

## **MW 2 - Auswirkungen von Ruthenium und anderen refraktären Legierungselementen auf die Hochtemperaturfestigkeit von Nickel-Basis-Superlegierungen der 4. Generation**

### **Projektleitung**

Dr. Florian Pyczak, Prof. Dr. Mathias Göken

Lehrstuhl Werkstoffwissenschaften 1, Institut für Werkstoffwissenschaften, Technische Fakultät, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

### **Fragestellungen des Projekts**

Bei Nickel-Basis Superlegierungen der neuesten oder auch 4. Generation werden die Hochtemperatureigenschaften durch die Zugabe neuer Legierungselemente – insbesondere Ruthenium – deutlich verbessert. Die verschiedenen mikrostrukturellen Faktoren, die zu den stark verbesserten mechanischen Eigenschaften von Nickelbasis-Superlegierungen der 4. Generation beitragen, sollen systematisch identifiziert werden. Dabei soll beantwortet werden, ob die Verbesserung der Hochtemperaturfestigkeit auf einem direkten Effekt (z.B. Mischkristallhärtung, Erhöhung des Anteils an härtender  $\gamma'$ -Ausscheidungsphase) oder auf einem indirekten Effekt (z.B. Unterdrückung der Ausscheidung unerwünschter TCP-Phasen, Stabilisierung der  $\gamma'$ -Ausscheidungen gegen Versetzungsschneiden) beruht. Schließlich muss geklärt werden, welche Legierungselemente entscheidend die angesprochenen mikrostrukturellen Parameter (Mischkristallhärtung, Unterdrückung von TCP-Phasen, usw.) beeinflussen, und ob jeweils einem Legierungselement ein singulärer Effekt auf die Legierungseigenschaften zugeordnet werden kann. Wahrscheinlich müssen Ansätze zur Legierungsentwicklung Kombinationen verschiedener Auswirkungen auf die Mikrostruktur, hervorgerufen durch ein Legierungselement, sowie Effekte, die auf der kombinierten Wirkung verschiedener Legierungselemente beruhen, berücksichtigen.

### **Stand der Forschung**

Während die positiven Auswirkungen von Ruthenium, die besonders bei sehr hohen Einsatztemperaturen zum Tragen kommen, experimentell gut dokumentiert sind (z.B. [1,2,3]), klafft noch eine beträchtliche Lücke, was das grundlegende Verständnis der Wirkungsweise dieser Elemente in der Legierung angeht.

Besonders schwerwiegend ist hierbei, dass der genaue Mechanismus, mit dem eine Zugabe von Ruthenium, als entscheidendem neuen Legierungselement in Superlegierungen der 4. Generation, zu einer Verbesserung der Hochtemperaturfestigkeit führt, im Moment noch Gegenstand der Diskussion ist. Während Rutheniumzugaben ursprünglich für eine Veränderung des Verteilungsverhaltens von anderen Legierungselementen zwischen  $\gamma$ -Matrix und  $\gamma'$ -Ausscheidungen verantwortlich gemacht wurden, dem so genannten „Reverse Partitioning“, was zu einer Verbesserung der Phasenstabilität führen sollte [4], ist die Existenz dieses Effekts inzwischen höchst umstritten (z.B. [5]). Aus diesem Grund werden alternative Effekte gesucht, um sowohl die experimentell gut bestätigte Verbesserung der Phasenstabilität (z.B. [1,4]), als auch die Verbesserung der Hochtemperaturfestigkeit der Legierungen an sich [1,2,3], durch Rutheniumzugabe, zu erklären.

Natürlich ist eine Verbesserung der Stabilität gegenüber der Ausscheidung so genannter TCP-Phasen (Topologically Close Packed), ein möglicher, indirekter Mechanismus, wie eine Rutheniumzugabe die Hochtemperaturfestigkeit einer Legierungszusammensetzung verbessern kann. In der Literatur werden aber auch verschiedene andere Mechanismen diskutiert, die für die Verbesserung der Hochtemperaturfestigkeit verantwortlich sein können. Allerdings ist die Frage weitgehend offen, ob einer dieser Effekte der dominante ist, oder ob eine Kombination verschiedener Effekte zur Verbesserung der Hochtemperaturfestigkeit beiträgt. Dabei ist auch keineswegs geklärt, ob und in welchem Maße allein Ruthenium zu einer Verbesserung der Eigenschaften in Legierungen der 4. Generation beiträgt, oder ob auch andere Elemente der Platingruppe oder Molybdän zu verbesserten Legierungseigenschaften führen können. Zu den wichtigsten Fragestellungen die zu einem besseren Verständnis dieser Phänomene geklärt werden müssen, gehören die folgenden:

- Wirkungsweise von Ruthenium bei der Unterdrückung unerwünschter TCP-Phasen, besonders in rheniumhaltigen Legierungszusammensetzungen.
- Einfluss von Ruthenium sowie anderer Elemente, die die Gitterfehlpassung stark beeinflussen (z.B. Molybdän, Rhenium), auf die gerichtete Vergrößerung von  $\gamma'$ -Ausscheidungen und die Ausbildung von Grenzflächenversetzungsnetzwerken zwischen  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase bei hoher Temperatur.
- Auswirkung der gerichtet vergrößerter  $\gamma'$ -Ausscheidungsstruktur und von  $\gamma/\gamma'$ -Grenzflächenversetzungsnetzwerken auf das Hochtemperaturverformungsverhalten.
- Auswirkung verschiedener Refraktärelemente (z.B. Ruthenium, Molybdän) auf den Volumenanteil bei Einsatztemperatur und die Solvustemperatur der härtenden  $\gamma'$ -Ausscheidungsphase

- Mischkristallhärungsbeitrag und Auswirkungen auf die Diffusion von verschiedenen Refraktärelementen (z.B. Ruthenium, Molybdän).

Abgesehen von der Verbesserung der Phasenstabilität der Legierung gegenüber der Ausscheidung unerwünschter TCP-Phasen, die zum vorzeitigen Bruch des Materials führen können, betreffen alle diese Fragestellungen die Rolle der  $\gamma'$ -Ausscheidungen als härtende Phase in diesen Legierungen. Die Festigkeit bei hoher Temperatur wird durch die Morphologie und den Volumenanteil der  $\gamma'$ -Ausscheidungen maßgeblich beeinflusst [6,7]. Der Einfluss neuer Legierungselemente auf die  $\gamma'$ -Mikrostruktur und damit auf die Hochtemperaturfestigkeit einer Legierung ist dabei komplex, da ein Legierungselement üblicherweise eine Vielzahl von Legierungseigenschaften, wie Gitterfehlpassung, Diffusionsraten oder Phasengleichgewichte, beeinflusst, die alle Auswirkungen auf die Mikrostrukturentwicklung bei hohen Temperaturen besitzen. Die hier angesprochenen Fragestellungen sind in engem Zusammenhang mit den im Projekt MW1 an derselben Legierungsfamilie bearbeiteten Themen zu sehen. Das Projekt MW1 konzentriert sich dabei primär auf die Einflüsse von Ruthenium auf das Gies- und Erstarrungsverhalten sowie die Ausgangsmikrostruktur, während dieses Forschungsprojekt die Auswirkungen von Rutheniumzugaben auf die Entwicklung der Mikrostruktur bei Hochtemperaturverformung und die daraus resultierenden Veränderungen der Hochtemperaturfestigkeit untersucht.

### **Eigene Vorarbeiten**

Der Lehrstuhl der Antragsteller arbeitet seit über 20 Jahren auf dem Gebiet der Nickelbasis-Superlegierungen, mit einem Forschungsschwerpunkt auf den Zusammenhängen zwischen der Mikrostruktur und den mechanischen Hochtemperatureigenschaften.

Projekte, die im Rahmen dieser Forschungsthematik bisher beim Antragsteller durchgeführt wurden, befassten sich unter anderem mit der Auswirkung gerichtet vergrößerter  $\gamma'$ -Ausscheidungen auf das Hochtemperaturverformungsverhalten und der Untersuchung der Gitterfehlpassung zwischen  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase bei Raum- und Einsatztemperatur sowie ihrer Veränderung während der Hochtemperaturverformung (z.B. [8]). Im Verlauf der letzten fünf Jahre bearbeitete der Antragsteller ein Projekt, das sich mit der Legierungsentwicklung, auch von rhenium- und rutheniumhaltigen Legierungen, beschäftigte [9]. Besonders wichtig im Rahmen des beantragten Projektes ist, dass die Methoden der präzisen Bestimmung von  $\gamma'$ -Solvustemperaturen mittels Dilatometermessungen [10] sowie die Bestimmung der Gitterfehlpassung mittels Röntgenbeugung im Temperaturbereich bis über 1100 °C [11] am Institut des Antragstellers etabliert sind. Der Einfluss von Rhenium auf die lokale Mischkristallhärtung der  $\gamma$ -Matrix konnte vom Antragsteller mit der Methode der nanoindentierenden Raster-

kraftmikroskopie nachgewiesen werden [12]. Weiterhin, werden am Lehrstuhl WW 1 im Moment Messungen zur Bestimmung des Diffusionsverhaltens in Ni-basierten Systemen durchgeführt, die interessante Ansätze für die Untersuchung des Diffusionsverhaltens in Nickel-Basis Superlegierungen bieten.

Am Institut des Antragsstellers werden seit mehr als 20 Jahren mechanismenbasierte Kriechmodelle für Hochtemperaturwerkstoffe entwickelt [13,14]. Diese Modelle basieren auf Erzeugungs- und Vernichtungsgleichungen für Versetzungen wobei auch Terme enthalten sind, die den Härtungsbeitrag der verschiedenen Ausscheidungen sowie eine Veränderung der Ausscheidungsstruktur während der Verformung beschreiben können. Dies sind wesentliche Bestandteile, die auch ein im Rahmen des Projektes zu entwickelndes Modell für das Kriechverhalten von Superlegierungen enthalten soll.

### **Ziele des Projekts**

Im Rahmen des Projektes sind die Auswirkungen neuer Legierungselemente auf die Mikrostruktur von Nickelbasis Superlegierungen der 4. Generation zu klären, über die in der Literatur keine oder widersprüchliche Aussagen vorliegen. Zu den Legierungselementen, die hier von Interesse sind zählen neben Ruthenium auch Molybdän und Kobalt. Durch systematische Variation der Legierungselemente in den vom Projektpartner WTM abgegossenen Experimentallegierungen soll der Einfluss eines einzelnen Legierungselements auf verschiedene mikrostrukturelle Parameter, die die Hochtemperaturfestigkeit beeinflussen, untersucht werden. Im einzelnen sind dies die Stabilität bzw. der Volumenanteil der  $\gamma'$ -Ausscheidungsphase bei hoher Temperatur, die Entwicklung der Morphologie der  $\gamma'$ -Phase bei hoher Temperatur, die Gitterfehlpassung zwischen  $\gamma$ -Matrix und  $\gamma'$ -Ausscheidungsphase sowie ihrer Temperaturabhängigkeit, der Mischkristallhärtungsbeitrag der einzelnen Legierungselemente, die Bildung von Grenzflächenversetzungsnetzwerken zwischen  $\gamma$ - und  $\gamma'$ -Phase, die Diffusionsgeschwindigkeit und die Kriechfestigkeit im Temperaturbereich oberhalb 1000 °C als Maß für die Hochtemperaturfestigkeit.

Für eine ganze Reihe der eben aufgezählten mikrostrukturellen Parameter ist auch der Mechanismus, über den sie die Hochtemperaturfestigkeit beeinflussen, noch umstritten. Deswegen soll besonders die Rolle der Gitterfehlpassung, bzw. der von ihr induzierten Kohärenzspannungen, die als Triebkraft für die gerichtete Vergrößerung der  $\gamma'$ -Ausscheidungen bei Hochtemperaturverformung dienen, geklärt werden.

Zu einem verbesserten Verständnis des Zusammenspiels der verschiedenen Effekte, die die Hochtemperaturfestigkeit der Legierung beeinflussen, sollen die Ergebnisse in Abstimmung mit dem Projektpartner in Bayreuth in ein mechanismenbasiertes Kriechmodell integriert

werden. Das Model soll neben der Erzeugung und Vernichtung von Versetzungen sowie der Versetzungsbewegung in den mischkristallgehärteten  $\gamma$ -Matrixkanälen auch die Veränderung der  $\gamma'$ -Ausscheidungsmorphologie (gerichtete Vergrößerung) und deren Auswirkungen auf die Kriechverformung beschreiben können.

### Literatur zum Thema

- [1] P. Caron, 9th International Conference on Superalloys, SUPERALLOYS 2000, TMS, Warrendale PA (2000), 737.
- [2] S. Walston, A. Cetel, R. MacKay, K.O'Hara, D. Duhl, R. Dreshfield, 10th International Conference on Superalloys, SUPERALLOYS 2004, TMS, Warrendale PA (2004), 15.
- [3] Y. Koizumi, T. Kobayashi, T. Yokokawa, J. Zhang, M. Osawa, H. Harada, Y. Aoki, M. Arai, 10th International Conference on Superalloys, SUPERALLOYS 2004, TMS, Warrendale PA (2004), 35.
- [4] K.S. O Hara, W.S. Walston, E.W. Ross, R. Darolia, US Patent No. 5,482,789, 1996.
- [5] A. Volek, F. Pyczak, R.F. Singer, H. Mughrabi, Scripta Materialia, **52** (2), (2005), 141-145.
- [6] F.R.N. Nabarro, Metall. Mater. Trans. **27A**, (1996), 513-530.
- [7] H. Mughrabi, The Johannes Weertmann Symposium, TMS, Warrendale PA (1996), 267-278.
- [8] H. Mughrabi, U. Tetzlaff, Advanced Engineering Materials **2**, (2000), 319-326.
- [9] R. Bürgel, J. Grossmann, O. Lüsebrink, H. Mughrabi, F. Pyczak, R.F. Singer, A. Volek, 10th International Conference on Superalloys, SUPERALLOYS 2004, TMS, Warrendale PA (2004), 25
- [10] W. Hermann, M. Fahrman, H.-G. Sockel, 10th International Conference on Superalloys, SUPERALLOYS 2004, TMS, Warrendale PA (2004), 517.
- [11] F. Pyczak, B. Devrient, H. Mughrabi, 10th International Conference on Superalloys, SUPERALLOYS 2004, TMS, Warrendale PA (2004), 827.
- [12] K. Durst, M. Göken, Mat. Sci. & Eng. **A387-389**, (2004), 312.
- [13] U. Hofmann, R. Sedláček, W. Blum, Z. Metallkd. **87**, (1996), 411-417.

[14] U. Hofmann, W. Blum, *Intermetallics* **7**, (1999), 363-369.

### **Dissertationsthemen**

Einfluss neuartiger Legierungselemente auf die Mikrostruktur und Hochtemperaturfestigkeit von Nickelbasis-Superlegierungen der 4. Generation

Thermodynamische Modellierung von Elementverteilungen zwischen Matrix und Ausscheidungsphase in Nickelbasis-Superlegierungen bei erhöhter Temperatur und ihre Auswirkung auf verschiedene mikrostrukturelle Kenngrößen

Mikrostruktur basierte Modellierung des Hochtemperaturverformungsverhaltens von Nickelbasis-Superlegierungen unter Berücksichtigung der Entwicklung der Ausscheidungsmorphologie

### **Übergreifende Projektbetreuung - Verknüpfungen mit anderen Projekten**

Die Betreuung des Projektes geschieht in enger Kooperation mit den beim Projektpartner WTM bearbeiteten Teilprojekten (**MW1**, **MM3**). Die Bearbeitung wird dabei in Form von einer oder mehreren Dissertationen parallel zu den Dissertationsvorhaben bei WTM erfolgen. Hierbei werden, neben den im Rahmen des Studienprogramms des Graduiertenkollegs gegebenen zahlreichen gemeinsamen Aktivitäten, zusätzliche Projekttreffen mit den Bearbeitern bei WTM abgehalten, was aufgrund der großen räumlichen Nähe problemlos möglich ist. Neben der gemeinsamen Definition der zu untersuchenden Experimentallegierungen und der Übernahme des Probenmaterials, werden die Ergebnisse aus den einzelnen Dissertationsvorhaben laufend ausgetauscht, so dass beispielsweise bei WTM gewonnene Erkenntnisse über die Phasenstabilität bei den Arbeiten von WW 1 berücksichtigt werden können und WW 1 Daten über das Langzeitverhalten der Legierungen unter mechanischer Belastung generiert, die mit den Ergebnissen der bei WTM durchgeführten Kurzzeitversuchen abgeglichen werden können. Auch die Messungen der Auflösung der  $\gamma'$ -Phase mit DSC bei WTM und mit Dilatometermessungen bei WW 1 ergänzen sich.

Weitere Anknüpfungspunkte ergeben sich mit den Modellierungsvorhaben der plastischen Verformung beim Projektpartner in Bayreuth (**MM5**), die zu einem tieferen Verständnis der Auswirkung der Mikrostruktur auf das Hochtemperaturverformungsverhalten führen. Ein weiteres Teilprojekt der Bayreuther Partner, das in engem Zusammenhang steht ist die Messung stark lokalisierter Dehnungszustände mit konvergenter Elektronenbeugung im Rahmen des Projektes „Analytische Elektronenmikroskopie“ (**MM1**), die die bei WW 1 zu diesem Zweck eingesetzten Röntgenbeugungsverfahren ergänzen.

Wichtige Überschneidungen ergeben sich mit den verschiedenen Projekten, die sich mit den Eigenschaften von Schutzschichten, besonders zur Wärmedämmung, beschäftigen (=OB1,OB2,OB3). Da Nickelbasis-Superlegierungen der 4. Generation für den Einsatz in den heißesten Regionen einer Turbine vorgesehen sind, ist davon auszugehen, dass das Material ausschließlich in Form von beschichteten Bauteilen eingesetzt wird. Durch Diffusion zwischen Schicht und Grundmaterial können dabei besonders im Fall von Haftvermittlerschichten (MCrAlY) neue Phasen direkt unter der Schicht entstehen. Hier gibt es Hinweise, dass Ruthenium auch vorteilhaft in diesem Zusammenhang wirkt (Unterdrückung so genannter Secondary Reaction Zones). Insgesamt handelt es sich um eine Fragestellung, die im weiteren Verlauf dieses Teilprojektes durchaus lohnend in Kooperation mit den Teilprojekten, die sich mit Schichteigenschaften befassen, verfolgt werden kann.