragsveranstaltung am 26. November 2010. Düsseldorf; 2010: 91–106
- 65 Schmidt G, Foß K, Hölzel C, Rossberger D, Krogh O, Jensen SA, Madsen JL, Billard P, Gierschner G, Ullrich C, Ghiribelli L, Tak KG, Klaue F, Huysmans S, Mohrmann R, Möbius A, Edelmann H, Stolzenberger C, Polenz S. Component test facility for a 700 °C power plant (Comtes700). Bd. 25921. EUR. Luxembourg: Publications Office; 2013
- 66 Wright JK, Wright RN. Creep Rupture of Pressurized Alloy 617 Tubes. Idaho Falls, Idaho, USA; 2013
- 67 Totemeier TC, Tian H, Clark DE, Simpson JA. Microstructure And Strength Characteristics Of Alloy 617 Welds. Idaho Falls, Idaho, USA; 2005
- 68 Totemeier TC, Ren W. Procurement and Initial Characterization of Alloy 230 and CMS Alloy 617. Idaho Falls, Idaho, USA; 2006
- 69 Wright RN. Summary of Studies of Aging and Environmental Effects on Inconel 617 and Haynes 230. Idaho Falls, Idaho, USA; 2006
- 70 Verband der TÜV e.V. Hochwarmfeste Nickelbasislegierung NiCr23Co12Mo Werkstoff-Nr. 2.4663. 06. Aufl. (WB 485). Köln: TÜV Media GmbH; 2013 (06.2013); Stand: 19.12.2014
- 71 Mo K, Lovicu G, Tung H et al. High Temperature Aging and Corrosion Study on Alloy 617 and Alloy 230. Journal of Engineering for Gas Turbines an Power 2011 (133): 052908-1 - 052908-9
- 72 Wu Q, Song H, Swindeman R et al. Microstructure of Long-Term Aged IN617 Ni-Base Superalloy. Metall and Mat Trans A 2008; 39 (11): 2569–2585; DOI: 10.1007/s11661-008-9618-y
- 73 Tytko D, Choi P, Klöwer J et al. Microstructural evolution of a Ni-based superalloy (617B) at 700 °C studied by electron microscopy and atom probe tomography. Acta Materialia 2012; 60 (4): 1731–1740; DOI: 10.1016/j.actamat.2011.11.020

-
- 74 Gariboldi E, Cabibbo M, Spigarelli S *et al.* Investigation on precipitation phenomena of Ni-22Cr-12Co-9Mo alloy aged and crept at high temperature. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 2008; 85 (1-2): 63–71; DOI: 10.1016/j.ijpvp.2007.06.014
- 75 Cabibbo M, Gariboldi E, Spigarelli S *et al.* Creep behavior of INCOLOY alloy 617. *J Mater Sci* 2008; 43 (8): 2912–2921; DOI: 10.1007/s10853-007-1803-7
- 76 Knezevic V, Schneider A, Koschlig B *et al.* Vallourec & Mannesmann activities on Ni-based materials for advanced ultra super critical power plant application. *Forschungsvereinigung Warmfeste Stähle und Hochtemperaturwerkstoffe*; 34. Vortragsveranstaltung am 25. November 2011: 5–15
- 77 Chomette S, Gentzbittel J, Viguier B. Creep behaviour of as received, aged and cold worked INCONEL 617 at 850°C and 950°C. *Journal of Nuclear Materials* 2010; 399 (2-3): 266–274; DOI: 10.1016/j.jnucmat.2010.01.019
- 78 Mankins WL, Hosier JC, Bassford TH. Microstructure and phase stability of INCONEL alloy 617. *MT* 1974; 5 (12): 2579–2590; DOI: 10.1007/BF02643879
- 79 Krishna R, Hainsworth SV, Atkinson HV *et al.* Microstructural analysis of creep exposed IN617 alloy. *Mats. Sci. Tech.* 2010; 26 (7): 797–802; DOI: 10.1179/026708309X12584564052094
- 80 Speicher M, Klenk A, Maile K. Behavior of Nickel Alloys for USC-Plant Components. In: 39th MPA-Seminar; 2013
- 81 Maier G. Mikrostruktur, Verformung und Lebensdauer der Legierung Alloy 617B. Experimente, Modelle und Bauteilvorhersagen [Dissertation]. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie; 2013
- 82 Krishna R, Hainsworth SV, Gill S, Strang A, Atkinson HV. Microstructural evolution in creep exposed IN617. In: ECCC, Hrsg. *Proceedings of the 2nd ECCC International Conference on Creep and Fracture and Fracture in High Temperature Components. Design and Life Assessment Issues*; 2009
- 83 Chomette S, Gentzbittel JM, Calapez J *et al.* Effect of thermal and thermomechanical ageing on the microstructure and mechanical properties of a Ni-Cr alloy. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2010; 240: 12065; DOI: 10.1088/1742-6596/240/1/012065
- 84 Schlegel S, Hopkins S, Young E *et al.* Precipitate Redistribution during Creep of Alloy 617. *Metall and Mat Trans A* 2009; 40 (12): 2812–2823; DOI: 10.1007/s11661-009-0027-7

-
- 85 An S. Modellierung des Kriechverhaltens von Ncr22Co12Mo bei 1073 K auf der Basis mikrostruktureller Parameter [Dissertation]. Erlagen: Universität Erlangen-Nürnberg; 1988
- 86 Maier G, Riedel H, Somsen C. Cyclic deformation and lifetime of Alloy 617B during isothermal low cycle fatigue. *International Journal of Fatigue* 2013; 55: 126–135; DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2013.06.001
- 87 Schmidt K, Klenk A, Roos E. Qualifying Materials for the 700/720 °C Power Plant - Results from MARCKO 700. Part I: Materials for the 700/720 °C Power Plant. *VGB PowerTech Journal* 2012 (01-02): 74–84
- 88 Kirchhöfer H. Untersuchungen zum isothermen Ausscheidungsverhalten von Nickelbasislegierungen mit Hilfe der elektrochemischen Phasenisolierung. *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Jül - 1903* [Dissertation]. Aachen: Kernforschungsanlage Jülich; 1983
- 89 Salzgitter Mannesmann Stainless Tubes. Datasheet DMV 617 mod; Stand: 17.09.2012
- 90 Klöwer J, Husemann RU, Bader M. Development of Nickel Alloys Based on Alloy 617 for Components in 700 °C Power Plants. 6th International Conference on Creep, Fatigue and Creep-Fatigue Interaction 2013; 55: 226–231; DOI: 10.1016/j.proeng.2013.03.247
- 91 Krein R, Klöwer J, Schraven P, Knezevic V. Bewertung der Zeitstandfestigkeit der Nickellegierung Alloy 617B. In: Forschungsvereinigung Warmfeste Stähle und Hochtemperaturwerkstoffe (Hg.) 2013 – Proc 36. Vortragsveranstaltung am 25: 79–90
- 92 Knezevic V, Schneider A, Landier C. Creep Behaviour of Thick-Wall Alloy 617 Seamless Pipes for 700 °C Power Plant Technology. 6th International Conference on Creep, Fatigue and Creep-Fatigue Interaction 2013; 55: 240–245; DOI: 10.1016/j.proeng.2013.03.249
- 93 Spiegel M, Bader M, Tak KH, Klöwer J, Tschaffon H, Zeislmaier U. Der Einfluss von Bor in Alloy 617. 34. Vortragsveranstaltung Langzeitverhalten warmfester Stähle und Hochtemperaturwerkstoffe. Düsseldorf; 2011
- 94 Deutsche Norm. Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Poissonzahl; 81.060.30 (DIN EN 843-2); 2007 (03.2007)
- 95 OriginPro 9.0 OG. OriginLab Corporation; 1991-2012

-
- 96 *Iskandar MR.* Growth Mechanisms and Microstructural Evolution of MAX phases Thin Films and of Oxide Scales on High Temperature Materials [Dissertation]. Aachen: RWTH Aachen; 2011
- 97 *Reimer L, Kohl H.* Transmission electron microscopy. Physics of image formation. Bd. 36. Springer series in optical sciences. 5. Aufl. New York, NY: Springer; 2008
- 98 *Kimball S, Mattis P.* GIMP. GNU Image Manipulation Program; 1995-2014
- 99 *analySIS.* Münster: Olympus Soft Imaging Solutions GmbH
- 100 *Rasband WS.* ImageJ. Bethesda, Maryland, USA: National Institutes of Health; 1997-2015
- 101 *TÜV Rheinland Werkstoffprüfung GmbH.* MTP IN617 Auftrag 706-1153-11; 2011 (18.05.2011)
- 102 *Deutsche Norm.* Metallische Werkstoffe - Zugversuch - Teil 2: Prüfverfahren bei erhöhter Temperatur; 77.040.01 (DIN EN ISO 6892 - 2); 2011 (22.03.2011); Stand: 17.09.2012
- 103 *Häussermann F, Wilkens M.* Bestimmung der Stapelfehlerenergie kubisch-flächenzentrierter Metalle aus der Analyse des elektronenmikroskopischen Beugungskontrastes von Stapelfehlerdipolen. *phys. stat. sol. (b)* 1966; 18 (2): 609–624; DOI: 10.1002/pssb.19660180214
- 104 *King HW.* Quantitative size-factors for metallic solid solutions. *J Mater Sci* 1966; 1 (1): 79–90; DOI: 10.1007/BF00549722
- 105 *El-Magd E, Nicolini G, Farag M.* Effect of carbide precipitation on the creep behavior of Alloy 800HT in the Temperature Range 700 ° to 900 °. *MMTA* 1996; 27 (3): 747–756; DOI: 10.1007/BF02648962
- 106 *Betten J.* Kontinuumsmechanik. Elastisches und inelastisches Verhalten isotroper und anisotroper Stoffe. [Place of publication not identified]: Springer; 2012
- 107 *Hart EW.* Constitutive Relations for the Nonelastic Deformation of Metals. *J. Eng. Mater. Technol.* 1976; 98 (3): 193–202
- 108 *Biberger, M. Gibeling, J.C.* Analysis of creep transients in Pure Metals Following Stress Changes. *Acta Metallurgica et Materialia* 1995; 43 (9): 3247–3260
- 109 *Garofalo F.* Fundamentals of creep and creep-rupture in metals. MacMillan Series in Materials Science. New York [u.a.]: MacMillan Comp; 1965

-
- 110 *Kocks UF*. Laws for Work-Hardening and Low-Temperature Creep. *J. Eng. Mater. Technol.* 1976; 98 (1): 76; DOI: 10.1115/1.3443340
- 111 *Estrin Y, Mecking H*. A unified phenomenological description of work hardening and creep based on one-parameter models. *Acta Metallurgica* 1984; 32 (1): 57–70
- 112 *Chaboche JL, Rousselier G*. On the Plastic and Viscoplastic Constitutive Equations—Part I: Rules Developed With Internal Variable Concept. *J. Pressure Vessel Technol.* 1983; 105 (2): 153; DOI: 10.1115/1.3264257
- 113 *Chaboche JL, Rousselier G*. On the Plastic and Viscoplastic Constitutive Equations—Part II: Application of Internal Variable Concepts to the 316 Stainless Steel. *J. Pressure Vessel Technol.* 1983; 105 (2): 159; DOI: 10.1115/1.3264258
- 114 *Chaboche JL*. A review of some plasticity and viscoplasticity constitutive theories. Special Issue In Honor of Nobutada Ohno 2008; 24 (10): 1642–1693; DOI: 10.1016/j.ijplas.2008.03.009
- 115 *Lemaitre J, Chaboche J, Shrivastava B*. Mechanics of solid materials. Cambridge [u.a.]: Cambridge Univ. Press; 2002
- 116 *Mughrabi H*. Dislocation wall and cell structures and long-range internal stresses in deformed metal crystals. *Acta Metallurgica* 1983; 31 (9): 1367–1379; DOI: 10.1016/0001-6160(83)90007-X
- 117 *Ahlquist CN, Nix WD*. The measurement of internal stresses during creep of Al and Al-Mg alloys. *Acta Metallurgica* 1971; 19: 373–385
- 118 *Mecking H, Kocks U*. Kinetics of flow and strain-hardening. *Acta Metallurgica* 1981; 29 (11): 1865–1875
- 119 *Stuhrmann J*. Mechanisches Hochtemperaturverhalten von neuartigen Kühlstrukturen für Dampfturbinenkomponenten. Dissertation, RWTH Aachen University. Berichte aus der Werkstofftechnik. Aachen: Shaker; 2010
- 120 *El-Magd E, Kranz A*. Ermittlung der inneren Rückspannung der Aluminiumlegierung AA2024 bei Kriechbelastung. Determination of internal backstress of Aluminium AA2024 under creep load. *Mat.wiss. u. Werkstofftech.* 2000; 31: 96–101
- 121 *Osthoff W, Ennis, P. J., Nickel H et al*. Creep and relaxation behavior of Inconel617. *Nuclear Technology* 1984 (66): 296–307

-
- 122 *Gößmann S.* Evaluation eines geeigneten Messverfahrens zur Bestimmung der inneren Rückspannung beim Kriechen am Beispiel von Alloy 617 [Studienarbeit]. Aachen: Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau, RWTH Aachen; 2013
- 123 *Dassault Systèmes.* ABAQUS Analysis User's Guide. Version 6.13. Providence, RI, USA; 2013
- 124 *Haan J, Bezold A, Broeckmann C, Kranz A, Lüdenbach G.* Hardening of the Ni-base Alloy 617B during primary creep – Numerical simulation and experiments on a component test bench. In: ECCC, Hrsg. ECCC Creep & Fracture 2014. Proceedings. Creep & Fracture in High Temperature Components - Design & Life Assessment; 2014
- 125 *Haan J, Bezold A, Kranz A, Lüdenbach G, Broeckmann C.* Precipitation Hardening during Creep in Alloy 617B. Microstructure Based Constitutive Material Modelling, FEM Implementation and Component Test Bench. In: Klenk A, Hrsg. 41st MPA-Seminar. Fit for Future - Material Qualification and Lifetime Assessment evolving from New Energy Supply Concepts; 2015
- 126 *Chen G, Hummes J.* A Short Report on the Simulation of an Elliptical Tube under Inner Pressure. Vorstudie für RoSimEx617. Aachen; 2010
- 127 *Ernst Kozeschnik.* MatCalc. The Materials Calculator. Wien: Vienna University of Technology, Austria; 1994-2015
- 128 *Endres A.* Die Zeitenwende von Le Bourget. ZEIT ONLINE 2015
- 129 *Schlesinger M.* Experimentelle Untersuchung des zeitabhängigen Rissfortschritts unter thermomechanischer Ermüdung in Nickellegierungen und mechanismenbasierte Modelle zur Lebensdauerbewertung. Berichte aus der Werkstofftechnik. Aachen: Shaker; 2014

11 Verzeichnisse

11.1 Abbildungsverzeichnis

Bild 1.1:	Weltweite Entwicklung der energiebedingten CO ₂ -Emissionen [1]; im „450 Szenario“, bei dem die Emissionen gezielt reduziert werden, im Gegensatz zum „New Policies Szenario“ bei dem keine globale Strategie befolgt wird .	1
Bild 1.2:	Globale Kapazitäten zur Stromerzeugung im „450 Szenario“ [3]	2
Bild 1.3:	Vorgehensweise zur Ermittlung eines geeigneten Werkstoffmodells.....	4
Bild 2.1:	Realkristalle, schematisch [10]	9
Bild 2.2:	Verformungsmechanismen für Nickel nach Frost und Ashby [11]	10
Bild 2.3:	Klettern von Stufenversetzungen.....	11
Bild 2.4:	Versetzungsbewegung: Klettern vs. Gleiten am Beispiel einer sprungbehafteten Versetzung.....	11
Bild 2.5:	Klassische Dreiteilung der Kriechbereiche: I. Primärer, II. Sekundärer und III. Tertiärer Kriechbereich	13
Bild 2.6:	Primärer Kriechbereich von mischkristallverfestigter Legierungen bei verschiedenen Spannungsniveaus [28]	16
Bild 2.7:	Darstellung verschiedener Möglichkeiten der Grenzflächen zwischen Partikel/Teilchen und Metallmatrix	17
Bild 2.8:	Zeitliche Veränderung des Teilchenabstands, des Volumenanteils und der Teilchengröße nach Hornbogen [31]	18
Bild 2.9:	Kriechen von teilchenverfestigten Legierungen nach Bürgel [37]	20
Bild 2.10:	Schneiden von Teilchen	20
Bild 2.11:	Umgehen von Teilchen (Orowan-Mechanismus).....	20
Bild 2.12:	Versetzungsklettern zum Überwinden von Teilchen mit Betrachtung der Grenzfälle a) lokales Klettern und b) globales Klettern.....	22
Bild 2.13:	Verfestigungsmechanismen in Abhängigkeit der Teilchengröße nach Bürgel [12]: a) Mechanismusfelder für das Passieren von Teilchen durch	

	Versetzungen. b) Abhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit vom Teilchendurchmesser für zwei verschiedene äußere Spannungen.....	23
Bild 2.14:	Gefügeschädigung: a) Bruchmechanismenkarte für kfz-Werkstoffe nach [43] und b) Schematische Darstellung von Bruchmechanismen nach [44].....	25
Bild 2.15:	Kriechfestigkeit verschiedener Werkstoffgruppen nach [54]	26
Bild 2.16:	Legierungselemente in Nickelbasis-Superlegierungen und ihre Auswirkungen auf die Kriecheigenschaften in Anlehnung an [56]	27
Bild 2.17:	ZTA-Diagramm von NiCr23Co12Mo nach Maier [81]	33
Bild 2.18:	Larson-Miller-Diagramm von NiCr23Co12Mo auf Basis der Untersuchungen von Knesevic et al. [92] und Wright et al. [66].	36
Bild 3.1:	Anlieferungszustand des Probenmaterials mit Kennzeichnung der Entnahmestellen für Kriech- und Warmzugproben	37
Bild 3.2:	Probengeometrien: a) Warmzugprobe, b) Kriechprobe	38
Bild 3.3:	Prüfmaschine Z020	38
Bild 3.4:	Schematischer Aufbau der 12-kN-Zeitstandprüfstände [47]	40
Bild 3.5:	12-kN-Zeitstandprüfstände.....	41
Bild 3.6:	Schematische Anordnung typischer Detektoren (HAADF, ADF, BF) im TEM	45
Bild 3.7:	Erzeugung von Beugungsbildern am TEM: a) Bildmodus (links) und Beugungsmodus (rechts); b) Beugungsbilder eines kfz-Einkristalls in charakteristischen Positionen	46
Bild 3.8:	Schematische Darstellung der Beugungsbilder von Kristallstrukturen in NiCr23Co12Mo die in [001]- bzw. [011]-Zonenachse orientiert sind nach [81].	47
Bild 4.1:	Lichtmikroskopische Aufnahmen von NiCr23Co12Mo (LG)	50
Bild 4.2:	FE-REM Aufnahme von NiCr23Co12Mo (LG) Korngrenzentripelpunkt mit Titannitrid	50
Bild 4.3:	REM-Aufnahme (BSD) von NiCr23Co12Mo (LG) mit EDX-Analyse von a) Titannitriden und b) Titankarbonitriden	51

Bild 4.4:	Korngrößenverteilung a) im lösungsgeglühten Zustand und b) im SG-Zustand	52
Bild 4.5:	Lichtmikroskopische Aufnahmen von NiCr23Co12Mo (SG); Schliffentnahme mittig zwischen Rohrrinnen- und außenwand, die Rohrachse verläuft in der horizontalen Bildebene	53
Bild 4.6:	FE-REM-Aufnahmen von Alloy 617B im stabilgeglühten Zustand (elektrolytisch poliert und Flöge geätzt); Schliffentnahme nahe der Rohrrinnenwand	53
Bild 4.7:	TEM-Aufnahmen von NiCr23Co12Mo im stabilgeglühten Zustand: a) ADF-Aufnahme einer Korngrenze, b) ADF-Aufnahme von interkristallinen Sekundärausscheidungen, c) SADP des in d) markierten Bereichs, d) Beugungsbild mit Sekundärausscheidungen; 1) EDX-Spektrum eines Cr-reichen Karbids, 2) EDX-Spektrum der γ -Matrix	54
Bild 4.8:	TEM-Aufnahmen von NiCr23Co12Mo (LG) nach 1000 h Auslagerung bei 725 °C: a,b) BF-Aufnahme von Korngrenzkarboniden, Versetzungen (V) und Sekundärkarbiden. c) ADF-Aufnahme einer mit Karbiden belegten Korngrenze und Gleitebene (G), d) ADF-Aufnahme von γ' -Ausscheidungen im oberen Korn); EDX-Spektren 1) eines Cr-reichen $M_{23}C_6$ -Karbids und 2) eines daraufliegenden Mo-reichen M_6C -Karbids	56
Bild 4.9:	TEM-Aufnahmen von NiCr23Co12Mo (SG) nach 1000 h Auslagerung bei 725 °C: a) ADF-Aufnahme einer Korngrenze und, b) ADF-Aufnahme der γ' -Phase und deren EDX-Spektren (1,2), c) Beugungsbild mit Sekundärausscheidungen und Subkorngrenzen (S), d) SADP des in c markierten Bereichs	57
Bild 4.10:	Dynamischer E- und G-Modul in Abhängigkeit von T	58
Bild 4.11:	Querkontraktionszahl in Abhängigkeit von T (LG-Zustand)	58
Bild 4.12:	Spannungs-Dehnung-Diagramm von NiCr23Co12Mo im lösungsgeglühtem Zustand bei 725 °C für Dehngeschwindigkeiten von 10^{-3} s^{-1} bis 10^{-6} s^{-1}	60
Bild 4.13:	Bruchfläche einer Warmzugprobe (LG), getestet bei 725 °C mit einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-3} s^{-1}	61
Bild 4.14:	Bruchfläche einer Warmzugprobe (LG), getestet bei 725 °C mit einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-4} s^{-1}	62

Bild 4.15:	Bruchfläche einer Warmzugprobe (LG), getestet bei 725 °C mit einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-5} s^{-1}	62
Bild 4.16:	Bruchfläche einer Warmzugprobe (LG), getestet bei 725 °C mit einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-6} s^{-1}	63
Bild 4.17:	Interkristalline Schädigung an einer Warmzugprobe (LG) bei einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-6} s^{-1}	63
Bild 4.18:	Spannungs-Dehnung-Diagramm von NiCr23Co12Mo im stabilgeglühtem Zustand bei 725 °C	65
Bild 4.19:	Veränderung der Dehngrenzen Abhängigkeit der Dehngeschwindigkeit bei 725 °C.....	65
Bild 4.20:	Veränderung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Dehngeschwindigkeit bei 725 °C	65
Bild 4.21:	Bruchfläche einer Warmzugprobe (SG), getestet bei 725 °C mit einer Dehngeschwindigkeit von 10^{-6} s^{-1}	66
Bild 4.22:	Zeitstanddiagramm von NiCr23Co12Mo bei 725 °C; Die Literaturwerte entstammen der Arbeit von Knesevic et al. [76], laufende Versuche sind durch Pfeile markiert.	67
Bild 4.23:	Kriechkurven von NiCr23Co12Mo (LG) bei 725 °C	69
Bild 4.24:	Kriechkurven von NiCr23Co12Mo (LG) bei 725 °C	69
Bild 4.25:	Kriechkurven von NiCr23Co12Mo (LG) bei 725 °C	70
Bild 4.26:	Graphische Darstellung a) des Nortonschen Kriechgesetzes und b) der Monkman-Grant-Beziehung bei von NiCr23Co12Mo (LG) bei 725 °C (Hellgraue Symbole wurden nicht mit in die Parameterbestimmung einbezogen.).....	70
Bild 4.27:	Kriechkurve von NiCr23Co12Mo (LG) bei 750 °C	71
Bild 4.28:	Kriechkurven von NiCr23Co12Mo (LG) bei 750 °C	72
Bild 4.29:	Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit von NiCr23Co12Mo (SG) bei 725 °C	73
Bild 4.30:	Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Dehnung von NiCr23Co12Mo (SG) bei 725 °C	73

Bild 4.31:	Graphische Darstellung a) des Nortonschen Kriechgesetzes und b) der Monkman-Grant-Beziehung bei von NiCr23Co12Mo (SG) bei 725 °C	74
Bild 4.32:	Kriechgeschwindigkeit von NiCr23Co12Mo im LG-Zustand und nach einer Auslagerung bei 725 °C: a) in Abhängigkeit von der Zeit, b) in Abhängigkeit von der Dehnung.....	75
Bild 4.33:	Kriechkurven der unterbrochenen Kriechversuche bei einem Spannungsniveau von a) 190 MPa und b) 210 MPa.....	76
Bild 4.34:	FERET-Durchmesser der Primärkarbide während der Kriechversuche.....	77
Bild 4.35:	REM-Aufnahme (BSD) nach a) 20 h und b) 3200 h Kriechen bei 725 °C und 190 MPa.....	78
Bild 4.36:	Korngrenzenwachstum in LG-Material	79
Bild 4.37:	FE-REM-Aufnahmen der Ausscheidung von Sekundärkarbiden in Kriechproben aus LG-Material bei 725 °C	79
Bild 4.38:	LM-Aufnahme einer LG-Kriechprobe (20h, 190 MPa).....	80
Bild 4.39:	BF-TEM-Aufnahme einer LG-Kriechprobe (20 h, 190 MPa)	81
Bild 4.40:	γ' -Phase nach 20 h (a,c) und 3400 h (b,d) im LG-Zustand; Vergleich zwischen Inlens-FE-REM-Aufnahme (a,b) und HAADF-TEM-Aufnahme (c,d).....	82
Bild 4.41:	Teilchenwachstum der γ' -Phase (LG)	83
Bild 4.42:	Flächenanteil γ' -Phase (LG-Zustand)	84
Bild 4.43:	Versetzungsentwicklung in Kriechversuchen bei 190 MPa und 725 °C an LG-NiCr23Co12Mo: BF-TEM-Aufnahmen der 2D-Versetzungsstruktur bei a,c) 0,1 % plastische Dehnung und b,d) 4 % plastische Dehnung sowie HAADF-TEM-Aufnahmen der Wechselwirkung zwischen γ' -Teilchen und Versetzungen nach 20 h bzw. 3400 h	85
Bild 4.44:	Makroskopische Darstellung der Kriechschädigung anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen: a) Zeigt den Beginn der Schädigung bei 210 MPa und $\varepsilon_p = 4,4$ %, b) den Längsschliff einer Kriechprobe nach Probenversagen bei 175 MPa und $\varepsilon_p = 11,2$ %. In c) wird Kriechschädigung mit einhergehender Einschnürung bei 190 MPa und $\varepsilon_p = 4,1$ % dargestellt, d) zeigt die Schädigung von Probe 55 mit einem Probenversagen bei 210 MPa und $\varepsilon_p = 30$ %	87

Bild 4.45:	Detailaufnahmen der Kriechschädigung anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen: a) Zeigt den Beginn der Schädigung bei $\varepsilon_p = 4,4 \%$, b) den Längsschliff einer Kriechprobe nach Probenversagen bei $\varepsilon_p = 11,2 \%$. In c) wird Kriechschädigung mit einhergehender Einschnürung bei $\varepsilon_p = 4,1 \%$ dargestellt, d) zeigt die Schädigung von Probe 55 mit einem Probenversagen bei $\varepsilon_p = 30 \%$ 88
Bild 5.1:	Dehngrenzen bei 725 °C a) im LG-Zustand und b) im SG-Zustand 93
Bild 5.2:	Einfluss der Wärmebehandlung auf das primäre Kriechen bei 190 MPa und 210 MPa und 725 °C 94
Bild 5.3:	FE-REM Aufnahme LG bei 190 MPa und 725 °C nach 20 h 96
Bild 5.4:	Bestimmung der Rückhaltespannung von NiCr23Co12Mo bei 725 °C. a) Zener-Hollomon-Diagramm und b) Lagneborg-Bergmann-Diagramm. Literaturwerte aus [66] 100
Bild 5.5:	Zener-Holloman-Plot für NiCr23Co12Mo, Literaturdaten nach Wright et al. [66] 101
Bild 5.6:	Inverses Kriechen an Probe 55 und bei ausgelagertem Material 103
Bild 5.7:	Einflussbereich von Teilchenverfestigung durch Sekundärkarbide und γ' -Teilchen auf das Kriechverhalten von NiCr23Co12Mo bei 725 °C 105
Bild 5.8:	Zeitpunkt der minimalen Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Spannung 107
Bild 5.9:	Plastische Dehnung bei Erreichen der minimalen Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Spannung 107
Bild 6.1:	Theoretischer Verlauf der Keimstellenanzahl NT und des Teilchenvolumens VT in Abhängigkeit der Zeit nach El-Magd 121
Bild 6.2:	Verlauf der normierten Partikelspannung nach der Evolutionsgleichung von El-Magd mit a als abhängigem Parameter 122
Bild 7.1:	Evolution der Partikelspannung, schematisch 128
Bild 7.2:	Verlauf der normierten Partikelspannung 129
Bild 7.3:	Schematische Darstellung der Parameteridentifikation der freien Modellvariablen 132

Bild 7.4:	Schematische Darstellung der numerischen Berechnung von technischen Kriechversuchen	133
Bild 7.5:	Ergebnis der Regression des Modells anhand der Versuchsdaten für die Kriechdehnung in Abhängigkeit von der Zeit.....	137
Bild 7.6:	Ergebnis der Regression des Modells anhand der Versuchsdaten für die Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit, einfach-logarithmisch	137
Bild 7.7:	Ergebnis der Regression des Modells anhand der Versuchsdaten für die Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit, doppelt-logarithmisch	138
Bild 7.8:	Ergebnis der Regression des Modells anhand der Versuchsdaten für die Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Dehnung, einfach-logarithmisch.....	138
Bild 7.9:	Evolution der Rückhaltespannung und deren Einzelkomponenten für eine Kriechbeanspruchung von 190 MPa.....	139
Bild 7.10:	Zener-Hollomon-Diagramm	141
Bild 7.11:	Verlauf der normierten Partikelspannung nach der Evolutionsgleichung von E-Magd mit a als abhängigem Parameter	141
Bild 8.1:	Anwendungsfelder des Werkstoffmodells.....	143
Bild 8.2:	Ablauf des Unterprogramms CREEP und Einbindung in ABAQUS	145
Bild 8.3:	Single-Element-Model	146
Bild 8.4:	Simulation eines einachsigen Kriechversuchs im Single-Element-Model bei 725 °C und 190 MPa	147
Bild 8.5:	Querschnittsprofil für die Herstellung des Bauteilprüfstands	148
Bild 8.6:	Aufbau des Bauteilprüfstands [9]	149
Bild 8.7:	Linear-elastische Berechnung der Auswirkung eines Temperaturgradienten auf ein Rohr mit 10%iger Ovalität [126].....	149
Bild 8.8:	2D-FEM-Modell zur Berechnung der Kriechverformung.....	150
Bild 8.9:	Ergebnisse der FEM-Simulation eines ovalen, dickwandigen Rohrs: a) Vergleichsspannungsprofil nach der elastischen Verformung, b)	

	Vergleichsspannungsprofil nach 1.000 h Kriechen und c) Kriechverformung nach 1.000 h	151
Bild 8.10:	Kriechverformung eines ovalen, dickwandigen Rohrs: FEM-Simulation und experimentelle Messdaten.....	152
Bild 8.11:	Berechnung des Kriechverhaltens von Probe 55 bei einer Belastung von 210 MPa.....	156
Bild 8.12:	Berechnung des Kriechverhaltens von ausgelagerten Proben bei einer Belastung von 190 MPa.....	156
Bild 9.1:	Phasendiagramme von NiCr23Co12Mo in zwei verschiedenen Legierungsvariationen: a) mit 0,3 Gew.-% Titan und b) mit 0,5 Gew.-% Titan. Berechnet mit MatCalc [127].....	160

11.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Grenzwerte der chemische Zusammensetzung von NiCr23Co12Mo nach DIN EN 10302 in Gewichtsprozent [55].....	29
Tabelle 2.2:	Grenzwerte der chemische Zusammensetzung von Legierungsvariationen von NiCr23Co12Mo in Gewichtsprozent (n.s.: nicht spezifiziert)	34
Tabelle 3.1:	Mikroskopieverfahren und ihre Einsatzgebiete bei der Analyse von Alloy 617B.....	42
Tabelle 4.1:	Chemische Zusammensetzung des Versuchswerkstoffs Alloy 617B in Gewichtsprozent (Ergebnisse einer Spektralanalyse).....	49
Tabelle 4.2:	Kenngrößen aus dem Zugversuch in axialer und tangentialer Richtung des Rohrs Bericht des TÜV Rheinland Werkstoffprüfung GmbH [101] gemäß DIN EN ISO 6892-1:2009 B	59
Tabelle 4.3:	Kenngrößen aus Warmzugversuchen bei 725 °C	60
Tabelle 5.1:	Materialkonstanten von NiCr23Co12Mo bei 725 °C	91
Tabelle 5.2:	Teilchenspannung für verschiedene Wechselwirkungsmechanismen zwischen Teilchen und Versetzung.....	98
Tabelle 5.3:	Teilchenspannung für verschiedene Wechselwirkungsmechanismen zwischen Teilchen und Versetzung.....	99

Tabelle 5.4: Kritische Spannung für den Wechsel von Versetzungsklettern zu viskosem Gleiten für verschiedene Nickel-Legierungssysteme.....	102
Tabelle 6.1: Parametersätze zur Veranschaulichung des Teilchenmodells nach El-Magd. Für alle Sätze gilt: $a_2 = a_3 = 1$	121
Tabelle 7.1: Experimentell ermittelte Modell-Parameter für NiCr23Co12Mo bei 725 °C	131
Tabelle 7.2: Numerisch ermittelte Modell-Parameter für von NiCr23Co12Mo bei 725 °C	132
Tabelle 7.3: Vorhersagegenauigkeit für eine einachsige Kriechbeanspruchung bei 150 MPa.....	135
Tabelle 7.4: Vorhersagegenauigkeit für eine einachsige Kriechbeanspruchung bei 250 MPa.....	135
Tabelle 8.1: Komponenten des Bauteilprüfstands	149
Tabelle 8.2: Variationen des Werkstoffmodells	154
Tabelle 8.3: Variation der maximalen Partikelspannung der γ' -Teilchen	155
Tabelle 12.1: Korngrößenauswertung	184
Tabelle 12.2: Durchgeführte Kriechversuche und die jeweiligen Gefügeanalysen	185
Tabelle 12.3: Teilchenwachstum- und Vergrößerung der γ' -Phase während der Kriechversuche (LG-Zustand)	186
Tabelle 12.4: Vorhersagegenauigkeit für eine einachsige Kriechbeanspruchung bei 190 MPa.....	187
Tabelle 12.5: Berechnung des Bestimmtheitsmaßes R^2 zwischen Werkstoffmodell und experimentellen Daten.....	188

12 Anhang

12.1 Ergänzende Tabellen

Tabelle 12.1: Korngröbenauswertung

Schliff	Mittelwert mittlerer Durchmesser	Standardabweichung	Anzahl der Körner	Wärmebehandlung	Schlaglage	Prüfung
12_0504	213,06	179,31	221	Stabilgeglüht	Rohrinnen, längs	Ausgangszustand
12_0505	214,23	142,29	419	Stabilgeglüht	Rohrmitte, längs	Ausgangszustand
12_0506	289,99	169,68	247	Stabilgeglüht	Rohraussen, längs	Ausgangszustand
Summe SG	235	163	887			
12_0507	152,88	115,87	485	Lösungsgeglüht	Rohrinnen, längs	Ausgangszustand
12_0508	184,85	118,82	560	Lösungsgeglüht	Rohrmitte, längs	Ausgangszustand
12_0509	161,08	96,74	1107	Lösungsgeglüht	Rohraussen, längs	Ausgangszustand
Summe LG	165	108	2152			
Summe 0510	186,53	124,03	729	Lösungsgeglüht	Kopf quer und Mitte längs	Kriechversuch, 185 MPa, 1367 h
12_0510	215,03	129,18	367	Lösungsgeglüht	Kopf quer	Kriechversuch, 185 MPa, 1367 h
12_0510	157,64	111,54	362	Lösungsgeglüht	Mitte längs	Kriechversuch, 185 MPa, 1367 h
Summe 0511	156,58	110,62	987	Lösungsgeglüht	Kopf quer und Mitte längs	Kriechversuch, 230 MPa, 362 h
12_0511	161	106,29	613	Lösungsgeglüht	Kopf quer	Kriechversuch, 230 MPa, 362 h
12_0511	149,33	117,15	374	Lösungsgeglüht	Mitte längs	Kriechversuch, 230 MPa, 362 h

Tabelle 12.2: Durchgeführte Kriechversuche und die jeweiligen Gefügeanalysen

Versuch	Spannung MPa	Temperatur °C	Probe	Lage	Zustand	Min. Kriechrate s ⁻¹	Bruchzeit h
1	175	725	1	I	LG	2,00E-10	8354
2	250	725	V1	-	LG	2,78E-09	1051
3	250	725	V2	-	LG	1,88E-08	501
	250	725	V3	-	LG	1,01E-08	576
2b	185	725	11	A	LG	4,24E-10	5724
3	190	725	3	I	LG	5,59E-10	5469
4b	200	725	54	I	LG	4,70E-10	4364
5	210	725	5	I	LG	7,68E-10	3239
11	190	725	80	A	AG-500	7,25E-09	1340*
12	190	725	81	A	AG-1000	6,81E-09	3106
13	190	725	60	A	LG	5,33E-10	1000*
14	190	725	61	A	LG	4,32E-10	3217*
15	190	725	62	A	LG	6,67E-10	3398*
16	200	725	84	I	SG	8,40E-10	6676
17	180	725	85	A	SG	2,66E-10	9542
18	190	725	83	I	SG	6,40E-10	3000*
20	210	725	86	A	SG	2,10E-09	3590
21	190	725	68	I	SG	9,61E-10	3623
22	175	725	70	A	SG	3,87E-10	9866
24	175	750	88	A	LG	1,24E-08	803
25	210	750	89	A	LG	9,03E-08	145
26	150	725	76	I	LG	8,16E-11	13500
27a	210	725	55	I	LG	7,29E-08	560
27b	210	725	56	I	LG	3,56E-09	980
28	210	725	59	A	LG	7,68E-10	1500*
29	210	725	58	A	LG	9,73E-10	2500*
31	190	725	77	I	LG	-	250*
32	190	725	78	I	LG	-	100*
33	190	725	79	A	LG	-	20*
34	230	725	90	A	LG	1,84E-09	2569
35	230	725	87	A	SG	3,84E-09	2219
36	190	725	94	A	SG	-	280*
37	150	750	91	I	LG	2,97E-09	2084
38	250	725	95	I	SG	5,16E-08	281

*unterbrochener Kriechversuch

Tabelle 12.3: Teilchenwachstum- und Vergrößerung der γ' -Phase während der Kriechversuche (LG-Zustand)

Zeit t [h]	Spannung σ [MPa]	Anzahl der Teilchen N [-]	Äqui. Kreis- durchmesser $d_{\text{äq},2D}$ [nm]	Kugel- durchmesser d_γ [nm]	Flächen- anteil f_A [%]	Info
20	190	327	32,7	40,1	3,562	
		8	15,4	18,8	-	TEM
250	190	546	38,4	47,1	8,21	
		11	29,2	35,8	-	TEM
544	210	1723	42,8	52,4	3,395	P55
1000	190	289	49,2	60,3	7,119	
		380	55,9	68,5	12,155	
1000	0	22	46,1	56,5	-	TEM
1050	250	378	43,1	52,8	7,19	
1500	210	324	48,9	59,8	7,951	
		362	45,1	55,3	7,501	
		281	47,5	58,2	6,453	
		328	46,7	57,2	7,276	
		260	48,7	59,7	6,287	
2617	210	285	49,4	60,5	7,703	
3217	190	172	55,9	68,4	5,466	
3240	210	193	49,3	60,4	4,771	
3400	190	104	80,5	98,6	6,86	
		28	97,5	119,4	-	TEM
5470	190	170	69,9	85,6	11,783	
		6	78,4	96,0	-	TEM
8354	175	147	79,3	97,1	9,4	
		131	67,3	82,4	6,04	

Tabelle 12.4: Vorhersagegenauigkeit für eine einachsige Kriechbeanspruchung bei 190 MPa

Zeit t [h]	EXCEL						Globaler Fehler O
	σ_w [MPa]	σ_p [MPa]	σ_i [MPa]	ω [-]	$d\varepsilon/dt$ [s ⁻¹]	ε_{cr} [%]	
0,02	190,00	12,85	0,00	1,89E-05	1,30E-07	0,0014	
1	190,05	30,64	12,22	3,57E-04	4,61E-08	0,0260	
10	190,14	67,46	23,22	1,04E-03	5,16E-09	0,0757	
100	190,25	87,53	27,17	1,78E-03	1,11E-09	0,1291	
1000	190,56	96,01	29,00	4,12E-03	5,08E-10	0,2968	
2000	191,11	86,06	29,05	8,25E-03	1,19E-09	0,5863	
3000	192,29	78,23	29,05	1,75E-02	2,35E-09	1,2050	
5000	198,76	68,16	29,05	8,28E-02	9,29E-09	4,6117	
5500	203,28	66,34	29,05	1,59E-01	2,07E-08	6,9903	
Zeit t [h]	ABAQUS						Globaler Fehler O
	σ_{eq} [MPa]	σ_p [MPa]	σ_i [MPa]	ω [-]	$d\varepsilon/dt$ [s ⁻¹]	ε_{cr} [%]	
0,02	190,00	12,86	0,00	0	1,30E-07	0,0009	-
1	190,16	30,68	11,86	3,15E-04	5,50E-08	0,0270	-3,54%
10	190,20	67,21	23,15	9,08E-04	5,92E-09	0,0735	2,89%
100	190,25	87,67	27,40	1,68E-03	1,09E-09	0,1235	4,34%
1000	190,40	96,16	29,02	3,90E-03	4,93E-10	0,2859	3,68%
2000	190,67	86,19	29,03	7,89E-03	1,13E-09	0,5669	3,31%
3000	191,22	78,40	29,13	1,65E-02	2,14E-09	1,1475	4,77%
5000	193,79	68,51	29,30	6,47E-02	6,09E-09	3,8507	16,50%
5500	195,01	66,78	29,38	9,56E-02	8,65E-09	5,1556	26,25%

Tabelle 12.5: Berechnung des Bestimmtheitsmaßes R^2 zwischen Werkstoffmodell und experimentellen Daten

Versuch	Spannung [MPa] X	Minimale Kriechgeschwindigkeit - Experimentell				Min. Kriechgeschwindigkeit - Modell			
		Y _i	log Y _i	log Y _i - log Y _m	(log Y _i - log Y _m) ²	Y*	log Y _i *	U=log Y _i -log Y _i *	U ²
V1	175	1,996E-10	-9,70	-0,645	0,416	2,3E-10	-9,63	-0,065	0,0042
V26	150	8,16E-11	-10,09	-1,033	1,067	7,9E-11	-10,10	0,014	0,0002
V2b	185	4,239E-10	-9,37	-0,318	0,101	2,8E-10	-9,55	0,182	0,0331
V14	190	4,324E-10	-9,36	-0,309	0,095	4,2E-10	-9,38	0,017	0,0003
V4b	200	4,7E-10	-9,33	-0,273	0,074	8,8E-10	-9,05	-0,273	0,0748
V13	190	5,33E-10	-9,27	-0,218	0,048	4,2E-10	-9,38	0,108	0,0116
V3	190	5,59E-10	-9,25	-0,197	0,039	4,2E-10	-9,38	0,128	0,0164
V15	190	6,67E-10	-9,18	-0,121	0,015	4,2E-10	-9,38	0,205	0,0420
V5	210	7,41E-10	-9,13	-0,075	0,006	1,8E-09	-8,76	-0,374	0,1402
V28	210	7,68E-10	-9,11	-0,060	0,004	1,8E-09	-8,76	-0,359	0,1288
V29	210	9,726E-10	-9,01	0,043	0,002	1,8E-09	-8,76	-0,256	0,0657
V34	230	1,83E-09	-8,74	0,318	0,101	1,7E-09	-8,77	0,036	0,0013
VV1	250	2,777E-09	-8,56	0,499	0,249	1,2E-08	-7,92	-0,633	0,4011
VV2	250	1,01E-08	-8,00	1,059	1,122	1,2E-08	-7,92	-0,073	0,0053
VV	250	1,88E-08	-7,73	1,329	1,767	1,2E-08	-7,92	0,197	0,0389
Summe	3080		-135,83		5,105				0,964
Mittelwert			log Y _m =	-9,06					

Bestimmtheitsmaß

$R^2 =$	0,8112
---------	--------

Versuch	Spannung [MPa] X	Minimale Kriechgeschwindigkeit - Experimentell				Min. Kriechgeschwindigkeit - Modell			
		Y _i	log Y _i	log Y _i - log Y _m	(log Y _i - log Y _m) ²	Y*	log Y _i *	U=log Y _i -log Y _i *	U ²
V1	175	1,996E-10	-9,70	-0,545	0,297	2,3E-10	-9,63	-0,065	0,0042
V26	150	8,16E-11	-10,09	-0,934	0,871	7,9E-11	-10,10	0,014	0,0002
V3	190	5,59E-10	-9,25	-0,098	0,010	4,2E-10	-9,38	0,128	0,0164
V34	230	1,83E-09	-8,74	0,417	0,174	1,7E-09	-8,77	0,036	0,0013
VV2	250	1,01E-08	-8,00	1,159	1,344	1,2E-08	-7,92	-0,073	0,0053
Summe			-45,77		2,696				0,027
Mittelwert			log Y _m =	-9,15					

Bestimmtheitsmaß

$R^2 =$	0,9898
---------	--------

Versuch	Spannung [MPa] X	Bruchzeit - Experimentell				Bruchzeit - Modell			
		Y _i	log Y _i	log Y _i - log Y _m	(log Y _i - log Y _m) ²	Y*	log Y _i *	U=log Y _i -log Y _i *	U ²
V1	175	8354	3,92	0,538	0,289	8320	3,92	0,002	0,0000
V2b	185	5725	3,76	0,373	0,139	6590	3,82	-0,061	0,0037
V4b	200	4364	3,64	0,256	0,065	4020	3,60	0,036	0,0013
V3	190	5468,7	3,74	0,354	0,125	5680	3,75	-0,016	0,0003
V5	210	3238,7	3,51	0,126	0,016	2860	3,46	0,054	0,0029
V34	230	2569	3,41	0,025	0,001	2350	3,37	0,039	0,0015
VV1	250	1051	3,02	-0,363	0,132	1370	3,14	-0,115	0,0133
VV2	250	576	2,76	-0,624	0,389	1370	3,14	-0,376	0,1416
VV	250	501	2,70	-0,685	0,469	1370	3,14	-0,437	0,1909
Summe			30,46		1,625				0,355
Mittelwert			log Y _m =	3,38					

Bestimmtheitsmaß

$R^2 =$	0,7812
---------	--------

12.2 User-Subroutine CREEP

Programmcode der User-Subroutine CREEP für NiCr23Co12Mo:

```

SUBROUTINE CREEP(DECRA, DESWA, STATEV, SERD, EC0, ESW0, P, QTILD,
1 TEMP, DTEMP, PREDEF, DPRED, TIME, DTIME, CMNAME, LEXIMP, LEND,
2 COORDS, NSTATV, NOEL, NPT, LAYER, KSPT, KSTEP, KINC)
  INCLUDE 'ABA_PARAM.INC'
  CHARACTER*80 CMNAME
  DIMENSION DECRA(5), DESWA(5), STATEV(*), PREDEF(*), DPRED(*), TIME(2),
1 COORDS(*), EC(2), ESW(2)

C
  REAL A, N, SIGISS, KAPPA, C, EPSS_F, EPSS_E, SIGPMAX, MUE_K, NUE_K, TSTAR_K, M_K
  REAL A_K, ALPHA_G, MUE_G, NUE_G, M_G, A_G, TSTAR_F, TSTAR_E, P, EPSBR, SIGIS

C
  Einheiten: Spannung [MPa], Zeit [h], Dehnung [-], Länge [mm]
C

C  Verwendete Übergabevariablen:
C  STATEV(1)=DEDT      := Kriechrate
C  STATEV(2)=DECRA(1)  := Kriechdehnungsänderung im aktuellen Inkrement
C  STATEV(3)=EPSNEU    := Kriechdehnung
C  STATEV(4)=KINC       := Nummer des letzten Inkrements
C  STATEV(5)=SIGP       := Gesamte Partikelspannung
C  STATEV(6)=DNEU       := Schädigung
C  STATEV(7)=DD         := Änderung der Schädigung im aktuellen Inkrement
C  STATEV(8)=DSIGI      := Änderung der inneren Rückspannung
C  STATEV(9)=SIGINEU    := Innere Rückspannung
C  STATEV(10)=SIGIS     := Sättigungswert der inneren Rückspannung
C
C  =====Konstanten=====
  A=1.2E-16
  N=5.6
C  Konstanten Innere Rückspannung
  SIGISS=35.
  KAPPA=1.1
  C=4.
  EPSS_F=1.23E-10
  EPSS_E=3.1526
C  Konstanten Partikelspannung Sekundärkarbide
  SIGPMAX=30.
  MUE_K=2.6
  NUE_K=3.2
  TSTAR_K=20.
  M_K=.8413
  A_K=0.4
C  Konstanten Partikelspannung Gamma-Strich
  ALPHA_G=.47
  MUE_G=3.36
  NUE_G=1.8
  M_G=.5511
  A_G=1.5
  TSTAR_F=6.14E+8
  TSTAR_E=-2.6
C  Konstanten Schädigung

```

```

P=6.7
EPSBR=0.095
C =====Allgemein=====
ZEIT=TIME(2)-1
SIGMA=QTILD
C =====Partikelspannung der Sekundärkarbide=====
SIGP_K=SIGPMAX*((1+A_K)/(1+A_K*(TSTAR_K/ZEIT)**NUE_K))*
1 (M_K/2)*(TSTAR_K/ZEIT)**(1/MUE_K)
C =====Partikelspannung Gamma-Strich-Phase=====
TSTAR_G=TSTAR_F*SIGMA**TSTAR_E
SIGP_G=ALPHA_G*SIGMA*((1+A_G)/(1+A_G*(TSTAR_G/ZEIT)**NUE_G))*
1 (M_G/2)*(TSTAR_G/ZEIT)**(1/MUE_G)
C =====Partikelspannung Gesamt=====
SIGP=SIGP_K+SIGP_G
STATEV(5)=SIGP
C =====Kriechgleichung=====
IF (KSTEP.EQ.2.AND.KINC.EQ.1) THEN
  DECRA(1)=A*(SIGMA-SIGP)**N*DTIME
ENDIF
DEDT=A*(ABS(SIGMA-SIGP-STATEV(9))/(1-STATEV(6)))**N
!Berechnung der Kriechrate DEDT
STATEV(1)=DEDT
DECRA(1)=A*(ABS(SIGMA-SIGP-STATEV(9))/(1-STATEV(6)))**N*DTIME
STATEV(2)=DECRA(1)
EPSNEU=STATEV(2)+STATEV(3) !Berechnung der gesamten Kriechverformung
STATEV(3)=EPSNEU
IF (LEXIMP.EQ.1) THEN
  DECRA(5) = DECRA(1) * N / (SIGMA-SIGP-STATEV(9))
ENDIF
C =====überprüfung ob s=2,inc=1 =====
IF (KSTEP.EQ.2.AND.KINC.EQ.1) THEN
  STATEV(4)=0.
ENDIF
C =====Schädigung=====
IF (KINC.GT.STATEV(4)) THEN
C   DNEU=DALT+DD
  DNEU=STATEV(6)+STATEV(7)
  STATEV(6)=DNEU
  IF (STATEV(6).GE.1.) THEN
    STATEV(6)=1.
    WRITE(*,*)
    WRITE(*,*)STATEV(6)
    WRITE(*,*)KINC,NOEL,NPT
    WRITE(*,*)
    STOP
  ENDIF
ENDIF
IF (KSTEP.EQ.2.AND.KINC.EQ.1) THEN
  D=0.
  STATEV(6)=0.
  DD=1/((1+P)*EPSBR)*DECRA(1)/((1-D)**P)
  STATEV(7)=DD
ELSE
  DD=1/((1+P)*EPSBR)*DECRA(1)/((1-STATEV(6))**P)
  STATEV(7)=DD

```

```

ENDIF
C =====Innere Rückspannung=====
EPSS=EPSS_F*SIGMA**EPSS_E
C   SIGINEU=SIGIALT+DSIGI
   SIGINEU=STATEV(9)+STATEV(8)
   STATEV(9)=SIGINEU
IF (KSTEP.EQ.2.AND.KINC.EQ.1) THEN
1   SIGIS=SIGMA*(1-1/KAPPA*((KAPPA-1)/KAPPA*(SIGMA/SIGISS))**
   (KAPPA-1))
   STATEV(10)=SIGIS
   SIGI=0.
   STATEV(9)=0.
   DSIGI=C/EPSS*(SIGIS-SIGI)*DECRA(1)
   STATEV(8)=DSIGI
ELSE
1   SIGIS=SIGMA*(1-1/KAPPA*((KAPPA-1)/KAPPA*(SIGMA/SIGISS))**
   (KAPPA-1))
   STATEV(10)=SIGIS
   DSIGI=C/EPSS*(SIGIS-STATEV(9))*DECRA(1)
   STATEV(8)=DSIGI
ENDIF
C   IF (KINC.GT.16) THEN
C       WRITE(*,*)STATEV(3),STATEV(6),STATEV(7),STATEV(8)
C   ENDIF
C =====Inkrementzähler=====
STATEV(4)=KINC
RETURN
END

```

12.3 Im Rahmen der Arbeit betreute studentische Arbeiten

Mumme, J. Analyse der Kriechschädigung von Alloy 617 bei 725 °C. Studienarbeit, IWM, RWTH Aachen. April 2012

Mumme, J. Untersuchung des thermo-mechanischen Verhaltens von Alloy 617 unter mehr-achsigen Bedingungen bei 725 °C. Masterarbeit, IWM, RWTH Aachen. April 2013

Goßmann, S. Evaluation eines geeigneten Messverfahrens zur Bestimmung der inneren Rückspannung beim Kriechen am Beispiel von Alloy 617. Studienarbeit, IWM, RWTH Aachen. August 2013

Schmidt, S.-M., Kremers, F. Ver- & Entfestigungsmechanismen von Alloy 617B bei 725 °C. Projektarbeit, IWM, RWTH Aachen. August 2014

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Kriechmechanismen von der Nickelbasis-Legierung NiCr23Co12Mo bei 725 °C untersucht. Ziel dabei ist die Entwicklung eines physikalisch-basierten, konstitutiven Werkstoffmodells, das zur Auslegung zukünftiger Kraftwerkskomponenten herangezogen werden kann. Durch die Kombination von Messergebnissen aus Warmzug- und Kriechversuchen sowie mikroskopischen Gefügeuntersuchungen können die Teilchenverfestigung und innere Rückspannung qualitativ und quantitativ beschrieben werden. Die Teilchenverfestigung setzt sich dabei aus einem Anteil durch feine Cr-reiche $M_{23}C_6$ -Sekundärkarbide und einem Anteil, der durch γ' -Teilchen hervorgerufen wird, zusammen. Das Werkstoffmodell wird mittels der „User-Subroutine CREEP“ in die FEM-Software ABAQUS eingebettet. Kriechverformungen, die durch einen mehrachsigen Spannungszustand hervorgerufen werden, können somit numerisch bestimmt werden. Als Anwendungsbeispiele dienen dickwandige Kesselrohre für zukünftige 700 °C-Kohlekraftwerke. Komplexe Bauteilversuche ermöglichen wiederum eine Bewertung der Vorhersagegenauigkeit des Modells.

Abstract

The presented work focuses on the creep mechanisms of the Ni-base alloy NiCr23Co12Mo (Alloy 617). The aim is to develop a physical-based, constitutive material model which can be used for the design of power plant components. Particle hardening and internal back stresses are quantitatively and qualitatively described based on the combination of the results from hot tensile tests and creep tests, as well as microstructural investigations. The particle hardening arises from the precipitation of secondary phases such as Cr-rich $M_{23}C_6$ -carbides and the γ' -phase. The material model is implemented in the finite-element software ABAQUS via user-subroutine CREEP and can predict multiaxial creep deformation. As an example of application, the creep deformation of a thick-walled pipe for a future 700°C-power plant has been predicted by the FE-model. Complex component tests allow the appropriate validation of the material model.