

## **MM 3 - Thermodynamische Modellierung der Phasenbildung bei Ni-Basis-Superlegierungen der 4. Generation**

### **Projektleitung**

Dr. A. Volek, Prof. Dr. R. F. Singer

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

### **Fragestellungen des Projekts**

Das begrenzende Phänomen in der Weiterentwicklung von Nickelbasis-Superlegierungen in Richtung höherer Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit ist die Langzeitphasenstabilität. Selbst wenn eine Superlegierung nach der Herstellung das gewünschte Gefüge und die gewünschten Eigenschaften aufweist, kann es nach lang andauernder thermischer Belastung zur Ausscheidung unerwünschter Phasen, den sogenannten TCP-Phasen, kommen, welche die guten Eigenschaften zerstören. Sie entstehen diffusionskontrolliert durch Keimbildung und Wachstum aus dem übersättigten  $\gamma$ -Mischkristall, am schnellsten bei mittleren Temperaturen zwischen 750 und 1050 °C. Die gleichen Legierungselemente, welche die Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit erhöhen, fördern auch die Instabilität, d.h. das Phänomen der Instabilität bestimmt den maximal zulässigen Gehalt an Legierungselementen. Es ist daher eine zentrale Aufgabe in der Legierungsentwicklung, die Instabilität zuverlässig vorherzusagen. Es stehen heute eine Reihe von semiempirischen Methoden wie PHACOMP oder  $M_G$ -Konzept für diese Aufgabe zur Verfügung, die aber alle nicht befriedigen (siehe Kap. Stand der Forschung). Aufgabe des vorliegenden Projektes ist die erstmalige Modellierung der Instabilität in modernen Superlegierungen auf thermodynamischer Grundlage, d.h. auf der Grundlage der Minimierung der Gibbs'schen Energie. Diese Aufgabe ist schwierig, weil Superlegierungen eine hohe Zahl von Komponenten aufweisen ( $\geq 8$ ) und weil die thermodynamischen Daten teilweise erst aufwändig experimentell bestimmt werden müssen.

### **Stand der Forschung**

#### *Nickelbasis-Superlegierungen*

Nickel-Basis-Superlegierungen sind im Vergleich zu anderen Legierungsgruppen technisch besonders weit entwickelt und wissenschaftlich relativ gut durchdrungen. Neben den bis zu 10

Hauptlegierungselementen (Anteil > 1 Gew.-%), die in erster Linie für die Einstellung des  $\gamma/\gamma'$ -Gefüges und der Deckschichtbildung verantwortlich sind, können mehrere sog. Minorelemente (Anteil  $\leq 1$  Gew.-%), z. B. Hafnium, Bor, Zirkon und Kohlenstoff anwesend sein. Sie beeinflussen bei der gießtechnologischen Herstellung eines Bauteils die Menge an eutektischer Restschmelze und sind damit wichtig für die Gießbarkeit einer Legierung. Sie gelten außerdem als Korngrenzenhärter und werden in geringer Konzentration auch Einkristalllegierungen zugesetzt wegen der dort auftretenden Subkorngrenzen.

#### *PHACOMP, $M_d$ -Konzept*

Bei der PHACOMP-Methode (PHase COMPUtation) wird jedem Legierungselement aufgrund seiner Elektronenkonfiguration gemäß der Bindungstheorie von Pauling [1] eine Elektronenleerstellenzahl  $N_v$  zugeordnet. Durch anteilmäßiges Aufsummieren lässt sich damit für eine Legierungszusammensetzung eine mittlere Elektronenleerstellenzahl ( $\bar{N}_v$ ) berechnen. Wie von mehreren Autoren berichtet, können in den ternären Systemen Ni-Co-Cr, Ni-Cr-Mo, Fe-Ni-Cr, Co-Fe-Cr und Co-Mo-Cr der Existenzbereich der  $\sigma$ -Phase, der durch die Phasengrenze  $\gamma/(\gamma+\sigma)$  beschrieben wird, im Phasendiagramm durch Linien gleicher  $\bar{N}_v$ -Zahl (Iso- $\bar{N}_v$ -Linien) gut angenähert werden. D. h. es existiert eine kritische  $\bar{N}_v$ -Zahl nach deren Überschreiten der Phasenraum der  $\sigma$ -Phase erreicht wird [2-5]. Von Woodyatt et al. [6] wurde diese Theorie auf Ni-Basis Legierungen ausgeweitet, wobei darauf zu achten ist, dass zur Berechnung die Zusammensetzung der  $\gamma$ -Matrix angewendet wird. Problematisch ist hierbei die Tatsache, dass weder der unterschiedliche Atomradius noch die Kompressibilität der Elemente Berücksichtigung [4] finden. So berichten bereits Mihalisin et al. [7], dass für Mo die Annahme einer empirisch gefundenen  $N_v$ -Zahl von 9,66 an Stelle der theoretisch abgeleiteten  $N_v$ -Zahl von 4,66 zu einer besseren Approximation der Phasengrenzlinie  $\gamma/(\gamma+\sigma)$  führt. Außerdem wird mit dieser Methode streng genommen nur die Bildung der  $\sigma$ -Phase betrachtet. Ob damit auch die Bildung anderer TCP Phasen, die in moderneren Superlegierungen auftreten können, wie z. B.  $\mu$ ,  $\eta$ , Laves und P Phasen, beschrieben werden kann ist zweifelhaft.

In neueren Arbeiten wird der sog.  $M_d$ -Parameter eingeführt, der ein Maß für das Energieniveau des 3d-Orbitals eines Übergangsmetalls ist. Basierend auf sog. DV-X $\alpha$ -Cluster-Variation Berechnungen korreliert dieser Parameter mit den jeweiligen Elektronegativitäten und den Atomradien der Legierungspartner, womit eine zuverlässige Aussage für alle Legierungstypen gewährleistet sein sollte. Analog der PHACOMP-Methode werden Iso- $M_d$ -Linien berechnet, wobei eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen der  $\gamma/(\gamma+\sigma)$  Phasengrenzlinie und der Iso- $M_d$ -Linie als zwischen der  $\gamma/(\gamma+\sigma)$  Phasengrenzlinie und der Iso- $N_v$ -Linie, sowohl im System Ni-Cr-Co als auch im System Ni-Cr-Mo, zu beobachten war. Das  $M_d$ -Konzept wird auch mit New-PHACOMP bezeichnet [8, 9].

### *Thermodynamische Modellierung*

Bei der sog. CALPHAD-Methode (CALculation of PHase Diagrams), an der man seit den frühen 70er Jahren arbeitet, wird ausgehend von den binären und ternären Randsystemen die Phasenzusammensetzung eines Legierungssystems höherer Ordnung berechnet, indem man nach dem Prinzip der Gibbs'schen Energieminimierung extrapoliert [10]. Dieses Verfahren ist in verschiedenen kommerziell angebotenen Software-Produkten implementiert, wie z. B. ThermoCalc, MTDATA oder ChemSage [11]. Grundlage für eine aussagekräftige Berechnung sind allerdings umfangreiche Datenbanken, in denen die thermodynamischen Daten der beteiligten Legierungselemente in sämtlichen Kombinationen der binären und ternären Randsysteme gespeichert sind. Die benötigten thermodynamischen Daten sind

- Wärmehalt,
- Bildungswärme,
- chemische Aktivität,
- Phasenzusammensetzung,
- Phasenanteil.

Für Nickel-Basis Superlegierungen sind Datenbanken kommerziell erhältlich, welche die Elemente Ni, Al, Co, Cr, Hf, Mo, Re, Ta, Ti und W und seit kurzem auch Ru enthalten [12]. Über die Qualität dieser Daten ist aber wenig bekannt und Untersuchungen zur Phasenstabilität in komplexen Superlegierungen mit Vergleich Rechnung/Experiment haben noch nicht stattgefunden.

### *Vorteile der Thermodynamischen Modellierung*

Wegen der Komplexität der Zusammensetzung moderner Superlegierungen ist der Aufwand bei der thermodynamischen Modellierung erheblich. Dieser Aufwand erscheint aber aus folgenden Gründen gerechtfertigt:

- Die Modellierung erfolgt auf einer klaren physikalischen Basis.
- Die Modellierung ermöglicht ein vertieftes Verständnis der Wirkungsweise bestimmter Elemente.
- Die Modellierung kann die Konzentrationsverschiebungen im Zuge der Erstarrung erfassen. Beispielsweise kann eine Scheil-Erstarrung angenommen werden (keine Diffusion im Festkörper, unendlich rasche Diffusion in der Schmelze). Die an der fortschreitenden fest/flüssig Phasengrenze stattfindenden Seigerungen – und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Phasenbildung im erstarrten Festkörper während der Abkühlung – können unter Anwendung geeigneter Simulationsansätzen auf der Basis thermodynamischer Methoden berechnet werden [13-15]. Bei den konventionellen semiempiri-

schen Systemen wird dagegen von einem homogenen Festkörper ohne Seigerungen ausgegangen. Diese Annahme entspricht nicht der Wirklichkeit in Superlegierungen, bei denen nach der Erstarrung die Konzentrationen örtlich stark schwanken, oft um einen Faktor fünf und mehr.

- Die Modellierung kann (in gewissen Grenzen) auch Aussagen über Elemente machen, für die noch keine experimentellen Daten vorliegen. Bei den semiempirischen Modellen gibt es dafür keine Grundlage.

#### *Einfluss von Refraktärmetallen*

Die Modellierung soll im geplanten Projekt vor allem die Legierungsentwicklung aus dem Projekt MW1 (Prof. Singer/Dr. Volek) „Erstarrungsverhalten, Phasenstabilität und Härtungsmechanismen in einkristallinen Nickelbasis Superlegierungen der 4. Generation“ im gleichen Vorhaben unterstützen. Daraus folgt, dass für die Modellierung der Effekt von Refraktärmetallen im Vordergrund steht, und insbesondere der Effekt von Ruthenium. Dem Legierungselement Ru wird hinsichtlich der Phasenstabilität ein positiver Effekt eingeräumt (siehe auch Stand der Forschung im schon erwähnten Teilantrag MW1). In diesem Zusammenhang wird häufig von einem durch Ru bedingten „reverse partitioning“ des für die Eigenschaften und Stabilität einer Superlegierung besonders wichtigen Elements Re berichtet [16-18]. Angeblich wird die Verteilung von Re zwischen  $\gamma$  und  $\gamma'$  Phase umgekehrt. Damit ist das normalerweise in der  $\gamma$  Matrix angereicherte Re in der  $\gamma'$  Phase abgebunden und kann nicht mehr zur TCP-Phasenbildung beitragen. Aber auch eine Erhöhung der Löslichkeit in der Matrixphase durch Ru ist denkbar. Mit der Weiterentwicklung der thermodynamischen Simulationsmethoden auf Ru-haltige Nickel-Basis Superlegierungen steht ein effektives Instrumentarium zur Verfügung, um den Mechanismus des phasenstabilisierenden Effekts von Ru zu klären.

#### **Eigene Vorarbeiten**

Die Gruppe „Hochtemperaturwerkstoffe“ befasst sich seit 1991 mit der Herstellung stängelkristallin- und einkristallin erstarrter Turbinenschaufeln aus Nickelbasis-Superlegierungen im Vakuumfeingießverfahren mit Flüssigmetallkühlung (Liquid Metal Cooling – LMC) [19-24]. Ein anderer Schwerpunkt, auch im Rahmen von DFG-Projekten, lag in Untersuchungen zu Mechanismen, welche die Gießbarkeit bestimmen [25-30].

Im Rahmen eines 2001 abgeschlossenen, vom BMBF geförderten Legierungsentwicklungsprojekts, das gemeinsam mit dem Lehrstuhl WWI der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt wurde, wurden mehrere Ru-haltige Legierungsvarianten hergestellt und ihre Langzeitphasenstabilität untersucht. Somit liegen bereits umfassende Erkenntnisse zur Phasenbildung und –zusammensetzung Ru-haltiger Legierungen vor. Das  $N_V$ -Konzept wurde zur Berechnung der Phasenstabilität angewandt und mit experimentellen Befunden abgeglichen. Es

zeigte sich, dass insbesondere bei den Legierungen, die Rhenium und/oder Ruthenium enthalten mit dieser Methode keine zuverlässigen Ergebnisse zu erzielen sind [31]. Durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung der Zusammensetzung von  $\gamma$  und  $\gamma'$  wurde nachgewiesen, dass Ru das Verteilungsverhalten anderer Legierungselemente zwischen  $\gamma$  und  $\gamma'$ , zumindest in bestimmten Legierungen, nicht verändert [32].

### **Ziele des Projekts**

Ziel dieser Forschungsaktivität ist es, die thermodynamische Modellierung als Instrument zur Vorhersage der Phasenstabilität von Ni-Basis Superlegierungen zu entwickeln. Im Vordergrund steht die Anwendung auf neue Zusammensetzungen, die Refraktärmetalle wie Ru enthalten. Dies soll die Legierungsentwicklung in den Teilprojekten **MW1** (Dr. Volek/Prof. Singer) und **MW2** (Dr. Pyczak/Prof. Göken) unterstützen. Es soll auch zur Klärung der bislang nicht verstandenen phasenstabilisierenden Wirkung von Ru führen.

Um dieses Ziel zu erreichen, werden geeignete Legierungssysteme definiert und im Lichtbogenofen am Lehrstuhl erschmolzen. Anschließend wird die Phasenbildung metallographisch und röntgenographisch charakterisiert. Ein wichtiges Hilfsmittel sind dabei Konzentrationsmessungen mit Hilfe einer Mikrosonde – ein Gebiet auf dem der Lehrstuhl über große Erfahrung verfügt und sehr gut ausgerüstet ist. Mittels DSC-Messungen werden Wärmeinhalte, Bildungswärmen und die chemische Aktivität der Legierungspartner bestimmt. Die gefundenen Ergebnisse gilt es dann mit Literaturwerten abzugleichen und in das vorhandene Software Tool zu implementieren.

In mehreren Iterationsschleifen werden dann Legierungen höherer Ordnung definiert, berechnet, hergestellt und untersucht. Insbesondere werden sie einer thermischen Alterung bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 800 und 1000 °C) unterzogen, um die TCP-Phasenausscheidung in Abhängigkeit der Alterungszeit zu erfassen.

Die thermodynamische Modellierung kann außerdem dazu beitragen den experimentellen Aufwand bei der Entwicklung eines Wärmebehandlungsprozesses erheblich zu reduzieren, da auch Legierungskennwerte wie Solidus-, Liquidus- und  $\gamma'$ -Solvustemperatur berechenbar sind. Auch diese Möglichkeit soll verfolgt werden, um damit ein Werkzeug für das Teilprojekt MW1 bereitstellen zu können.

## Literatur zum Thema

- [1] L. Pauling, Physical Reviews **54** (1938) 899.
- [2] S. Rideout, W.D. Manly, E.L. Kamen, B.S. Lement, P.A. Beck, JOM **10** (1951) 872.
- [3] H.J. Murphy, C.T. Sims, A.M. Beltran, Conf. Proc., 1st Int. Symp. on Superalloys, TMS, Warrendale, PA, (1968) 47.
- [4] F. Schubert, Arch. Eisenhüttenwesen **42** (1971) 501.
- [5] R.G. Barrows, J.B. Newkirk, Met. Trans. **3** (1972) 2889.
- [6] L.R. Woodyatt, C.T. Sims, H.J. Beattie Jr., Trans. Met. Soc. of AIME **236** (1966) 519.
- [7] J.R. Mihalishin, C.G. Bieber, R.T. Grant, Trans. Met. Soc. of AIME, **242** (1968) 2399.
- [8] M. Morinaga, N. Yukawa, H. Adachi, Journal of the Phys. Soc. of Japan **53** (1984) 653.
- [9] M. Morinaga, N. Yukawa, H. Adachi, H. Ezaki, Conf. Proc., 5th Int. Symp. on Superalloys, TMS, Warrendale, PA, (1984) 523.
- [10] L. Kaufmann, H. Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams, New York / London 1970.
- [11] T. Helander, Some Applications of CALPHAD Techniques to Diffusion Reactions in Gradient Materials, Dissertationsschrift Royal Institute of Technology, Stockholm 1999.
- [12] N. Saunders, ThermoCalc Handbuch, ThermoTech Ltd., 2004.
- [13] B. Böttger, U. Grafe, D. Ma, S.G. Fries, Mater. Sci. Technol. **16** (2000) 1425.
- [14] T. Kraft, H.E. Exner, Z. Metallkd. **87** (1996) 598.
- [15] T. Krafft, H.E. Exner, Z. Metallkd. **87** (1996) 652.
- [16] S. Walston, A. Cetel, R. MacKay, K. O'Hara, D. Duhl, R. Dreshfield, Proc. 10th Int. Symp. on Superalloys, TMS, Warrendale, PA, (2004) 15.
- [17] P. Caron, Proc. 9th Int. Symp. on Superalloys, TMS, Warrendale, PA, (2000) 737.
- [18] K. O'Hara, S. Walston, E.W. Ross, R. Darolia, Amerikanische Patentschrift 5.482.789, 1996.
- [19] R.F. Singer, Conf. Proc., Materials for Advanced Power Engineering (1994) 1707.

- [20] T.J. Fitzgerald, R.F. Singer, Conf. Proc., 2nd Pacific Rim International Conference on Modeling of Casting and Solidification (1995) Paper 16.
- [21] R.F. Singer, VDI-Berichte Nr. 1151 (1995) 389.
- [22] T.J. Fitzgerald, R.F. Singer, Met. Trans. **28 A** (1997) 1377.
- [23] J. Großmann, J. Preuhs, W. Eßer, R.F. Singer, Conf. Proc., International Symposium on Liquid Metal Processing and Castings (1999).
- [24] A. Lohmüller, W. Esser, J. Großmann, M. Hördler, J. Preuhs, R.F. Singer, Proc. 9th Int. Symp. on Superalloys, TMS, Warrendale, PA, (2000) 181.
- [25] K. Heck, J.R. Blackford, R.F. Singer, Mater. Sci. Technol. **15** (1999) 213.
- [26] J.R. Blackford, P. Randelzhofer, R.F. Singer, Erstarrung metallischer Schmelzen in Forschung und Gießereipraxis, WILEY-VCH, Weinheim, 1999, 231.
- [27] J. Zhang, R.F. Singer, Acta Mater. **50** (2002) 1869.
- [28] J. Zhang, R.F. Singer, Z. Metallk. **93** (2002) 806.
- [29] J. Zhang, R.F. Singer, Met. Trans. **35A** (2004) 939.
- [30] J. Zhang, R.F. Singer, Met. Trans. **35A** (2004) 1337.
- [31] R. Bürgel, J. Großmann, O. Lüsebrink, H. Mughrabi, F. Pyczak, R.F. Singer, A. Volek, Proc. 10th Int. Symp. on Superalloys, TMS, Warrendale, PA, (2004) 25.
- [32] A. Volek, F. Pyczak, R.F. Singer, H. Mughrabi, Scripta mater. **52** (2005) 141.

### **Dissertationsthemen**

Mechanismus der Phasenstabilisierung durch Ruthenium bei einkristallinen Superlegierungen der 4. Generation.

Thermodynamische Simulation der Phasenbildung bei der Herstellung einkristalliner Superlegierungen der 4. Generation.

### **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 von Dr. Yizhou Zhou grundlegende Problematiken der Gießbarkeit von einkristallin und stängelkristallin gerichtet erstarrten Superlegierungen analysiert werden, befassen sich zwei öffentlich geförderte Projekte mit Industriebeteiligung 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 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 die engen Verknüpfungen zu den Projekten **MM4** „Experimentelle Bestimmung der Phasenzusammensetzung und Erstarrungsmorphologie und der Vergleich mit thermodynamischen Berechnungen mittels ThermoCalc und Dictra“ (Prof. Glatzel), **MW2** „Auswirkungen von Ruthenium und anderer refraktärer Legierungselemente auf die Hochtemperaturfestigkeit von Nickel-Basis Superlegierungen der 4. Generation“ (Dr. Pyczak/Prof. Göken) hervorzuheben. Insbesondere können die in diesem Projekt ablaufenden Arbeiten wertvolle Hilfestellung bei der Auswahl von Legierungszusammensetzungen und der Entwicklung des Wärmebehandlungsprozesses im parallel am gleichen Lehrstuhl laufenden Projekt **MW1**, „Erstarrungsverhalten, Phasenstabilität und Härtungsmechanismen in einkristallinen Nickel-Basis-Superlegierungen der 4. Generation“ (Prof. Singer/ Dr. Volek) geben. Umgekehrt können die dort hergestellten Superlegierungen der 4. Generation zum Abgleich von Theorie und experimentellem Befund herangezogen werden.