

9. Einkristalline und gerichtet erstarrte Superlegierungen auf Nickelbasis

9.1 Einleitung

Seit Ende der vierziger Jahre kommen Nickelbasis-Superlegierungen als Turbinenschaufel-Werkstoffe zum Einsatz. Diese Legierungen sind durch einen hohen Volumenanteil der geordneten intermetallischen γ' -Phase gekennzeichnet. Abbildung 9.1 zeigt ein TEM-Bild einer γ/γ' -Mikrostruktur einer modernen, einkristallinen Superlegierung. Würfelförmige γ' -Teilchen sind von dünnen γ -Kanälen getrennt.

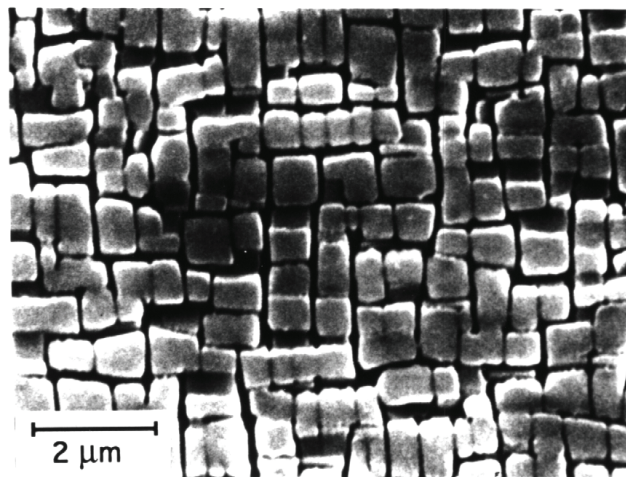


Abb. 9.1: Transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Aufnahme der einkristallinen Superlegierung CMSX 6

Die γ -Kanäle haben eine einfache kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur. Die würfelförmige, intermetallische γ' -Phase (Zusammensetzung: Ni_3Al) kristallisiert in der sogenannten L1_2 -Struktur, bei der Al-Atome die Würfecken und Ni-Atome die Flächenmitten eines kubisch flächenzentrierten Grundgitters besetzen, Abbildung 9.2.

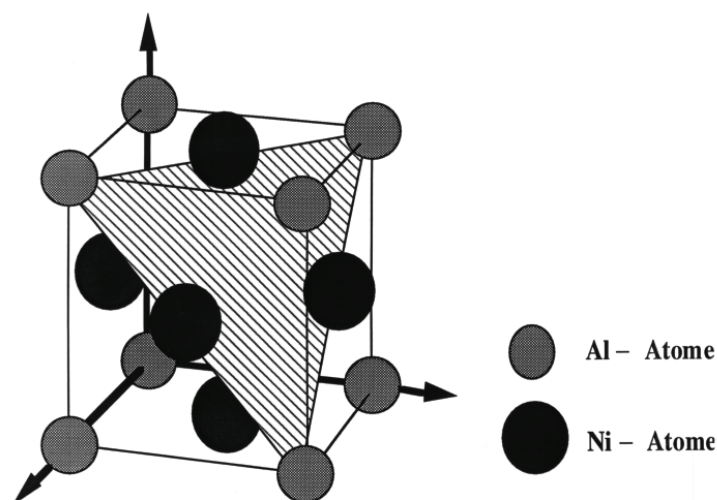


Abb. 9.2: Kristallgitter der würfelförmigen, einkristallinen γ' -Phase (Gittertyp: L1_2)

Die γ' -Würfel sind kohärent in der γ -Phase ausgeschieden; das bedeutet, dass γ' -Phase und γ -Phase gemeinsame kristallographische Netzebenen besitzen. Allerdings sind die Gitterkonstanten von γ' - und γ -Phase nicht gleich. Meist ist in technischen Einkristall-Legierungen die Gitterkonstante der γ' -Phase ($d_{\gamma'}$) kleiner als die Gitterkonstante der γ -Phase (d_{γ}):

$$d_{\gamma'} < d_{\gamma} \quad [9.1]$$

Wir definieren einen Fehlpassungsparameter δ (engl.: misfit parameter) als

$$\delta = \frac{d_0(\gamma') - d_0(\gamma)}{1/2 \cdot (d_0(\gamma') + d_0(\gamma))} \quad [9.2].$$

Die Gitterfehlpassung ruft Fehlpassungsspannungen hervor, die schematisch in Abbildung 9.3 dargestellt sind.

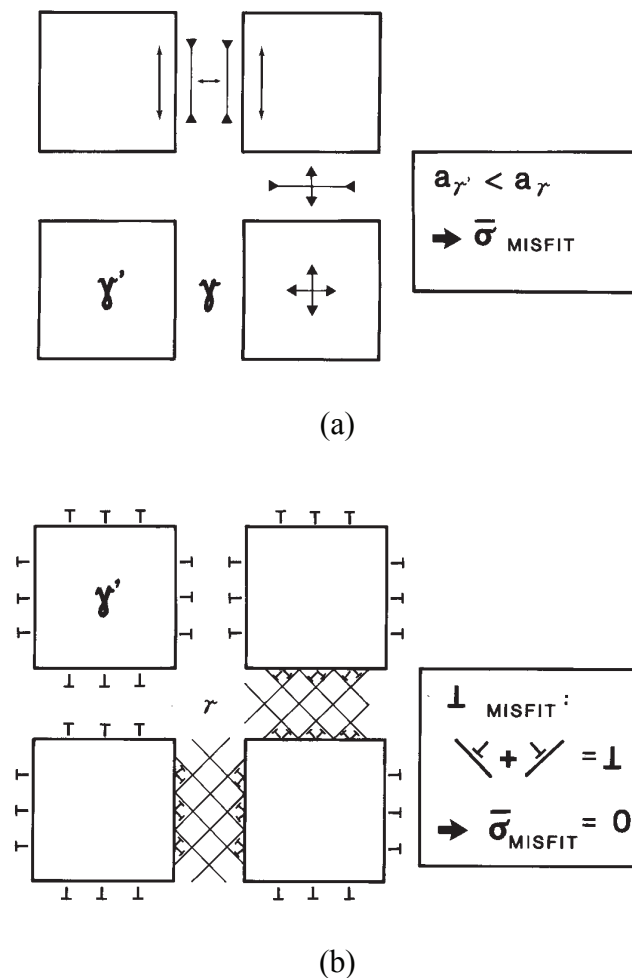


Abb. 9.3: Schematische Darstellungen von (a) Fehlpassungsspannungen bei negativem misfit (oben; Zug- und Druckspannungen sind durch Pfeile angedeutet) und (b) Relaxation des Spannungszustandes durch die Überlagerung von Fehlpassungsspannungen und Spannungsfeldern sogenannter Misfit-Versetzungen (unten; Versetzungen sind durch kleine Versetzungssymbole {normale und auf dem Kopf stehende Ts} angedeutet).

Der Parameter δ kann im Prinzip durch die Messung von d_γ und d_γ durch röntgenographische Methoden und im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestimmt werden.

Aus Kapitel 4 ist uns bekannt, dass bei Kriechbeanspruchung Poren auf Korngrenzensegmenten entstehen, die senkrecht zur Richtung der maximalen Hauptspannung liegen. Von daher liegt der Gedanke nahe, Korngrenzen durch die Herstellung einkristalliner Werkstoffe gänzlich zu vermeiden. Es ist die Gusstechnik des gerichtet Erstarrens, die erlaubt hat, unter Kriechbedingungen festigkeitsmindernde Korngrenzen zunächst teilweise und dann ganz zu vermeiden. Bei den gerichtet erstarrten (directionally solidified – DS) Legierungen liegen nur langgestreckte Makrokörner in Belastungsrichtung vor und die Zahl der schwachen Korngrenzensegmente (senkrecht zur Richtung der Zentrifugalkraft) konnte stark vermindert werden, Abbildung 9.4.

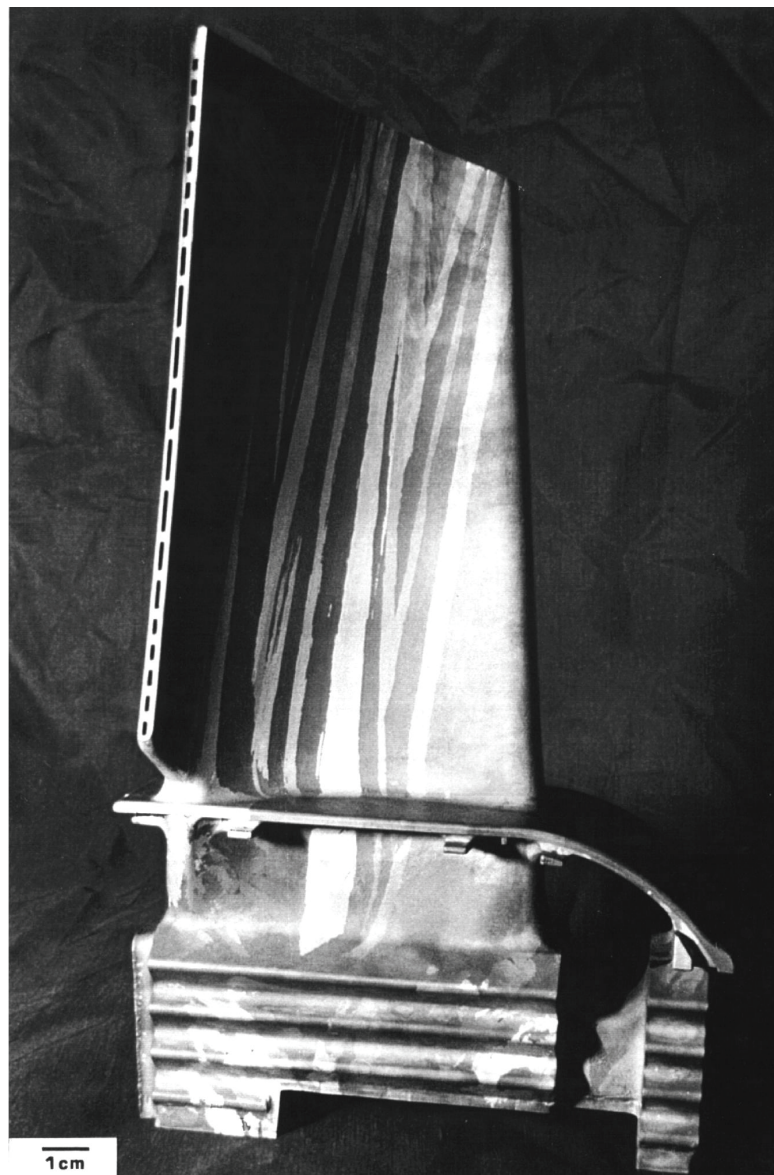


Abb. 9.4: Bild einer gerichtet erstarrten Turbinenschaufel mit länglichen Körnern. Die „DS-Technologie“ stellt eine technikgeschichtliche Vorstufe der SX-Technologie dar.

Der Schritt zur einkristallinen (single crystal – SC oder SX) Legierung führt zu einer weiteren Verbesserung der Eigenschaften, da es überhaupt keine Großwinkelkorngrenzen mehr gibt. Früher gab es einkristalline Turbinenschaufeln nur in militärischen Flugtriebwerken. Heute kommen einkristalline Turbinenschaufeln auch in Turbinen der Zivil-Luftfahrt und in modernen Gasturbinen für die Energieerzeugung zum Einsatz. Die Bochumer Firma TFB (TFB Feingusswerk Bochum: Bessemerstrasse) kann große einkristalline Turbinenschaufeln gießen; bereits in Kapitel 2 (Abbildung 2.8) haben wir das Bild einer einkristallinen Gasturbinenschaufel gesehen. Die wichtigen Legierungselemente im Falle der einkristallinen Superlegierungen lassen sich prinzipiell in zwei Klassen unterteilen:

- * Matrixklasse: Nickel (Ni), Kobalt (Co), Chrom (Cr), Molybdän (Mo) und Wolfram (W)
- * γ' -Klasse: Aluminium (Al), Titan (Ti) und Tantal (Ta).

Die chemische Zusammensetzung verschiedener Einkristall-Legierungen variiert nicht sehr stark. In der Literatur wird sehr viel über die Rolle der einzelnen Legierungselemente beim Gießen, bei der Wärmebehandlung, beim Kriechen und bei der Hochtemperaturkorrosion berichtet. Wir können das alles hier nicht im einzelnen vertiefen. Es sei nur noch einmal unterstrichen, dass in allen Nickelbasis-Legierungen die Elemente Nickel und Aluminium enthalten sind. Diese sind verantwortlich für die Bildung der γ' -Phase, deren Ausscheidungshärtung für die hohe Kriechfestigkeit sorgt. Nickelbasis-Superlegierungen enthalten auch immer Chrom, um die Beständigkeit der Legierungen gegen Hochtemperaturkorrosion zu verbessern. Die wichtige Rolle des Chroms als Bildner einer dicht schützenden Cr_2O_3 -Oxidschicht kennen wir bereits von den martensitischen Chromstählen.

9.2 Gießen einkristalliner Superlegierungen

Einkristallbauteile werden großtechnisch im Vakuum-Feinguss nach dem Wachsausschmelzverfahren hergestellt. Die wesentlichen Verfahrensschritte sind in Abbildung 9.5 (für ein anderes Bauteil) dargestellt. Wichtig sind dabei:

- (i) Der Aufbau einer Traube aus Wachsspritzteilen. Eine Traube besteht aus mehreren Schaufeln (z. B. 12).
- (ii) Mehrmaliges Tauchen des Wachsmodells in geeignete Flüssigkeiten und anschließendes Besanden zum Aufbau einer Formschale.
- (iii) Ausschmelzen des Wachses nach Trocknen der Formschale.
- (iv) Brennen der Formschale.
- (v) Abguss.
- (vi) Ausformen (d. h. Herausnehmen der Teile aus der Formschale) und Trennen der Bauteile vom Angussystem.

9.7 Mikrostrukturelle Änderungen beim Kriechen

Beim Kriechen im Temperaturbereich von 1000°C bleibt nicht einmal die Mikrostruktur von Superlegierungseinkristallen stabil. Wir wollen einige Beispiele aus Scherkriechuntersuchungen an CMSX 6 kennenlernen. Hier zunächst ein TEM-Bild aus dem Primär-Kriechbereich (vor dem Kriechratenminimum, vergleiche Abbildung 9.27) des makroskopischen Schersystems $\{111\} \langle 110 \rangle$ ($T=1025^\circ\text{C}$, $\tau=85\text{ MPa}$, $\gamma=0,012$).

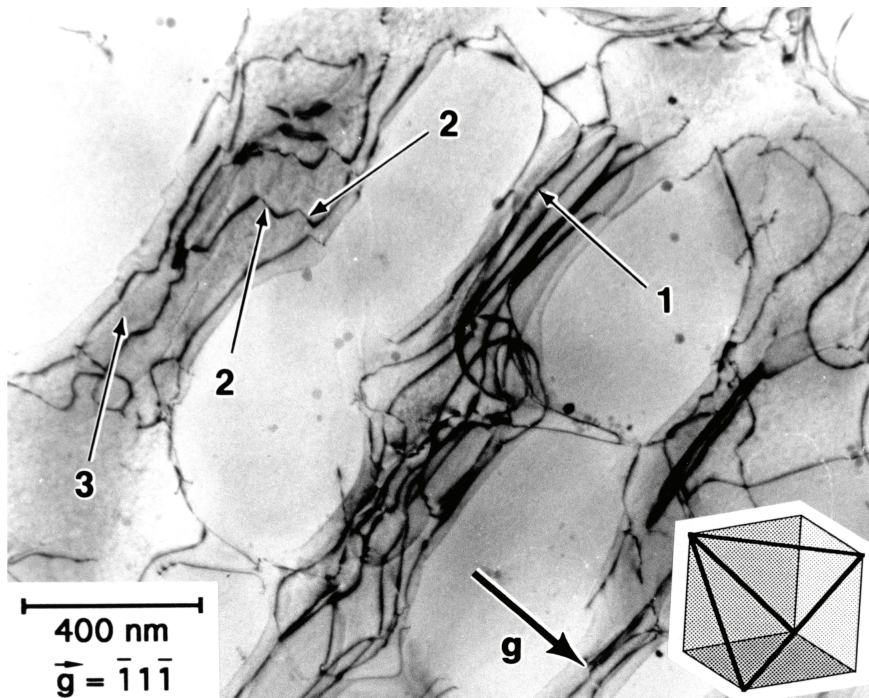


Abb. 9.30: TEM-Bild aus dem Primär-Kriechbereich (vor Kriechratenminimum)

Abbildung 9.30 zeigt die Mikrostruktur, die sich während des primären Kriechens einstellt. Es ist schon in diesem Stadium der Kriechverformung eine gerichtete Vergrößerung der γ' -Struktur festzustellen. Die anfangs würfelförmigen γ' -Ausscheidungen (siehe Abbildung 9.1) beginnen seitlich zusammenzuwachsen und schließen somit die dazwischenliegenden Matrixkanäle. Die ursprünglich sehr geringe Versetzungsdichte hat stark zugenommen. Ein großer Teil der sichtbaren Versetzungen tritt in langen Versetzungslinien auf, die in den nicht geschlossenen Matrixkanälen entlang laufen. Ein Schneiden der γ' -Ausscheidungen konnte in diesem frühen Kriechstadium noch nicht festgestellt werden.

Die genaue Analyse der Kanalversetzungen aus Abbildung 9.30 zeigte, dass diese zu einem Gleitsystem vom Typ $a_0/2 \langle 110 \rangle \{111\}$ gehören. Abbildung 9.31 veranschaulicht, dass sich „führende Schraubensegmente“ durch die Kanäle bewegen. Lange und dünne Versetzungsloops zwingen sich durch die γ' -Kanäle. Diese hinterlassen in den γ/γ' -Grenzflächen sogenannte 60° -Versetzungen.

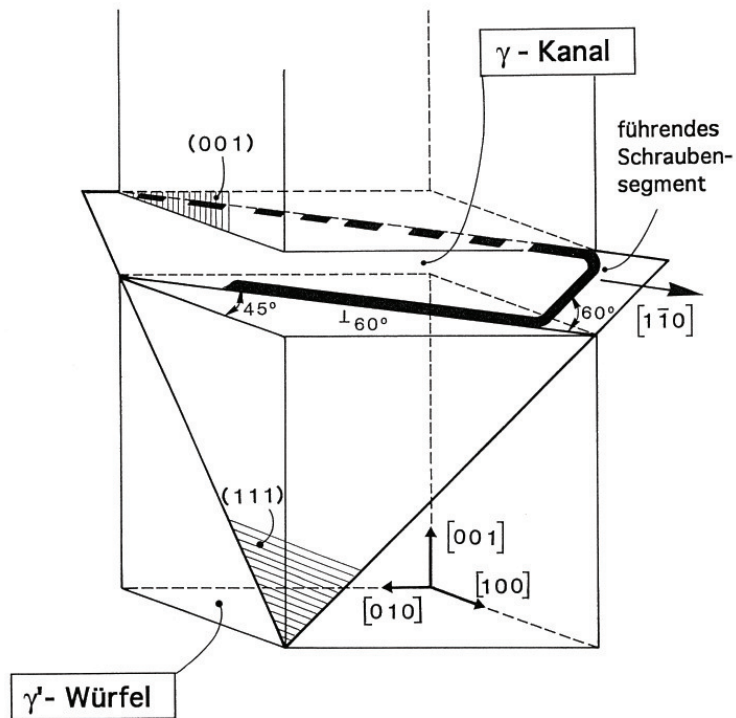


Abb. 9.31: Schematische Darstellung zum Füllen von γ -Kanälen mit Versetzungen

Nach dem Kriechratenminimum beobachten wir Versetzungsnetzwerke um die γ' -Teilchen und es wird Schneiden von γ' -Teilchen durch Versetzungen beobachtet.

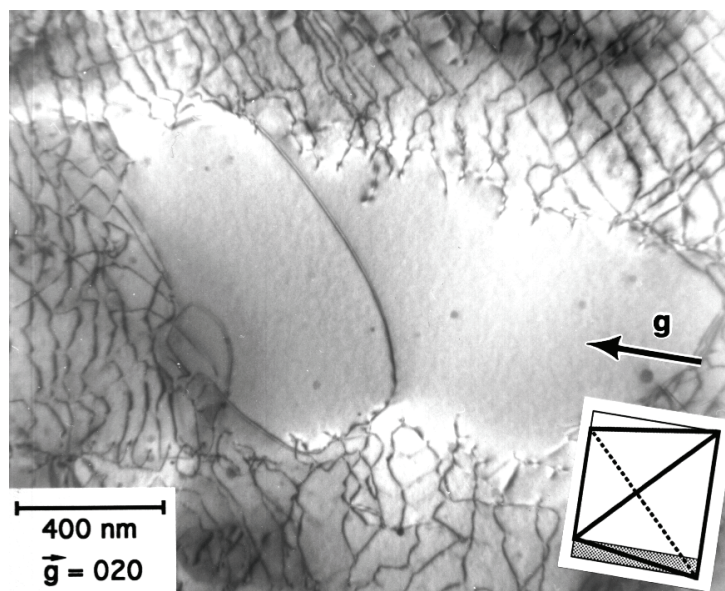


Abb. 9.32: TEM-Bild aus dem Sekundärkriechbereich (nach Kriechratenminimum)

Abbildung 9.33 zeigt schematisch, dass auch die Versetzungs-Netzwerkbildung um die γ' -Teilchen im wesentlichen auf Gleit- und Kletteraktivitäten von Versetzungen in γ -Kanälen zurückgeführt werden kann.

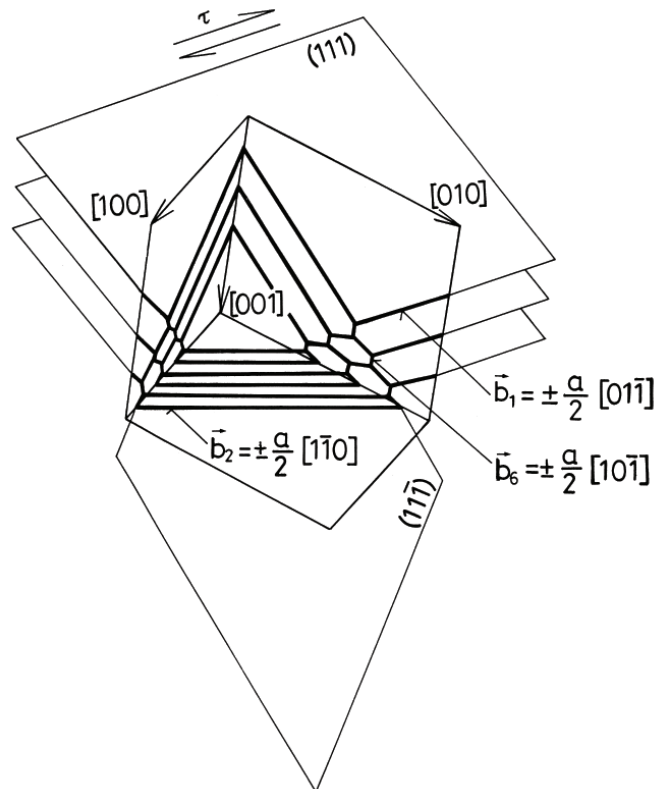


Abb. 9.33: Schematische Darstellung zur Entstehung von Versetzungsnetzwerken

Man muss sich die einzelnen TEM-Befunde wie Einzelteile eines Mosaiks vorstellen, das zusammengesetzt den Kriechmechanismus von Nickelbasis-Superlegierungen verrät. Dieser stellt sich bei niedrigen Spannungen und Temperaturen nach heutigen Erkenntnissen dermaßen dar:

Am Anfang ist das Material mit der γ/γ' -Mikrostruktur weitestgehend versetzungsfrei. Im Verlauf des primären Kriechens füllen sich die γ -Kanäle mit Versetzungen. Wenn die Versetzungsdichte in den γ -Kanälen ansteigt, bauen sich Rückspannungen auf. Je mehr Versetzungen sich bereits in einem γ -Kanal befinden, desto schwieriger ist es für eine weitere Versetzung, auch in den Kanal einzudringen. Die Versetzungen in den γ -Kanälen sind im wesentlichen vom Typ $a_0/2 \langle 110 \rangle \{111\}$. Es werden mehrere Gleitsysteme betätigt. Dies führt zum Aufbau von Versetzungsnetzwerken um die γ' -Teilchen. Erst vor kurzem ist es gelungen (Probst-Hein et al. 1999), die Abstände von Versetzungen in Versetzungsnetzwerken auf der Grundlage eines einfachen mikromechanischen Modells zu erläutern. Es gibt Erholungsprozesse, die die Versetzungsdichte in den γ -Kanälen wieder abbauen. Versetzungen können sich zu den Ecken der γ' -Teilchen durch einen kombinierten Gleit- und Kletterprozess bewegen. Dort können sie sich mit Versetzungen aus anderen Kanälen auslöschen. Gäbe es diesen Erholungsprozess nicht, so käme die Kriechverformung zum Stillstand.

Ein sehr berühmter Erweichungsprozess ist die sogenannte Floßbildung (Englisch: „rafting“). Abbildung 9.34 zeigt „rafting“ im Scherversuch auf dem makroskopischen/kristallographischen Schersystem $\{110\} \langle 110 \rangle$. In diesem System vergrößern γ' -Teilchen in 45° zur Scherrichtung, Abbildung 9.34.

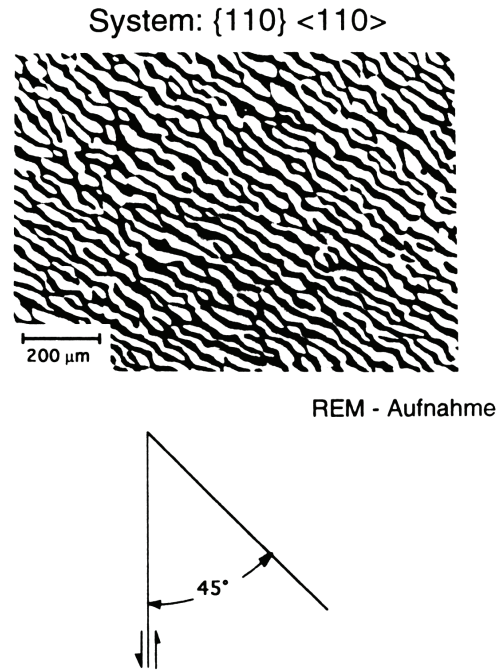


Abb. 9.34: Floßbildung im $\{110\} \langle 110 \rangle$ -Scherversuch in 45° zur Scherrichtung

Kamaraj et al. konnten zeigen, dass das „rafting“ senkrecht zur Richtung der maximalen Hauptspannung erfolgt, Abbildung 9.35.

„RAFTING“ IM SCHERVERSUCH
SYSTEM: $\{110\} \langle 110 \rangle$

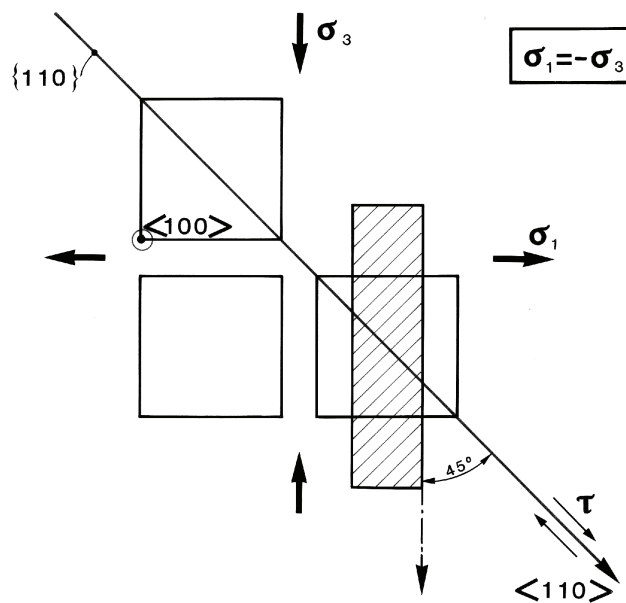


Abb. 9.35: Schematische Darstellung zur Erläuterung der Floßbildung im $\{110\} \langle 110 \rangle$ -Scherversuch

Die Floßbildung ist im Prinzip eine „Ostwald-Reifung“, bei der die mit der Teilchen/Matrix-Grenzfläche verbundene Grenzflächenenergie die Triebkraft für Vergrößerung darstellt. Nur findet sie im Fall der einkristallinen Superlegierungen „gerichtet“ statt. Dies ist auf unterschiedliche chemische Potentiale auf verschiedenen Seiten der γ -Teilchen zurückzuführen. Das „rafting“ ist auch heute noch Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen.

9.8 Thermische Ermüdung

Wir wollen uns nun Ergebnisse zum thermischen Ermüdungsverhalten einkristalliner Nickelbasis-Superlegierungen ansehen, wie sie von Frank Meyer-Olbersleben in seiner Doktorarbeit, die er an der EPF Lausanne durchgeführt hat, berichtet werden. Meyer-Olbersleben benutzte die Probenform, die in Abbildung 6.15 dargestellt ist. Er stellte Proben her, deren Kanten parallel zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung verlief. Die Proben wurden aus extra abgegossenen $\langle 100 \rangle$ -Platten entnommen. Meyer-Olbersleben stellte fest, dass das Zusammenspiel von zyklischer Dehnung und Oberflächenoxidation mit mikrostrukturellen Veränderungen des oberflächennahen Gefüges zu einer fortschreitenden Schädigung der Proben im Keilbereich mit Risseinleitung an der Oberfläche führt. Abbildung 9.36 zeigt ein Foto, das Risseinleitung senkrecht zur Hauptbelastungsrichtung an einer Pore im Falle der einkristallinen Superlegierung SRR 99 darstellt. Diese Risseinleitung wurde nach 6400 Zyklen mit einer maximalen Zyklustemperatur von 1100°C beobachtet.

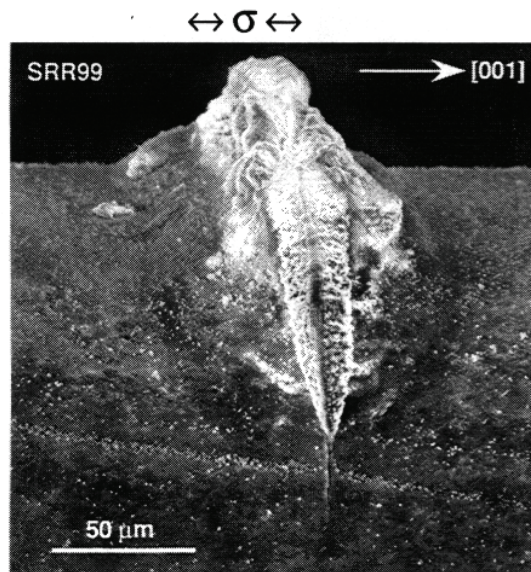


Abb. 9.36: Risseinleitung im Keilbereich der thermischen Ermüdungsprobe nach 6400 Zyklen bei $T_{\max} = 1100^\circ\text{C}$ nach Meyer-Olbersleben

In der Arbeit von Meyer-Olbersleben wurden die repetitiven thermischen Zyklen jeweils während eines Einzelversuches in sinnvollen Abständen unterbrochen, um die Proben im Rasterelektronenmikroskop und später auch im Stereolichtmikroskop zu untersuchen. Aus solchen kombinierten thermischen mechanischen und mikroskopischen Ermüdungsuntersuchungen erhielt Meyer-Olbersleben schließlich Kurven, die die Anrisszyklenzahl als Funktion der Zyklusmaximaltemperatur darstellen, Abbildung 9.37.