

MW 1 - Erstarrungsverhalten, Phasenstabilität und Härtungsmechanismen in einkristallinen Nickelbasis-Superlegierungen der 4. Generation

Projektleitung

Prof. Dr. Robert F. Singer, Dr. Andreas Volek

Lehrstuhl Werkstoffkunde und Technologie der Metalle, Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg

Fragestellungen des Projekts

Nickelbasis-Superlegierungen sind aufgrund ihrer herausragenden Hochtemperatureigenschaften das bevorzugte Einsatzmaterial für Leit- und Laufschaufeln moderner Flugturbinen und stationärer Industriegasturbinen. Das geforderte Eigenschaftsprofil umfasst sowohl hohe statische und dynamische Festigkeit bei ausreichender Duktilität als auch gute Oxidations- und Heißgaskorrosionsbeständigkeit.

Während einkristallin erstarrte Nickel-Basis Superlegierungen der 3. Generation mittlerweile zum Stand der Technik gehören, befassen sich neueste Entwicklungen mit Einkristalllegierungen der 4. Generation. Als neues Legierungselement kommt hier Ruthenium (Ru) zum Einsatz, dem eine Vielzahl von positiven Effekten auf die Hochtemperatureigenschaften von Einkristalllegierungen zugeschrieben werden. Über die Wirkungsweise von Ru gibt es gewisse Hinweise, aber noch keine gesicherten Ergebnisse. Im Rahmen des beantragten Forschungsprojekts soll vor dem Hintergrund der komplexen Zusammenhänge zwischen Herstellung, Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften die Wirkungsweise von Ru detailliert herausgearbeitet werden. Außerdem soll stichpunktartig untersucht werden, welche Effekte andere Refraktärmetalle als Ru hervorrufen, die heute noch nicht in Superlegierungen zur Anwendung kommen.

Stand der Forschung

In der Literatur werden verschiedene Einflussbereiche des Ru diskutiert, die im Folgenden beschrieben werden.

Mischkristallhärter

Die Hochtemperaturfestigkeit der Ni-Basis Superlegierungen setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen, einerseits der Teilchenhärtung durch die kohärent ausgeschiedene geordnete γ' -Phase mit $L1_2$ Struktur, andererseits der Mischkristallhärtung der γ -Matrixphase. Besonders effektiv bezüglich der Mischkristallhärtung wirken große, langsam diffundierende Atome wie W, Mo und vor allem Re. In verschiedenen neueren Arbeiten wird nun auch dem Element Ru eine mischkristallhärtende Wirkung zugeschrieben [1, 2].

Phasenstabilisierung

Ist der γ -Mischkristall mit Legierungselementen übersättigt, kann es bei langzeitiger thermomechanischer Belastung zur Ausscheidung von unerwünschten Drittphasen kommen, die aufgrund ihrer Struktur als topologisch dichtest gepackte Phasen oder TCP-Phasen bezeichnet werden (topologically close packed – TCP). Diese in der Regel plattenförmig ausgeschiedenen Phasen sind aufgrund ihrer kompliziert aufgebauten Elementarzelle sehr spröde und verkleinern die Bruchdehnung des Bauteils. Außerdem werden in diesen TCP-Phasen Legierungselemente abgebunden, so dass sie nicht mehr zur Mischkristallhärtung beitragen können [3, 4]. Ein in der Literatur beschriebener Effekt ist die Unterdrückung der TCP-Phasenbildung durch die Anwesenheit von Ru. Die Stabilität der γ -Matrix wird angeblich durch Ru erhöht, weil die Elemente zwischen γ und γ' umverteilt werden („reverse partitioning“) [5, 6]. Wenn die positive Wirkung des Ru tatsächlich auf diese Umverteilung zurückgeht, bleibt unklar, wieso nicht durch Reduktion der zur Instabilität führenden Elemente ein gleicher Effekt auf einfachere Art erzielt werden kann. Die Umverteilung wurde auch nicht von allen Autoren übereinstimmend gefunden.

Erstarrungssegregation

Während der Erstarrung einer Nickel-Basis Superlegierung reichern sich refraktäre Legierungselemente wie W und Re im Dendritenkern an (Mikroseggregation). Bedingt durch die Diffusionsträgheit dieser Elemente können die Anreicherungen während einer Homogenisierungsglühung nur unvollständig abgebaut werden. Dies kann zur Bildung unerwünschter TCP-Phasen im Dendritenkern führen, da hier lokal phaseninstabile Legierungszusammensetzungen erreicht werden [7]. Nach Caldwell et al. [8] wird durch Ru die Erstarrungssegregation minimiert, was sich positiv auf die Bildung von TCP-Phasen auswirken sollte.

Weitere Effekte

Neben den diskutierten Wirkungen kann Ru auch die γ' -Ausscheidungsstruktur verändern (Gitterfehlpassung, Rafting, ...). Derartige Wirkungen sind nicht Gegenstand des vorliegenden Forschungsvorhabens, da sie im Projekt MW 2 untersucht werden.

Die in der Literatur dem Ru zugeschriebenen Effekte sind nicht einheitlich. Dies dürfte zum Teil auch daran liegen, dass ganz unterschiedliche Legierungssysteme untersucht wurden. Neben der Oxidation kann in Turbinen auch die Heißgaskorrosion eine wichtige Rolle spielen. Sie wird durch Salzschnmelzen hervorgerufen, deren Auftreten an bestimmte Verunreinigungen in den Brenngasen und bestimmte Temperaturbereiche gebunden ist. Unterschiedliche Betreiber der Anlagen setzen deshalb heute unterschiedliche Werkstoffe ein. Wenn die Heißgaskorrosion als große Gefahr gesehen wird, verwendet man Legierungen, die eine Cr_2O_3 -Deckschicht bilden (Cr_2O_3 -Bildner). Allerdings muss dann auf Festigkeit verzichtet werden. Wird die Heißgaskorrosion nicht als Gefahr gesehen, kommen Al_2O_3 -Bildner zum Einsatz.

Al_2O_3 -Bildner

Diese Legierungen enthalten als Legierungselement Aluminium bis 6 Gew.-%. Ein Beispiel ist die Legierung CM247. Der hohe Al-Anteil führt zur Bildung einer Al_2O_3 -Deckschicht, die besonders resistent gegenüber Oxidationsbedingungen ist. Weiterhin bildet Aluminium zusammen mit Nickel die hochtemperaturfeste γ' -Phase (Ni_3Al). Durch den hohen Al-Anteil ist der Anteil dieser Phase ebenfalls entsprechend hoch (bis 70 Vol.-%). Aus Gründen der Phasenstabilität ist jedoch der Gehalt der anderen Legierungselemente, insbesondere der die γ -Matrix Phase mischkristallhärtenden Elemente, limitiert (z. B. Cr bis maximal 8 Gew.-%).

Cr_2O_3 -Bildner

Der Chromgehalt dieser Legierungsklasse kann bis zu 16 Gew.-% betragen. Ein Vertreter ist die Legierung IN792. Durch den hohen Chromgehalt wird eine Cr_2O_3 -Deckschicht gebildet, die besonders beständig gegenüber Heißgaskorrosionsbeanspruchung ist. Der hohe Cr- und Ti-Anteil in den Legierungen sorgt außerdem dafür, dass im Fall eines Schichtversagens eindringende Sulfide zu festen Sulfiden abgebunden werden, wodurch die Bildung niedrig schmelzender Ni-S-Eutektika vermieden wird. Im Gegenzug ist durch den hohen Cr-Anteil der Al-Anteil auf Werte bis 3,5 Gew.-% begrenzt und damit der Volumenanteil der γ' -Phase auf 50 bis 60 Vol.-%.

Bisherige Legierungsentwicklungen für Einkristalllegierungen der 4. Generation beschränken sich ausschließlich auf Al_2O_3 -Bildner. Im vorliegenden Projekt soll aus jeder Klasse eine Legierung zur Basis der Legierungsmodifikation gemacht werden.

Eigene Vorarbeiten

Die Gruppe Hochtemperaturwerkstoffe des Lehrstuhls WTM ist seit 1991 auf dem Gebiet der Nickelbasis-Superlegierungen tätig. Ein Fokus der Arbeiten liegt dabei auf der Entwicklung

neuer Gießverfahren nach dem Prinzip der gerichteten stängelkristallinen bzw. einkristallinen Erstarrung zur Herstellung von Leit- und Laufschaufeln für Flugturbinen und stationäre Industriegasturbinen [9-14]. Insbesondere wurde die Erhöhung des Temperaturgradienten und die Verfeinerung der Mikrostruktur durch Einleiten der Komponenten in ein Flüssigmetallbad zur Abkühlung untersucht (LMC-Verfahren, LMC – liquid metal cooling). Ein weiterer Schwerpunkt, auch mit DFG-Unterstützung, war die Aufklärung der Mechanismen bei der Bildung von Gießrisen [15-20].

In einem vor kurzem abgeschlossenen vom BMBF geförderten Legierungsentwicklungsprojekt, das gemeinsam mit dem Projektpartner WW I durchgeführt wurde, konnten bereits Erfahrungen auf dem Gebiet der Re- und Ru-haltigen Legierungen gesammelt werden. Beispielsweise wurde gezeigt, dass sich in einer Ru-haltigen Experimentallegierung auf Basis von IN792 das Verteilungsverhalten der Legierungselemente zwischen der γ und der γ' Phase nicht ändert [21]. Außerdem wurde gefunden, dass wegen der Mikroseigerung die Erstarrungsbedingungen einen ganz wesentlichen Einfluss auf die Phasenausbildung besitzen [22].

Ziele des Projekts

Auf der Basis zweier Grundzusammensetzungen (eine ähnlich IN792, eine ähnlich CM247) werden sinnvolle Legierungsvarianten mit Ru definiert und einkristallin als Probestäbe abgegossen.

1. Mischkristallhärtung

Um den Einfluss der Mischkristallhärtung untersuchen zu können, wird an den abgegossenen Probestäben (siehe oben) die Zusammensetzung der γ -Matrix mit der Mikrosonde ermittelt. Anschließend werden Probestäbe mit der Zusammensetzung der γ -Matrix hergestellt um den Einfluss der γ' -Ausscheidungen zu eliminieren. An diesen Probestäben wird die Fließspannung als Funktion der Temperatur und des Ru-Gehaltes gemessen und das Ergebnis im Sinne von Modul- und Größeneffekt diskutiert.

2. Mikroseigerung

An Proben wird mit der Mikrosonde untersucht, ob Ru die Elementverteilung zwischen Dendritenkern und Dendritenspitze/Restschmelze verändert. Wenn ja (wovon wir nach dem Literaturstand ausgehen), stellt sich die Frage, ob Ru die Verteilungskoeffizienten bei der Erstarrung oder die Diffusionskoeffizienten verändert. Eine Antwort auf diese Frage gibt der Vergleich von Proben nach dem Abguss mit Proben nach der Homogenisierungswärmebehandlung. Einen weiteren Hinweis gibt die Herstellung und Untersuchung von Proben mit unterschiedlichen Dendritenarmabständen, wie sie durch unterschiedliche Erstarrungsbedingungen eingestellt werden können. Geht man von Scheil-Erstarrung aus, so sollte der Verteilungskoeffizient

effizient zwischen Dendritenkern und Dendritenspitze/Restschmelze unabhängig vom Dendritenarmabstand sein. Wird ein Einfluss des Dendritenarmabstands gefunden, so ist dies ein Hinweis auf Diffusion.

3. Phasenstabilisierung

In diesem Projektteil werden Auslagerungen bei mittleren Temperaturen durchgeführt, bei denen die TCP-Phasen am schnellsten gebildet werden. Es wird dann untersucht, ob Ru die TCP-Phasenbildung beeinflusst. Dabei muss durch Messung von Verteilungsprofilen gewährleistet werden, dass die Effekte wirklich durch unterschiedliche Zusammensetzung zustande kommen und nicht durch unterschiedliche Elementverteilung (Segregation). Es stellt sich dann die Frage nach den Ursachen des Ru-Einflusses. Hierzu sollen thermodynamische Rechnungen durchgeführt werden. Die methodische Entwicklung dieser Rechnungen ist Gegenstand des getrennten Projektes MM3.

4. Einfluss anderer Elemente als Ru

In diesem Projektteil soll an ausgewählten Beispielen untersucht werden, wie andere Refraktärmetalle (Ir, Os, Rh, ...) die oben beschriebenen Vorgänge beeinflussen.

Literatur zum Thema

- [1] Y. Koizumi, T. Kobayashi, T. Yokokawa, Z. Jianxin, M. Osawa, H. Harada, Y. Aoki, M. Arai, Proc. 10th Int. Symp. on Superalloys, TMS, Warrendale PA, (2004) 35.
- [2] A.C. Yeh, C.M.F. Rae, S. Tin, Conf. Proc., 10th Int. Symp. on Superalloys, TMS, Warrendale PA, (2004) 677.
- [3] C.T. Sims, JOM **18** (1966) 1119.
- [4] A. Volek, R. F. Singer, R. Bürgel, J. Großmann, Y. Wang, Met. Trans. A, im Druck.
- [5] S. Walston, A. Cetel, R. MacKay, K. O'Hara, D. Duhl, R. Dreshfield, Conf. Proc., 10th Int. Symp. on Superalloys, TMS, Warrendale PA, (2004) 15.
- [6] P. Caron, Conf. Proc. 9th Int. Symp. on Superalloys (2000) 737.
- [7] R. Bürgel, J. Großmann, O. Lüsebrink, H. Mughrabi, F. Pyczak, R.F. Singer, A. Volek, Conf. Proc., 10th Int. Symp. on Superalloys, TMS, Warrendale PA, (2004) 25.
- [8] C.E. Caldwell, F.J. Fela, G.E. Fuchs, JOM **56** (2004) 44.

- [9] R.F. Singer, Conf. Proc., Materials for Advanced Power Engineering (1994) 1707.
- [10] T.J. Fitzgerald, R.F. Singer, Conf. Proc., 2nd Pacific Rim International Conference on Modeling of Casting and Solidification (1995) Paper 16.
- [11] R.F. Singer, VDI-Berichte Nr. 1151 (1995) 389.
- [12] T.J. Fitzgerald, R.F. Singer, Met. Trans. **28 A** (1997) 1377.
- [13] J. Großmann, J. Preuhs, W. Eßer, R.F. Singer, Conf. Proc., International Symposium on Liquid Metal Processing and Castings (1999).
- [14] A. Lohmüller, W. Esser, J. Großmann, M. Hördler, J. Preuhs, R.F. Singer, Proc. 9th Int. Symp. on Superalloys, TMS, Warrendale PA, (2000) 181.
- [15] K. Heck, J.R. Blackford, R.F. Singer, "Castability of Directionally Solidified Nickel base Superalloys", Materials Science and Technology **15** (1999) 213.
- [16] J.R. Blackford, P. Randelzhofer, R.F. Singer, Erstarrung metallischer Schmelzen in Forschung und Gießereipraxis, WILEY-VCH, Weinheim, 1999, 231.
- [17] J. Zhang, R.F. Singer, Acta Mater. **50** (2002) 1869.
- [18] J. Zhang, R.F. Singer, Z. Metallk. **93** (2002) 806.
- [19] J. Zhang, R.F. Singer, Met. Trans. **35A** (2004) 939.
- [20] J. Zhang, R.F. Singer, Met. Trans. **35A** (2004) 1337.
- [21] A. Volek, F. Pyczak, R.F. Singer, H. Mughrabi, Scripta Mater. **52** (2005) 141.
- [22] A. Volek, R. F. Singer, Conf. Proc., 10th Int. Symp. on Superalloys, TMS, Warrendale PA, (2004) 713.

Dissertationsthemen

Einfluss von Refraktärmetallen auf Phasenstabilität und Mikrosegierung in einkristallinen Superlegierungen

Einfluss von Refraktärmetallen auf die Mischkristallhärtung in einkristallinen Superlegierungen

Übergreifende Projektbetreuung - Verknüpfungen mit anderen Projekten

Die geplanten Forschungsarbeiten in diesem Projekt stellen eine sinnvolle Ergänzung zu drei derzeit laufenden Forschungsprojekten der Gruppe „Hochtemperaturwerkstoffe“ am Lehrstuhl WTM dar. Während durch die Arbeit des Postdoktoranden Dr. Yizhou Zhou grundlegende Problematiken der Gießbarkeit von einkristallin und stängelkristallin gerichtet erstarrten Superlegierungen analysiert werden, befassen sich zwei öffentlich geförderte Projekte erstens mit der Weiterentwicklung des LMC-Gießverfahrens für große Laufschaufeln (Großer Einkristall II; Dipl.-Ing. Mattias Lamm; Förderer: BMBF; Industriepartner: Doncasters Precision Castings Bochum GmbH) und zweitens mit Reparaturverfahren zur Instandsetzung geschädigter einkristalliner Turbinenschaufeln (Diffusionslöten einkristalliner Turbinenschaufeln; Bearbeiter: Dipl.-Ing. Paul Heinz; Förderer: Bayerisches Staatsministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst/Bayerische Forschungsstiftung; Industriepartner: Siemens AG Power Generation, MTU Aero Engines).

Im Rahmen des Graduiertenkollegs sind insbesondere die engen Verknüpfungen zu den Projekten **MM3** „Thermodynamische Modellierung der Phasenbildung bei Ni-Basis-Superlegierungen der 4. Generation“ (Dr. Volek, Prof. Singer), **MM4** „Experimentelle Bestimmung der Phasenzusammensetzung und Erstarrungsmorphologie und der Vergleich mit thermodynamischen Berechnungen mittels ThermoCalc und Dictra“ (Prof. Glatzel), **MM5** „Modellierung des Materialverhaltens mehrphasiger Legierungen durch Evolutionsgleichungen für Versetzungsdichten verschiedener Gleitsysteme mit gegenseitiger Wechselwirkung“ (Prof. Glatzel), **MM1** „Analytische Elektronenmikroskopie in feinskaligen Mehrphasenwerkstoffen“ (Dr. Völkl) und **MW2** „Auswirkungen von Ruthenium und anderer refraktärer Legierungselemente auf die Hochtemperaturfestigkeit von Nickel-Basis Superlegierungen der 4. Generation“ (Dr. Pyczak) hervorzuheben. Im Projekt „Auswirkungen von Ruthenium und anderer refraktärer Legierungselemente auf die Hochtemperaturfestigkeit von Nickel-Basis Superlegierungen der 4. Generation“ und „Experimentelle Bestimmung der Phasenzusammensetzung und Erstarrungsmorphologie und der Vergleich mit thermodynamischen Berechnungen mittels ThermoCalc und Dictra“ finden ganz ähnlich gelagerte Forschungsarbeiten statt; unterschiedlich sind vor allem die untersuchten Systeme. Das Projekt „Refraktäre Legierungselemente“ hat eine ähnlich gelagerte Fragestellung wie das vorliegende; unterschiedlich sind die Phänomene und Methoden.