

Forschungszentrum Jülich GmbH
Projektträger Material- und Rohstoffforschung

Intermetallische Phasen als Strukturwerkstoffe für hohe Temperaturen

Beiträge zu einem Seminar der Projektträgerschaft
Material- und Rohstoffforschung (PLR)
am 30. und 31. Oktober 1990 in Hagen

herausgegeben von
F.J. Bremer

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	I
1. Internationaler Stand der Werkstoffentwicklung auf der Basis Intermetallischer Phasen <i>Dr. Sauthoff, MPI Düsseldorf</i>	1
2. Anforderungen an zukünftige IP-Werkstoffe für die Luftfahrt am Beispiel der Triebwerke <i>Dr. Eßlinger, MTU München</i>	15
3. Konstruieren mit spröden Werkstoffen <i>Dr. Krüger, MTU München</i>	23
4. TiAl-Strukturwerkstoffe als Alternative für Ni-Superlegierungen im Flugtriebwerksbau <i>Dr. Smarsly, MTU München</i>	31
5. Anforderungen an Intermetallische Werkstoffe im stationären Gasturbinenbau <i>Dr. Grünling, ABB Mannheim</i>	41
6. Hochtemperatureigenschaften von NiAl-Basislegierungen <i>Dr. Sauthoff, MPI Düsseldorf</i>	53
7. Bruchzähigkeiten Intermetallischer Werkstoffe <i>Dr. Vehoff, MPI Düsseldorf</i>	65
8. Korrosionsbeständigkeit Intermetallischer Phasen <i>Dr. Singheiser, ABB Mannheim</i>	75
9. Dispersion Strengthening of Intermetallic Materials <i>Dr. Rösler, MPI Stuttgart</i>	83
10. Zur thermomechanischen Behandlung von Intermetallischen Phasen <i>Prof. Mecking, TU Hamburg-Harburg</i>	91
11. Intermetallische Leichtbauwerkstoffe für motorische Anwendungen <i>Dr. Henning, Kolbenschmidt, Neckarsulm</i>	101
12. Silizide für Höchsttemperaturanwendungen <i>Prof. Lugscheider, RWTH Aachen</i>	109

13. Schmelzmetallurgie Intermetallischer Phasen <i>Prof. Frommeyer, MPI Düsseldorf</i>	117
14. Pulvermetallurgie von Titanaluminiden und -siliziden <i>Prof. Wagner, GKSS Forschungszentrum Geesthacht</i>	139
15. Magnesium-Lithium-Superleichtlegierungen: Ansätze zur Verbesserung der technologischen Eigenschaften <i>Dipl.-Ing. Bohling, Universität Hannover</i>	155

Vorwort

Geringe kovalente Bindungsanteile und die daraus resultierende strukturelle Ordnung im Kristallgitter verleihen intermetallischen Phasen (IP) technisch wertvolle Eigenschaften, die man von ihren Ausgangselementen nicht erwartet. Permanentmagnete aus SmCo_5 , Supraleiter aus Nb_3Sn und diverse Schutzschichten gegen Hochtemperaturkorrosion aus Ni- und Co-Aluminiden sind Beispiele für Anwendungen, die bereits in den 60er Jahren realisiert wurden.

Neben einigen funktionellen Eigenschaften zeichnen sich IP aufgrund der im allgemeinen hohen Schmelztemperaturen vor allem durch ungewöhnliches mechanisches Verhalten aus: hohe Härte, gepaart mit hoher thermodynamischer Stabilität, machen sie zu vielversprechenden Strukturmaterialien für Hochtemperaturanwendungen. Aluminide (z. B. NiAl , Ni_3Al , TiAl , Ti_3Al , FeAl) und Silizide (z. B. MoSi_2 , TiSi_2) verfügen darüber hinaus über niedrige Dichten (hohes Festigkeit/Dichte-Verhältnis) und über ein gutes bis hervorragendes Korrosionsverhalten. Einige IP enthalten sogar erst bei hohen Temperaturen ihr ganzes Beanspruchungspotential: Ni_3Al und TiAl zeigen aufgrund komplexer Versetzungsstrukturen und -bewegungen in den geordneten Kristallgittern einen Anstieg der Fließspannung mit steigender Temperatur.

Die physikalischen Eigenschaften, wie Ausdehnungsverhalten, thermische und elektrische Leitfähigkeiten, entsprechen weitgehend denen konventioneller Legierungen, wodurch die Kompatibilität mit Metallen, die bei vielen Füge-techniken eine große Rolle spielt, gewährleistet ist.

Hinsichtlich ihres Eigenschaftsprofils und Temperaturpotentials sowie ihrer Verarbeitbarkeit lassen sich die IP in etwa zwischen den Superlegierungen und den Keramiken einordnen, haben jedoch den Vorteil des relativ preisgünstigen Ausgangsmaterials, der Herstellbarkeit nach konventionellen schmelz- und pulvermetallurgischen Methoden und der Rezyklierfähigkeit.

Die aufgeführten Eigenschaften machen IP als Strukturwerkstoffe für thermomechanisch hochbelastete Komponenten äußerst interessant. Das Anwendungsspektrum ist daher breit gefächert und reicht von einfachen Ofenbauteilen über Motorenteile und Turbinenschaufeln bis hin zur Außenhaut von Hyperschallfluggeräten (Sänger, Hermes).

Die entscheidenden Nachteile der IP, die eine technische Anwendung bis auf wenige Ausnahmen (advanced Ti_3Al , Ni_3Al) bisher verhindert haben, bestehen in der niedrigen Zähigkeit im unteren Temperaturbereich (für polykristallines Material) und in der geringen Kriechfestigkeit bei hohen Temperaturen. Mit Blick auf Forschungsaktivitäten US-amerikanischer Labors förderte der BMFT 1986 im Rahmen des Materialforschungsprogramms, Förderschwerpunkt "Metallische Hochtemperatur- und Sonderwerkstoffe", ein IP-Grundlagenprojekt, das unter der Federführung des Max-Planck-Institutes für Eisenforschung und mit zunächst geringer Industriebeteiligung Grundlagenkenntnisse für eine Verwendung der neuen Materialklasse als Hochtemperaturwerkstoffe erarbeiten sollte.

Mit Hilfe von schmelz- und pulvermetallurgischen Herstellungsmethoden wurden eine Vielzahl geeigneter, möglichst reiner IP durch kennzeichnende Versuche auf ihr inhärentes Werkstoffverhalten hin überprüft. Dabei empfahlen sich folgende Basissysteme für eine weitere Werkstoffentwicklung:

Phase	Dichte [g/cm ³]	Schmelzpunkt [°C]	max. Anwendungstemp. [°C]
NiAl	5,8	1638	1250
FeAl	5,6	1350	1050
TiAl	3,8	1480	950
MoSi ₂	6,3	2030	1600
TiSi ₂	4,1	1540	1100
Mg ₂ Si	2,0	1085	450

Die von den USA entwickelten Ti_3Al ("super alpha 2")- und Ni_3Al -Basis-IP, die mittlerweile in verschiedenen Halbzeugformen kommerziell erhältlich sind, werden in der Bundesrepublik nur am Rande untersucht. Auch die hochschmelzende Nb_3Al -Phase (T_{max} ca. 1500 °C), die in Japan neben TiAl in einem 45 Mio. DM Programm favorisiert wird, stößt hierzulande nur auf geringes industrielles Interesse.

Im Bereich der reinen Grundlagenforschung hat die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), flankierend zu den Aktivitäten im Materialforschungsprogramm, von 1985 - 1990 ein Schwerpunktprogramm "Intermetallische Phasen" angeboten, in dem auch exotische IP Berücksichtigung gefunden haben.

Die erfolgreiche Durchführung des Mitte 1990 ausgelaufenen Grundlagenprojektes führte dazu, daß die o. a. IP-Systeme mit hoher Industriebeteiligung in ca. 10 Verbundprojekten in einer bereits bauteilorientierten Entwicklungsphase demnächst ertüchtigt werden. (Es wird hier bewußt von IP-Systemen gesprochen, da eine Steigerung von Duktilität und Kriechfestigkeit nur über mehrphasige Gefüge erreicht werden kann, die u. U. Kombinationen aus IP enthalten.)

Um in einer Zwischenbilanz einen wissenschaftlichen Austausch der bisher erreichten Ergebnisse zu gewährleisten und damit eine zukünftige Konzeptfindung zu erleichtern, veranstaltete die mit der Abwicklung des Materialforschungsprogramms beauftragte Projektträgerschaft Material- und Rohstoffforschung (PLR) am 30./31. Oktober 1990 in Hagen ein IP-Seminar, das von ca. 75 Forschern aus der herstellenden und anwendenden Industrie sowie aus Hochschulinstituten besucht wurde.

Der vorliegende Band enthält alle Manuskripte der Vorträge des Seminares, die sowohl den gegenwärtigen Entwicklungsstand beschreiben als auch Anforderungsprofile an Hochtemperaturwerkstoffe von seiten der zukünftigen Anwender aufzeigen. Abgerundet wurde das Seminar durch einen Blick über den Zaun auf Superleichtlegierungen auf Basis Mg-Li.

Für weitere Detailinformationen über die beendeten IP-Verbundvorhaben und über die in 1990 neu bewilligten Projekte sei auf den Jahresbericht Materialforschung 1990 verwiesen, der ab Juni 1991 bei PLR bezogen werden kann.

Ich danke allen Vortragenden für Ihre umfassenden Beiträge und die Bereitstellung ihrer Manuskripte. Ferner bedanke ich mich bei allen Teilnehmern für die stimulierenden Diskussionsbeiträge, die einen offenen Erfahrungsaustausch erst ermöglichten.

Jülich, Januar 1991

F. J. Bremer

Internationaler Stand der Werkstoffentwicklungen auf der Basis intermetallischer Phasen

G. Sauthoff

Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf

1. Einleitung

Nach wie vor nehmen die Aktivitäten zur Entwicklung neuer Strukturwerkstoffe für hohe Temperaturen auf der Basis intermetallischer Phasen (im folgenden mit IP abgekürzt) weltweit zu. Das gilt in erster Linie für die Länder, in denen seit längerem erfolgreiche Werkstoffentwicklungen laufen, insbesondere USA und Japan. Die dortigen bisherigen Erfolge haben ein weltweites Interesse an IP's und das Bewußtsein für das hier vorliegende Entwicklungspotential geweckt. Dementsprechend wurden bzw. werden in verschiedenen Ländern neue Forschungs- und Entwicklungsprojekte initiiert, wobei nach dem Vorbild der erfolgreichen Entwicklungen in den USA die Titanaluminide und Ni_3Al im Vordergrund des Interesses stehen. In Europa sind verstärkte Aktivitäten in Großbritannien, Frankreich, Schweiz und Österreich zu nennen, auf Grund derer sich im Rahmen der Europäischen Gemeinschaft ein Steuerungskomitee (EGSI) konstituiert hat, das Forschungsaufgaben definieren, Entwicklungen anregen und koordinieren und die Bereitschaft zur Förderung solcher Entwicklungen durch die EG verstärken soll.

In Asien sind neben den vielfältigen Aktivitäten in Japan nun auch Gruppen in Südkorea, Indien und in zunehmendem Maße in China hervorgetreten. Dies wurde auf der diesjährigen C-MRS-Tagung in Peking mit einem eigenen Symposium "Intermetallics and High Temperature Materials" deutlich, zu dem ein Tagungsband sich im Druck befindet. Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die IP-Aktivitäten außerhalb Deutschlands - geordnet nach den verschiedenen Basisphasen - gegeben. Der gegenwärtige Stand der Forschung und Entwicklung dokumentiert sich - abgesehen von Einzelveröffentlichungen und Übersichtsartikeln (z.B. [1,2]) - in den Tagungsbänden entsprechender internationaler Tagungen, insbesondere in [3,4,5].

Die Bewertung von IP-Legierungen und auch die folgende Diskussion geht gewöhnlich von dem jeweiligen mechanischen Verhalten aus, so daß im folgenden primär auf Veröffentlichungen zur Struktur und zum mechanischen Verhalten der jeweiligen IP-Legierungen Bezug genommen wird. Berichte und Diskussionen des Oxidationsverhaltens der jeweiligen Legierungsgruppen sind in [5] enthalten, worauf in den folgenden Einzeldiskussionen nicht explizit verwiesen wird.

2. Titanaluminide

2.1. Ti_3Al und $TiAl$

Auf Grund ihrer geringen Dichte sind die Titanaluminide attraktiv für die Entwicklung von Leichtbauwerkstoffen, und frühzeitig wurden die Phasen α_2-Ti_3Al (mit hexagonaler DO_{19} -Struktur) und $\gamma-TiAl$ (mit tetragonal-flächenzentrierter $L1_0$ -Struktur) in den USA für Werkstoffentwicklungen ausgewählt.

Auf der Basis von Ti_3Al sind die sogenannten α_2 -Legierungen entwickelt worden, die gegenwärtig in die Anwendung überführt werden und deren charakteristische Daten in [6] aufgeführt sind. Die "Duktilisierung" ist hier durch Zulegieren von Nb und thermomechanische Behandlungen erzielt worden. Diese Legierungen enthalten 23-25 % Al (immer Mengen-%) und 8-18%Nb, wozu noch wenige % Mo, V, Ta kommen können. Die resultierenden feinen Gefüge enthalten neben Ti_3Al die Phasen $\beta-NiAl$ (mit kubisch-raumzentrierter B2-Struktur), und es kann zusätzlich die orthorhombische O-Phase Ti_2AlNb gebildet werden. Neben thermomechanischen Behandlungen werden auch Wasserstoffbehandlungen zur Gefügeeinstellung benutzt.

γ -Legierungen auf der Basis von $TiAl$ stehen in den USA an der Schwelle der Anwendung, und in [6] werden charakteristische Daten angegeben. γ -Legierungen enthalten 46-52 % Al und zusätzlich bis zu 10 % V, Cr, Mn, Nb, Ta, W, Mo. Dabei verbessern V, Cr, Mn die Duktilität, Nb, Ta den Oxidationswiderstand und die Festigkeit. Die γ -Legierungen sind einphasig oder enthalten zusätzlich α_2-Ti_3Al und können sowohl pulvermetallurgisch als auch schmelzmetallurgisch hergestellt werden, wobei optimierte Eigenschaften durch thermomechanische Behandlungen erzielt werden [6]. Das günstigste Verhältnis von Festigkeit und Duktilität zeigen zweiphasige γ -Legierungen, wobei der Sauerstoffgehalt möglichst gering sein sollte. Im Gegensatz zu α_2-Ti_3Al ist zwar die Wasserstofflöslichkeit in $\gamma-TiAl$ gering, doch gibt es auch hier Hinweise auf Wasserstoffversprödung [6].

Hinsichtlich der Anwendungen ist in den USA das "National Aero-Space Plane (NASP)"-Programm von besonderer Bedeutung [7]. Dabei stehen zwar als IP-Werkstoffe wegen ihres weiter fortgeschrittenen Entwicklungsstandes die α_2 -Legierungen im Mittelpunkt der Aktivitäten, jedoch wird den γ -Legierungen auf Grund des höheren E-Moduls, der geringeren Dichte, der besseren Hochtemperaturneigung und der geringeren Entzündbarkeit ein höheres und weiterreichendes Entwicklungspotential zugebilligt. Zur weiteren Werkstoffoptimierung - insbesondere Festigkeitssteigerung - wird versucht, auf der Basis der α_2 - bzw. γ -Legierungen Verbundwerkstoffe durch Einlagerung von SiC- oder Al_2O_3 -Faser zu entwickeln [7,8,9,10]. Im Hinblick auf den gegenwärtigen Düsentriebwerksbau sind diverse Bauteile aus α_2 - bzw. γ -Legierungen gefertigt und erfolgreich getestet worden, jedoch ist noch kein solches Bauteil geflogen [6].

In Japan ist ein Gußwerkstoff auf TiAl-Basis entwickelt worden, der für Turbolader-Rotoren eingesetzt werden soll [11]. Die höchste Festigkeit und Duktilität bei Raumtemperatur zeigt die Legierung mit 47 % Al, die als zweite Phase 20 vol. % Ti_3Al enthält. Dann sind spezifische (d.h. auf die Dichte bezogene) Festigkeit und Ermüdungsfestigkeit höher als bei der Superlegierung Inconel 713 C, während die spezifische Zeitstandfestigkeit bei 800 °C der von Inconel 713 C gleichkommt. Der Rotor wird mit der Achse durch Hartlötten verbunden und zum Schutz gegen Oxidation beschichtet. Solche Rotoren werden praktisch erprobt und stehen an der Schwelle zur Anwendung [7].

2.2. Andere Titanaluminide

Das dritte Al-reiche Titanaluminid $TiAl_3$ (mit tetragonal-flächenzentrierter DO_{22} -Struktur) zeigt trotz beträchtlicher Sprödigkeit eine vergleichsweise geringe Festigkeit [12,13]. Immerhin kann die Duktilität von $TiAl_3$ durch Zulegieren von Zr, Hf, Li, B oder durch Substitution des Ti durch V verbessert werden [14]. Trotzdem war $TiAl_3$ bisher nicht Ausgangspunkt einer Werkstoffentwicklung.

Durch Zulegieren von dritten Elementen wie Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Pd zu $TiAl_3$ kann statt der DO_{22} -Struktur die kubisch-flächenzentrierte $L1_2$ -Struktur eingestellt werden, die nach dem Vorbild der Phase Ni_3Al (s.d.) als duktilisierbar angesehen wird [15-20]. Die bisherigen Ergebnisse erfüllten bezüglich Festigkeit und Duktilität jedoch noch nicht die Erwartungen, d.h. die hergestellten Legierungen waren spröde, wofür ein wesentlicher Faktor in unzureichender Materialqualität zu sehen ist. Immerhin ist die Sprödigkeit geringer als bei $TiAl_3$ mit DO_{22} -Struktur, und es wird wie bei Ni_3Al eine positive Temperaturabhängigkeit der Festigkeit beobachtet [19].

Eine andersartige Entwicklung ist in China begonnen worden, wobei von $TiNbAl_3$ ausgegangen wird [21]. Die Konstitution und Kristall-Struktur von $TiNbAl_3$ ist zwar noch nicht vollständig geklärt, jedoch zeichnen sich solche IP-Legierungen durch hohe Warmfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit aus, und es wird ein hohes Entwicklungspotential gesehen [21].

3. Nickelaluminide

3.1. Ni_3Al

Ni_3Al (mit der kubisch-flächenzentrierten $L1_2$ -Struktur) ist die bekannteste und am meisten untersuchte Phase [22]. Sie zeigt eine anomale Temperaturabhängigkeit der Festigkeit, sie ist in einkristalliner Form duktil, und sprödes vielkristallines Ni_3Al wird durch Zulegieren von B "duktilisiert". Trotz der vielen Untersuchungen sind die das Bruchverhalten bestimmende Mechanismen und insbesondere der Duktilisierungseffekt von B noch unklar (z. B. [23]).

Die Werkstoffentwicklungen, in deren Mittelpunkt das Oak Ridge National Laboratory (ORNL) steht, haben zu den "Advanced Aluminides" geführt, die jetzt in die Anwendung übergeleitet werden, indem fünf Firmen in den USA Lizenzen von ORNL genommen haben [24]. Allerdings ist noch kein Produkt auf dem Markt. Diese IP-Legierungen enthalten neben B weitere Legierungselemente, insbesondere Cr, um die Warmsprödigkeit zu vermindern, und sind in der Regel zweiphasig mit Ni als zweiter Phase, d.h. sie können als "inverse Superlegierungen" angesehen werden [25]. Ihr Eigenschaftsspektrum unterscheidet sich nur in begrenztem Maße von dem der Superlegierungen, wobei die um ca. 10 % verminderte Dichte als wichtigster Vorteil angesehen wird. Sie bieten sich u. a. an für Anwendungen in Gas-, Wasser- und Dampfturbinen auf Grund ihres guten Kavitations-, Erosions- und Oxidationswiderstandes, als Heizleitermaterialien wegen ihrer hohen Lebensdauer in Simulationstests, für Anwendungen im Automobilmotorenbau - Turboladerkomponenten, Kolben, Ventile - wegen der hohen Ermüdungsfestigkeit und des hohen Verschleißwiderstandes oder im chemischen Apparatebau wegen des guten Korrosionswiderstandes in wässrigen Medien [26,27].

Daneben ist begonnen worden, auf der Basis der "Advanced Aluminides" Verbundwerkstoffe zu entwickeln, die als verfestigende Fasern SiC, Al_2O_3 oder TiB_2 benutzen [28-32]. Anzumerken ist, daß andere Phasen mit L_{12} -Strukturen duktil sind, jedoch haben sie bisher keine praktische Bedeutung gewonnen [2].

3.2. NiAl

NiAl mit kubisch-raumzentrierter B_2 -Struktur wird auf Grund des höheren Schmelzpunktes und des höheren Aluminiumgehaltes, d. h. der höheren Oxidationsbeständigkeit und geringeren Dichte, ein weiterreichendes Entwicklungspotential zugesprochen, und vielfältige Anstrengungen zur Entwicklung von Werkstoffen auf NiAl-Basis wurden und werden unternommen [33,34]. Allerdings konnten bisher die beiden Hauptprobleme - Raumtemperatursprödigkeit und unzureichende Warmfestigkeit - bisher nicht zufriedenstellend gelöst werden.

Das mechanische Verhalten von NiAl und NiAl-Legierungen ist zwar Gegenstand einer inzwischen größeren Zahl von Einzeluntersuchungen gewesen, und ein beträchtlicher Kenntnisstand ist gewonnen worden, doch sind die die Sprödigkeit bestimmenden Mechanismen noch unklar [35]. Eine begrenzte Duktilität wurde bei stochiometrischem NiAl durch genaue Kontrolle der Stochiometrie und der Reinheit erreicht [36]. Bei Reduzierung des Al-Gehaltes in NiAl wird eine martensitische Umwandlung möglich, von der ein positiver Effekt auf die Zähigkeit erwartet wird [37].

Abgesehen von diesen Möglichkeiten kann die Zähigkeit durch Einstellung mehrphasiger Gefüge verbessert werden, und in der Tat zeigen Ni-Fe-Al-Legierungen mit 20-30 (Mengen) % Al und 30-20 % Fe oder anderen Übergangselementen, die als zweite Phase Ni_3Al bzw Ni enthalten, ein verbessertes Verformungsverhalten, wobei durch rasche Erstarrung die Duktilität deutlich gesteigert wird [38-46].

Zur Festigkeitssteigerung werden härtere Phasen - insbesondere Ni_2TiAl und/oder TiB_2 , die stabile Gleichgewichte mit NiAl bilden - in NiAl eingelagert bzw. ausgeschieden [30,41-42]. Diesen von solchen Systemen ausgehenden Verbundwerkstoffen wird das größte Entwicklungspotential im Hinblick auf Anwendungen oberhalb von 1000°C zugebilligt [43].

4. Eisenaluminide

Von den beiden Eisenaluminiden FeAl mit der B2-Struktur von NiAl und Fe_3Al mit der kubisch-raumzentrierten DO_3 -Struktur gehen Werkstoffentwicklungen aus, obwohl sie auf Grund der im Vergleich zu den Nickelaluminiden niedrigeren Schmelztemperaturen nur eine niedrige Warmfestigkeit haben [33,34]. Entsprechende IP-Legierungen mit 25 bzw 35 (Mengen-)% Al zeigen eine hinreichende Raumtemperaturduktilität und eine gut Beständigkeit gegen Oxidation und Sulfidierung. Die Festigkeit kann durch Zulegieren weiterer Elemente gesteigert werden, so daß die Werte von hitzebeständigen Stählen erreicht werden. Weitere Festigkeitssteigerungen sind durch Ausscheidung weiterer Phasen und Einlagerung von Dispersoiden möglich [44,45]. Zu beachten ist, daß die Raumtemperaturduktilität nicht nur von der Legierungszusammensetzung, sondern auch empfindlich von der Umgebung abhängt [46].

5. Andere Phasen

Zur Steigerung des Wirkungsgrades von Gasturbinen werden neue Werkstoffe für Anwendungstemperaturen oberhalb der Superlegierungen, d.h. oberhalb von 1100°C verlangt. Die bisher genannten Entwicklungen können diesem Anspruch nicht oder nur in begrenztem Maße genügen. Daher werden im Rahmen von anwendungsorientierten Programmen systematisch die dafür in Frage kommenden Phasen trotz ihrer hohen Sprödigkeit, einer teilweise mangelnden Oxidationsbeständigkeit und des in manchen Fällen hohen Preises der konstituierenden Elemente geprüft [47-54].

Solche bisher wenig untersuchten Phasen gelten als "exotisch" und zur Klärung ihres jeweiligen Entwicklungspotentials sind sowohl umfangreiche Grundlagenuntersuchungen als auch die Entwicklung der nötigen Prozeßtechniken erforderlich. In [47] werden "exotische" Phasen mit kubischer A15 -, C15 -, C1 -, B20 - bzw. mit hexagonaler DO_{19} -Gitterstruktur im Hinblick auf Hochtemperaturanwendungen geprüft. Beispiele für hinreichende Zähigkeit bei hoher Härte sind die Phasen RuAl (B2), RuSc (B2), IrNb (L1_0), $\text{Ru}_{11}\text{Ta}_9$ (L1_0) und $\text{Re}_{24}\text{Ti}_5$ (A12) [52].

Von besonderem Interesse sind zum einen Titanphasen wegen ihrer geringen Dichte. Vielversprechend haben sich die IP-Legierungen $\text{TiCr}_2\text{-Nb}$ auf der Basis der kubischen Laves-Phase TiCr_2 (C15) und die IP-Legierungen $\text{Ti}_3\text{Sn-Ti}$, $\text{Ti}_3\text{Sn-V}$, $\text{Ti}_3\text{Sn-Al}$ auf der Basis der hexagonalen DO_{19} -Phase Ti_3Sn gezeigt [51]. Noch geringere Dichten und gleichzeitig hohe elastische Moduln haben die Beryllide, die trotz der Giftigkeit von Be in zunehmendem Maße für Werkstoffentwicklungen geprüft werden [52,55-57].

Zum anderen werden Silizide als vielversprechend für sehr hohe Anwendungstemperaturen angesehen, da sie SiO_2 -Schutzschichten bilden können und diesen bei Temperaturen von ca. 1500°C eine noch höhere Schutzwirkung gegen Oxidation als Al_2O_3 -Schichten zugebilligt wird [58]. Im einzelnen werden auf der Seite der Si-armen Phasen Ni_3Si wegen der Ähnlichkeit mit Ni_3Al [59-61], Co_2Si wegen der guten Oxidationsbeständigkeit [47] und Cr_3Si sowie V_3Si wegen hoher spezifischer Härte (auf die Dichte bezogen) [48,52] als Kandidatphasen geprüft. Bei den Si-reicheren Phasen konzentriert sich das Interesse zum einen auf die $\text{M}_5\text{-Si}_3$ -Phasen Ti_5Si_3 [62], die durch hohe Schmelztemperatur und geringe Dichte besticht, sowie Nb_5Si_3 und $\text{Ta}_5\text{-Si}_3$ [63,64]. Zum anderen ist die ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit des bisher nur als Heizleiterwerkstoff angewandten Disilizids MoSi_2 bekannt, so daß Werkstoffentwicklungen auf der Basis von MoSi_2 begonnen worden sind [65-68]. Auch hier wird der Weg zu Verbundwerkstoffen beschritten, indem zur Verbesserung von Zähigkeit, Warmfestigkeit und Kriechwiderstand verfestigende TiC -Teilchen eingelagert werden [69] oder poröses SiC mit flüssigem MoSi_2 infiltriert wird [70].

6. Aussichten

Intermetallische Phasen stellen keine homogene Materialgruppe dar, so daß allgemeine Aussagen über IP-Legierungen ausgeschlossen sind. Auf Grund der Vielfältigkeit der Phasen und ihrer jeweiligen Eigenschaftsspektren erfordern die diversen Kandidatphasen spezifische Werkstoffentwicklungen im Hinblick auf spezifische Anwendungen. Neue Entwicklungen werden allerdings nur durchgeführt, wenn gegenüber vorhandenen metallischen Werkstoffen, insbesondere Superlegierungen, der Gewinn an Einsatztemperatur oder Dichte mindestens 10 % beträgt [71]. Für solche Entwicklungen ist ein ausreichendes Verständnis der das Verhalten bestimmenden physikalischen Mechanismen erforderlich. Dieses Grundlagen-Verständnis weist aber immer noch - auch bezüglich der intensiv untersuchten Ni-, Fe- und Ti-Aluminide - beträchtliche Lücken auf [49].

Das Potential der Titanaluminide für die Entwicklung von Leichtbauwerkstoffen ist auf Grund des Dichtevorteils unbestritten. Jedoch sind weitere Anstrengungen zur Verbesserung der Eigenschaften nötig [71]. Einen gegenüber der Superlegierungen beträchtlichen Dichtegewinn bieten auch die Al-reichen Phasen TiAl_3 , NbAl_3 , TaAl_3 , so daß sie Kandidaten für weitere Werkstoffentwicklungen sind. In der geringen Duktilität solcher "exotischen" Phasen wird kein Entwicklungshindernis gesehen [71].

IP-Legierungen auf der Basis von Ni_3Al unterscheiden sich nur wenig von den Superlegierungen, so daß ihr Anwendungspotential begrenzt ist [43,71]. Eines der wesentlichen Erfordernisse für Hochtemperaturwerkstoffe ist ein hinreichender Kriechwiderstand, der bisher von den Nickelaluminiden nicht erreicht wurde [71]. Bei den Eisenaluminiden wird die Aussicht gesehen, preiswerte Alternativen zu Edelfählen zu entwickeln [43].

Die bisher genannten Phasen und Legierungen kommen - insbesondere wegen ihres begrenzten Kriechwiderstandes - nur für Anwendungstemperaturen bis ca. 1000 °C in Frage. Um diese Grenze zu erhöhen, sind auch weitere Grundlagenuntersuchungen zur Analyse der Kriechmechanismen und daraus folgender Gefügeoptimierung unbedingt erforderlich.

Für deutlich höhere Anwendungstemperaturen - 1100°C - 1400°C und darüber - kommen nur Legierungen auf der Basis "exotischer" Phasen in Frage, und hier werden vielversprechende Entwicklungsmöglichkeiten gesehen [71]. Das Hauptproblem ist dabei jeweils die Entwicklung geeigneter Herstellungsmethoden und die Sicherstellung einer hinreichenden Materialqualität. Hier bieten die modernen Verfahren der Schmelz- und Pulvermetallurgie gute Möglichkeiten zur Herstellung der multinären mehrphasigen IP-Legierungen und insbesondere der Verbundwerkstoffe, von denen die Erreichung von Anwendungstemperaturen oberhalb von 1100°C erwartet werden können (z.B. [9,10,63,71-74]).

7 Literatur

- [1] T. Khan, S. Naka, P. Veyssi re und P. Costa: Intermetallics for Structural Applications, Proc. High Temperature Materials for Power Engineering 1990, Li ge 1990, im Druck.
- [2] G. Sauthoff: Intermetallic Phases - Materials Developments and Prospects, Z. Metallkde. 80 (1989) 337-344.
- [3] High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989.
- [4] High-Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990.
- [5] Oxidation of High-Temperature Intermetallics, T. Grobstein und J. Doychak (Hrsg.), TMS, Warrendale 1989.
- [6] Y.-W. Kim und F. H. Froes: Physical Metallurgy of Titanium Aluminides, in: High-Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 465-492.
- [7] T. M. F. Ronald: Advanced Materials to fly high in NASP, Adv. Materials & Processes 5/89 (1989) 29-37.
- [8] J. M. Larsen, K. A. Williams, S. J. Balsone und M. A. Stucke: Titanium Aluminides for Aerospace Applications, in: High-Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 521-556.
- [9] R. Bowman und R. Noebe: Up-and-coming IMCs, Adv. Materials & Processes 8/89 (1989) 35-40.
- [10] J. R. Stephens: Composites boost 21st-century aircraft engines, Adv. Materials & Processes 4/90 (1990) 35-38.

- [11] Y. Nishiyama, T. Miyashita, S. Isobe und T. Noda: Development of Titanium Turbo-charger Rotors, in: High-Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 557-584.
- [12] M. Yamaguchi, Y. Umakoshi und T. Yamane: Plastic Deformation of the Intermetallic Compound Al_3Ti , *Phil. Mag. A* 51 (1987) 301-315.
- [13] M. Yamaguchi, S. R. Nishitani und Y. Shirai: Plastic Deformation of Intermetallic Compounds TiAl and Al_3Ti , in: High-Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 63-90.
- [14] M. Yamaguchi, Y. Shirai und Y. Umakoshi: Deformation Behaviour of Single and Polycrystalline Al_3Ti and Al_3Ti with Ternary Alloying Additions, in: Dispersion Strengthened Aluminium Alloys, Y.-W.Kim und W. M. Griffith (Hrsg.), TMS, Warrendale 1988, p. 721-739.
- [15] S. Mazdiyasi, D. B. Miracle, D. M. Dimiduk, M. G. Mendiratta und P. R. Subramanian: High Temperature Phase Equilibria of the L1_2 Composition in the Al-Ti-Ni , Al-Ti-Fe , and Al-Ti-Co Systems, *Scripta Met.* 23 (1989) 327-331.
- [16] J. P. Nic, S. Zhang und D. E. Mikkola: Observation of the Systematic Alloying of Al_3Ti with Fourth Period Elements to Yield Cubic Phases, *Scripta Met. Mat.* 24 (1990) 1099-1104.
- [17] C. D. Turner, W. O. Powers und J. A. Wert: Microstructure, Deformation and Fracture Characteristics of an $\text{Al}_{67}\text{Ni}_8\text{Ti}_{25}$ Intermetallic Alloy, *Acta metall.* 37 (1989) 2635-2643.
- [18] H. Mabuchi, K. Hirukawa, H. Tauda und Y. Nakayama: Formation of Structural L1_2 Compounds in the Ternary Al-Ti-Cr System, *Scripta Met. Mat.* 24 (1990) 505-508.
- [19] K. S. Kumar und J. R. Pickens: Ternary Low-Density Cubic L1_2 Aluminides, in: Dispersion Strengthened Aluminium Alloys, Y.-W.Kim und W. M. Griffith (Hrsg.), TMS, Warrendale 1988, p. 763-785.
- [20] W. D. Porter, K. Hisatsune, C. J. Sparks, W. C. Oliver und A. Dhare: Phase and Microstructure of Fe modified Al_3Ti , in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh 1989, p. 657-662.
- [21] G. Chen, Z. Sun, X. Xie, Y. Ren, Y. Xu, K. Yao, X. Zhou, L. Sha, S. Fu und W. Yang: Nb-Ti-Al Ternary Intermetallic Alloys - A Potential High Temperature Ordered Alloy System, in: Intermetallic Compounds and High Temperature Materials (Proc. C-MRS International '90), Peking 1990, im Druck.
- [22] N. S. Stoloff: Physical and mechanical metallurgy of Ni_3Al and its alloys, *Int. Materials Rev.* 34 (1989) 153-183.

- [23] J. A. Horton und C. T. Liu: Does a grain boundary phase exist in Ni-24%Al? - Summary of Recent Experimental Work, *Scripta Met. Mat.* 24 (1990) 1251-1256.
- [24] V. K. Sikka: Commercialization of Nickel Aluminides, in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics*, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 505-520.
- [25] T. Khan, P. Caron und S. Naka: Mechanical Behaviour of Ni₃Al-Based Intermetallics and the Need for Designing Multiphase Alloys, in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics*, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 219-241.
- [26] V. K. Sikka: Nickel Aluminides - New Advanced Alloys, *Materials & Manufact. Processes* 4 (1989) 1-24.
- [27] J. W. Patten: Nickel Aluminides for Diesel Engines, in: *High-Temperature Aluminides and Intermetallics*, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 493-503.
- [28] J.-M. Yang, W. H. Kao und C. T. Liu: Reinforcement/Matrix Interaction in SiC Fiber-Reinforced Ni₃Al Matrix Composites, in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh 1989, p. 453-458.
- [29] S. Nourbakhsh, F.-L. Liang und H. Margolin: Pressure Casting of Ni₃Al/Al₂O₃ Composites, in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh 1989, p. 459-464.
- [30] J. D. Rigney, P. S. Khadkikar, J. J. Lewandowski und K. Vedula: Strength and Toughness of Composite Materials Based on Nickel Aluminide Matrices, in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh 1989, p. 603-608.
- [31] C. G. McKamey, G. L. Povirk, J. A. Horton, T. N. Tiegs und E. K. Ohriner: Fabrication and Mechanical Properties of Ni₃Al-Al₂O₃ Composites, in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh 1989, p. 609-614.
- [32] G. E. Fuchs: The Tensile Behavior of a Ni₃Al-Based Composite with TiC Reinforcement, in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III*, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh 1989, p. 615-620.
- [33] K. Vedula und J. R. Stephens: B2 Aluminides for High Temperature Applications, in: *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II*, N. S. Stoloff, C. C. Koch, C. T. Liu und O. Izumi (Hrsg.), *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh 1987, p. 381-391.
- [34] P. R. Munroe und I. Baker: Structural Intermetallic Compounds, *Metals & Materials* 4 (1988) 435-438.

- [35] I. Baker und P. R. Munroe: Properties of B2 Compounds, in: High-Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 425-452.
- [36] K. Vedula und P. S. Khadkikar: Effect of Stoichiometry on Low Temperature Mechanical Properties of B2 NiAl Alloys, in: High-Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 197-217.
- [37] S. M. Russell, C. C. Law und M. J. Blackburn: The Effect of Cobalt on Martensitic Toughening Parameters in NiAl, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 627-632.
- [38] D. R. Pank, M. V. Nathal und D. A. Koss: Deformation Behavior of NiAl-Based Alloys Containing Iron, Cobalt, and Hafnium, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 561-566.
- [39] R. D. Field, D. D. Krueger und S. C. Huang: Deformation of Ni-Al-Fe Gamma/Beta Alloy, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 567-572.
- [40] S. Guha, P. R. Munroe und I. Baker: Improving the Low Temperature Ductility of NiAl, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 633-638.
- [41] J. D. Whittenberger, R. K. Viswanadham, S. K. Mannan und K. S. Kumar: 1200 to 1400 K Slow Strain Rate Compressive Properties of NiAl/Ni₂AlTi-Base Materials, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 621-626.
- [42] J. D. Whittenberger, D. J. Gaydosch und K. S. Kumar: 1300 K Compressive Properties of Several Dispersion Strengthened NiAl Materials, J. Materials Sci. 25 (1990) 2771-2776.
- [43] J. D. Destefani: Advances in Intermetallics, Adv. Materials & Processes 2/89 (1989) 37-41.
- [44] M. G. Mendiratta, S. K. Ehlers, D. M. Dimiduk, W. R. Kerr, S. Mazdiasni und H. A. Lipsitt: A Review of Recent Developments in Iron Aluminides, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II, N. S. Stoloff, C. C. Koch, C. T. Liu und O. Izumi (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1987, p. 393-404.
- [45] C. G. McKamey, J. A. Horton und C. T. Liu: Effect of Aluminium Addition on Ductility and Yield Strength of Fe₃Al Alloys with 0.5 wt.% TiB₂, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II, N. S. Stoloff, C. C. Koch, C. T. Liu und O. Izumi (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1987, p. 321-327.

- [46] C. T. Liu und C. G. McKamey: Environmental Embrittlement - a Major Cause for Low Ductility of Ordered Intermetallics, in: High-Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 133-151.
- [47] D. L. Anton und D. M. Shah: High Temperature Ordered Compounds for Advanced Aero-Propulsion Applications, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 361-371.
- [48] R. L. Fleischer: Mechanical Properties of Diverse High-Temperature Compounds - Thermal Variation of Microhardness and Crack Formation, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 305-310.
- [49] R. L. Fleischer, D. M. Dimiduk und H. A. Lipsitt: Intermetallic Compounds for Strong High-Temperature Materials: Status and Potential, Ann. Rev. Mater. Sci. 19 (1989) 231-263.
- [50] A. I. Taub und R. L. Fleischer: Intermetallic Compounds for High-Temperature Structural Use, Science 243 (1989) 616-621.
- [51] R. L. Fleischer und R. J. Zabala: Mechanical Properties of High-Temperature Titanium Intermetallic Compounds, Metall. Trans. 21A (1990) 1951-1957.
- [52] R. L. Fleischer und R. J. Zabala: Mechanical Properties of Diverse Binary High-Temperature Intermetallic Compounds, Metall. Trans. 21A (1990), im Druck.
- [53] S. R. Schuon und V. Rehzets: The Effect of Boron on the Microstructure of Ni₂TiAl, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 647-654.
- [54] H. P. Kao, C. R. Brooks und M. Sanganeria: Fracture and Fractography of Ordered Ni₄Mo, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 749-754.
- [55] R. L. Fleischer und R. J. Zabala: Mechanical Properties of High-Temperature Beryllium Intermetallic Compounds, Metall. Trans. 20A (1989) 1279-1282.
- [56] T. G. Nieh, J. Wadsworth und C. T. Liu: Influence of Stoichiometry on the Strength of Nickel Beryllide, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 743-748.
- [57] T. G. Nieh, J. Wadsworth und C. T. Liu: Nickel Beryllides and their Properties, in: High-Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 453-462.
- [58] H. J. Grabke, F. S. Pettit und M. Schütze: Oxidation of Intermetallics, Ox. Metals 32 (1989) 162-166.

- [59] B. Tounsi, P. Beauchamp, Y. Mishima, T. Suzuki und P. Veyssi re: The Deformation Microstructure in Ni_3Si Polycrystals Strained over the Range of Temperature of Flow Stress Anomaly, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 731-736.
- [60] I. Baker, R. A. Padgett und E. M. Schulson: Auger Electron Spectroscopy Study of Ni_3Si , Scripta Met. 23 (1989) 1669-1674.
- [61] T. G. Nieh und W. C. Oliver: Superplasticity of a Nickel Silicide, Ni_3Si , Scripta Met. 23 (1989) 851-854.
- [62] C. T. Liu, E. H. Lee und T. J. Henson: Initial Development of High-Temperature Titanium Silicide Alloys, Report ORNL-6435, Oak Ridge 1988.
- [63] K. S. Kumar und S. K. Mannan: Mechanical Alloying Behavior in the Nb-Si, Ta-Si, and Nb-Ta-Si Systems, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 415-420.
- [64] M. G. Mendiratta und D. M. Dimiduk: Microstructures and Mechanical Behavior of Two-Phase Niobium Silicide-Niobium Alloys, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 441-446.
- [65] Y. Umakoshi, T. Hirano, T. Sakagami und T. Yamane: Yield Stress and Dislocation Structure of MoSi_2 and $(\text{Mo,Cr})\text{Si}_2$ Single Crystals, in: High-Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 111-129.
- [66] Y. Umakoshi, T. Sakagami, T. Hirano und T. Yamane: High Temperature Deformation of MoSi_2 Single Crystals with the C11_b Structure, Acta metall. mater. 38 (1990) 909-915.
- [67] K. Kimura, M. Nakamura und T. Hirano: High Temperature Deformation Behaviour of MoSi_2 and WSi_2 Single Crystals, J. Materials Sci. 25 (1990) 2487-2492.
- [68] M. Nakamura, S. Matsumoto und T. Hirano: Elastic Constants of MoSi_2 and WSi_2 Single Crystals, J. Materials Sci. 25 (1990) 3309-3313.
- [69] J.-M. Yang, W. Kai und S. M. Jeng: Development of TiC Particle-Reinforced MoSi_2 Composite, Scripta Met. 23 (1989) 1953-1958.
- [70] C. B. Lim, T. Yano und T. Iseki: Microstructure and Mechanical Properties of RB-SiC/ MoSi_2 Composite, J. Materials Sci. 24 (1989) 4144-4151.
- [71] D. M. Dimiduk und D. B. Miracle: Directions in High Temperature Intermetallics Research, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 349-359.

- [72] G. E. Maurer: Primary and Secondary Melt Processing - Superalloys, in: Superalloys, Supercomposites and Superceramics, J. K. Tien und T. Caulfield (Hrsg.), Academic Press, Inc., Boston 1989, p. 49-97.
- [73] R. M. German, A. Bose und N. S. Stoloff: Powder Processing of High Temperature Aluminides, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff und C. C. Koch (Hrsg.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh 1989, p. 403-414.
- [74] J. C. Rawers und W. R. Wrezinski: Melt Infiltration of Selected Intermetallics into SiC, J. Materials Sci. Lett. 9 (1990) 503-505.

P. Eßlinger:
Anforderungen an zukünftige IP-Werkstoffe für die Luftfahrt am Beispiel der
Triebwerke

Seminar "Intermetallische Phasen als Strukturwerkstoffe für hohe
Temperaturen".
30./31.10.1990 in Hagen

1. Herausforderungen

Die Impulse werkstofftechnischer Entwicklung verstehen sich bei Luftfahrt-
triebwerken aus den primären Zielen

- geringer Treibstoffverbrauch,
- hohe Zuverlässigkeit,
- hohes Leistungsgewicht,
- lange Lebensdauer,

alles natürlich bei Wahrung angemessener Wirtschaftlichkeit. Aus diesen leiten
sich sekundäre Ziele ab, von denen in *Bild 1* eine Auswahl und deren Verknü-
pfung mit Werkstoffeigenschaften zusammengestellt wurde. Bei aller Willkür
und Problematik einer solchen Zusammenstellung wird jedenfalls deutlich, daß
bei der bauteilbezogenen Werkstoffentwicklung überwiegend mehrere, u.U. mit-
einander disharmonisierende Eigenschaften gleichzeitig zu berücksichtigen sind.

MTU München

Dr. rer. oec. Schöppner

**Der komplexe Zusammenhang zwischen Triebwerksmerkmalen und
Werkstoffeigenschaften**

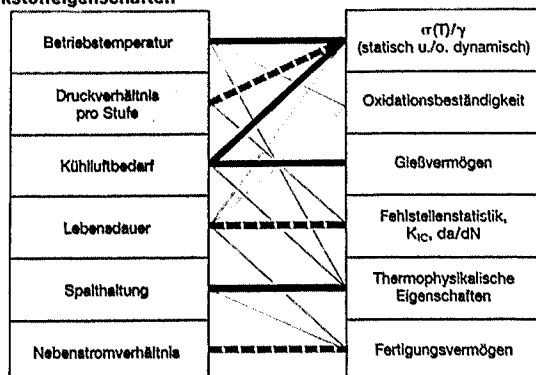


Bild 1: Der komplexe Zusammenhang zwischen Triebwerksmerkmalen und Werkstoff-
eigenschaften

Bild 2 macht dies vielleicht noch deutlicher. Es ist der Versuch, einigen augenfälligen Triebwerksbauteilen die für sie wichtigen Werkstoffkennwerte zuzuordnen, was allerdings nicht ohne Vergrößerung von Details möglich war.

Diese komplexe Situation ist stets im Auge zu behalten, soll eine Werkstoffentwicklung nicht ins Leere laufen. Gleichwohl erreicht derjenige nichts, der gleichzeitig alles erreichen will. Man wird sich also zunächst immer auf ein oder einige wenige Hauptziele konzentrieren. Der Rest wird später erledigt.

Wichtige Eigenschaften rotierender Triebwerkteile

		Scheiben/Ringe			Schaufeln		
		NDV	HDV	T	NDV	HDV	T
Spezifische Festigkeit	Kurzzeit	●	●	●		●	●
	Kriechen		●	●		●	
	LCF	●		●	○	○	○
	HCF				●	●	○
Physik. Eigenschaften	Spez. Gewicht	●	●	●	●	●	●
	Wärmedehnung					○	○
	Wärmeleitfähigkeit					○	○
						○	○
Technologische Eigenschaften	Gleisevermögen	○	○	○	○	○	●
	Zerpanbarkeit	○	○	○	○	○	○
	Schmiedbarkeit	○	○	○	● ¹⁾	○	○
	Fügbareit	○	○	○	○	○	○
Widerstand gegen Oxidation durch	Oxidation/Korrosion	●	●	●	○	●	●
	Verschleiss				○	○	○
	Fremdkörperereinschlag				●	○	○

¹⁾ Für hohle Blaseschaufeln

Priorität: ● = 1 ● = 2 ○ = 3

Bild 2

Im Triebwerkbau ist eines dieser Hauptziele die spezifische, also auf die Dichte bezogene, Warmfestigkeit, wobei unter dem Sammelbegriff "Festigkeit" je nach Bauteil und Einsatzgebiet Kennwerte wie z.B. Streckgrenze, LCF-Festigkeit, Kriechfestigkeit usw. zu verstehen sind. Diese Kennwerte brauchen sich durchaus nicht gleichsinnig zu verändern. Z.B. verhalten sich LCF-Festigkeit und Kriechfestigkeit häufig gegenläufig, was dann Kompromisse notwendig macht.

In Flugtriebwerken ist heute eine Temperatur der strömenden Gase von knapp 2100° K zu beherrschen. Ja, die Visionen unserer Konstrukteure (Hyperschallantrieb!) richten sich schon auf lokale Gastemperaturen von knapp 3000° K! Es gibt natürlich keinen einsatzfähigen Werkstoff, dem man derartige Temperaturen unter den gegebenen Belastungen zumuten könnte. Intensive Kühlung der heissen Besten Komponenten ist daher unvermeidlich, was aber unangenehm große Mengen am Wirkungsgrad verzehrt. Somit bleibt die Überschreitung der heute gezogenen

thermischen Einsatzgrenze der Werkstoffe eine ständige Herausforderung. Praktische Einsatzgrenze der Titanwerkstoffe ist heute ca. 600°C, die der Nikelschmiedewerkstoffe ca. 650°C, der Nickelgußwerkstoffe ca. 1050°C Werkstofftemperatur. Diese Spitzenwerkstoffe markieren die Plattform, von der aus der weitere Höhenflug erfolgen muß. Als grobe Orientierungshilfe dienen dabei Diagramme gemäß *Bild 3*.

MTU München

Deutsche Aerospace

Spezifische Zeitdehngrenze verschiedener Werkstoffe

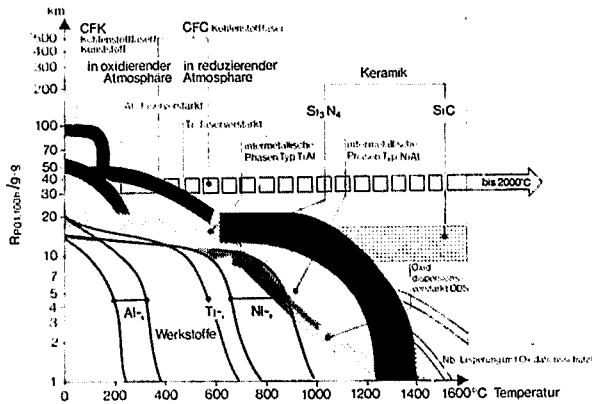


Bild 3: Spezifische Zeitdehngrenze verschiedener Werkstoffgruppen.

Aus diesem Bild werden jene Temperaturbereiche deutlich, für welche die Aluminide unser Interesse wecken. Es sind dies

für Ti-Aluminide	ca. 600 bis 750°C,
für Ni-Aluminide	ca. > 1050°C

2. Erwartungen

Eine Legierung ist noch lange kein Werkstoff, wenn nicht die Mindestvoraussetzung erfüllt ist, daß man daraus Bauteile von angemessener Funktionsfähigkeit und Zuverlässigkeit herstellen kann. Wie solche Bauteile aussehen können, mö-

gen die folgenden drei Bilder als Beispiele dienen.

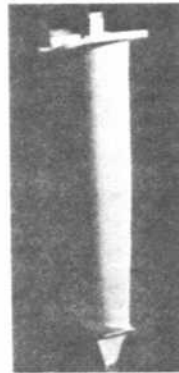
MTU München

Prototypenbauteile amerikanischer Herstellung aus Metalliden

b)



Radialverdichterrad aus HIP Ti-Al
H.A. Lipert, MRS-Symp. Proc. 39, 1985, S. 777



T-Schaufel aus Ti-Al-Feinguß
H.A. Lipert, MRS-Symp. Proc. 39, 1985, S. 777

MTU München

Prototypenbauteile amerikanischer Herstellung aus Metalliden

a)

25 cm

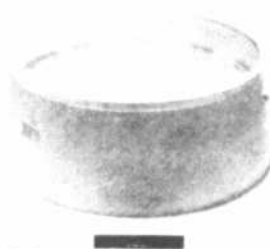
Bild 4: a) Turbinenschaufel aus
HIP TiAl-Feinguß.

b) Radialverdichterrad
Ti₃Al.

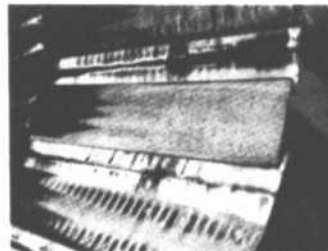
MTU München

Gehäuse aus Titan-Aluminiden

mtu
Motoren-Turbinen-Union



HDV-Gehäuse aus Ti₃Al ringgewalzt und
zerspannt



Nachbrenner-Gehäuseteil aus Ti₃Al hergestellt durch
SPF DB

H.A. Lipert, MRS-Symp. Proc. 39, 1985, S. 351

Bild 5: Nachbrenner-Gehäuseteil aus Ti₃Al, hergestellt durch SPFDB.

Im Hinblick auf Bauteile solcher Art hat der Werkstoff als Mindestvoraussetzung die folgenden beiden Forderungen zu erfüllen:

- Darstellbarkeit in der gewünschten Form und Größe, und zwar in angemessener Qualität und Reproduzierbarkeit.
- Funktionserfüllung mit ausreichender Zuverlässigkeit.

Werfen wir nochmals in diesem Zusammenhang einen Blick auf Bild 2! Der z.B. für Titanaluminide vornehmlich in Frage kommende Triebwerksbereich ist der Hochdruckverdichter. Für rotierende Ringe etwa ist dann zu fordern (um nur das Vordergründige zu nennen):

- Die statische und dynamische spezifische Festigkeit muß im Temperaturbereich über 600°C jener der heute üblichen warmfesten Titanlegierungen (z.B. IMI 834) oder Nickelwerkstoffe (z.B. Inco 718, U 720 PM) überlegen sein, und das bei ausreichender Zuverlässigkeit.
- Gleichzeitig sollte die Oxidationsbeständigkeit deutlich besser als die der Titanlegierungen sein, zumindest vergleichbar mit jener der Nickel-Schmiedewerkstoffe.
- Schließlich müssen wirtschaftlich vertretbare Herstell- und Weiterverarbeitungsverfahren zur Verfügung stehen.

3. Folgerungen

Soweit man das heute beurteilen kann, ist die Kombination attraktiver spezifischer Festigkeit mit ausreichender Oxidationsbeständigkeit noch das geringste Problem. Zu zentralen Fragen werden vielmehr:

- Das qualitätssichere, reproduzierbare und wirtschaftliche Herstellverfahren.
- Ausreichende Zuverlässigkeit bezüglich Lebensdauer und unerwartetem Versagen.

Letztendlich gemeinsame Ursache beider Probleme ist die den Aluminiden eigentümliche Sprödigkeit. Mit dieser fertigzuwerden, ist somit der Schlüssel für eine nutzbringende Anwendung. Man kann dazu grundsätzlich zwei verschiedene Entwicklungsphilosophien verfolgen. Welche von beiden letztendlich die erfolgreichere sein wird, ist aus meiner Sicht heute noch unentschieden. Die beiden Wege sind:

- Duktilisierung, z.B. durch legierungstechnische Maßnahmen (z.B. Borzusatz).
- Orientierung am Beispiel der Strukturkeramik, was heißen soll: Man nehme die Sprödigkeit dieser Werkstoffe als gottgegeben in Kauf und verwende die in- zwischen mit Strukturkeramik gesammelte reichhaltige Erfahrung, um die IP- Werkstoffe auch für lastübertragende Strukturbauteile akzeptabel zu machen.

Beim ersten Weg gerät man in ein anscheinend unausweichliches Dilemma: In dem Maße wie die Duktilität steigt sinkt die Festigkeit auf schließlich unattraktive Werte. Ich glaube deshalb, daß dieser Weg nur in Verbindung mit einem weiteren Verstärkungsmechanismus wie z.B. Faser- oder Partikelverstärkung gangbar ist.

Der zweite Weg erfordert ein recht radikales Umdenken beim Werkstoffingenieur, beim Konstrukteur und bei der Festigkeitsberechnung, mir persönlich scheint er aber mit den Erfahrungen an Strukturkeramik in vielen Fällen gangbar. Es wäre sehr interessant, hier auf die Details einzugehen. Das verbietet aber leider die Vortragszeit. Lassen sie mich deshalb ohne Beweis nur die dann zentralen Forderungen nennen:

- Exreme Reinheit sowie extreme Begrenzung bezüglich Fehlstellenhäufigkeit und -größe.
- Hoher k_{IC} -Wert.
- Hoher Weibullmodul als Ausdruck einer günstigen Fehlstellenstatistik.
- Neue Konzepte der Lebensdauerberechnung und -absicherung auf probabilistischer Basis.

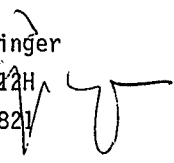
4. Schlußbemerkung

Es wird Ihnen nicht entgangen sein, daß der Vortrag eigentlich nur Fragen aufgeworfen und Ziele markiert, aber keine Lösungen geboten hat. Dies entspricht in der Tat der heutigen Situation. Ehe diese Stoffgruppe zu einer serienmäßig nutzbaren Werkstoffgruppe geworden sein wird, ist eine Fülle von Entwicklungsarbeit zu leisten. Der zu erwartende technische Gewinn ist aber hoch. Packen wir es also an!

Dr. Eßlinger

V0086N/12H

er/mz 3821



EB-A

Konstruieren mit spröden Werkstoffen

Wolfgang Krüger

MTU Motoren- und Turbinen-Union
München GmbH

Seminar "Intermetallische Phasen als Strukturwerkstoffe
für hohe Temperaturen"
Hagen, 30./31.10.1990

1 Einleitung

Eine Gruppe von intermetallischen Phasen hat besonders im unteren Temperaturbereich eine sehr geringe Duktilität im Vergleich zu den im Triebwerksbau eingeführten Nickel- oder Kobaltbasis-Legierungen. Bei dem Entwurf von Triebwerkskomponenten aus diesen Werkstoffen kann auf die Erfahrungen mit spröden Materialien durch Arbeiten in Keramik-Technologie-Programmen (/1,/2,/3/) zurückgegriffen werden.

Die Gründe, die für den Einsatz von intermetallischen Phasen im Triebwerksbau sprechen, sind Gewichtsreduzierung und Kühlluftersparung.

Im folgenden werden konventionelle "duktiler" und kühlluftsparende "spröde" Bauweisen von einigen heißen Komponenten (Brennkammer, Turbinenleit- und Turbinenlaufschaufel) beschrieben. Die "spröden" Komponenten befinden sich noch in der Forschungs- bzw. Entwicklungsphase.

2 Brennkammer

Die Brennkammer einer Gasturbine hat die Aufgabe, eine bestimmte Menge von fein zerstäubtem Brennstoff auf engem Raum in komprimierter Luft vollständig zu verbrennen. Dabei entstehen in der Primärzone, d. h. im vorderen Bereich der Brennkammer Gastemperaturen von ca. 2.200 bis 2.500 K. Die Temperaturerhöhung führt zu einer Expansion und damit zu einer Beschleunigung des Gasstromes.

Im hinteren Teil der Brennkammer wird durch geeignete Zumischung von Verdichterluft, die noch nicht am Verbrennungsprozeß teilgenommen hat, die Gastemperatur auf das für die nachfolgende Turbinenstufe zulässige Niveau gesenkt.

Bei der Gestaltung einer Brennkammer aus einer im Triebwerksbau eingeführten Nickel- oder Kobaltbasis-Legierung muß darauf geachtet werden, daß die Wandtemperatur aus Gründen der Bauteilfestigkeit 1.100 bis 1.200 K nicht überschreitet. Das bedeutet, der direkte Kontakt der heißen Verbrennungsgase mit der Innenwand sollte verhindert werden.

Dies wird, wie Bild 1 zeigt, durch die Anordnung mehrerer Ringschlitze erreicht, durch die Kühlluftfilme parallel zur Wand ausgeblasen werden.

Neben dem höheren Fertigungsaufwand für die Ringschlitze hat diese Bauweise den Nachteil, daß eine beträchtliche Menge verdichteter Luft zum Kühlen der Brennkammerwand benötigt wird. Diese Luftmenge fehlt beim Mischungsvorgang im hinteren Bereich der Brennkammer, durch den eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung des austretenden Gasstroms erreicht werden soll.

Durch die Verwendung von thermisch höher belastbaren Brennkammerwerkstoffen wie z. B. Siliziumkarbid oder Titandisilizid kann auf die Wandkühlung weitgehend verzichtet werden. Da diesen Werkstoffen die Fähigkeit, sich bei Überlastung plastisch zu verformen und damit Spannungsspitzen abzubauen, ganz bzw. nur in bestimmten Temperaturbereichen fehlt, ist eine besonders präzise beanspruchungsgerechte Gestaltung des Bauteils erforderlich.

Bei dem Entwurf der Brennkammer aus einem dieser Werkstoffe (SiC) waren die Forderungen des Konstruierens mit spröden Werkstoffen mit denen der Verbrennungstechnik und der Aerodynamik zu vereinbaren. Beim Konstruieren wurde auf gleichmäßige, möglichst dünne Wandstärke geachtet, um Thermospannungen besonders bei stationärem Betrieb niedrig zu halten. Außerdem wurde versucht, Querschnittssprünge zu vermeiden, durch deren Steifigkeitsunterschiede Spannungsspitzen verursacht werden können.

Die Belange der Verbrennungstechnik und der Aerodynamik wurden dadurch berücksichtigt, daß die Zunahme der Strömungsquerschnitte der Volumenzunahme des Gasstromes durch Verbrennung und Luftzufuhr entsprach und daß Knickstellen und Absätze in der Kontur des Flammrohres vermieden wurden, die zur Stabilisierung von Strömungswirbeln, d. h. zu unerwünschten Flammhaltern führen würden.

In Bild 2 ist die Brennkammer dargestellt, die durch ihre konische Form den genannten Forderungen Rechnung trägt. Diese Brennkammer wurde mehrere hundert Stunden bei Gastemperaturen am Brennkammeraustritt von 1625 K erfolgreich getestet.

3 Turbinenleitschaufel

3.1 Funktion

Die Hochdruckturbinen-Leitschaufeln gehören wie die Brennkammer zu den thermisch sehr hoch belasteten Bauteilen einer Gasturbine. Sie haben die Aufgabe, den von der Brennkammer kommenden Heißgasstrom zu beschleunigen und umzulenken.

Die Beschleunigung des Gasstromes, d. h. die Umwandlung von potentieller in kinetische Energie erfolgt in den durch Leitschaufeln und Deckbänder gebildeter Düsen. Die Umlenkung des Gasstromes, die für eine optimale Energieumsetzung im nachfolgenden Turbinenlaufrad erforderlich ist, wird durch die gewölbte Profilform der Leitschaufeln erreicht.

3.2 Konventionelle Bauweise

Die HDT-Leitschaufeln von Flugtriebwerken, die heute im Einsatz sind, werden als Präzisionsfeingußteile aus Nickel- oder Kobaltbasis-Legierungen ausgeführt (Bild 3). Die Temperatur des Heißgasstromes ist bis zu 700 K höher als die zulässige Wandtemperatur dieser Komponente. Deshalb muß bei dieser Bauweise ein aufwendiges, hocheffektives Kühlsystem in die Leitschaufel integriert werden.

Im Bild 4 ist eine Variante eines derartigen Kühlsystems dargestellt. Die HDT-Leitschaufel wird innen mit Verdichterluft konvektiv gekühlt. Durch die Struktur der Kühlkanäle wird eine optimale Ausnutzung der Kühlwirkung der wertvollen Verdichterluft erreicht.

Die vom Heißgas benetzten Oberflächen der Leitschaufel werden zusätzlich durch Kühlluftausblasung, die möglichst nur im Bereich der Grenzschicht wirksam werden sollte, gekühlt.

3.3 Hybridbauweise

Der Kühlluftbedarf des HDT-Leitkranzes eines militärischen Flugtriebwerkes neuerer Bauart beträgt etwa 7 bis 10 % des Massendurchsatzes des Verdichters. Wenn es wie bei der Brennkammer auch hier gelingt, einen thermisch wesentlich höher belastbaren Leitschaufelwerkstoff einzusetzen, kann der Kühlluftbedarf erheblich verringert werden. Als Werkstoff mit höherer Einsatztemperatur wurde gesintertes Siliziumkarbid und die intermetallische Phase Titandisilizid näher betrachtet.

Der Nachteil dieser Hochtemperaturwerkstoffe ist wie schon erwähnt die geringe bzw. fehlende Duktilität. Um Leitschaufeln aus diesen Werkstoffen in Gasturbinen integrieren zu können, müssen neue Schaufelkonzepte entwickelt werden, die der fehlenden Duktilität Rechnung tragen.

Im Rahmen eines Technologieprogrammes wurde ein Leitschaufelkonzept entworfen, bei dem die Funktionen Hei gasf hrung und Kraftübertragung getrennt sind. Für die vom Heißgas benetzten Bereiche der Leitschaufel wurde zunächst gesintertes Siliziumkarbid eingesetzt, ein Werkstoff, der Wandtemperaturen von ca. 1900 K erträgt. Die tragende Struktur der Leitschaufel, die die äußeren Kräfte aufnimmt und an der sich die aerodynamischen Kräfte des Leitschaufelprofils abstützen, wurde aus einer Nickelbasis-Legierung hergestellt (Bild 5).

Gestaltungskriterien

Bei der Gestaltung des SSiC-Leitschaufelmantels und beim Integrieren dieses Bauteils in die metallische Tragstruktur mußten bestimmte Konstruktionskriterien berücksichtigt werden.

Für die Gestaltung des keramischen Leitschaufelmantels gilt:

- Einfache Formen mit möglichst gleicher Wandstärke verwenden. Dadurch werden Thermospannungen besonders bei instationären Betriebszuständen niedrig gehalten.
- Kerben, Nuten und scharfe Kanten vermeiden. Sie bilden häufig den Ausgangspunkt für Risse. Deshalb alle Kanten des Bauteils verrunden.
- Temperatur- und Festigkeitsrechnungen (FE-3D) durchführen und zwar für stationäre und instationäre Betriebszustände.
- Minimierung der Bauteilbelastung anstreben. Dies gilt besonders für Zugspannungen. Durch Verringerung der Belastung wird die Lebensdauer erhöht.

Für den Einbau des keramischen Leitschaufelmantels in die Metallstruktur gelten folgende Regeln:

- Die thermische Dehnung des Keramikteils nicht behindern.
- Die Krafteinleitung über große Flächen vornehmen, Punktbelastung vermeiden, Hertz'sche Pressung niedrig halten.
- Keilzentrierung vermeiden, da Gefahr der Selbsthemmung (Klemmen) besteht.
- Für statisch bestimmte Auflage sorgen, d. h., z. B. keine Doppelzentrierung verwenden.

- Bei hohen Bauteiltemperaturen den direkten Kontakt zwischen Metall und Keramik vermeiden, d. h., immer Wärmeisolatoren verwenden. Isolatoren verringern die Temperaturgradienten im Kontaktbereich.
- Wenn möglich, ein "fail-safe"-Verhalten der Leitschaufel anstreben, d. h., ein Riß im Keramikteil sollte nicht gleich zum Ausfall der Komponente führen.

Aufbau des Hybridleitschaufelsegmentes

Der Aufbau des Leitkranzsegmentes in Hybridbauweise zeigt Bild 6. Die Hauptbestandteile sind das metallische Außen- und Innendeckband mit einer Zirkonoxidbeschichtung im heißen Bereich, der metallische Schaufelkern mit Reflexionsschicht und der Leitschaufelmantel aus gesintertem Siliziumkarbid.

Die Außen- und Innendeckbänder bilden zusammen mit den zwei Schaufelkernen die tragende Struktur des zweischaufeligen Segmentes. Der keramische Leitschaufelmantel, der aus einem Hohlprofil und zwei Plattformabschnitten besteht, umschließt den metallischen Schaufelkern. Er ist in den mit Zirkonoxid beschichteten Ausnehmungen des Außen- und Innendeckbandes schwimmend gelagert. Durch diese Bauweise wird die Trennung der Funktionen Kraftübertragung und Heißgasführung verwirklicht.

Bei der Gestaltung des keramischen Leitschaufelmantels und beim Integrieren dieses spröden Bauteils in die metallische Tragstruktur wurden die zuvor genannten Konstruktionskriterien berücksichtigt.

Das Kühlsystem für die metallischen Bestandteile der Leitschaufelsegmente ist in Bild 7 dargestellt. Die Kühlung des Außen- und Innendeckbandes erfolgte durch ein Prallkühlsystem, das durch die doppelwandige Bauweise realisiert wird. Der Schaufelkern, der durch die Strahlung des glühenden Keramikschaufelmantels aufgeheizt wird, wurde mit einer Vielzahl von Längskühlbohrungen versehen und erhielt zusätzlich im Bereich des Keramikschaufelmantels eine Reflexionsschicht. Durch die effektive Kühlung der Deckbänder und des Schaufelkerns werden diese Teile vor Überhitzung geschützt.

Test im Heißgas

Die Hybridleitkranzsegmente wurden über mehrere hundert Stunden bei einer Heißgastemperatur über 1800 K getestet. Der Versuch war erfolgreich. Nur an einem keramischen Leitschaufelmantel entstand ein Riß im Profilbereich. Die Ursache war ein Schaden im Heißgaspfad des Prüfstandes, der einen Kaltlufteinbruch zur Folge hatte. Diese Kaltluftsträhne hat zu überhöhten Thermospannungen und damit zu einem Riß im Keramikteil geführt.

Trotz des Risses blieb die Leitschaufel funktionsfähig, denn durch die gute Fixierung des keramischen Leitschaufelmantels in den Ausnehmungen der metallischen Deckbänder und durch den gezackten Bruchverlauf trat nur ein sehr geringer Versatz der beiden Bruckstücke zueinander auf. Die Bedingung des "fail safe"-Verhaltens wurde erfüllt.

Nach dieser Versuchsreihe wurden Leitschaufelmäntel aus Titandisilizid hergestellt und bei einer Heißgastemperatur von 1500 K getestet. Beim Aufheizvorgang entstanden Risse im Leitschaufelmantel. Die Bauteile werden zur Zeit im Werkstofflabor untersucht.

4 Turbinenlaufschaufeln

Die konventionellen Turbinenlaufschaufeln besonders von Gasturbinen mittlerer bis großer Leistung sind wie die Leitschaufeln Präzisionsfeingußteile mit aufwendigem inneren Kühlsystem und Kühlfilmausblasung (siehe Bild 8). Der Kühlluftbedarf beträgt bis zu 5 % des Massendurchsatzes des Verdichters.

Auch bei dieser Komponente wurde versucht, durch den Einsatz von Siliziumkarbid als Schaufelmantelwerkstoff das Potential der möglichen Kühlluftreduzierung auszuloten. Bild 9 zeigt den Aufbau der Hybridlaufschaufel, der auf das Spröbruchverhalten von Siliziumkarbid Rücksicht nimmt.

Bei dieser Bauweise stützt sich das keramische Laufschaufelprofil über einen Tragstift mit zwei Schäften am oberen Teil des metallischen Schaufelkerns ab. Der Tragstift wird durch Hochtemperaturlöten im Schaufelkern befestigt.

Im Kontaktbereich zwischen Keramikprofil und tragender, gekühlter Metallstruktur wurden druckfeste, brillenförmige Isolatoren beigelegt. Sie verringern den Wärmefluß und die Reibkräfte und gleichen aufgrund ihres niedrigen E-Moduls Spannungsspitzen aus.

Der untere Teil des Schaufelblattes wird in einer Ausnehmung der Schaufelplattform geführt. Ein Dichtungselement dichtet den Spalt zwischen Keramikprofil und Plattform ab. Dies Element wird bei Rotation, d. h. unter Fliehkraft wirksam.

Diese Hybridlaufschaufeln (Bild 10) wurden in einigen Exemplaren gefertigt und im Kaltschleuderprüfstand getestet. Es wurden Umfangsgeschwindigkeiten um 350 m/s erreicht. Das Streuband der Werte war relativ klein.

Durch Verbesserung der geometrischen Verhältnisse im Kontaktbereich zwischen dem fliehkraftbelasteten keramischen Laufschaufelprofil und der metallischen Tragstruktur kann die Umfangsgeschwindigkeit voraussichtlich weiter erhöht werden.

5 Zusammenfassung

MTU beschäftigt sich seit längerer Zeit mit alternativen Bauweisen für heiße Triebwerkskomponenten unter Verwendung von thermisch hochbelastbaren spröden Werkstoffen. Für die Komponenten Brennkammer, Turbinenleitschaufel und Turbinenlaufschaufel wurden sowohl die "duktilen", d. h. die heute im Einsatz befindlichen Bauweisen als auch die "spröden" kühlluftsparenden Bauweisen beschrieben.

Da das Spektrum der intermetallischen Phasen von Werkstoffen mit duktilem bis sprödem Bruchverhalten reicht, wird sich der Konstrukteur bei der Gestaltung der Komponenten mehr an der "spröden" bzw. mehr an der konventionellen Bauweise orientieren.

6 Quellennachweis

- /1/ W. Hüther Entwicklung von hochwarmfesten Keramikbauteilen für
W. Krüger Gasturbinen
BMFT-Forschungsbericht T84-006
- /2/ W. Hüther Metall-Ceramic Guide Vanes-New Design Concept
W. Krüger ASME-Paper 89-GT-334
- /3/ W. Hüther Keramik im Triebwerksbau, Mönch-Verlag, Jahrbuch der
W. Krüger Wehrtechnik 1983

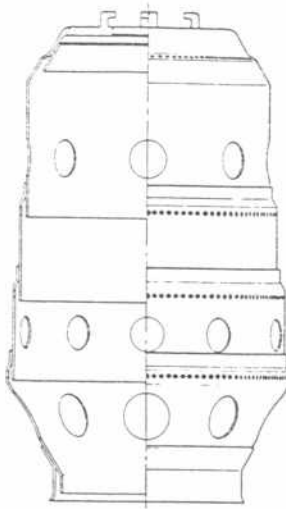


Bild 1 Metallische Brennkammer

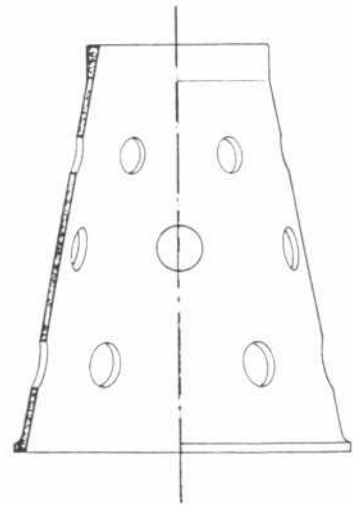


Bild 2 Keramische Brennkammer

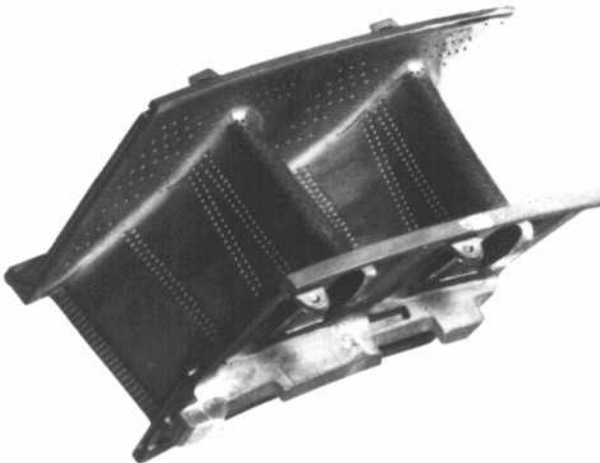


Bild 3 Hochdruck-Turbinenleitschaufel

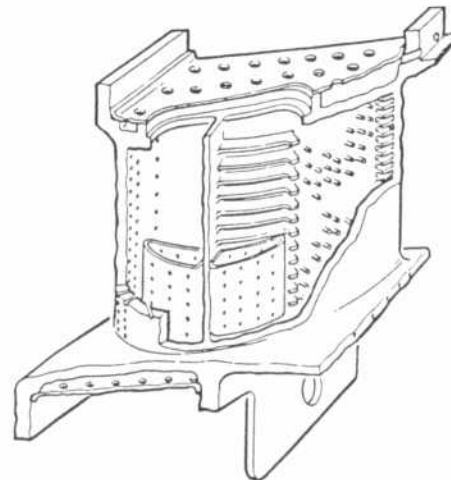


Bild 4 HDT-Leitschaufel, Kühlsystem



Bild 5 Hybridleitschaufel nach dem Test

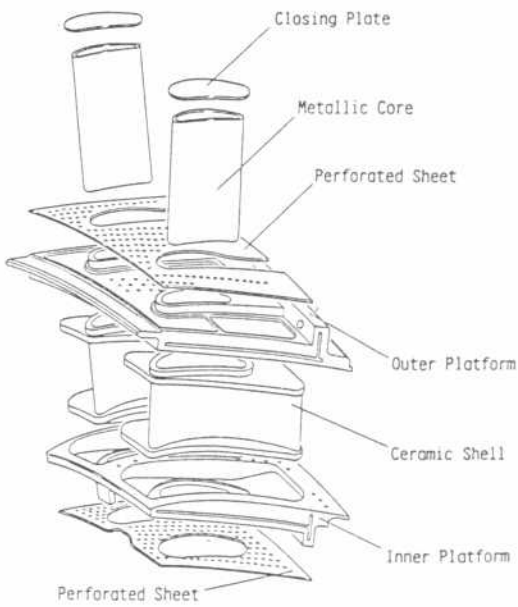


Bild 6 Aufbau der Hybridleitschaufel

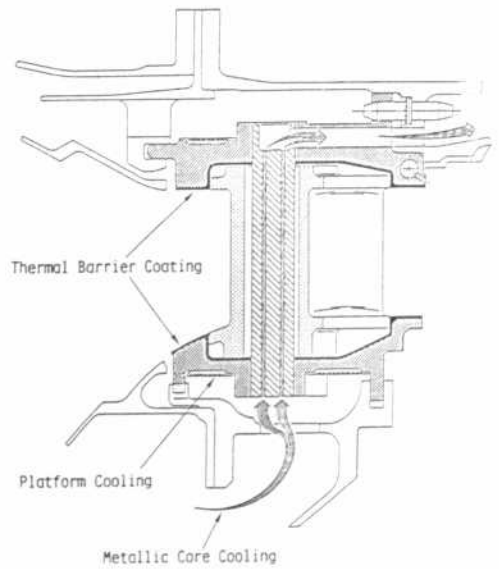


Bild 7 Hybridleitschaufel, Kühlsystem

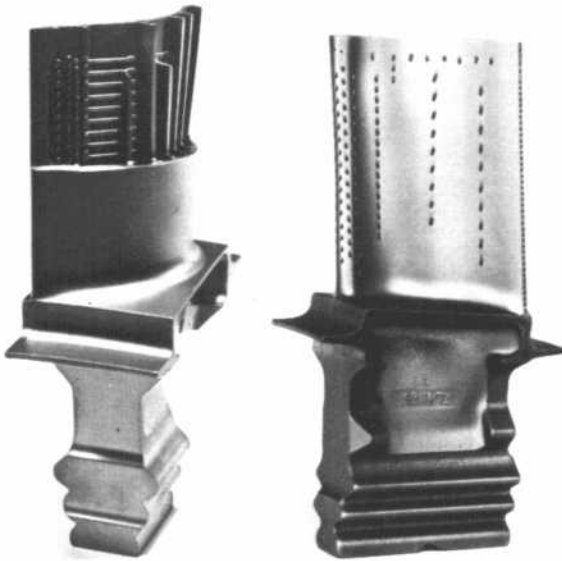


Bild 8 HDT-Laufschaukel

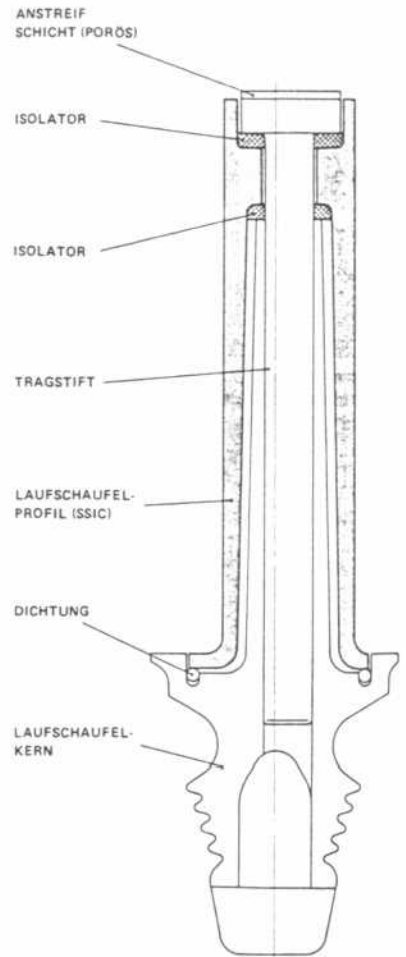


Bild 9

Aufbau der Hybridlaufschaukel

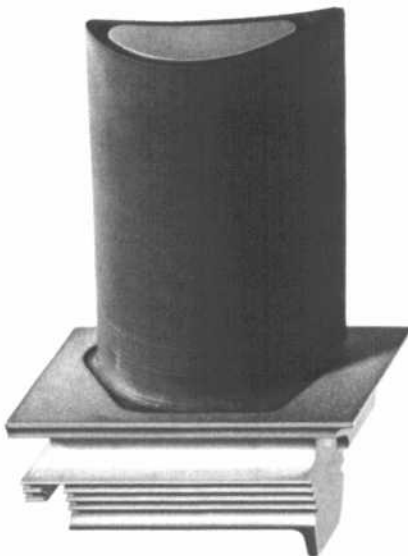


Bild 10 Hybridlaufschaukel

TiAl-Strukturwerkstoffe als Alternative für Ni-Superlegierungen im Flugtriebwerksbau

W. Smarsly

MTU Motoren- und Turbinen-Union München GmbH

1. Einsatzpotential von TiAl-Werkstoffen

Werkstoffe auf der Basis der intermetallischen Phase TiAl haben einen Stand der Entwicklung erreicht, daß Aussichten auf eine Anwendung für Fluggasturbinen bestehen/1, 2, 3/.

Im Vergleich mit Titanlegierungen haben TiAl-Werkstoffe eine höhere Kriechfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit /4/. Gegenüber Nickel-Superlegierungen ist die intermetallische Phase wesentlich leichter (ca. 50 %). Nickel-Superlegierungen werden als Werkstoff für Schaufeln, Scheiben und Gehäusen von Verdichtern und Turbinen z. Z. eingesetzter Triebwerke, wie z. B. PW 2037, bei Betriebstemperaturen oberhalb ca. 450 °C angewendet (Bild 1). Der Ersatz der Superlegierung durch ein leichteres Material mit vergleichbarer spezifischer Festigkeit bedeutet eine Steigerung des Schub/Gewichts - und Schub/Kraftstoffverbrauchsverhältnis und damit der Leistungsfähigkeit des Triebwerks /5, 6/. TiAl-Werkstoffe werden für Betriebstemperaturen bis maximal 850-900 °C entwickelt. Wird dieses Ziel erreicht, dann können die Endstufen vom Verdichter und Turbine zukünftiger Triebwerke aus der intermetallischen Phase gebaut werden.

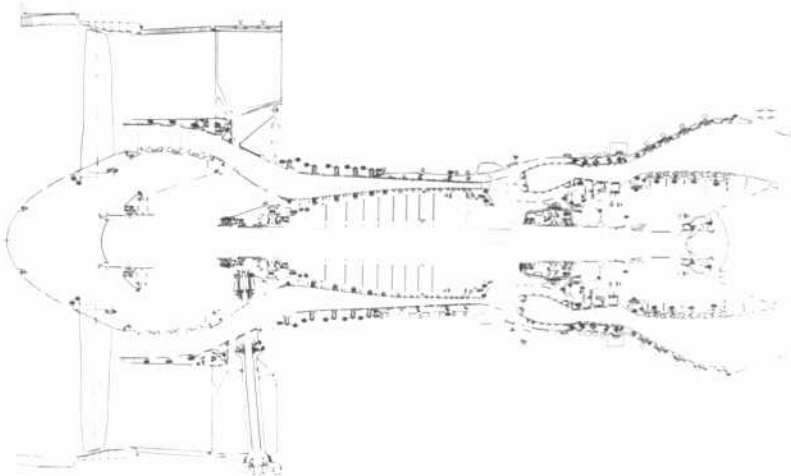


Bild 1: Flugtriebwerk PW 2037.

TiAl hat bei Raumtemperatur bis zu Temperaturen von 500-600 °C eine im Vergleich zu Superlegierungen geringe Duktilität und Bruchzähigkeit. Für Verdichter- und Turbinenscheiben, eine hochbeanspruchte und für die Sicherheit des Flugbetriebes äußerst kritische Komponente, ist deshalb unter Berücksichtigung des derzeitigen Entwicklungsstandes, der intermetallische Werkstoff noch nicht geeignet. Es besteht jedoch ein durchaus realistisches Potential für Lauf- (Bild 2) und Leitschaufeln sowie Gehäuse der Niederdruckturbinen. Die dort bisher eingesetzten herkömmlichen schwereren Superlegierungen, wie z. B. IN 718 und IN 713C, könnten bei erfolgreicher Entwicklung durch ein Material auf der Basis TiAl ersetzt werden. Weiterhin sind Anwendungen als Verdichterwerkstoff, z. B. für Leitschaufeln und Gehäuse und für Außengehäuse von Brennkammern von Interesse. Durch den Einsatz von TiAl-Basis Werkstoffen, anstelle von Ni-Superlegierungen für die geeigneten Bauteile, kann eine Gewichtsersparnis von ca. 50 % an der Komponente, z. B. Laufschaufel, von 25 % bei der Niederdruckturbinen und von 4 % am gesamten Triebwerk (Bild 3) erzielt werden.

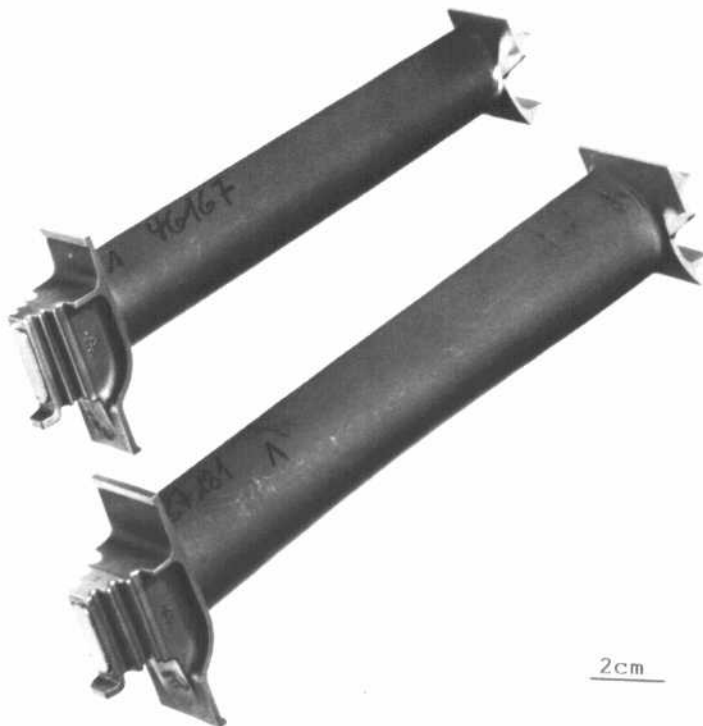


Bild 2: Laufschaufeln der Niederdruckturbinen des PW 2037 Triebwerks.

2. Eigenschaften von TiAl und Ni-Superlegierungen im Vergleich

Entscheidend für die Einführung von TiAl-Werkstoffen im Triebwerksbau sind ihre anwendungsrelevanten Eigenschaften, die gemessen an den Anforderungen der Betriebsbedingungen, die Eignung des neuen Werkstoffes unter Beweis zu stellen haben. In Tabelle 1 sind die besonders wichtigen Eigenschaften aufgelistet, die für den Einsatz von Werkstoffen für Komponenten der Niederdruckturbine gelten, wobei in allen Fällen eine ausreichende Kriechfestigkeit bei Betriebstemperatur verlangt wird. Ni-Superlegierungen erfüllen diese Eigenschaften bis zu bestimmten Grenztemperaturen, wie z. B. $\sim 600^\circ\text{C}$ für IN 718 und $\sim 900^\circ\text{C}$ für IN 713 C (Bild 4). Bezüglich statischer und dynamischer Festigkeit und Beständigkeit in korrosiver und oxidierender Heißgasatmosphäre werden diese Werkstoffe bis zu den genannten Temperaturen angewendet.

TiAl-Werkstoffe sind bislang nur im Labormaßstab hergestellt worden und das in einem weiten Spektrum unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, Gefügeausbildung und Herstellparameter. Für einen speziellen Werkstoffzustand, ausgewählt aus den vorhandenen Versuchsmaterialien, sind nur wenige bestimmte physikalische und mechanische Eigenschaften bestimmt worden, wie z. B. Zugfestigkeit bei Raumtemperatur bis 900°C und Oxidationsbeständigkeit. Es fehlen die für die Anwendung notwendigen Daten für eine begründete und abgesicherte Beurteilung der intermetallischen Phase.

Bauteil	Kritische Eigenschaften
Gehäuse	Ermüdungsfestigkeit Kriechfestigkeit
Laufschaufel	Kriechfestigkeit Ermüdungsfestigkeit Heißgaskorrosion
Leitschaufel	Kriechfestigkeit Thermoermüdung Heißgaskorrosion

Tabelle 1: Kritische thermisch-mechanische Eigenschaften von Komponenten der Niederdruckturbine.

Was im wesentlichen z. Z. bekannt ist, wird im folgenden zusammenfassend beschrieben. Der Elastizitätsmodul von Ti48Al (at %) hat einen Wert von ~ 130 GPa, die Wärmeausdehnung beträgt $12.5 \mu\text{m/mK}$ bei $\sim 800^\circ\text{C}$. TiAl hat demnach eine wesentlich höhere Steifigkeit als Ti-Legierungen und geringere Wärmedehnung als Ni-Superlegierungen /4/. Die Festigkeit und Duktilität von TiAl Guß- und Pulvermaterial im Vergleich mit den Superlegierungen IN 718 und IN 713 C ist in Bild 5 dargestellt. Der Gußwerkstoff ist nach dem Induktions-Skullmeltingverfahren hergestellt worden und hat die Zusammensetzung Ti48AlCr1Si0.2. Das Material ist nicht nachverdichtet oder wärmebehandelt. Das TiAl Pulvermaterial ist durch Heißpressen und anschließenden Strangpressen von schnell abgeschreckten Ti48Al-Folien hergestellt /7/. Die absolute Streckgrenze von TiAl beträgt ca. 50 % des Wertes der Superlegierungen zwischen Raumtemperatur und 800°C . Die gewichtsspezifische Festigkeit von TiAl ist allerdings in der gleichen Größenordnung wie die der Superlegierungen bei 500 - 600°C . Oberhalb 600°C hat sowohl TiAl Guß als auch Pulvermaterial sogar eine etwas höhere auf die Dichte bezogene Streckgrenze als IN 718 und IN 713 C (Bild 6). Die Dehnung des TiAl Pulvermaterials bei Raumtemperatur beträgt $\sim 2\%$, die des TiAl Gusses $\sim 3.0\%$. Die Übergangstemperatur vom spröden zu duktilen Verhalten liegt für TiAl Guß bei $\sim 400^\circ\text{C}$, für den Pulverwerkstoff bei $\sim 550^\circ\text{C}$. Oberhalb dieser Temperaturen sind diese TiAl Werkstoffe duktiler als IN 713 C.

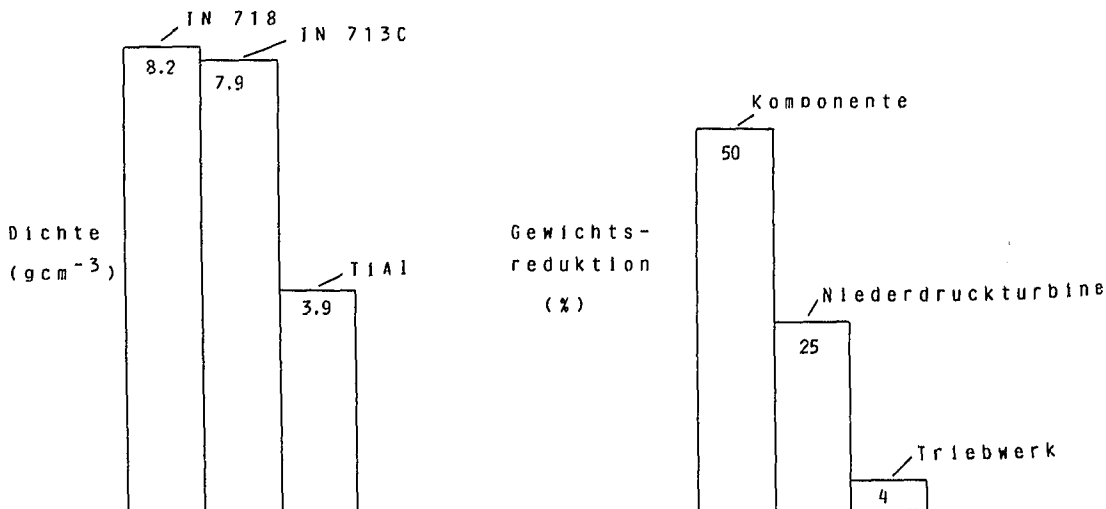


Bild 3: Gewichtsparsnis durch den Einsatz von TiAl anstelle Ni-Superlegierung in der Niederdruckturbine.

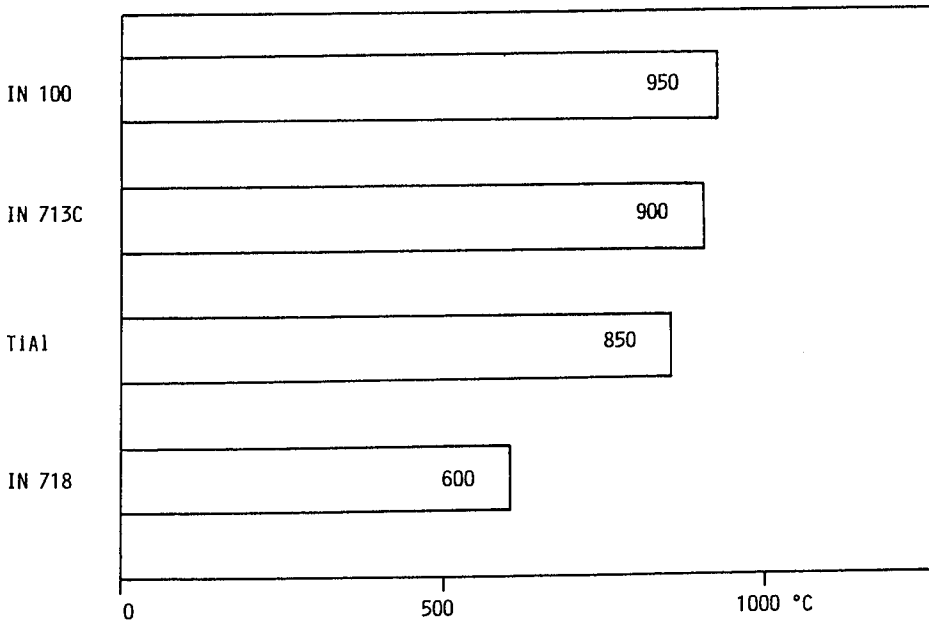


Bild 4: Vergleich des Einsatztemperaturpotentials von TiAl mit Ni-Superlegierungen.

Für die Bruchzähigkeit von TiAl-Guß sind Werte von max. $\sim 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ gemessen worden, d. h. die intermetallische Phase ist spröder und empfindlicher bezüglich ihr bruchmechanisches Verhalten als Superlegierungen, wie z. B. IN 718 mit $\sim 90 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

Gegenüber Ni-Superlegierungen, wie IN 713 und IN 100, ist die Kriechbeständigkeit und der Oxidationswiderstand der bisher untersuchten TiAl-Werkstoffe geringer /4/. Ermüdungseigenschaften sind an dem hier vorgestellten Material nicht untersucht worden.

Festigkeit, Kriechbeständigkeit, Duktilität und Bruchzähigkeit der intermetallischen Phase können durch thermomechanische Behandlung weiter optimiert werden /2, 3, 4, 6/. Die Oxidationsbeständigkeit wird durch Zulegieren von Nb oder Ta verbessert. Die hier diskutierten Eigenschaften des TiAl Materials repräsentieren den Stand der erst begonnenen Entwicklung dieses neuen Werkstoffes. Eine Verbesserung der Eigenschaften durch Optimierung von chemischer Zusammensetzung, Herstellparameter und Gefüge ist in Zukunft zu erwarten.

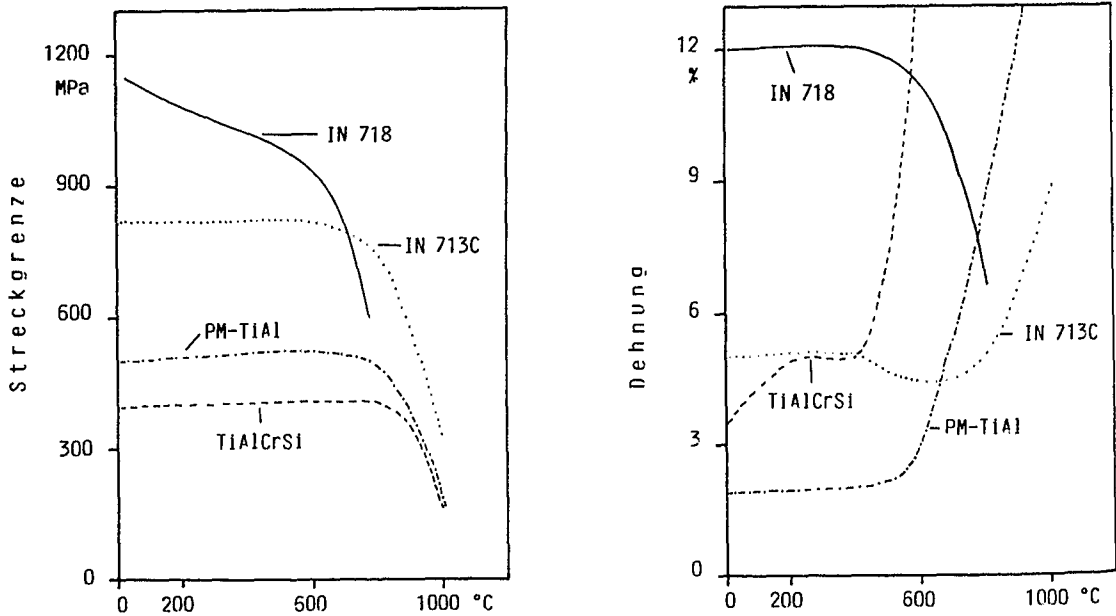


Bild 5: Streckgrenze und Dehnung vom TiAl und Ni-Superlegierungen.

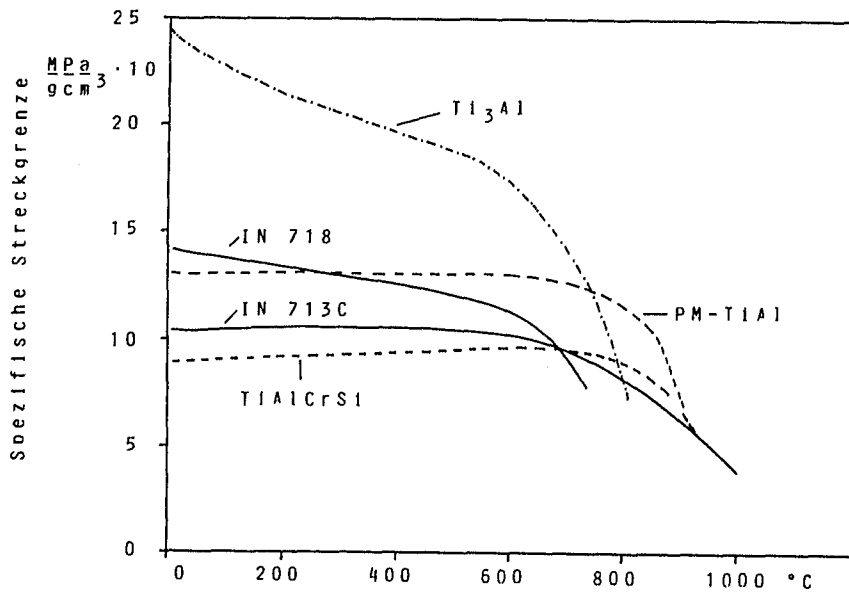


Bild 6: Gewichtsspezifische Festigkeit von Ti-Aluminiden und Ni-Superlegierungen.

3. Herstellverfahren für Triebwerksbauteile aus TiAl

TiAl-Werkstoffe lassen sich mit bekannten Verfahren der Guß- und Schmiedetechnik sowie Pulvermetallurgie /2, 3. 4, 5, 7/ verarbeiten. Gegenüber herkömmlichen metallischen Werkstoffen ist jedoch ein höheres Maß an Reinheit von Fremdelementen, engere Toleranzgrenzen der chemischen Bestandteile und geringere Anzahl und Abmessungen von Fehlern, wie Fremdphasen, Poren und Mikrorissen besonders zu berücksichtigen. Bei Ni-Superlegierungen wird für Triebwerksbauteile eine Fehlergröße von $<100\text{ }\mu\text{m}$ akzeptiert. Für TiAl-Werkstoffe ist eine maximale Fehlergröße von $<10\text{ }\mu\text{m}$ anzustreben. Der Sauerstoffgehalt ist auf 500-700 ppm zu begrenzen. Im Vergleich zu Ti-Legierungen sind ebenso geringere Gehalte bei weiteren Gasen wie Stickstoff und Wasserstoff einzustellen.

Verunreinigungen und Fehler führen zu Verringerung der Duktilität und Bruchzähigkeit sowie Festigkeit und Lebensdauer, der im Vergleich mit herkömmlichen Legierungen empfindlicheren intermetallischen Phasen. Die Herstellung von Gußmaterial erfolgt durch Schmelzen der Ausgangsmaterialien in einem wassergekühlten Kupferbehälter, sogenannter Skull, mittels Lichtbogen oder Plasmastrahl unter Edelgasatmosphäre bei Unterdruck. Durch Umschmelzen wird der Gußblock lunkerfrei, feinkörnig und chemisch homogener.

Aus dem Gußblock erhält man Feingußteile, z. B. Schaufeln, durch Vakuum--Schleuderguß. Beim Feinguß kann im Prinzip die für Titanlegierungen bewährte Technik, z. B. bezüglich des verwendeten Formschalenmaterials, angewandt werden. Das Schmieden von TiAl ist unter isothermen Bedingungen erfolgreich gelungen. Durch Walzen, gekapselt in Refraktärmetall sind experimentell Blechstücke hergestellt worden. Die Umformtechnik, sei es Schmieden, Strangpressen oder Walzen, ist für TiAl allerdings noch nicht weit fortgeschritten und eine für die Anwendung gangbare Herstellroute muß noch entwickelt werden.

Pulvermetallurgisch erhält man Halbzeuge und Bauteile durch Elementpulver oder Legierungspulververfahren. Legierungspulver wird durch Gasverdüsung der Schmelze, Zerstäubung einer rotierenden Elektrode aus TiAl oder Hochgeschwindigkeitsmahlen in Kugelmøhlen hergestellt. Das Pulver wird gekapselt und durch heißisostatisches Pressen oder Strangpressen verdichtet. Für schnell abgeschreckte Pulver werden spezielle Verfahren wie melt spinning oder splat cooling /7/ angewandt.

Bei dem Elementpulververfahren /8/ wird eine Mischung aus Titan- und Aluminiumpulver durch Vakuumheißpressen und Strangpressen verdichtet. Die vorverdichteten Elementpulverpreßlinge lassen sich durch Schmieden, Walzen und mechanische Bearbeitung zu Halbzeugen, wie Bleche und Folien oder Bauteilen, z. B. Gehäuseteile, weiterverarbeiten. Durch anschließendes Reaktionsheißpressen wird aus der Elementpulvermischung durch Diffusion die intermetallische Phase TiAl gebildet. Die Elementpulverroute ist kostengünstiger als Legierungspulververfahren, da verfügbares Titan und Aluminiumpulver verwendet werden kann und konventionelle Verdichtungs- und Umformeinrichtungen der Halbzeugindustrie ausreichend sind.

Die pulvermetallurgischen Verfahren bieten den Vorteil geringeren Rohstoffeinsatzes zur Bauteilherstellung, d. h. sogenannte endkonturnahe Verarbeitung. Die pulvermetallurgischen eingestellten Gefüge sind feiner und homogener als Gußgefüge. Allerdings besteht der Nachteil höherer Kosten, bei Anwendung spezieller Pulverherstellverfahren, wie z. B. Flüssiggasverdüsung und größerer Aufwand die Gasgehalte und Verunreinigungen unter dem angestrebten Mindestgehalten einzustellen.

Welches der schmelz-, umform- und pulvermetallurgischen Verfahren sich für die Halbzeug- und Bauteilherstellung (Tabelle 2) durchsetzen wird ist z. Z. nicht entschieden. Die Untersuchung der Machbarkeit und Eigenschaften von Probenmaterial und Prototypen nach den verschiedenen Verfahren im Vergleich wird in Zukunft ihre Eignung für, z. B. der Gehäuseproduktion, zeigen.

Bauteil	Verfahren
Gehäuse	Feinguß
	Pulvermetallurgie:
	- Legierungspulver
	- Elementpulver
Lauf- und Leitschaufeln	Feinguß
	Schmieden

Tabelle 2: Herstellverfahren für TiAl-Triebwerkskomponenten.

4. Ausblick

Bei der Entwicklung der TiAl-Werkstoffe sind Fortschritte bisher bei der grundsätzlichen Machbarkeit bestimmter Herstelltechniken im Labormaßstab, wie z. B. Feinguß und Pulvermetallurgie, erzielt worden. Die weitere Optimierung der Herstellung von Halbzeugen und Bauteilen sowie die Prüfung der Verfahren zur industriellen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit steht noch bevor. Dabei sind vor allem geeignete Wege in der Umformtechnik, d. h. für das Schmieden und Walzen, aufzufinden und gangbar zu machen. Eine gewisse Datenbasis der physikalischen und thermisch-mechanischen Eigenschaften ist erarbeitet und grundlegende Erkenntnisse über den Zusammenhang von Herstellungsparametern, Mikrostruktur und Eigenschaften sind gewonnen worden.

Die notwendigen, umfangreichen anwendungsrelevanten Daten, gemessen an Proben und Prototypen unter einsatznahen Bedingungen, wie besonders Ermüdungseigenschaften, Zeitstandverhalten und bruchmechanische Eigenschaften, sind in zukünftigen Vorhaben und Untersuchungen noch zu ermitteln.

Nach der Schaffung einer Herstellroute und ersten Datenbasis bleiben noch Fragen nach Berechnung und Konstruktion, fertigungstechnische Probleme, wie z. B. Fügbarkeit, der Qualitätssicherung und Wirtschaftlichkeit offen. Bis zur erfolgreichen Einführung von TiAl-Werkstoffen in zukünftige Triebwerke sind somit noch umfangreiche und erhebliche Anstrengungen in der Werkstofftechnik, dem Triebwerksbau und der Materialwirtschaft zu leisten.

Literatur

- /1/ Lipsitt, H.A.: Titanium Aluminides - An Overview,
"High Temperature Ordered Intermetallics Alloys I",
MRS 39 (1985) S. 351/364.
- /2/ Freeman, W.: On Processing of Titanium Aluminides," GAMI Conf. on
Aluminides", Monterey, CA, 1989.
- /3/ Froes, F.H.: Titanium Aluminides: Science, Technology and Commercial
Potential, ebd.
- /4/ Kim, Y.-W.: Intermetallic Alloys Based on Gamma Titanium Aluminide,
J. of Metals, July (1989) S. 24/29.

- /5/ EBlinger P., Smarsly, W.: IP-Werkstoffe für Triebwerkbauteile.
"VDI Berichte Nr. 797 (1990), S. 153/163".
- /6/ Khan, T., et al.: Intermetallics for Structural Applications,
"High Temperature Materials for Power Engineering Conf., Liege, BE, 1990".
- /7/ Huang, S.-C., Hall, E.L.: Microstructure and Deformation of Rapidly
Solidified TiAl Alloys, MRS PROC. Vol 133 (1989) S. 373/383.
- /8/ Smarsly, W., Dahms, M.: Processing of TiAl Structural Parts by Reaction
HIP of Precompacted Elemental Powders,
"Proc. Int. Conf. on PM, London, Vol 2 (1990) S. 86/92.

ANFORDERUNGEN AN INTERMETALLISCHE WERKSTOFFE IM STATIONÄREN GAS-TURBINENBAU.

H.W. Grünling und H.Wettstein
ABB Kraftwerke AG, Mannheim/Baden

0 ZUSAMMENFASSUNG

Der Bericht macht den Versuch, für Zukunftswerkstoffe zum Einsatz im Verdichter und im Heißgaspfad großer stationärer Gasturbinen Randbedingungen und Anforderungen zusammenzustellen. Dabei wird zunächst vorausgesetzt, daß die maximale Flammtemperatur wegen der NO_x -Emission auf 1500°C begrenzt bleibt und im Idealfall Kühlluft aus dem Verdichter nur noch für Turbineninnengehäuse und Rotor abgezweigt werden muß. Daraus resultieren hohe Anforderungen an die Einsatztemperatur neuer Werkstoffe und die für den jeweiligen Anwendungsfall geltenden weiteren technischen Eigenschaften. Es wird gezeigt, in welcher Weise die erzielbare Werkstofftemperatur die Anforderungen an andere Eigenschaften bestimmt und wie auch die Komplexität der Bauteile und damit auch die mögliche Herstelltechnologie von dieser abhängen kann.

1 EINLEITUNG

Die Entwicklungsziele für stationäre große Gasturbinen lassen sich allgemein wie folgt zusammenfassen:

- Hohe Verfügbarkeit und Zuverlässigkeit
- Hoher Wirkungsgrad und hohe spezifische Leistung
- Niedrige NO_x -Emissionen
- Niedrige spezifische Kosten.

Um diese Ziele zu erreichen, müssen Maßnahmen ergriffen werden, die auf den ersten Blick durchaus als widersprüchlich anzusehen sind [1]. Hohe Verfügbarkeit und Zuverlässigkeit ergeben sich u.a. aus konsequenter Nutzung aller Betriebserfahrungen, dem Rückgriff auf erprobte technische Lösungen, der Verwendung einfacher Prinzipien und unkomplizierter Bauteile sowie einer umfassenden Bauteilerprobung vor einem serienmäßigen Einsatz.

Niedrige Kosten sind u.a. mit einfachen, preiswert zu produzierenden Bauteilen, mit automatisierbarer, flexibler Fertigung, geringer Anzahl kostspieliger Komponenten und Baugruppen, einer anforderungsgerechten Werkstoffauswahl und Bauteilauslegung zu erzielen.

Eine Optimierung des thermischen Wirkungsgrades bzw. der spezifischen Leistung folgt dagegen physikalisch-thermodynamischen Zusammenhängen mit der Forderung nach höherer Gaseintrittstemperatur und einem passenden Verdichterdruckverhältnis. Höhere

Gaseintrittstemperaturen und/oder weniger Kühlung ergeben höhere Bauteiltemperaturen und größere Temperaturtransienten. Diese sind nur mit entsprechend warmfesten Werkstoffen in allen Turbinenstufen und günstiger Kombination physikalischer Eigenschaften (Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Wärmeausdehnung, E-Modul etc.) zu realisieren. Daraus ergeben sich Anforderungen an neue Werkstoffe mit entsprechendem Entwicklungs- und Qualifizierungsbedarf, dem Nachweis der Herstellbarkeit der geforderten Bauteile und einer ausreichenden Zuverlässigkeit.

Ein alternativer Weg, zu dem die heute verfügbaren Werkstoffe uns zwingen, ist, die Bauteiltemperaturen zu halten oder nur geringfügig zu steigern durch effektivere Bauteilkühlung oder Wärmedämmung. Dies bedeutet den Übergang zu komplizierteren Kühlsystemen und/oder der Anwendung keramischer Wärmedämmschichten - Lösungen also, die herstellungsmäßig aufwendiger sind oder für die der Nachweis ausreichender Zuverlässigkeit noch aussteht.

Beide Pfade müssen gegebenenfalls in geeigneter Weise miteinander verknüpft werden, falls die Warmfestigkeit oder andere erforderliche Eigenschaften der verfügbaren Werkstoffe für den ungekühlten Prozeß nicht ausreichen. Sehr komplizierte Kühlkonfigurationen lassen sich darüber hinaus mit den herkömmlichen Herstellverfahren (Feinguß) nicht mehr darstellen, sodaß andere Wege gesucht werden müssen, um die geforderten Eigenschaften zu erreichen.

In dem hier vorliegenden Beitrag soll nun der Versuch unternommen werden, aus den aufgezeigten Bedürfnissen Anforderungen an die neue Werkstoffgruppe der Intermetallics zu formulieren und Bauteile zu definieren, die für den Einsatz einer ersten Generation derartiger Werkstoffe in Frage kommen könnten. Dabei soll die gesamte Kette der Bauteilrealisierung betrachtet werden, und zwar vom Bauteil und seinen Anforderungen ausgehend zurück über die Herstellung oder besser Herstellbarkeit hin zum Werkstoff.

2 DENKBARE EINSATZBEREICHE FÜR INTERMETALLISCHE WERKSTOFFE

Den Aufbau einer modernen stationären Gasturbinenanlage zeigt schematisch Bild 1. Hochbeanspruchte Bereiche im Hinblick auf mechanische oder thermisch-mechanische Belastung der Bauteile sind:

- * der Verdichter mit Beschaufelung und Rotor
- * die Brennkammer mit Brennerteilen und Auskleidung (Liner)
- * die Heißgasleitung und das Heißgasgehäuse
- * die Gasturbine mit Rotor, Beschaufelung und den Wärmestaussegmenten zur Kühlluftführung für Rotor und Gehäuse.

Typische Auslegungsziele für eine moderne Gasturbine waren in der Einleitung bereits kurz interpretiert worden. Eine etwas detailliertere Analyse der Zusammenhänge zeigt, daß für den reinen Gasturbinenprozeß die Optimierung nicht nur eine Erhöhung der Temperatur sondern auch die Erhöhung des Verdichterdruckverhältnisses notwendig macht, mit entsprechenden Anforderungen an den Verdich-

ter, die hier nicht weiter behandelt werden sollen. Beim Kombiprozeß dagegen kann man allein durch die Anhebung der Turbineneintrittstemperatur nennenswerte Verbesserungen erzielen. Geht man diesen Weg, so ergeben sich für die Bauteile im Heißgaspfad Randbedingungen, wie sie in Tabelle 1 zusammengestellt sind [2]. Die Berücksichtigung von Rotor und Innengehäuse erfolgt hier nicht weiter, da aufgrund der Bauteilgrößen der Einsatz von IP-Werkstoffen nicht in Frage kommen dürfte.

3. ANFORDERUNGEN

3.1 VERDICHTERBESCHAUFELUNG

Die Verdichterfrontstufe arbeitet zwar bei Raumtemperatur, jedoch unter den größten mechanischen Belastungen. Das liegt daran, daß die von ihr bestrichene Fläche leistungsbestimmend ist, und daß dabei der Außendurchmesser möglichst klein sein soll, um die Spitzenmachzahl in Grenzen zu halten. Große Verdichter haben daher in der ersten Stufe kleine Nabendurchmesser mit entsprechend beengten Platzverhältnissen für die Verankerung der fliehkraftbeanspruchten Schaufeln am Rotor. Werkstoffe mit kleiner Dichte, hoher Steifigkeit und Festigkeit sind daher für die erste Laufreihe notwendig. Heute werden vielfach Titanlegierungen dafür eingesetzt. Für Triebwerke werden aufwendige Sandwichkonstruktionen diskutiert.

Der Anforderungskatalog an einen Zukunftswerkstoff sieht daher wie folgt aus:

- geringere Dichte als Titan ($< 4.6 \text{ g/cm}^3$)
- Streckgrenze größer als die von Titan ($> 830 \text{ MPa}$)
- Körperschallgeschwindigkeit $\sqrt{E/\rho} >$ als Titan
- Beständigkeit gegenüber wässrigem Korrosionsangriff (Lochfraß, Spannungs- und Schwingungsrißkorrosion)
- ausreichende Duktilität, um kleinere Fremdkörpereinschläge durch Verformung aufzufangen
- Herstellbarkeit großer Schaufeln (typisch ca. 1 m Länge)
- Kosten vergleichbar mit Titanlegierungen.

Bei den nachfolgenden Verdichterstufen kann ein solcher Werkstoff auch eingesetzt werden, jedoch genügen dafür die bereits heute eingesetzten hochfesten und korrosionsbeständigen Stähle.

3.2 BAUTEILE IN BRENNKAMMER, HEIßGASLEITUNG UND HEIßGASGEHÄUSE

Konstruktionsprinzipien sind

- * gekühlte druckführende Struktur (z.B. Außengehäuse)

- * heiße drucklose Innenauskleidung (Liner)
- * Kühlung mit Verdichterluft

Aus Gründen der NO_x -Emission wird auch in einer thermisch optimierten Turbine eine Verbrennung mit Luftüberschuß = 2 angestrebt werden. Damit wird die Heißgastemperatur in der Primärzone bei maximal 1500°C liegen. Das System zur Kühlung des Liners ist möglichst geschlossen auszuführen, damit alle Kühlluft der Verbrennung zugeführt werden kann. Konvektionskühlung und bei Bedarf Prallkühlung stehen dabei im Vordergrund. Ob Filmkühlung zweckmäßig und ggf. weitere Luftbeimischung erforderlich ist, hängt von der Heißgastemperatur ab, die am Turbineneintritt zulässig ist und damit von der Temperaturbeständigkeit der in der Turbine verwendeten Werkstoffe.

Für die hauptsächlich thermisch hoch beanspruchten Auskleidungen ist die Verwendung intermetallischer Werkstoffe denkbar. Sie können als Ziegel oder Schindeln überlappend oder als Wärmestausegmente bzw. Abschirmplatten auf Stoß angeordnet werden. Eine Verankerung erfolgt in der druckführenden Struktur. Innengehäuse werden z.Zt. auch als selbsttragende Schweißkonstruktion ausgeführt, die bis auf weiteres für die hier diskutierte Werkstoffgruppe wohl ungeeignet ist.

Die wesentlichen Anforderungen an neue Werkstoffe für Auskleidungselemente ergeben sich aus der Heißgastemperatur in den jeweiligen Zonen bis zum Turbineneintritt und dem Thermoschock bei Volllastabschaltung oder beim Start (Zündvorgang). Daraus ergibt sich eine Anforderung an eine Dehnungswechselamplitude, die sich bei den herrschenden Wärmeübertragungsbedingungen aus der Temperaturdifferenz, der Wärmeausdehnung des betrachteten Werkstoffes und dessen Wärmeleitfähigkeit errechnet. Ein niedriger Wärmeausdehnungskoeffizient ist für diese Beanspruchung günstig. Die Wärmeleitfähigkeit sollte einerseits im Hinblick auf die Wärmedämmwirkung gering sein, andererseits aber hoch im Hinblick auf die transienten Beanspruchungen. Die statischen mechanischen Beanspruchungen sind dagegen gering. Hochzyklische Beanspruchungen durch Verbrennungslärm und Strömungsturbulenzen sind zu berücksichtigen. In Tafel 2 sind einige dieser Anforderungen spezifiziert.

3.3 GASTURBINENBESCHAUFELUNG UND WÄRMESTAUSEGMENTE

Der heutige Stand ist für die Beschaufelung in Bild 2 dargestellt. Er wurde für Flugtriebwerke entworfen [2] und durch Angaben für stationäre Gasturbinen (Zeitmaßstab, Temperaturen) ergänzt. Standard ist auch heute immer noch die Nickelbasis-Gußlegierung vom Typ IN 738 LC, die etwa bis zu Werkstofftemperaturen von 850°C eingesetzt werden kann bei einer Spannung von etwa 100 bis 150 MPa und einer Zeitstandlebensdauer von $5 \times 10^4 - 10^5$ h. Optimierte DS-Legierungen erlauben eine Anhebung der Werkstofftemperatur um weitere 30 - 50 K auf 900°C . DS-Schaufeln werden in stationären GT bereits eingesetzt, wobei jedoch mehr ihre bessere Thermoschock- und Ermüdungsfestigkeit Anlaß zum Einsatz war. Für große Bauteile von 300-500 mm Länge und Sehnenlängen von 200-250 mm ist die Her-

stelltechnologie noch nicht Standard und erfordert zusätzliche Qualifizierungsarbeit, die derzeit im Gange ist.

Eine weitere Anhebung um vielleicht maximal 50 K auf etwa 950°C versprechen Einkristallschaufeln aus ebenfalls optimierten Legierungen. Auch hierbei ist die Einführung als Standard für größere Schaufeln, wie sie in Gasturbinen der 150-200 MW-Klasse benötigt werden, noch nicht vollzogen.

ODS-Legierungen werden nur in Kleingasturbinen eingesetzt. Legierungen vom Typ MA 760 oder PM 3000 stehen an der Schwelle zum technischen Einsatz. Die Herstellung großer Querschnitte ist noch ungelöst. Durch die pulver- und schmiedetechnische Herstellung und die dadurch bedingte Begrenzung auf zerspanende oder fägetechnische Methoden zur Applizierung von Kühlsystemen ist möglicherweise eine Begrenzung in der Kühlung notwendig, bzw. aus Kostengründen erforderlich.

Stand der Technik ist die Kühlung der Schaufeln mit Verdichterluft, so daß die realen Heißgastemperaturen bei den modernsten Maschinen bei ca 1350°C liegen. Die maximalen Heißgastemperaturen dürften, wie oben bereits beschrieben, auf 1500°C begrenzt bleiben.

Die sich aus derartigen Randbedingungen ergebenden typischen Belastungen sind in Tafel 3 zusammengestellt für die oben genannten Werkstoffe bzw. Werkstoffzustände unter Zugrundelegung der in Tafel 1 zusammengestellten Randbedingungen [2]. Die Anforderungen für neue Leit- und Laufschaufellegierungen auf der Basis eines intermetallischen Werkstoffes enthält Tafel 4. Zu berücksichtigen ist die Abhängigkeit gewisser Anforderungen von physikalischen Eigenschaften der zu betrachtenden Werkstoffe. So ist für Laufschaufeln die Dichte von Bedeutung, die direkt proportional in die Fliehkraftspannungen der Schaufelquerschnitte eingeht. Deshalb sind dichtebezogene Angaben für $R_{p0,2}$ und R_m/t sinnvoll. Angestrebte Mindestlaufzeiten sind 5×10^4 , ggf. auch 10^5 h.

Die niederzyklischen Dehnungswechselamplituden stationär und transient hängen von den auftretenden Temperaturänderungen, den Wärmeübergangsbedingungen, dem E-Modul des Werkstoffes sowie seinem thermischen Ausdehnungsverhalten und seiner Wärmeleitfähigkeit ab. Vor allen Dingen bei Vollastabschaltung sind die Dehnungsamplituden groß. Niedriger Wärmeausdehnungskoeffizient und hohe Wärmeleitfähigkeit sind im Vergleich zu den heute verwendeten Legierungen eine wichtige Forderung. Auch die das Eigenschwingverhalten der Schaufel bestimmende Körperschallgeschwindigkeit $v \approx \sqrt{E/\rho}$ ist besonders für längere Laufschaufeln wichtig - also großer E-Modul und niedrige Dichte.

Nur sehr grob sind Anforderungen an Duktilität und Zähigkeit zu formulieren. Eine Mindestbruchdehnung bei RT von etwa 1.5% dürfte für die betrachteten Festigkeitsanforderungen ein realistischer Wert sein. Bei Betriebstemperaturen sollten die Werkstoffe 10% plastische Verformungsfähigkeit haben. Ähnliche Probleme bestehen bei der Bruchzähigkeit K_{IC} . Werte um $20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ sollten erreicht werden, jedoch ist hierzu noch eine genauere Analyse erforderlich. Kritisch sind Verankerungen bei einer Betriebstemperatur von etwa

400°C. Auch die Zeitstandbruchdehnung sollte einen Wert von mindestens 3% aufweisen.

Eine weitere Anforderung betrifft das Korrosionsverhalten bei Betriebstemperatur. In der heißen Stufe ist das Oxidationsverhalten lebensdauerbestimmend. In der Endstufe herrscht Heißgaskorrosion vom Typ 2 vor. Für die betrachteten Mindestlebensdauern sollte der Abtrag durch Korrosion flächig erfolgen und so gering sein, daß die mechanische Stabilität der Schaufelstruktur nicht beeinträchtigt wird. Werte < 0,5 mm Angriffstiefe wären anzustreben. Bei den hohen Temperaturen wird zunächst nicht an den Einsatz von Schutzschichten gedacht. Das Heißgaskorrosionsverhalten sollte so gut sein, daß Notlaufeigenschaften, wie sie die heute eingesetzten Werkstoffe haben, erreicht werden. Beschichtungen sind denkbar.

3.4 HERSTELLBARKEIT

Die für die Bauteilherstellung heranziehbaren Verfahren werden zwar oft durch den Werkstoff eingeschränkt, sind aber letztendlich von der Geometrie des Bauteils, seiner Komplexität (z.B. Innenkühlung) und seiner Größe abhängig. Aus Wirtschaftlichkeitsgründen sind Verfahren zur endkonturnahen Bauteilherstellung anzustreben. Aufwendige spangebende Bearbeitung sollte nach Möglichkeit vermieden werden. Sie lohnt sich nur für Spezialanwendungen oder wenn die damit erzielbaren technischen Vorteile erheblich sind. Das gleiche gilt für den Einsatz von Hochleistungsfügeverfahren für gebaute Komponenten.

Die Komplexität der Bauteile hängt auch von der Leistungsfähigkeit der neuen Werkstoffe ab. So kann z.B. auf das Innenkühlsystem einer Leit- oder Laufschaufel ganz verzichtet werden, wenn die Temperaturbeständigkeit des Werkstoffes dies erlaubt - in der ersten Turbinenstufe also ca. 1400°C. Allerdings dürfte aus Gründen der Thermoschockbeständigkeit die Herstellung relativ dünnwandiger hohler Bauteile erforderlich werden.

Tafel 5 enthält einige Vorschläge für die in den vorausgegangenen Kapiteln behandelten Bauteile. Sie können nur eine grobe Richtschnur sein. Die Wirtschaftlichkeit einer Bauteilherstellung ist von Fall zu Fall individuell zu betrachten.

Literatur:

- [1] Grünling, H.W. und Schneider, K. "Materials for Advanced Steam and Industrial Gas Turbines", Paper presented at a symposium "High Temperature Materials for Coal Conversion and Utilization", Nov. 1983 at Mol, Belgium
- [2] Schulenberg, T. "Specific Problems in Advanced Stationary Gas Turbine Design", Proc. of Conf. "High Temperature Materials for Power Engineering 1990" Lüttich, S.903ff
- [3] Khan, T. "Heat Resistant Materials/Superalloys", Advanced Materials & Processes 1/90, S.19ff

Tafel 1: Randbedingungen für Bauteile im Heißgaspfad [2]

Komponente	Wärmeüber- gangskoeff. W/m^2K	stationäre Gastempe- ratur $^{\circ}C$	Gastempe- ratur nach Lastabwurf $^{\circ}C$	Stationäre Druckbean- spruchung bar	Schwingungs- beschleunig. m/s^2	Zentrifugal- beschleunig. m/s^2
Brennkammer	300-500	1500(-2000)	600	0,2-0,3	10-20	-
Übergangsstück	500-1000	1350-1500	600	0,2-0,5	20-40	-
Turbine:						
Erste Leitschaufel	3000-5000	1300-1500	550	2-6	50	-
Erste Laufschaufel	2000-4500	1200-1400	500	2-3	500-1000	85000
Letzte Leitschaufel	800-1000	750-850	350	-	50	-
Letzte Laufschaufel	800-1000	650-750	300	-	500-1000	85000

Tafel 2: Anforderungen an Bauteile in Brennkammer, Heißgasleitung und Heißgasgehäuse

	Primärzone	Liner
Bauteiltemperatur max. [°C]	1500	1500 - 1350
Kühllufttemperatur [°C]	350 - 500	350 - 500
Lebensdauer [h]	$\geq 10^5$	$\geq 10^5$
Max. Korrosionsangriff [mm]	0,5 - 1 nach 10^5 h	0,5 - 1 nach 10^5 h
Zeitstandfestigkeit $R_m/10^5$ h [MPa]	≥ 20	≥ 20
Dauerschwingfestigkeit σ [MPa]	≥ 5	≥ 5
Thermoschockbeständigkeit - Vollastabschaltungen *)	≥ 200 bei $T_{\max} = 1100^\circ\text{C}$	≥ 200 bei $T_{\max} = 1100 - 950^\circ\text{C}$
- Normalstarts	$\geq 10^4$	$\geq 10^4$

*) $\alpha = 300 - 1000 \text{ W/m}^2\text{K}$

Tafel 3: Typische Beanspruchungen der Turbinenbeschaufelung [1]

	Material	Max. Temperatur °C	Wand- stärke mm	Externe Spannungen MPa	Schwing.- spannungen MPa	Thermische Dehnung stationär %	nach Last- abwurf %
Erste Leitschaufel	Inconel	850	2-3	150	5	0,25	0,28
	SC	950	2-3	150	5	0,3	0,33
	ODS	1050	3-5	100	3	0,15	0,2
	Keramik	1300-1400	2-3	150	5	0	0,1
Erste Laufschaufel	Inconel	850	2-5	150	50	0,25	0,28
	SC	950	2-5	150	50	0,25	0,33
Letzte Leitschaufel	Inconel	750	solid	50	5-10	0	0,3
Letzte Laufschaufel	Inconel	650	solid	200-300	70-100	0	0,3
	DS	700	solid	200-300	70-100	0	0,25

Tafel 4: Anforderungen an neue Werkstoffe für Gasturbinen-
beschaufelung und Wärmestausegmente

	1. Stufe				letzte Stufe
	Einlauf-segmente	Leit-schaufel	Rotor-segmente	Lauf-schaufel	Lauf-schaufel
Max. Temperatur [°C]	≥ 850-1500	≥ 1100-1450	≥ 850-1400	≥ 1100-1400	700
$R_{p0,2}$ [MPa] $R_{T-600°C}$	≥ 200	≥ 500	≥ 600	≥ 800	≥ 800
$R_{p0,2}$ /Wichte [km] $R_{T-600°C}$	n.w.*)	n.w.	≥ 7,5	≥ 10	≥ 10
Zeitstandfestigk. $R_{m/10^5 h}$ [MPa]	≥ 100	≥ 100	≥ 150	≥ 150	≥ 450
$R_{m/10^5 h}$ /Wichte [km]	n.w.	n.w.	≥ 1	≥ 2	≥ 6
Dichte [g/cm³]	n.w.	n.w.	<< 8	<< 8	<< 8
Körperschallgeschw. $v \approx \sqrt{E/\rho}$ [m/s]					
- RT	n.w.	n.w.	n.w.	>> 5000	>> 5000
- Max. Temp.	n.w.	n.w.	n.w.	>> 3600	>> 4000
Bruchdehnung [%]					
- RT	≥ 1,5	≥ 1,5	≥ 1,5	≥ 1,5	≥ 1,5
- Betriebstemp.	≥ 10	≥ 10	≥ 10	≥ 10	≥ 10
Zeitstandsbruchdehnung [%]	≥ 3	≥ 3	≥ 3	≥ 3	≥ 3
Dauerschwingfestigkeit [±MPa]	≥ 5	≥ 5	≥ 50	≥ 100	≥ 100
Thermoschockbeständigkeit					
- Vollastabschalt.	≥ 200	≥ 200	≥ 200	≥ 200	≥ 200
- Normalstarts	≥ 10 ⁴	≥ 10 ⁴	≥ 10 ⁴	≥ 10 ⁴	≥ 10 ⁴
Bruchzähigkeit K_{IC} [MPa√m]	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20
Korrosionsbeständ.	Oxidation k_p -Werte [$g^2 cm^{-4} s^{-1}$]**) 1100°C: ≤ 10 ⁻¹³ ≤ 10 ⁻¹³ 1400°C: 5·10 ⁻¹¹ 5·10 ⁻¹¹ 1450°C: ≤ 10 ⁻¹⁰ --				Heißgas- korrosion < 0,5 mm nach 5·10 ⁴ h

*) nicht wichtig

**) parabolische Geschwindigkeitskonstante

Tafel 5: Fertigungstechnologien für fortgeschrittene GT-Bauteile

o möglich, + gut, ++ sehr gut

Verfahren Bauteil	Umformen und Pass- flächen zerspanen	Gießen (endkontur- nah)	P/M (endkontur- nah)	Fügen	Bemerkungen
Auskleidungen in Brennkammer, Flamm- rohr, Heißgasgehäuse	+	++	++	hilfreich	Einfache Geometrien mit gekühlter Verankerung
Wärmestausegmente, GT-Gehäuse und Rotor	+	++	++	nicht erforderl.	Einfache Geometrien, die in Gehäuse- bzw. Rotornuten eingehängt werden
Vollschaufeln (Verdichter, GT)	+	++	++	nicht erforderl.	
Hohlschaufeln ohne Kühlung	o	++	+	o	Bei geschmiedeter und P/M- Version Aushöhlen zerspanend oder EDM/ECM denkbar, aber sehr aufwendig
Schaufeln mit einfacher Kühlung	o	++	o	o	evtl. Kühlung ins Blatt gesenkt durch ECM
Schaufeln mit komplexer Kühlung	o	++	o	für gebaute Schaufel ggf. erfor- derlich	typische Domäne der Feinguß- technik

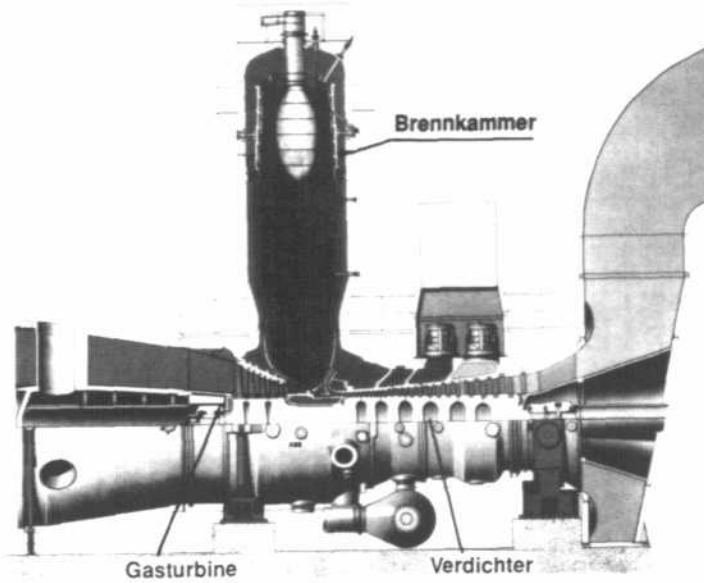


Bild 1: Schnitt durch eine Gasturbine (ABB-Typ 13E)

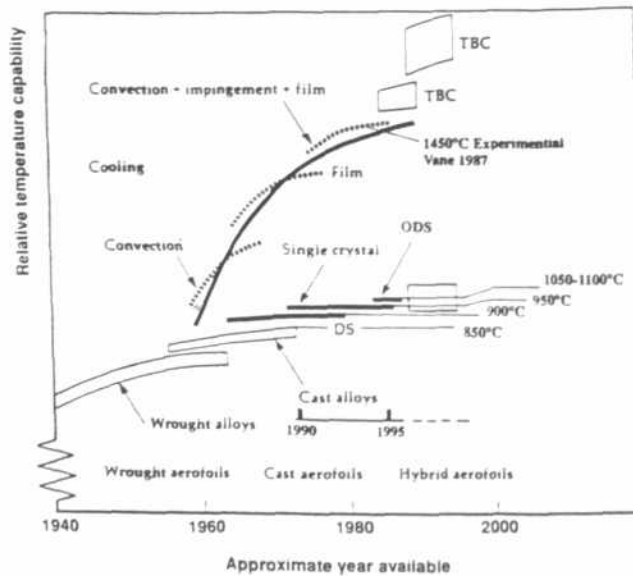


Bild 2:

Temperaturgrenzen für Werkstoffe und Beschauung mit Kühlung und Wärmedämmschichten (TBC) für Gasturbinen [3]. (Die Temperaturangaben im Bild sowie der dort eingezeichnete Zeitmaßstab gelten für stationäre Turbinen und sind Ergänzungen der Verfasser).

Hochtemperatureigenschaften von NiAl-Basislegierungen

G. Sauthoff, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH., Düsseldorf

1. Einleitung

Eine intermetallische Phase (IP) für Hochtemperaturanwendungen muß eine ausreichende Festigkeit bei der Einsatztemperatur haben, insbesondere einen ausreichenden Kriechwiderstand. Der Kriechwiderstand wird primär durch den Diffusionskoeffizienten und sekundär durch die elastischen Moduln bestimmt. Beide Größen skalieren mit der Schmelztemperatur, so daß die Phase einen genügend hohen Schmelzpunkt T_m haben muß, d.h. für Anwendungstemperaturen oberhalb von 1100 °C oberhalb von 1600 °C entsprechend $0,75T_m$ [1]. Von den Phasen, auf deren Basis bisher Werkstoffentwicklungen durchgeführt werden - die Titanaluminide Ti_3Al , $TiAl$ und die Nickel- und Eisenaluminide Ni_3Al , $NiAl$, $FeAl$ - hat nur $NiAl$ einen Schmelzpunkt oberhalb von 1600 °C.

Ein weiteres wichtiges Auswahlkriterium ist die Dichte, die im Hinblick auf bewegte Teile gering sein sollte. Die Dichte von $NiAl$ ist zwar höher als die der Titanaluminide, aber deutlich geringer als die von Ni_3Al und insbesondere geringer als die der Superlegierungen.

Das Problem der hochfesten IPs ist die Raumtemperatursprödigkeit. Über das Bruchverhalten von $NiAl$ und Möglichkeiten zur Erreichung einer hinreichenden Zähigkeit wird in [2] berichtet.

Phasen für Hochtemperaturanwendungen müssen eine genügend hohe Korrosionsbeständigkeit, insbesondere Oxidationsbeständigkeit, unter Einsatzbedingungen haben. $NiAl$ zeichnet sich durch eine hohe Oxidationsbeständigkeit aus, so daß $NiAl$ -Legierungen gute Voraussetzungen für hinreichende Oxidationsbeständigkeiten bieten. Hierüber wird in [3] berichtet.

Dementsprechend wird $NiAl$ als vielversprechend für Hochtemperaturanwendungen angesehen, und es ist als Basis für Werkstoffentwicklungen gewählt worden, die auf Anwendungstemperaturen über 1000 °C zielen. Allerdings ist die Warmfestigkeit von $NiAl$ enttäuschend niedrig [4]. Daher sind hier Aufgaben der Werkstoffentwicklung nicht nur Sicherstellung hinreichender Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit, sondern auch eine beträchtliche Steigerung der Warmfestigkeit. Dazu wird $NiAl$ mit weiteren Elementen legiert bzw. mit weiteren - metallischen oder intermetallischen - Phasen kombiniert. Eine Möglichkeit ist das Zulegieren der Refraktärmetalle Cr, Mo und W, die sowohl die Festigkeit als auch die Zähigkeit deutlich erhöhen. Hierüber wird in [5] berichtet. Weitere Möglichkeiten bietet das Zulegieren von Nb, worüber im folgenden berichtet wird

2. Warmfestigkeit und Duktilität

Wie in konventionellen Legierungen kann bereits durch Lösungsverfestigung die Festigkeit gesteigert werden. Beispielsweise kann durch Auflösen von $FeAl$ in $NiAl$, woraus die ternäre

IP-Legierung (Ni,Fe)Al resultiert, die Festigkeit von NiAl sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen gesteigert werden [6, 7]. Allerdings reichen diese Steigerungen auch unter Zuhilfenahme anderer Elemente noch nicht aus, und insbesondere Nb wird von NiAl nur in geringer Menge gelöst.

Dann kann die Festigkeit weiter gesteigert werden durch die Ausscheidung bzw. Einlagerung weiterer Phasen [7]. Hier bietet das Zulegieren von Nb gute Möglichkeiten, da damit die härteren Phasen Al_3Nb und NbNiAl gebildet werden können.

2.1. NiAl- Al_3Nb

Al_3Nb hat einen Schmelzpunkt von 1680°C , eine Dichte von $4,6 \text{ Mg/m}^3$, und es kristallisiert im tetragonalen D_{022} -Gitter, das sich von der L_{12} -Struktur des Ni_3Al ableitet. Allerdings zeigt es das Pest-Phänomen, d.h. in einem kritischen Temperaturbereich bei 700°C führt Oxidation zu Materialzerfall [8].

In Al_3Nb kann Nb durch Ti substituiert werden, so daß aus dem Legieren von Al_3Nb mit Al_3Ti die ternäre Phase bzw. die einphasigen IP-Legierungen $\text{Al}_3(\text{Nb,Ti})$ resultieren. Bild 1 zeigt die Stauchfestigkeiten der binären Phasen Al_3Nb und Al_3Ti sowie der IP-Legierung $\text{Al}_3(\text{Nb,Ti})$. Die Kurve für Al_3Nb kann auf Grund der pestartigen Oxidation und mangelnder Plastizität nicht zu niedrigen Temperaturen hin fortgesetzt werden [9,10]. Die IP-Legierung erreicht bei Temperaturen oberhalb von 1000°C fast die Warmfestigkeit von Al_3Nb , obwohl die zulegierte Phase Al_3Ti sehr viel weicher ist. Die Kurve für die IP-Legierung setzt sich zu niedrigeren Temperaturen hin fort, da diese Legierung das Pest-Phänomen nicht zeigt und die Zähigkeit für die Dehngrenzenbestimmung ausreicht [9,10].

Darüber hinaus bildet Al_3Nb stabile Gleichgewichte mit NiAl, so daß aus dem Legieren von NiAl mit Al_3Nb zweiphasige P-Legierungen NiAl- Al_3Nb resultieren. Bild 2 zeigt die Stauchfestigkeiten der binären Phasen NiAl und Al_3Nb sowie einer zweiphasigen IP-Legierung NiAl- Al_3Nb . Deutlich zeigt sich die durch das Zulegieren des hochwarmfesten Al_3Nb gegenüber NiAl stark erhöhte Festigkeit der IP-Legierung. Auch hier setzt sich die Festigkeitskurve der IP-Legierung zu tieferen Temperaturen fort, d.h. auch hier tritt die pestartige Oxidation nicht auf, und die Zähigkeit ist gegenüber Al_3Nb verbessert [9,10].

Bild 3a macht den wesentlichen Vorteil der zwei- bzw. mehrphasigen IP-Legierungen deutlich: die IP-Legierung NiAl- Al_3Nb zeigt eine verbesserte Verformbarkeit nicht nur gegenüber Al_3Nb , sondern auch gegenüber dem bereits verbesserten $\text{Al}_3(\text{Nb,Ti})$. Anzumerken ist, daß das Duktilitätsminimum von Al_3Nb bei 700°C durch die pestartige Oxidation verursacht wird [9,10]. Die günstigen Bruchdehnungswerte in Bild 3a sind im Stauchversuch bestimmt worden, der relativ unempfindlich gegen kleine Risse ist. Bild 3b zeigt entsprechende Daten aus 4-Punkt-Biegeversuchen. Danach bricht zwar NiAl- Al_3Nb bis 950°C spröde, aber die spröde/duktil-Übergangstemperatur ist gegenüber den einphasigen Materialien deutlich erniedrigt. Das günstigere Verhalten der mehrphasigen IP-Legierungen ist darauf zurückzuführen, daß in dem

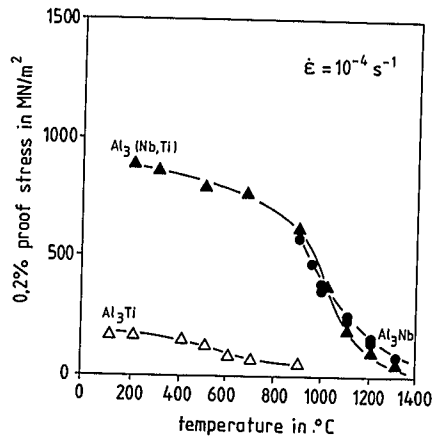


Bild 1: Temperaturabhängigkeit der 0,2%-Dehngrenze (Stauchversuch mit 10^{-4} s^{-1} Stauchgeschwindigkeit) von stöchiometrischem Al_3Nb [9,10], Al_3Ti [11] und $\text{Al}_3(\text{Nb}_{0,75}\text{Ti}_{0,25})$ [9,10].

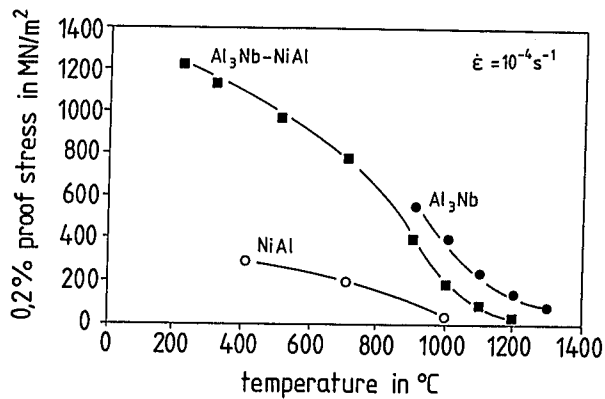


Bild 2: Temperaturabhängigkeit der 0,2%-Dehngrenze (Stauchversuch mit 10^{-4} s^{-1} Stauchgeschwindigkeit) von stöchiometrischem Al_3Nb [9,10], NiAl [6] und einer IP-Legierung $\text{NiAl-Al}_3\text{Nb}$ (22 Vol.% NiAl , 74 Vol.% Al_3Nb und zusätzlich 4 Vol.% Laves-Phase NbNiAl) [9,10].

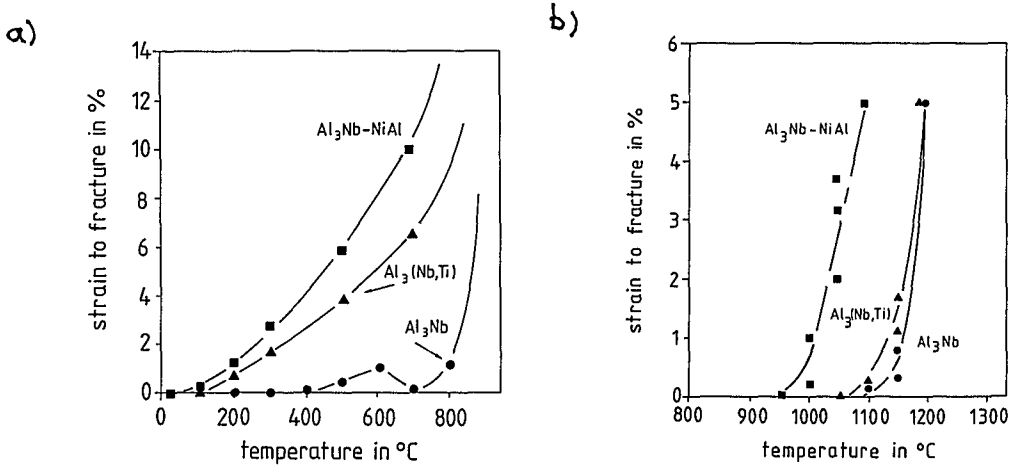


Bild 3: Temperaturabhängigkeit der Bruchdehnung im Stauchversuch (a) und im Biegeversuch (b) (beide mit 10^{-4} s^{-1} Dehngeschwindigkeit) der Phasen und Legierungen in Bild 1 und 2 [9,10].

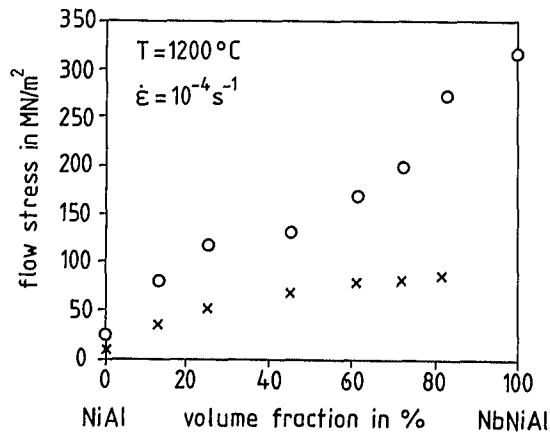


Bild 4: Fließspannung von zweiphasigem NiAl-NbNiAl in Abhängigkeit vom Volumenanteil des NbNiAl bei 1200°C im Stauchversuch (0,2%-Dehngrenze mit 10^{-4} s^{-1}) (o) und im Biegeversuch (x) [13,14].

spröde/duktil-Übergangsbereich die in dem härteren und spröderen Al_3Nb entstandenen bzw. entstehenden Risse durch die Phasengrenzen zwischen Al_3Nb und dem weniger spröden NiAl gestoppt werden [9,10]. Über die Bruchzähigkeit dieser Legierungen wird in [2] berichtet.

Im Hinblick auf Anwendungen oberhalb von 1000°C ist festzustellen, daß Al_3Nb zwar eine etwas höhere Warmfestigkeit als die Superlegierungen hat, aber wegen der unzureichenden Oxidationsbeständigkeit und der zu hohen Sprödigkeit kommt Al_3Nb selbst nicht für Anwendungen in Frage. Die $\text{NiAl-Al}_3\text{Nb}$ -Legierungen zeigen ein deutlich günstigeres Eigenschaftsspektrum, jedoch übersteigt ihre Warmfestigkeit nicht mehr die der Superlegierungen, so daß zu noch härteren Phasen Zuflucht genommen werden muß [1].

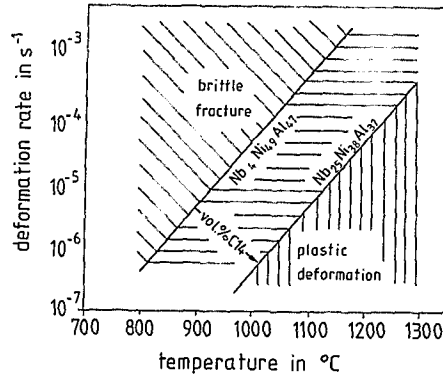
2.2. NiAl-NbNiAl

NbNiAl ist eine der Al enthaltenden ternären Laves-Phasen mit der hexagonalen C14-Struktur [12]. Sie ist beträchtlich fester als Al_3Nb , aber auch spröder, und rißfreie Proben können nur pulvermetallurgisch hergestellt werden, indem die schmelzmetallurgisch hergestellte Vorschmelze gemahlen und durch HIP kompaktiert wird. Jedoch bildet NbNiAl wie Al_3Nb stabile Phasengleichgewichte mit NiAl , und die resultierenden IP-Legierungen NiAl-NbNiAl können in guter Qualität durch Vakuuminduktionsschmelzen hergestellt werden. Die Sprödigkeit dieser zweiphasigen Legierungen ist in einem solchen Maße reduziert, daß das Material bei Raumtemperatur Hammerschläge ohne Rißbildung erträgt, d.h. es kann sicher gehandhabt werden [13,14].

Bild 4 zeigt Festigkeitsdaten der NiAl-NbNiAl -Legierungen bei 1200°C in Abhängigkeit vom Anteil der verfestigenden Laves-Phase. Die Laves-Phase scheidet sich in den Legierungen an den Korngrenzen aus und bildet dadurch ein kontinuierliches Skelett, so daß die Laves-Phase die Rolle der Matrix sogar in den NbNiAl -armen Legierungen spielt. Die Stauchfestigkeit folgt bei größeren NbNiAl -Anteilen einer Mischungsregel, während sie bei geringeren Anteilen höher liegt. Die Gründe für dieses Verhalten werden gegenwärtig untersucht. Die Biegefestigkeit wächst bei höheren NbNiAl -Anteilen nicht wie die Stauchfestigkeit mit dem NbNiAl -Anteil. Dies ist auf die in diesen Legierungen vorhandenen Materialdefekte - Mikrorisse, Poren - zurückzuführen, so daß die weitere Arbeit zunächst auf die Verbesserung der Materialqualität zu zielen hat [13,14].

Bisher wurden mit solchen Legierungen Bruchzähigkeiten K_{IC} von 2 - 4 $\text{MNm}^{-3/2}$ erreicht, und die aus der Temperaturabhängigkeit von K_{IC} bestimmten spröde/duktil-Übergangstemperaturen liegen zwischen 500°C und 700°C in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Herstellungsart [2]. Auch hier werden im Bereich der Übergangstemperaturen die in der Laves-Phase entstehenden Risse an der Grenzfläche zwischen Laves-Phase und NiAl gestoppt. Makroskopische plastische Verformung wird allerdings erst bei höheren Temperaturen erhalten, wie Bild 5 zeigt. Dabei hängt die Übergangstemperatur empfindlich von der Verformungsgeschwindigkeit ab,

a)



b)

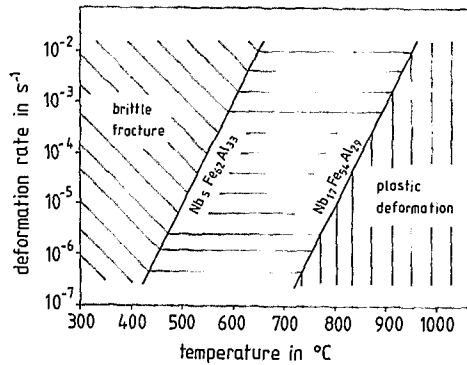


Bild 5: Untere Grenztemperatur für makroskopische plastische Verformung im Biegeversuch der NiAl-NbNiAl-Legierungen $\text{Nb}_4\text{Ni}_9\text{Al}_{17}$ mit 13 Vol.% NbNiAl (C14-Laves-Phase) und $\text{Nb}_{25}\text{Ni}_{38}\text{Al}_{37}$ mit 82 Vol.% NbNiAl (a) und der FeAl-NbFeAl-Legierungen $\text{Nb}_5\text{Fe}_{62}\text{Al}_{33}$ mit 14 Vol.% NbFeAl und $\text{Nb}_{17}\text{Fe}_{54}\text{Al}_{29}$ mit 61 Vol.% NbFeAl (b) [13,14].

da die Plastizität aus thermisch aktivierten Vorgängen resultiert. Der Vergleich der beiden Teilbilder macht deutlich, wie stark die Übergangstemperatur durch Substitution des Ni hier durch Fe verändert werden kann. Dabei ist in der IP-Legierung FeAl-NbFeAl NbFeAl fester als NbNiAl, aber FeAl weicher als NiAl [13,14].

Noch höhere Warmfestigkeiten lassen sich mit Hilfe der Ta-haltigen Laves-Phasen TaFeAl und TaNiAl erreichen, die ebenfalls Gleichgewichte mit NiAl bilden. Das zusammenfassende Bild 6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Warmfestigkeit dieser Phasen und der resultierenden IP-Legierungen. Der Vergleich mit der Superlegierung IN100 macht deutlich, daß mit Hilfe der hochwarmfesten Laves-Phasen IP-Legierungen auf der Basis von NiAl Warmfestigkeiten oberhalb der der Superlegierungen erreichen können.

3. Kriechfestigkeit

Trotz der erreichten hohen Warmfestigkeiten der IP-Legierungen auf NiAl-Basis sind die Kriechfestigkeiten dieser IP-Legierungen noch ungenügend. Dies wird durch Bild 7 veranschaulicht, das die hier diskutierten Phasen und Legierungen mit anderen Phasen und Legierungen und vor allem mit der ODS-Superlegierung MA6000 vergleicht.

Die Kriechfestigkeit einer IP-Legierung hängt nicht nur von der Art und Menge der konstituierenden Phasen ab, sondern auch von ihrer Verteilung. Wie bei konventionellen Legierungen nimmt bei intermetallischen Phasen mit abnehmender Korngröße der Kriechwiderstand ab, da dann das Korngrenzgleiten in zunehmendem Maße zu Kriechen beiträgt [7]. Demgemäß kann der Kriechwiderstand der IP-Legierungen durch Kontrolle der Korngröße variiert werden, wie durch Bild 8 für NiAl-NbNiAl demonstriert wird. Damit hängt der Kriechwiderstand empfindlich von der Herstellungsart und den Vorbehandlungen der jeweiligen Legierung ab, was zur Eigenschaftsoptimierung auszunutzen ist.

Bild 9 zeigt den Kriechwiderstand von NiAl-Legierungen mit unterschiedlichen verfestigenden Phasen. Deutlich wird, daß der Kriechwiderstand von NiAl durch die Laves-Phasen NbNiAl und TaNiAl erheblich verstärkt wird. Ebenso erhöht Cr den Kriechwiderstand beträchtlich. Die NiAl-TaNiAl-Legierungen zeigen so hohe Kriechwiderstände, daß hier Möglichkeiten für die Entwicklung von IP-Legierungen mit hinreichenden Kriechwiderständen bei 1200°C gesehen werden. Bemerkenswert ist, daß die Kriechwiderstände der NiAl-Legierungen mit kleinen Volumenanteilen zweiter Phasen bereits erheblich höher als bei reinem NiAl liegen, d.h. höher sind als nach einer einfachen Mischungsregel zu erwarten wäre. Die Ursachen für dieses Verhalten werden gegenwärtig untersucht. Entsprechendes gilt auch für NiAl-Cr, das nach Bild 9 einen ähnlichen Kriechwiderstand wie NiAl-NbNiAl zeigt, obwohl die zweite Phase - α -Cr - nur einen sehr niedrigen Kriechwiderstand hat [21].

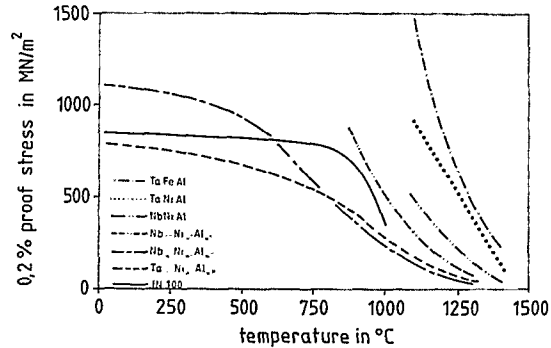


Bild 6: Temperaturabhängigkeit der 0,2%-Dehngrenze (Stauchversuch mit 10^{-4} s^{-1}) der (einphasigen) Laves-Phasen TaFeAl, TaNiAl, NbNiAl und der zweiphasigen IP-Legierungen Nb₁₇Ni₄₂Al₄₁ (NiAl-61Vol.%NbNiAl), Nb₄Ni₄₉Al₄₇ (NiAl-13Vol.%NbNiAl), Ta₃Ni₄₉Al₄₈ (NiAl-12Vol.%TaNiAl) im Vergleich mit der Superlegierung IN100 (Zugversuch) [13,14].

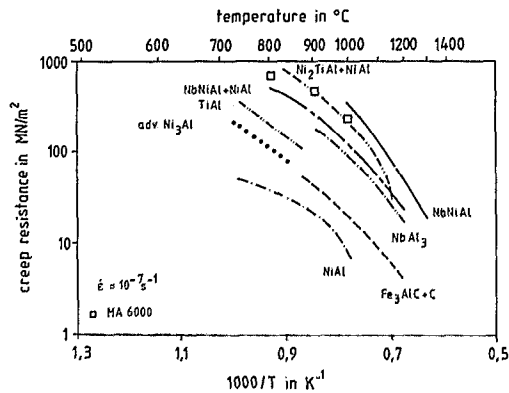


Bild 7: Temperaturabhängigkeit des Kriechwiderstandes (Spannung für eine sekundäre Kriechrate von 10^{-7} s^{-1}) der Phasen bzw. IP-Legierungen NiAl (-.-.-.) [6,7], Fe₃AlC-C (----) [15], Advanced Ni₃Al (....) [16,17], TiAl (-.-.-.-) [18], NbNiAl-NiAl (— — —) und NbNiAl (————) [13,14], NbAl₃ (-.-.-.-) [9,10], Ni₂TiAl-NiAl (-.-.-.-) [19] im Vergleich zu der Superlegierung MA6000 [20].

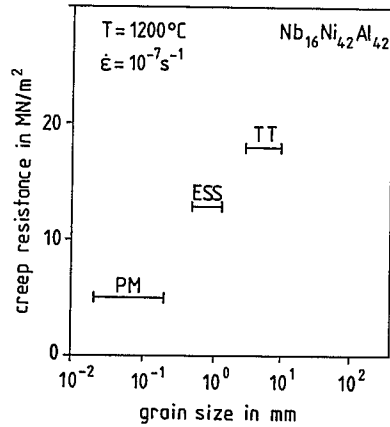


Bild 8: Kriechwiderstand bei 1200°C (im Stauchversuch mit 10^{-7} s^{-1}) in Abhängigkeit von der Korngröße für zweiphasiges $\text{Nb}_{16}\text{Ni}_{42}\text{Al}_{42}$ (NbNiAl -39Vol.% NiAl mit Teilchengrößen unter $80 \mu\text{m}$; PM = pulvermetallurgisch hergestellt mit HIP; ESS = Elektronenstrahlschmelze; TT = schmelzmetallurgisch hergestellt mit langsamer Ofenabkühlung) [13, 14].

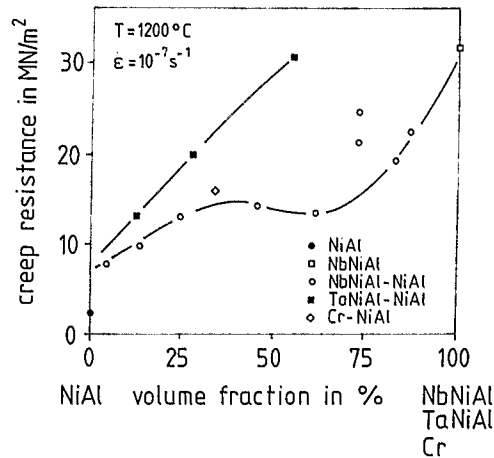


Bild 9: Kriechwiderstand bei 1200°C (im Stauchversuch mit 10^{-7} s^{-1}) in Abhängigkeit vom Volumenanteil der zweiten Phase für NiAl - NbNiAl , NiAl - TaNiAl und NiAl - Cr [13, 14].

4. Aussichten

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen bieten mehrphasige IP-Legierungen auf der Basis von NiAl gute Möglichkeiten für die Entwicklung hochwarmfester Werkstoffe mit ausreichender Zähigkeit, so daß sie bei Raumtemperatur sicher gehandhabt werden können. Für Anwendungstemperaturen oberhalb von 1000°C kommen zum einen die NiAl-Cr-Legierungen [5] in Frage und zum anderen die hier besprochenen IP-Legierungen NiAl-Al₃Nb und NiAl-NbNiAl. Für ausreichende Kriechwiderstände bei noch höheren Temperaturen - insbesondere bei 1200°C - muß NiAl mit noch härteren Phasen verfestigt werden. Eine Möglichkeit ist das Zulegieren der Laves-Phase TaNiAl, die eingehend geprüft wird. Darüber hinaus bieten sich weitere "exotische" Phasen mit Warmfestigkeiten zwischen den der Superlegierungen und der Superlegierungen an [7]. Dazu zählen auch Phasen mit Si, die im Hinblick auf die Oxidationsbeständigkeit bei höchsten Temperaturen von besonderem Interesse sind [3]. Da solche Phasen allerdings bisher nur wenig untersucht wurden, sind umfangreiche Grundlagenuntersuchungen nötig, um das konkrete Entwicklungspotential feststellen zu können.

5. Literatur

- [1] G. Sauthoff: Intermetallic Phases - Materials Developments and Prospects, Z. Metallkde. 80 (1989) 337-344.
- [2] H. Vehoff: Bruchzähigkeit intermetallischer Phasen, dieser Band.
- [3] L. Singheiser: Korrosionsbeständigkeit intermetallischer Phasen, dieser Band.
- [4] G. Sauthoff: Intermetallische Phasen, in: Symposium Materialforschung 1988, KFA-PLR Jülich 1988, p. 399-414.
- [5] G. Frommeyer: Methoden der Schmelzmetallurgie zur Herstellung von IP-Werkstoffen, dieser Band.
- [6] M. Rudy und G. Sauthoff: Creep Behaviour of the Ordered Intermetallic (Fe,Ni)Al Phase, in: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys, C. C. Koch, C. T. Liu und N. S. Stoloff, MRS, Pittsburgh 1985, p. 327-333.
- [7] G. Sauthoff: Mechanical Properties of Intermetallics at High Temperatures, in: High-Temperature Aluminides and Intermetallics, S. H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope und J. D. Stiegler (Hrsg.), TMS, Warrendale 1990, p. 329-352.
- [8] M. Steinhorst: Oxidationsverhalten des Aluminids NbAl₃ und mehrphasiger Legierungen aus dem System Nb-Ni-Al, Dr.-Ing.-Diss., Universität Dortmund 1989.
- [9] C.-P. Reip und G. Sauthoff: Untersuchung der Kriechmechanismen in der D0₂₂-Phase NbAl₃, DFG-Projekt Sa 383/2 (1987-1990).

- [10] C.-P. Reip: Untersuchung des Verformungsverhaltens der $D0_{22}$ -geordneten intermetallischen Phase Al_3Nb , Dr.rer.nat.-Diss., RWTH Aachen 1990.
- [11] M. Yamaguchi, Y. Umakoshi und T. Yamane: Plastic Deformation of the Intermetallic Compound Al_3Ti , *Phil.Mag.* A55 (1987) 301-315.
- [12] P. Villars und L. D. Calvert: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM, Metals Park 1985.
- [13] L. Machon und G. Sauthoff: Verformungsverhalten zweiphasiger intermetallischer Legierungen der Laves-Phase $NbNiAl$ und der B2-Phase $NiAl$, Posterpräsentation auf der DGM-Hauptversammlung 1989 in Karlsruhe.
- [14] L. Machon, unveröffentlicht.
- [15] I. Jung und G. Sauthoff: High-Temperature Deformation Behaviour of the Perovskite-type Phases Fe_3AlC and Ni_3AlC , *Z.Metallkde.* 80 (1989) 490-496.
- [16] J. H. Schneibel, G. F. Petersen und C. T. Liu: Creep Behavior of a Polycrystalline Nickel Aluminide: $Ni-23.5at.\%Al-0.5at.\%Hf-0.2at.\%B$, *J. Mat. Res.* 1 (1986) 68-72.
- [17] N. S. Stoloff: Physical and Mechanical Metallurgy of Ni_3Al and its Alloys, *Int. Mater. Rev.* 34 (1989) 153-183.
- [18] P. L. Martin, M. G. Mendiratta und H. A. Lipsitt: Creep Deformation of $TiAl$ and $TiAl+W$ Alloys, *Met. Trans.* 14A (1983) 2171-2174.
- [19] R. S. Polvani, W.-S. Tzeng und P. R. Strutt: High Temperature Creep in a Semi-Coherent $NiAl-Ni_2AlTi$ Alloy, *Met. Trans.* 7A (1976) 33-40.
- [20] Inconel Alloy MA 6000, Inco-Datenblatt.
- [21] H. J. Frost und M. F. Ashby: *Deformation Mechanism Maps*, Pergamon Press, Oxford 1982, ch. 5.

Bruchzähigkeiten Intermetallischer Werkstoffe

Seminar "Intermetallische Phasen als Strukturwerkstoffe für hohe Temperaturen"

am 30./31. Oktober in Hagen

S.Reuß, H.Vehoff

Zielsetzung

Seit einigen Jahren wird versucht, Werkstoffe zu entwickeln, die Vorteile von Metallen (hohe Duktilität bei Raumtemperatur) mit denen von Keramiken (gute Hochtemperatureigenschaften) verbinden. Die große Anzahl weitgehend unerforschter intermetallischer Phasen mit unterschiedlichen Bindungen und Kristallstrukturen bietet hierfür große Möglichkeiten. Verglichen mit herkömmlichen Werkstoffen zeigen die bisher untersuchten intermetallischen Phasen eine Kombination von Eigenschaften, die sie für Anwendungen im Turbinenbau und in der Raumfahrt gut geeignet erscheinen lassen. Das Hauptproblem für den Einsatz in konventionellen Konstruktionen liegt in ihrer Sprödigkeit bei Raumtemperatur. Aus diesem Grund wurden im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und dem spröde-duktil Übergang Bruchzähigkeitsmessungen durchgeführt.

Die Bruchzähigkeit (K_{IC} -Wert) ist eine geometrieunabhängige Größe, aus der sich für gegebene Probenabmessungen die äußere Last bestimmen läßt, bei der sich ein Riß ausbreitet. Die Höhe des K_{IC} -Werts ist von Abschirmeffekten durch Versetzungen und damit von der Versetzungsverteilung vor der Rißspitze abhängig. Die Versetzungsverteilung hängt von der Versetzungsdynamik ab, die im Wesentlichen gegeben ist durch Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit. Daneben können Versetzungsreaktionen, Hindernisse wie Korn- und Phasengrenzen oder Ausscheidungen den K_{IC} -Wert ebenfalls beeinflussen.

Die Bruchzähigkeiten wurden in Vier-Punkt-Biegung an einer standardisierten Probenform ($6 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$) gemessen, um den Vergleich zwischen verschiedenen Materialien zu ermöglichen. Durch Vergleich der Korn- und Phasenverteilung wurde versucht, Bedingungen für ein Gefüge mit optimalen Zähigkeitseigenschaften abzuleiten. Zum besseren Verständnis der dem spröde-duktil Übergang zugrunde liegenden physikalischen Prozesse wurden Messungen in Abhängigkeit von Temperatur und Geschwindigkeit durchgeführt.

Ergebnisse

Einphasige Legierungen

NiAl(B2) Polykristalle

NiAl ist wegen seines hohen Schmelzpunktes, hohen Korrosionswiderstandes und hohen spezifischen Festigkeit als Strukturwerkstoff von großem Interesse. Gegenstand der Entwicklungen war die Verbesserung der Raumtemperaturzähigkeit und der Festigkeit bei hohen Temperaturen.

Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu schmelzmetallurgisch hergestelltem Material /1/ zeigt stranggepreßtes NiAl mit einem wesentlich feineren Gefüge ($15 \mu\text{m}$ Korngröße). Die Bruchzähigkeit (Abb.1) liegt bei Raumtemperatur mit einem Wert von $7 \text{ MPa m}^{1/2}$ etwa doppelt so hoch wie bei grobkörnigerem Material (0.5 mm) und nimmt mit steigender Temperatur stetig zu. Der spröde-duktil Übergang liegt zwischen 300 und 450°C. Mit wachsender Temperatur nimmt der Anteil an interkristallinen Bruchflächen stark zu. Diese Neigung zu interkristallinem Bruch kann durch Abweichen von der Stöchiometrie um 5 at% zur Ni-reichen Seite (Ni55-Al) vermieden werden. Bei diesem Material findet ausschließlich transkristalliner Bruch statt. Die Bruchzähigkeitswerte sind ebenfalls in Abb.1 aufgetragen. Hier ist deutlich das Einsetzen von erhöhter Versetzungsaktivität oberhalb von 300°C zu erkennen. In diesem Bereich wurde auch eine starke Abhängigkeit des K_{IC} -Werts von der Verformungsgeschwindigkeit (Abb.2) festgestellt. Der spröde-duktil Übergangsbereich ist um etwa 50° zu höheren Temperaturen hin verschoben. Mit der Abnahme der Ordnung infolge der Abweichung von der Stöchiometrie wird eigentlich eine Senkung des Übergangsbereiches erwartet /2/.

Für dieses Verhalten und die unterschiedlichen $K_{IC}(T)$ -Kurven sind die verschiedenen Bruchmodi verantwortlich. Inwieweit der interkristalline Bruchanteil auf Segregation zurückzuführen ist, wurde in diesem Fall nicht untersucht. Augeruntersuchungen an anderen Chargen zeigen aber, daß auch saubere Korngrenzen interkristallin brechen können.

NiAl-Einkristalle

Korngrenzen sind wegen ihrer geringen Kriechfestigkeit, Anfälligkeit gegen Segregation und insbesondere bei intermetallischen Legierungen wegen der in nicht ausreichender Anzahl vorhandener Gleitsysteme und der daraus resultierenden Korngrenzensprödigkeit, Schwachstellen im Werkstoff. Sprödes oder duktiles Verhalten hängt bei Einkristallen dagegen nur noch von den Aktivierungsenergien für Versetzungserzeugung und für Versetzungsbewegung ab [3]. Deshalb wurde der spröde-duktil Übergang an NiAl-Einkristallen als Funktion der Temperatur, Verformungsgeschwindigkeit und Orientierung untersucht.

Die B2-geordneten NiAl-Einkristalle zeigen bei Raumtemperatur Gleitung auf Systemen mit $\langle 100 \rangle$ -Burgersvektor auf $\{110\}$ -Ebenen. Bei hohen Temperaturen kommen noch die typischen krz Systeme mit $\langle 111 \rangle$ -Burgersvektor hinzu. Spaltbruch wird vorwiegend auf $\{110\}$ -Ebenen beobachtet. Deshalb haben wir die in Abb.3 dargestellten Orientierungen zur näheren Untersuchung ausgewählt. Die Kerben wurden jeweils so orientiert, daß die möglichen Gleitsysteme optimal (maximaler Schmidfaktor, ebene Abgleitung) lagen. Bei einer Orientierung ist sowohl die Gleitung als auch der Spaltbruch erschwert. In den Abb.4,5 ist die Orientierung durch die Kerblinie und durch die Normale der Kerbfläche angegeben.

Die harten Orientierungen zeigen K_{IC} -Werte um $10 \text{ MPam}^{1/2}$, wogegen die weichen Orientierungen K_{IC} -Werte um $5 \text{ MPam}^{1/2}$ bei Raumtemperatur aufweisen. Die K_{IC} -Werte der harten Orientierungen steigen mit zunehmender Temperatur auf etwa $30 \text{ MPam}^{1/2}$ an (Abb.4) und fallen drastisch bei einer Temperatur von 220°C ab. Parallel zu den Bruchzähigkeitsmessungen wurden aus den Kraft-Dehnungsdiagrammen die Nachgiebigkeiten der Proben ermittelt. Korreliert mit dem Abfallen der K_{IC} -Werte kann aus diesen Werten eine Versprödung der Probe festgestellt werden. Dieser Versprödungseffekt wurde in Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen festgestellt. Nach [4] wurde für diesen Effekt eine Aktivierungsenergie von 2.5 eV bestimmt. Ein ähnlicher Effekt wurde auch für die andere harte Orientierung beobachtet [5].

Für die beiden weichen Orientierungen wurde neben der Temperaturabhängigkeit ebenfalls der Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit untersucht. Mit wachsender Verformungsgeschwindigkeit verschiebt sich die Schwelle, bei der starke Versetzungstätigkeit einsetzt zu höheren Temperaturen (Abb.5). Für diese Orientierung wurde die Aktivierungsenergie für den spröde-duktil Übergang zu 0.6 eV abgeschätzt. Ausgehend von dem in [3] beschriebenen Modell zeigt diese hohe Aktivierungsenergie und die Breite des Übergangs, daß die Sprödigkeit durch die geringe Beweglichkeit der Versetzungen und nicht durch eine hohe Aktivierungsenergie für Versetzungserzeugung bestimmt wird.

Vergleicht man den spröde-duktil Übergang dieser Orientierung (orientiert für optimale Versetzungsemission bei tiefen Temperaturen) mit der anderen weichen Orientierung (orientiert für optimale Versetzungsemission bei hohen Temperaturen) so liegt dieser um etwa 50°C tiefer, d.h. Einkristalle mit dieser Orientierung sind wie erwartet duktiler. Eine weitere Verbesserung der Duktilität ließ sich mit keiner anderen Orientierung erreichen, so daß reines stöchiometrisches NiAl bei Raumtemperatur als inhärent spröde betrachtet werden muß. Zum vollen Verständnis sind aber noch weitere Untersuchungen an versetzungsarmen Kristallen mit atomar scharfen Rissen notwendig.

Zweiphasige Legierungen

Bei den einphasigen Legierungen hängt die Duktilität von den inhärenten Eigenschaften des Basiswerkstoffes ab. Zweiphasige Legierungen hingegen haben den Vorteil, daß man durch Variation verschiedener Phasenanteile die Werkstoffeigenschaften verbessern kann. Geht man davon aus, daß eine fehlerfreie Herstellung nicht möglich ist, so ist die Fehlergröße, die ein Material bei einer gegebenen Belastung noch ertragen kann, eine kritische Größe, um die Güte eines Materials zu definieren. Typische kritische Fehlergrößen bei spröden Materialien liegen bei etwa $10\text{ }\mu\text{m}$. Liegt aber die mittlere Größe der einphasigen Gebiete unterhalb dieses Wertes, so zeigen viele Werkstoffe eine deutlich bessere Duktilität und höhere K_{IC} -Werte. Ein typisches Beispiel sind dabei die einkristallinen Superlegierungen mit einer mittleren Größe der γ' -Teilchen von $1\text{ }\mu\text{m}$. Im Gegensatz zur klassischen Kornfeinung hat man hierbei noch den Vorteil, daß kohärente sowie auch teilkohärente Phasengrenzen keine Schwachstellen bei Kriechbelastung und nur schwache Senken für Segregation von versprödenden Elementen darstellen.

NiAl/NiAlNb

In der zweiphasigen Legierung NiAl/NiAlNb kann die Phasenverteilung in einem weiten Bereich variiert werden. K_{IC} -Werte für verschiedene Zusammensetzungen sind in Abb. 6 zusammengestellt. Die eutektische Zusammensetzung (16 At% Nb) mit 50 Vol% Phasenanteil ergibt die besten Bruchzähigkeitswerte über den gesamten untersuchten Temperaturbereich. Weiterhin zeigt diese Legierung einen um 200°C gegenüber der reinen C14-Phase NiAlNb (bei 950°C) niedrigeren spröde-duktil Übergang. Es wurde nur transkristalliner Bruch ohne Beeinflussung des Bruchpfades durch Phasengrenzen beobachtet. Untersuchungen an TEM-Folien /6/ zeigten jedoch, daß Mikrorisse, die in der spröderen NiAlNb-Phase entstanden, in der NiAl-Phase durch Versetzungsemission gestoppt werden können.

TiAl/Ti₃Al

Im System TiAl(L1₀)/Ti₃Al(DO₁₉) läßt sich durch Variation des Ti-Anteils, der Wärmebehandlung und durch Zulegieren weiterer Elemente die Phasenverteilung des Gefüges und der mittlere Abstand der Lamellen variieren /7/. Es wurden TiAl/Ti₃Al-Legierungen mit verschiedenen Zusammensetzungen getestet. Die ermittelten Bruchzähigkeiten sind in Abb. 7 über der Temperatur aufgetragen. Die Zusammensetzung der Legierungen ist in At% Ti gegeben wobei das Eutektikum bei 58 At% Ti liegt. Das Gefüge besteht aus alternierenden TiAl und Ti₃Al-Lamellen mit einer festen Orientierungsbeziehung /8/. Deshalb wurde eine starke Abhängigkeit des K_{IC} -Wertes von der Orientierung des Anrisses relativ zur Lamellenorientierung beobachtet. Ferner wurde noch eine Legierung mit Cr und Si-Zusatz getestet. Mit dieser Legierung ließen sich kleinere Lamellenbreiten (200 nm) einstellen und die Oxidationsbeständigkeit konnte ebenfalls deutlich verbessert werden. Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, in Abb. 7 angegeben als K_{IQ} , von 10 auf $40\text{ MPa m}^{1/2}$, läßt sich zum einen auf die geringere Lamellenbreite und zum anderen auf den geringeren Sauerstoffgehalt in der TiAl-Phase zurückführen /9/. Die angegebenen Bruchzähigkeiten sind keine Materialkenngrößen /10/, da die verwendete Probengröße nicht ausreichend war, sondern dienen nur zum Vergleich mit den spröderen Materialien, um die relativen Verbesserungen zu verdeutlichen. Das Material ist inzwischen so weit entwickelt, daß es sich lohnt, standardisierte Werkstoffprüfungen und Bauteilprüfungen durchzuführen, um die Bruchzähigkeiten und das Ermüdungsverhalten zu untersuchen.

Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit

Bei den intermetallischen Legierungen kann man drei Temperaturgänge der Fließspannung unterscheiden:

1. Wie in normalen Metallen sinkt die Fließspannung mit steigender Temperatur
2. Die Fließspannung nimmt bis zu einem Maximalwert zu (Ni_3Al).
3. Die Fließspannung hat etwa bei Raumtemperatur ein Minimum /11/.

Analog dazu wurden bei den Untersuchungen zur Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Bruchzähigkeit für verschiedene Materialien unterschiedliche Abhängigkeiten von Temperatur und Verformungsgeschwindigkeit beobachtet.

Bei sehr niedrigen Temperaturen, bei denen rein sprödes Verhalten, d.h. keine Emission und Bewegung von Versetzungen zu erwarten ist, ist die Bruchzähigkeit niedrig und unabhängig von der Temperatur und der Verformungsgeschwindigkeit. Für die meisten Legierungen wird konventionelles Verhalten beobachtet; die Bruchzähigkeit nimmt mit wachsender Temperatur zu und mit wachsender Verformungsgeschwindigkeit ab. Aus der Verschiebung des spröde-duktil Überganges mit der Verformungsgeschwindigkeit läßt sich eine Aktivierungsenergie für den geschwindigkeitsbestimmenden Prozess herleiten, wie für NiAl -Einkristalle beschrieben.

Ferner wurden Materialien untersucht (TiAl Basislegierungen) deren Bruchzähigkeiten in einem weiten Bereich nahezu unabhängig von der Temperatur und der Verformungsgeschwindigkeit waren.

Im Fall des Perovskits (Fe_3Al mit 8 At% C, $\text{L1}'_2$) wurde neben einer nur schwachen Abhängigkeit des K_{IC} -Wertes von der Temperatur sogar eine Zunahme der Zähigkeit mit wachsender Verformungsgeschwindigkeit beobachtet. Solch ein Verhalten läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß die vom Riß emittierten Versetzungen zur Ausbildung seßhafter Konfigurationen, ähnlich wie beim Ni_3Al , Zeit benötigen. Inwieweit eine Wechselwirkung zwischen Versetzung und Kohlenstoff zu dem in Fe_3AlC beobachteten Verlauf führt, ist nicht geklärt.

Zusammenfassung

Es wurde die Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Bruchzähigkeit einer Reihe intermetallischer Phasen untersucht. Die meisten Legierungen, die gute Hochtemperatureigenschaften zeigen, sind intrinsisch spröde, was im Fall des NiAl auch durch gezielte Untersuchungen an Einkristallen mit verschiedenen definierten Orientierungen gezeigt werden konnte. Eine Verbesserung der Herstellungstechnik läßt deshalb keine prinzipiellen Verbesserungen erwarten. Es konnte aber gezeigt werden, daß durch Mikrolegierung und durch Gefügeoptimierung deutliche Verbesserungen in den Eigenschaften erzielt werden können.

Literatur

- /1/ S.Reuß, H.Vehoff, Scr.Met. 24 (1990), 1021-1026
- /2/ A.Ball, R.E.Smallman, Acta Metall. 14 (1966), 1349-1355
- /3/ P.B.Hirsch, S.G.Roberts, J.Samuels, Proc.R.Soc.Lond. A421 (1989), 25-53
- /4/ C.St.John Phil.Mag. 32 (1975), 1193-1212
- /5/ S.Reuß, Dissertation, RWTH demnächst
- /6/ W.Wunderlich, L.Machon, G.Sauthoff demnächst
- /7/ W.Wunderlich, Th.Kremser, G.Frommeyer eingereicht bei Z.Metallkde. (1990)
- /8/ C.R.Feng, D.J.Michel, C.R.Crowe, Phil.Mag.Let. 61 (1990), 95-100
- /9/ M.J.Kaufman, D.G.Konitzer, R.D.Shull, H.L.Fraser, Scr.Met. 20 (1988), 103-108
- /10/ ASTM Annual Book of Standards, Part 10, American Society for Testing Materials, Philadelphia, E399-81, (1981), 588-618
- /11/ V.Paidar, D.P.Pope, V.Vitek, Acta Metall. 32 (1984), 435-448

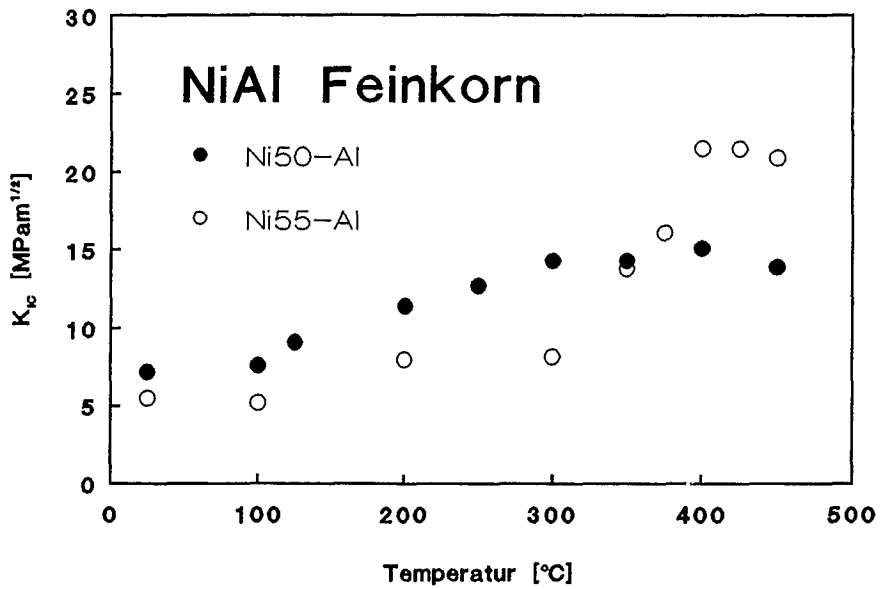


Abb.1 K_{IC} -Werte als Funktion der Versuchstemperatur von feinkörnigem NiAl (15 μm)

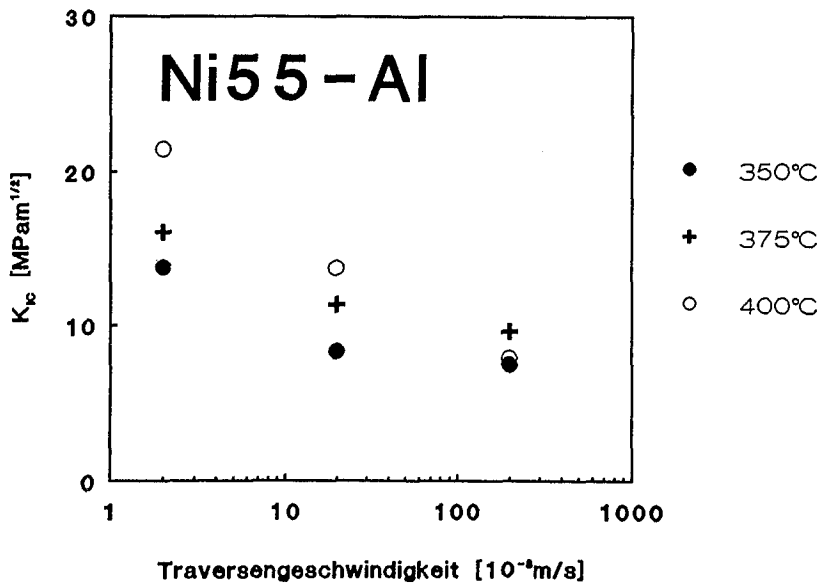
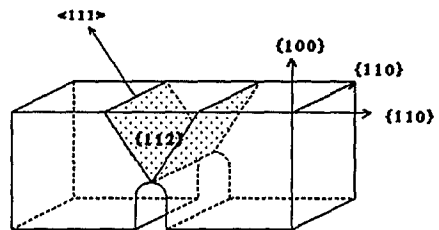
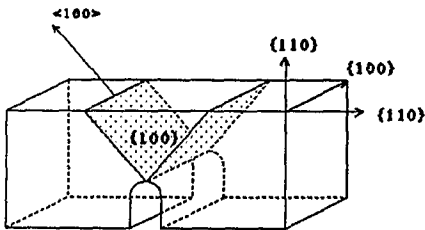


Abb.2 K_{IC} -Werte als Funktion der Verformungsgeschwindigkeit von Ni55-Al

weiche Orientierungen



harte Orientierungen

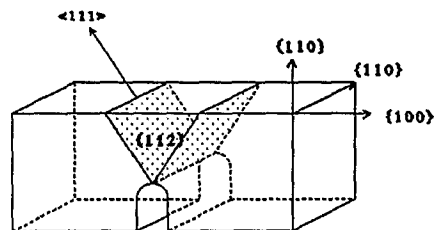
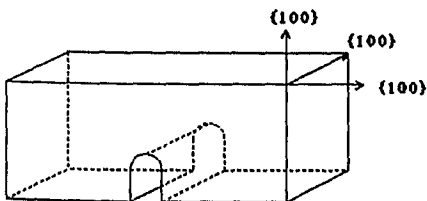


Abb.3 Orientierungen der NiAl Einkristalle und deren mögliche Gleitsysteme

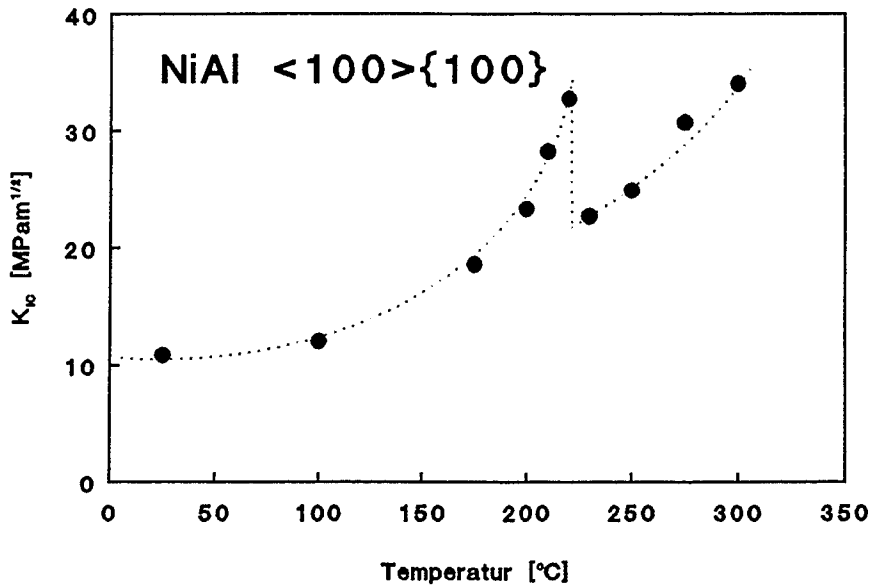


Abb.4 K_{IC} -Werte als Funktion der Versuchstemperatur von NiAl Einkristallen einer harten Orientierung (vgl. Abb.3)

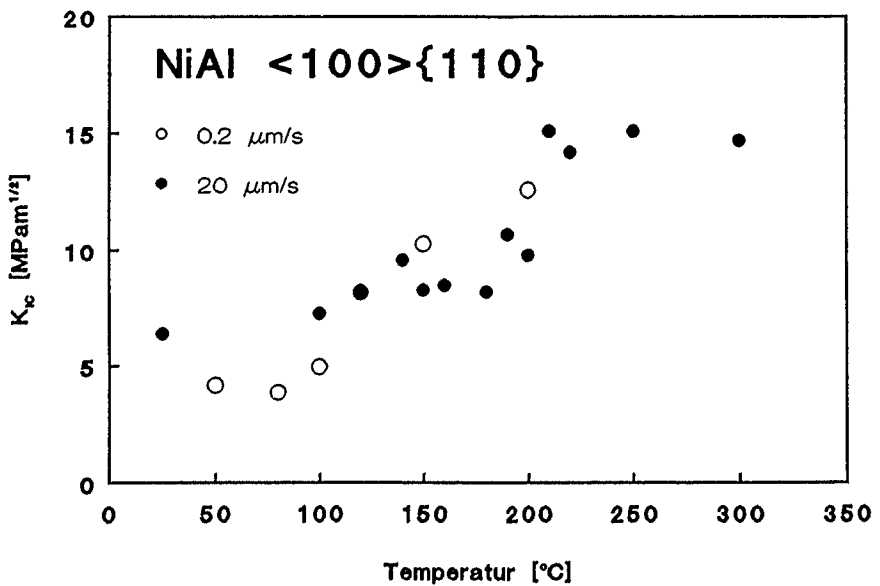


Abb.5 K_{IC} -Werte als Funktion der Versuchstemperatur von NiAl Einkristallen einer weichen Orientierung (vgl. Abb.3) bei unterschiedlichen Versuchsgeschwindigkeiten

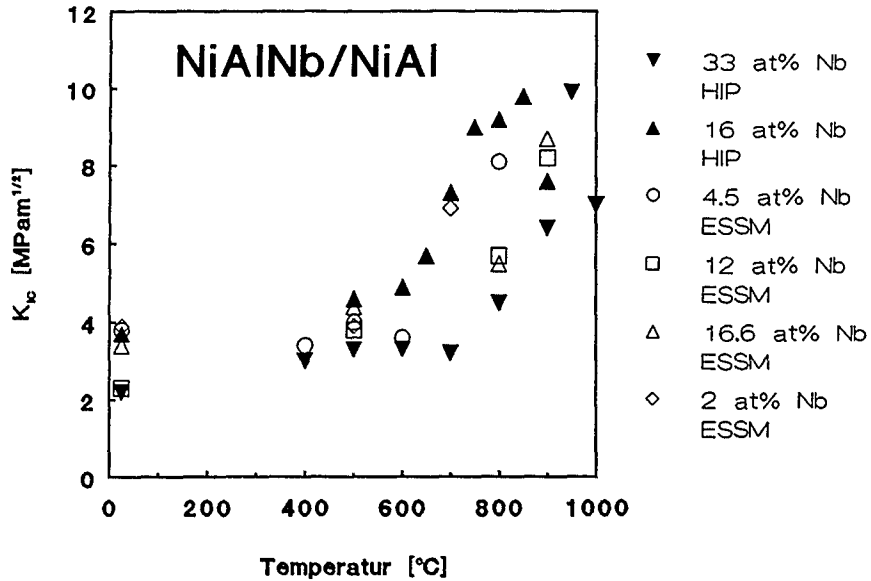


Abb.6 K_{IC} -Werte als Funktion der Versuchstemperatur von zweiphasigem NiAl/NiAlNb unterschiedlicher Zusammensetzungen

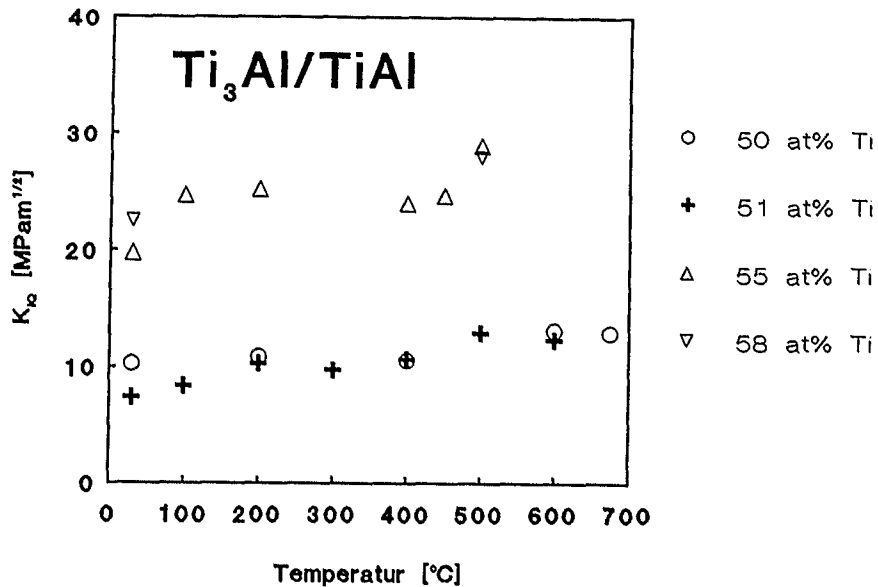


Abb.7 K_{IC} -Werte als Funktion der Versuchstemperatur von zweiphasigem Ti₃Al/TiAl unterschiedlicher Zusammensetzungen

Korrosionsbestaendigkeit intermetallischer Phasen

L. Singheiser

Asea Brown Boveri, Mannheim

1. Einleitung

Die obere Einsatztemperatur intermetallischer Phasen wird nicht nur durch ihren Schmelzpunkt und ihre mechanischen Eigenschaften, insbesondere ihre Kriechbestaendigkeit bestimmt, sondern auch durch ihre Hochtemperaturkorrosionsbestaendigkeit.

Fuer Anwendungen oberhalb von etwa 1100 Grad C ist vor allem die Oxidationsbestaendigkeit von zentraler Bedeutung, da Interdiffusionsvorgaenge zwischen Schutzschichten und dem Grundwerkstoff die Lebensdauer von Beschichtungen drastisch reduzieren. Daher muessen intermetallische Verbindungen vergleichbare Oxidationsbestaendigkeit aufweisen bei hohen Betriebstemperaturen wie Beschichtungssysteme.

Der folgende Beitrag faßt die wesentlichen Ergebnisse ueber die Hochtemperaturkorrosionsbestaendigkeit intermetallischer Phasen zusammen, die im Rahmen des Grundlagenprogramms erarbeitet wurden.

2. Oxidationsverhalten von NbAl₃

NbAl₃ ist wegen des hohen Schmelzpunktes dieser Verbindung und der hohen Festigkeit bei hohen Temperaturen als HT - Werkstoff interessant. Eingehende Untersuchungen ueber die Hochtemperaturoxidationsbestaendigkeit zeigen, daß die mangelnde Oxidationsbestaendigkeit dieser Verbindung ihre Anwendung bei hohen Temperaturen ausschließt.

Die binaere Aluminidphase zeigt ein lineares Oxidationsverhalten, welches durch die alternierende Bildung langsam wachsender Al₂O₃- und schnell wachsender Nb₂O₅ - Schichten hervorgerufen wird (Abb. 1). Verantwortlich dafuer ist zum einen die vernachlaessigbare Stoechiometrie dieser Verbindung, die zum Zerfall der NbAl₃ - Phase im oberflaechennahen Bereich in Nb₂Al führt, wenn durch Oxidation unter Al₂O₃ - Bildung Al der Matrix entzogen wird. Zusaetzlich ist diese Verbindung im mittleren Temperaturbereich extrem pestanfaellig. Ursache fuer die mangelnde Hochtemperaturkorrosionsbestaendigkeit dieser Verbindung ist einerseits die hohe thermodynamische Stabilitaet der Nb - Aluminide, andererseits die relativ hohe Stabilitaet der Nb - Oxide, die deshalb die Ausbildung reiner Al₂O₃ - Deckschichten verhindern.

Der Einbau von überschuessigem Al im NbAl₃ erhöht zwar die Oxidationsbestaendigkeit erheblich durch die Bildung von Al₂O₃ - Deckschichten und verhindert die rapide Zerstoerung des Grundwerkstoffs im mittleren Temperaturbereich. Einfache Abschaetzungen ueber den Al - Verbrauch durch Oxidation bei

hohen Temperaturen zeigen, daß ein Ueberschuß an Al von ca 1 % nicht ausreichend ist, um langzeitige Oxidationsbestaendigkeit zu gewaehrleisten.

3. Oxidationsverhalten von Nickelaluminiden

Nickelaluminide sind als hochtemperaturoxidationsbestaendige Schutzschichten seit langem im Einsatz unter Bedingungen, bei denen sulfatinduzierte Korrosion vernachlaessigt werden kann. Isotherme und zyklische Oxidationsuntersuchungen an binären NiAl - Verbindungen bestaetigen dies. Die ermittelten k_p - Werte verschiedener Nickelaluminide unterschiedlicher stoechiometrischer Zusammensetzung liegen innerhalb des Streubandes für Al₂O₃ - Deckschichtbildner. Geringe Zusaetze an B, Ca, B und aehnlicher Elemente beeinflussen nicht die Oxidationsbestaendigkeit. Cr - modifizierte Nickelaluminide mit Cr - Gehalten bis etwa 17 Gew - % zeigen ausgezeichnete Oxidationsbestaendigkeit bei 1000 und 1100 Grad C unter zyklischen Oxidationsbedingungen (Abb 2) mit guter Haftung der Oxidschicht. Die ermittelten k_p - Werte liegen nahe an der unteren Streubandgrenze für Al₂O₃ - Deckschichtbildner (Abb 3). Die eutektische NiAl + 38.5 Cr - Phase besitzt deutlich geringere Oxidationsbestaendigkeit. Die aus Kurzzeitexperimenten ermittelten k_p - Werte liegen im oberen Bereich des Streubandes für Al₂O₃ - Deckschichtbildner. Nach laengeren Versuchszeiten treten Abweichungen vom parabolischen Verhalten auf, da die Oxidschichten regelmaeßig abplatzen. Zusaetzlich wird ausgepraegte innere Oxidation des Aluminiums beobachtet. Ta -, Si - und Y - modifiziertes NiAl (< 17 Cr) besitzt ebenfalls gute Oxidationsbestaendigkeit. Durch Zulegieren von NbAl₃ werden die parabolischen Zunderkonstanten von NiAl erhoehrt. (Abb 4). Die Erhoehung ist bei 1000 Grad C deutlich ausgepraegter als bei 1200 Grad C.

Unter zyklischen Oxidationsbedingungen wird das Oxidationsverhalten NbAl₃ - modifizierter Nickelaluminide unguenstig beeinflusst. Bereits bei 850 Grad C wird nichtparabolisches Zunderverhalten bei hoeherem NbAl₃ - Gehalt beobachtet. Neben Al₂O₃ koennen Nb - Oxide sowie Nb - Al - Spinelle roentgenografisch nachgewiesen werden. Bei 1000 Grad C zeigen lediglich Nickelaluminide mit geringerem NbAl₃ - Gehalt parabolisches Oxidationsverhalten (Abb 5). Isotherm und zyklisch ermittelte k_p - Werte zeigen befriedigende Uebereinstimmung. Die Heißgaskorrosionsbestaendigkeit NbAl₃ - modifizierter Nickelaluminide ist unbefriedigend. Sowohl unter Typ I - Bedingungen (850 Grad C), als auch unter Typ II - Bedingungen (700 Grad C) wird massiver Korrosionsangriff beobachtet. Die Morphologie des Angriffs entspricht der des sauren Aufschlusses der Oxidschicht mit Bildung dicker lagiger, nicht schuetzender Oxidsschichten, die in niedrig schmelzendem NiSO₄ - Na₂SO₄ - Eutektikum eingebettet sind.

4. Oxidationsverhalten von Titanaluminiden

Das Oxidationsverhalten binärer Titanaluminide auf der Basis Ti_3Al und $TiAl$ bei 850 und 1000 Grad C ist als unbefriedigend einzustufen. Die ermittelten k_p - Werte liegen um mehrere Zehnerpotenzen über dem Streuband der k_p - Werte für Al_2O_3 - Deckschichtbildner. Ursache dafür ist die Bildung sowohl von Al_2O_3 als auch von TiO_2 und Ti_2O_3 . Titanoxide besitzen vergleichbare thermodynamische Stabilität wie Al_2O_3 . Abhängig von der Metallaktivität im Titanaluminid wird die Bildung von Al_2O_3 bzw. von Titanoxiden begünstigt. Zusätze an Silizium verbessern die Oxidationsbeständigkeit durch erhöhte Haftung der Oxidschicht. Eine deutliche Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit kann durch Zulegieren von Niob erreicht werden.

Bei 850 Grad C ist das Oxidationsverhalten Nb - Si - modifizierter Titanaluminide parabolisch. Die Zunderkonstante nimmt mit steigendem Nb - Gehalt ab und wird bei Nb - Gehalten $> 10 \text{ At} - \%$ weitgehend unabhängig vom Nb - Gehalt (Abb 6). Die k_p - Werte liegen etwa eine Zehnerpotenz über dem Streuband für Al_2O_3 - Deckschichtbildner und entsprechen Oxidationsgeschwindigkeiten, die typisch sind für Nickelaluminide bei 1000 bzw. 1050 Grad C. Weitere legierungstechnische Maßnahmen sind erforderlich, die Oxidationsgeschwindigkeit der Titanaluminide zu reduzieren. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt limitiert die hohe Oxidationsgeschwindigkeit der Titanaluminide ihre obere Einsatztemperatur auf 800 - 850 Grad C.

5. Oxidationsverhalten von Siliziden

Im Rahmen des Grundlagenprogramms wurde das Oxidationsverhalten der Disilizide des Wolframs, Molybdäns, Titans und Tantals untersucht. Unter zyklischen Oxidationsbedingungen zeigen WSi_2 und $TaSi_2$ ausgesprochene Thermoschockempfindlichkeit, die Disilizide $TiSi_2$ und $MoSi_2$ sind thermoschockunempfindlich. $MoSi_2$ besitzt ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit. Die ermittelten k_p - Werte liegen unterhalb des Streubandes für Al_2O_3 - Deckschichtbildner. Die hohe Oxidationsbeständigkeit des $MoSi_2$ ist auf die überlagerte Abdampfung der Mo - Oxide zurückzuführen, die die Ausbildung schützender, langsam wachsender SiO_2 - Deckschichten begünstigt. Die ermittelten k_p - Werte unter isothermen und zyklischen Oxidationsbedingungen zeigen gute Übereinstimmung. $TiSi_2$ zeigt unter zyklischen Oxidationsbedingungen nicht-parabolisches Oxidationsverhalten (Abb 7). Mit zunehmender Oxidationszeit wird die Oxidationsgeschwindigkeit erhöht. Die Oxidschicht besteht aus einem Gemenge an SiO_2 und TiO_2 . Bei höheren Temperaturen wird die Ausbildung schützender Oxidschichten zunehmend begünstigt, insbesondere unter isothermen Versuchsbedingungen.

Im mittleren Temperaturbereich zeigen die untersuchten Silizide $TiSi_2$ und $MoSi_2$ keine Pestauffälligkeit, wenn die Porosität des kompaktierten Werkstoffs gering ist. Geringe Porosität ist durch Heißisostatisches Pressen der Werkstoffe erreichbar.

Die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit der untersuchten

Silizide TiSi_2 und MoSi_2 unter Heißgaskorrosionsbedingungen ist erwartungsgemäß als sehr gut einzustufen. Sowohl unter Typ I -, als auch unter Typ II - Bedingungen wird kein nennenswerter Korrosionsangriff beobachtet. Dies ist in erster Linie auf die geringe Löslichkeit des SiO_2 in Na_2SO_4 zurückzuführen, die weitgehend unabhängig ist von der Acidität bzw. der Basizität der Schmelze.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden von folgenden Arbeitsgruppen erzielt:

Prof. Grabke, MPI - D
 Prof. Rahmel, Dechema - Institut
 Prof. Lugscheider RWTH Aachen
 Dr. Singheiser, Dr. Grünling, Asea Brown Boveri, Mannheim
 beitsgruppen

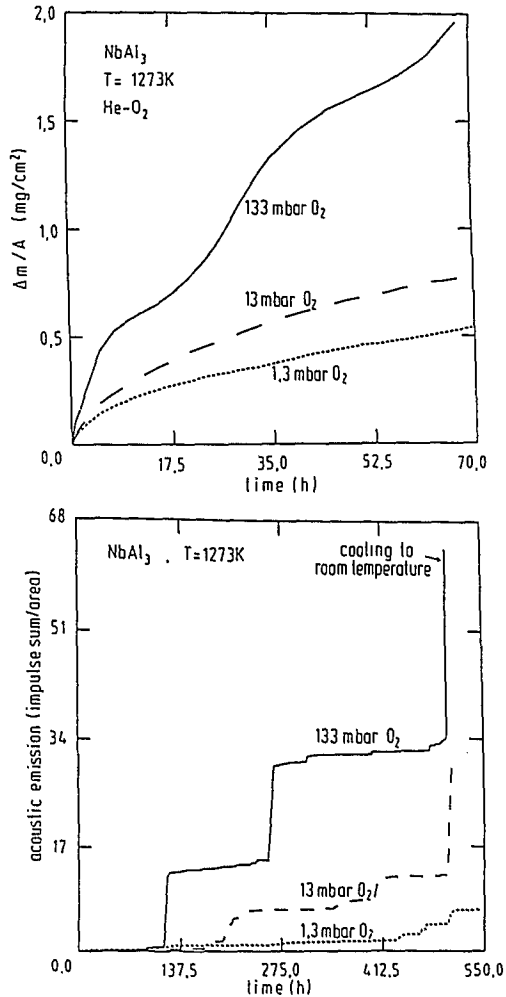


Abb 1: Isothermes Oxidationsverhalten der $NbAl_3$ - Phase bei 1273 K in He - O_2 - Gasgemischen bei verschiedenen Sauerstoffpartialdruecken (Grabke et al.)

- a. gravimetrische Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Massenaenderung
- b. Ergebnisse der Schallemissionsanalyse

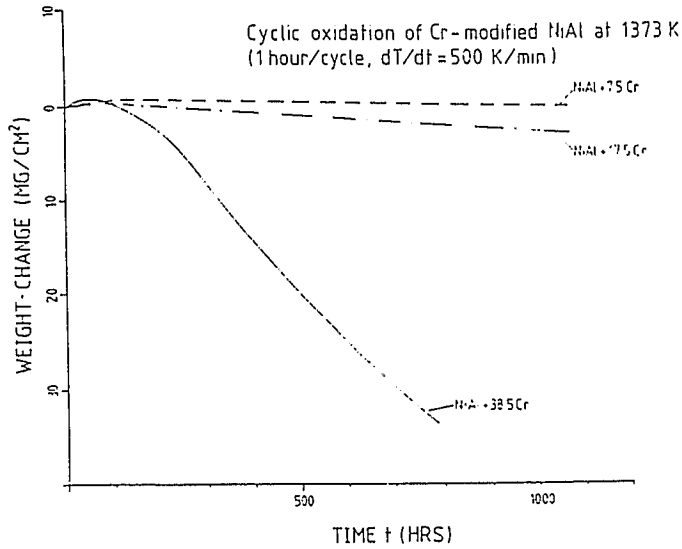


Abb 2: Zyklisches Oxidationsverhalten von Cr - modifiziertem NiAl bei 1373 K (1 Std / Zyklus, $dT / dt = 500$ K / min)

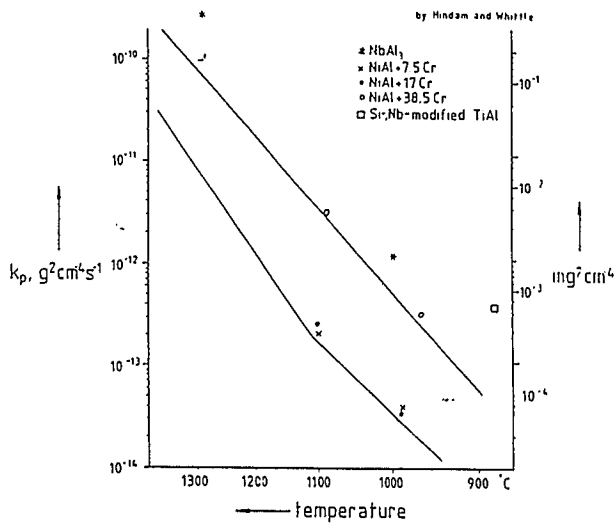


Abb 3: k_p - Werte intermetallischer Verbindungen im Vergleich mit dem Streuband für Al₂O₃ - Bildner (Hindam and Whittle)

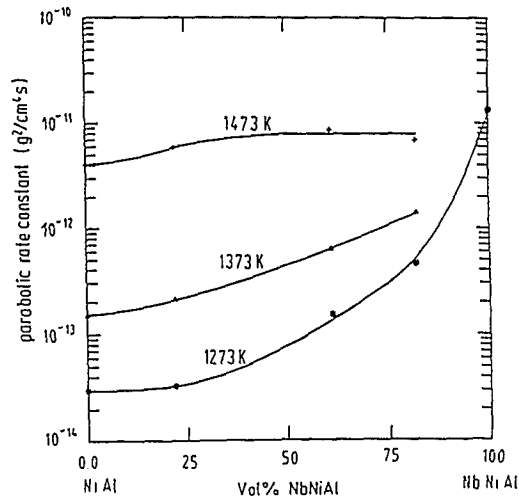


Abb 4 : k_p - Werte für das Oxidwachstum 2 - phasiger IP's im System NiAl - NiNbAl bei verschiedenen Temperaturen (Grabke et al.)

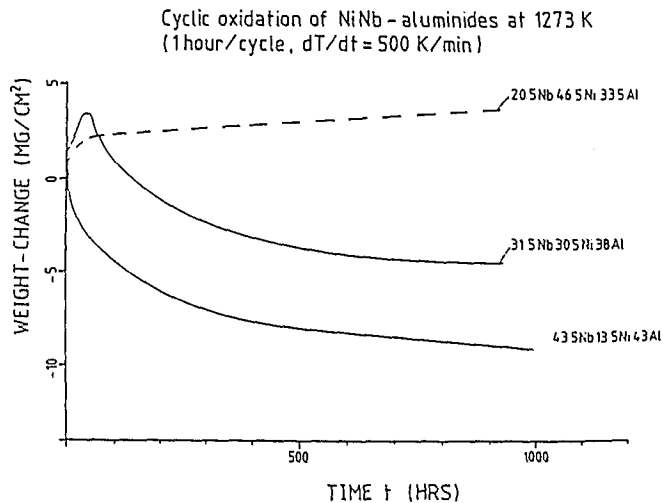


Abb 5: Zyklisches Oxidationsverhalten Nb - modifizierter Ni - Aluminide bei 1273 K (1 Std / Zyklus, $dT / dt = 500$ K / min)

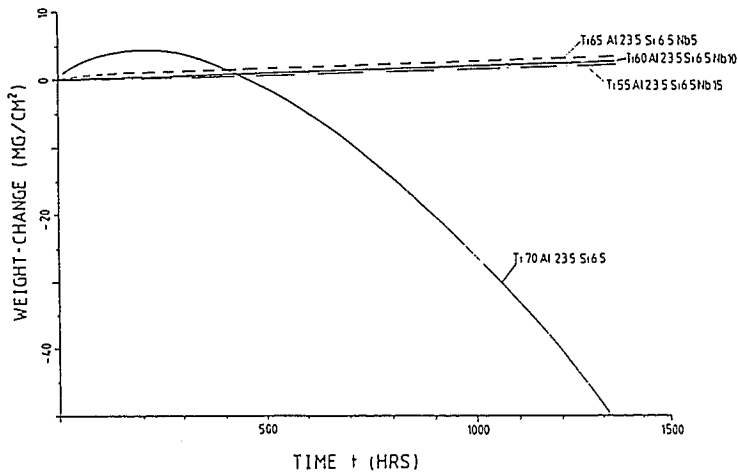


Abb 6: Zyklisches Oxidationsverhalten Nb - modifizierter Titanaluminide bei 1123 K (1 Std / Zyklus, $dT / dt = 500 \text{ K / min}$)

Cyclic oxidation of silicides at 1273 K
(1 hour/cycle, $dT/dt=500 \text{ K/min}$)

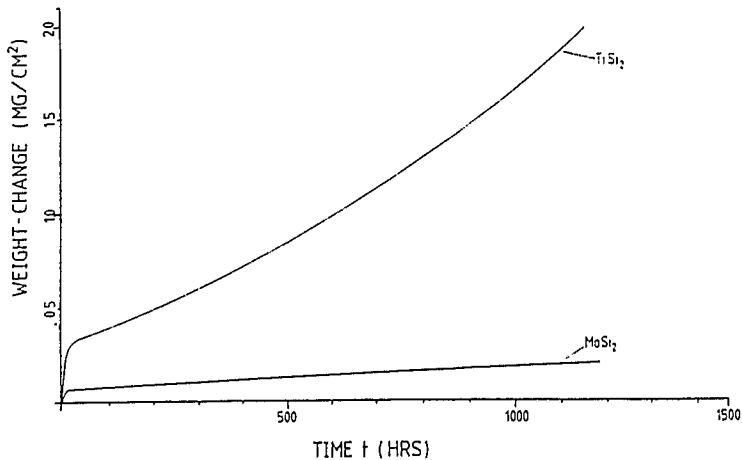


Abb 7: Zyklisches Oxidationsverhalten von TiSi₂ und MoSi₂ bei 1373 K (1 Std / Zyklus, $dT / dt = 500 \text{ K / min}$)

Dispersion Strengthening of Intermetallic Materials: A Perspective

J. Rösler, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Seestraße 92, D-7000 Stuttgart 1, F.R.G.

1. Introduction

Intermetallic compounds are presently under consideration as high temperature materials for structural applications. As indicated in fig. 1, their creep properties are far better than those of pure metals of similar melting point although the density is less. According to the semi-empirical creep equation

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \frac{D_v G b}{k_B T} \cdot \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \quad (1)$$

(A: dimensionless constant, G: shear modulus, b: Burgers vector, $k_B T$: thermal energy, σ : applied stress, n: stress exponent) the high temperature strength of a single phase material is critically dependent on the elastic modulus E and, via the diffusion coefficient D_v , on the activation energy for vacancy diffusion. Both quantities are particularly high for intermetallic compounds (see tab. 1) as a consequence of the strong atomic bonding and the ordered crystal structure /1,2/.

Although this demonstrates the inherent advantage of intermetallic materials over metals, strength levels of highly alloyed materials, such as nickelbase superalloys, are not met in the monolithic state (fig. 1). This emphasizes the need to utilize strengthening techniques similar to those which have already been successfully applied to metals.

One such potentially beneficial technique is dispersion strengthening. Hereby, the objective may be twofold: (i) aiming at better high temperature strength by *direct* dispersion hardening; (ii) stabilizing a fine grained structure which can enhance room temperature strength and ductility. Although a small grain size is far from being optimum for high temperature applications, the latter method may be especially appealing, considering the brittleness of most intermetallic materials.

Tab. 1: Compilation of melting points T_m , elastic moduli E and activation energies Q_v (volume diffusion) for selected metals and intermetallic compounds.

Material	T_m	E_{300K} [GPa]	E_{1300K} [GPa]	Q_v [kJ/mol]
TiAl	1733 ¹	173 /25/	135 /25/	330 /26/ ²
NiAl	1911	240 /27/	180 /27/	309 /28/
Ti	1933	117 /29/	41 /29/	153 /29/
Ni	1729	211 /29/	133 /29/	284 /29/
Al	933	72 /30/	-	142 /29/

¹: incongruent melting point.

²: measured from creep experiments.

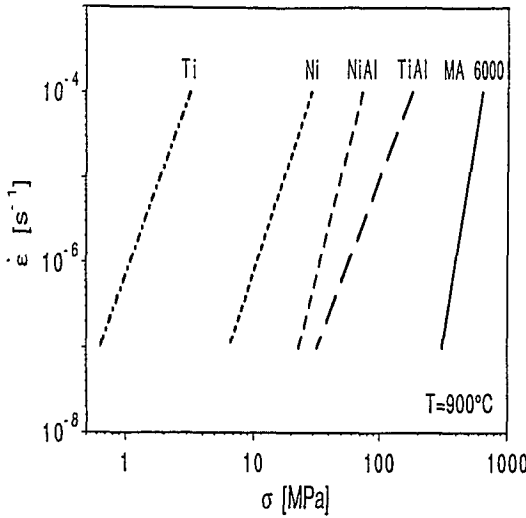


Fig. 1: Comparison of monolithic intermetallic materials (extrapolated data from /31,32/) with metals of similar melting point. The creep strength is intermediate between that of monolithic metals /29/ and high strength alloys (interpolated data from /33/).

In this report, the feasibility of both objectives will be critically assessed. In chapter (2) present models of dispersion strengthening are shortly reviewed and then extended to the special case of ordered crystal structures. Possibilities to enhance ductility by dispersion hardening are discussed in chapter (3). Finally, the question is addressed whether a fine crystalline structure, desired for ductility reasons, can also be acceptable for high temperature applications.

2. The effect of dispersoid particles on the creep strength of intermetallic compounds

A unique property of disordered materials containing dispersoid particles is the existence of an extremely high creep exponent ($n \approx 20-200$) which ensures strength retention even at temperatures close to the melting point. This behavior was formerly rationalized with the existence of a threshold stress due to dislocation climb /3,4/, however, recent theoretical and experimental work /5-13/ has demonstrated that the detachment process, as depicted in fig. 2, rather than the climb process is rate controlling. The analysis of the detachment kinetic by Rösler /10/ and Rösler and Arzt /11/ has led to a new constitutive equation for dispersion strengthened materials:

$$\dot{\epsilon} = \frac{6D_v \lambda \rho}{b} \cdot \exp \left(- \frac{Gb^2 r \cdot [(1-k)(1 - \sigma / \sigma_d)]^{3/2}}{k_b T} \right) \quad (2)$$

(2λ : interparticle spacing, ρ : dislocation density, r : particle radius, k : relaxation factor, σ_d : athermal detachment stress). The single most important parameter is the relaxation factor $k = T_p / T_m$, defined as the ratio of the dislocation line energy at the particle T_p to that in the matrix T_m . Its magnitude is dependent on the interfacial properties of the dispersoid particles. Accordingly, the creep strength may vary significantly for different matrix/dispersoid combinations. An important task is therefore to find thermally stable particles which enable maximum attractive interaction, i.e., lowest possible k -values. Methods to evaluate the magnitude of k from creep data analysis are available /10,11/ and have already been successful in identifying suitable particles for aluminum alloys /10,14/.

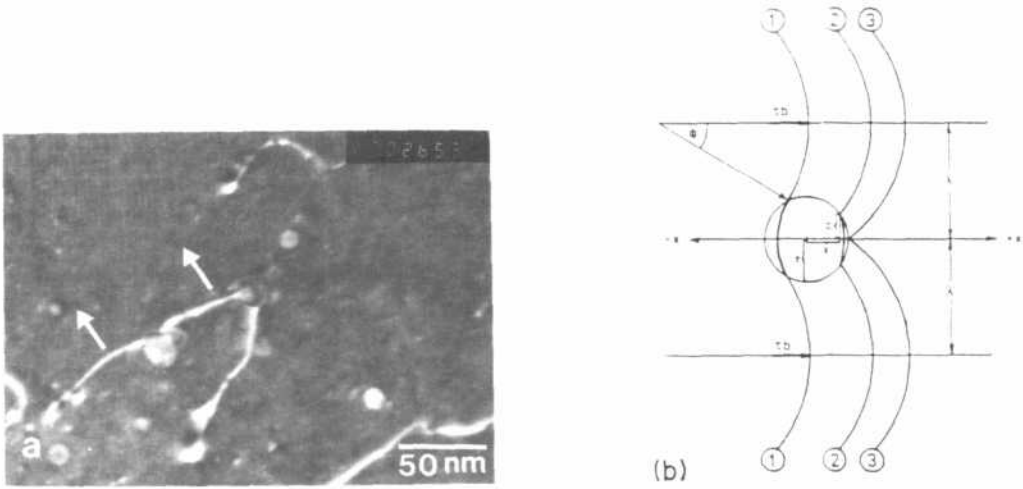


Fig. 2: (a.) Weak beam micrograph showing a dislocation captured at the detachment side of a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particle after slow creep deformation [10]. Disappearance of the dislocation contrast at the particle points to considerable line energy relaxation. (b.) Schematic, illustrating the dislocation geometry during climb (1) and detachment (2, 3) (courtesy of Arzt and Wilkinson [7]).

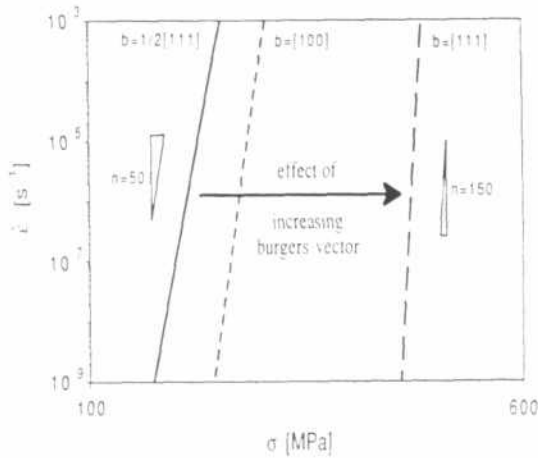


Fig. 3: Calculated creep rate as a function of stress for three different burgers vectors. Material parameters inserted in eq. (2) are: $D_V = 1.07 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$, $2\lambda = 100 \text{ nm}$, $\rho = 10^{13} \text{ m}^{-2}$, $a = 2.86 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $G = 66 \text{ GPa}$, $r = \pi/4 \cdot 15 \text{ nm}$, $k = 0.9$, $T = 1273 \text{ K}$.

Whereas the mechanism of dispersion strengthening is now well understood for disordered materials, present models have to be adapted to ordered crystal structures. It is clear that the principle interaction mechanism between particles and dislocations is alike for both material classes. However, the presence of superdislocations in ordered structures can have a strong influence on the strengthening contribution by dispersoid particles. Two limiting cases have to be considered: (i) the dissociation width w between the superpartials is very small compared to the particle radius r ; (ii) w is comparable to r (see below).

In the first event, the situation reduces to that for a disordered crystal where dissociation distances are generally less than a few burgers vectors. Then, the superpartials can be treated as single dislocations and eq. (2) can be immediately applied, however, by inserting the burgers vector b_s of the undissociated superdislocation. The effect of a large burgers vector on the creep properties might be most easily discussed for a specific material system. Taking the B2 structure as an example, possible vectors which maintain order are $b_1=[111]$ or $b_2=[100]$, compared to $b=1/2 [111]$ as burgers vector of the disordered bcc structure. The calculated creep behavior for all three cases is plotted in fig. 3, taking identical material parameters. A very significant enhancement of the high temperature strength with increasing magnitude of b is found. This occurs because the activation energy for dislocation detachment (= nominator of the exponential term) is dependent on the line energy $Gb^2/2$ and on the athermal detachment stress $\sigma_d \sim b$. Note, that also the stress exponent n increases with b which ensures better strength retention towards higher temperatures and/or lower strain rates.

The second case of two individual superpartials bypassing a dispersoid particle is far more complex due to the three-dimensional dislocation configuration. A rigorous treatment of this problem is beyond the scope of this report. Some qualitative insight might, however, be gained by inspection of the stress-distance profile, resulting from the interaction of a dislocation with a dispersoid particle (fig. 4). Typical features are a relatively weak climb barrier at the front side of the particle and a steep rise of the stress-distance curve close to the point of detachment. In between, the stress actually becomes negative, which means that a dislocation would move from left to right even in the absence of an external shear stress. This comes about since line energy is initially gained, after climb over the particle front side is completed.

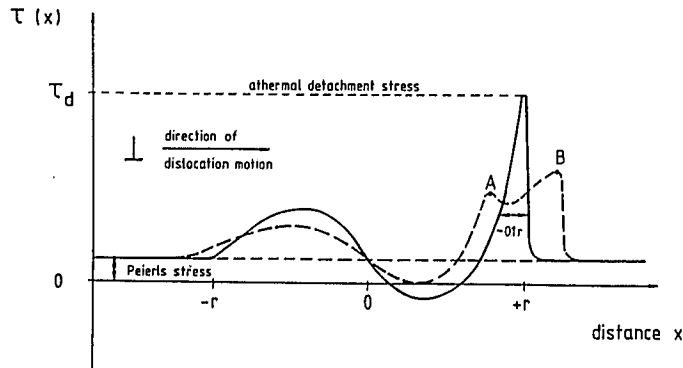


Fig. 4: Schematic of the stress-distance profile exerted by a dispersoid particle on a single dislocation (full line) and a dislocation pair (dotted line). Detachment of the leading and trailing dislocation occurs at A and B respectively. The reaction coordinate has been chosen in accordance to fig. 2b.

Imagine the dissociation width to be such that the trailing superpartial experiences a negative shear stress when the leading partial is at the point of detachment. Then, the trailing partial is actually pushing the leading dislocation and the required detachment stress is greatly reduced (see fig. 4). Since the width of the second "bump" is only a fraction of the particle radius r (fig. 4), it appears that dissociation distances $w \approx 0.1r$ are already of significance. Considering that typical dispersoid radii are about 15nm-25nm, this corresponds to separation widths in the nm-range.

In conclusion, the dislocation type, operative at high temperatures, seems to have a strong influence on the efficiency of dispersoid particles. If crystal structure and chemistry are such that slip of superpartials with relatively large dissociation distances is promoted, dispersion strengthening will be comparably inefficient in retarding dislocation motion. On the other hand, when undissociated superdislocations are operative at high temperatures, dispersion hardening should prove even more efficient than in metals. For example, intermetallic materials with the B2 structure seem to be well suited for dispersion strengthening, since (i) the operative dislocations are of the [100] type /15,16/; (ii) the dissociation distance of the [111] superdislocations is minimal because the APB energy is high (≈ 800 ergs/cm²) /17/. In contrast, the APB energy in Ni₃Al is low (≈ 140 ergs/cm²) /17/. Therefore, deformation involves the motion of 1/2 [110] superpartials with dissociation distances $w \approx 5\text{-}9\text{nm}$ /18,19/. Here, dispersion strengthening is less promising unless it is possible to change the APB energy by ternary alloying additions.

3. Stabilization of a fine grained structure by dispersoid particles

A second concern, related to intermetallic compounds, is the inherent brittleness of these materials. Extensive work is under way to augment this unsatisfactory situation. One method which appears to be promising is grain refinement. Schulson and Barker /20/ found, similarly as for bcc materials, a distinct grain size dependence of the ductile to brittle transition in NiAl. They formulated a semi-empirical law for the critical grain size d_c :

$$d_c = \left(\frac{CK_{Ic} - k_y}{\sigma_i} \right)^2 \quad (3)$$

where C is a constant close to 1, K_{Ic} the mode-I fracture toughness, k_y the Hall-Petch parameter and σ_i the back stress due to lattice friction.

It is well known that dispersoid particles can stabilize a fine grained aggregate even at high temperatures, because of the Zener back stress /21/ exerted on grain boundaries. They should, therefore, enhance ductility if the grain size,

$$d_{eq} \approx \frac{2r}{f_v} \quad (4)$$

stabilized by particles of radius r , is more rapidly reduced with increasing particle volume fraction f_v than d_c , which is also affected since the back stress increases. Dividing (4) by (3) and noting that the Orowan stress has to be added to σ_i , one obtains:

$$\frac{d_{eq}}{d_c} = \frac{2r}{f_v} \cdot \left(\frac{\sigma_i + \frac{MGB}{2r} \cdot \sqrt{\frac{6f_v}{\pi}}}{K_{Ic} - k_y} \right)^2 \quad (5)$$

where M is the Taylor factor. Inserting parameters given by /20/ for NiAl and assuming that K_{Ic} is unaffected by the presence of dispersoid particles, d_{eq}/d_c is plotted in fig. 5. The

apparent trend is, that d_{eq}/d_c decreases with f_v . This suggests that incorporation of dispersoid particles should be a viable method in enhancing ductility. In fact, there is one report which supports this expectation /22/. The fracture strain of FeAl could be increased from ~3% to ~7% by decreasing the grain size from ~300 μm to ~5 μm due to the presence of 1 vol.% Y_2O_3 particles.

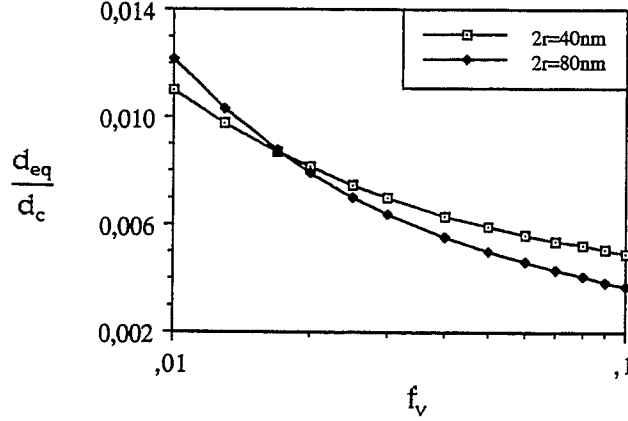


Fig. 5: Plot of d_{eq}/d_c versus the dispersion volume fraction f_v taking $\sigma_i=250\text{MPa}$, $K_{Ic}=10\text{MPa}^{1/2}$, $k_y=0.16\text{MPa}^{1/2}/20$. Note, that d_{eq}/d_c decreases with f_v whereas no significant dependence on r is found.

Although attractive from this point of view, a fine grain size generally worsens high temperature properties because of the onset of diffusional creep. Maximum room temperature ductility combined with maximum high temperature strength is therefore not achievable. However, recent work on dispersion strengthened aluminum (DS-Al) indicates that, under certain circumstances, fine crystalline materials can be remarkably resistant against diffusional creep /10,14/. The reason seems to lie in the interaction between grain boundary edge dislocations, being the sources and sinks for vacancies /24/, and dispersoid particles. Following an analysis by Rösler /23/, the rate equation for diffusional creep in dispersion strengthened materials is then:

$$\dot{\epsilon}_{\text{Diff}} = \frac{\frac{40\Omega D_{\text{eff}}\sigma}{3k_B T d^2}}{1 + \frac{20\Omega D_{\text{eff}} G b_{gb}^2}{3k_B T \lambda d D_v} \cdot \exp\left(\frac{G b_{gb}^2 r [(1-k)(1-\sigma/\sigma_d)]^{3/2}}{k_B T}\right)} \quad (6)$$

where $b_{gb} \approx 0.3-0.5 b$ is the burgers vector of grain boundary dislocations, d the grain size and Ω the atomic volume. Normally, the second expression of the denominator is small at stresses and strain rates of technical interest. Then, eq. (6) reduces to the classical expression for diffusional creep. However, when the particle volume fraction at the grain boundaries is high and the grain boundary dislocation density is low, diffusional creep can be suppressed (see fig. 6). DS-Al seems to meet both conditions: (i) A extremely low edge dislocation density along transverse boundaries is achieved by a sharp [111] fiber texture which ensures that these boundaries are of the twist-type; (ii) the stringer

like arrangement of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersoids, which seems to be undesirable on first sight, leads to a high particle density at longitudinal boundaries.

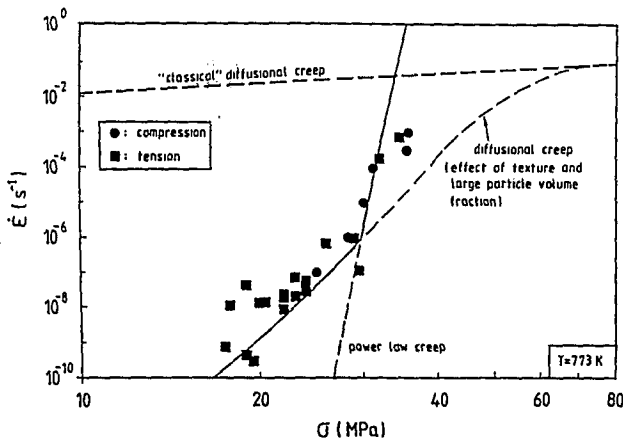


Fig. 6: Comparison between eq. (6) and creep data of DS-Al /10,14/. Note, that the creep strength of the fine crystalline material ($d \approx 1 \mu\text{m}$) is far better than expected from classical diffusional creep models. However, good correlation is found by taking the [111] fiber texture and the high dispersoid density at the grain boundaries into account (for details see ref. /14/).

The fact that fine crystalline DS-Al is an excellent high temperature material up to $T/T_m \approx 0.8$ /10,14/ gives some hope that similar results can be achieved for fine grained intermetallics. Indeed, it is expected that aluminides exhibit a dispersoid distribution similar to DS-Al: it is the formation of aluminum oxides on powder particle surfaces, combined with hot extrusion as consolidation process, which leads to an alignment of dispersoid particles in extrusion direction. Hence, there seems to be a chance that both, ductility and high temperature strength, might be improved by dispersion strengthening.

Summary

1. Possible benefits achievable by dispersion strengthening of intermetallic compounds have been discussed with respect to high temperature strength and room temperature ductility.
2. It has been outlined that the strengthening effect of dispersoid particles in ordered materials is dependent on the dislocation type, operative at high temperatures. If deformation occurs by slip of single dislocations, the strengthening effect is expected to be *larger* than for disordered metals, since the burgers vectors involved are generally larger. However, if dissociation distances of mobile superdislocations are of the order $0.1\text{--}0.2 r$, the strengthening effect should be *less* than for metals.
3. Besides improving the high temperature strength, dispersoid particles may have a beneficial effect on the room temperature ductility by stabilizing a fine grained structure. However, care must be taken to minimize the detrimental effect of small grain sizes on the creep properties.

Acknowledgement - The research leading to this paper has been supported financially by the Bundesministerium für Forschung und Technologie (project: "Entwicklung von intermetallischen Phasen mit Dispersionshärtung (ODS) und grobphasiger Verstärkung").

References

1. H. Lipsitt, in "High Temperature Ordered Intermetallic Alloys," C.C. Koch, C.T. Liu and N.S. Stoloff (Eds.), Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Boston (1984).
2. M. Arieta, M. Koiwa and S. Ishioka, Acta Metall., 37, 1363 (1989).
3. L.M. Brown and R.K. Ham, in "Strengthening Methods in Crystals," A. Kelly and R.B. Nicholson (Eds.), Applied Science Publishers, London (1971).
4. R.S.W. Shewfelt and L.M. Brown, Phil. Mag., 35, 945 (1977).
5. D.J. Srolovitz, R.A. Petkovic-Luton and M.J. Luton, Acta Metall., 31, 2151 (1983).
6. D.J. Srolovitz, M.J. Luton, R.A. Petkovic-Luton, D.M. Barnett and W.D. Nix, Acta Metall., 32, 1079 (1984).
7. E. Arzt and D.S. Wilkinson, Acta Metall., 34, 1893 (1986).
8. J. Rösler and E. Arzt, Acta Metall., 36, 1043 (1988).
9. E. Arzt and J. Rösler, Acta Metall., 36, 1053 (1988).
10. J. Rösler, VDI Fortschr.-Ber., Reihe 5, No. 154, VDI-Verlag, Düsseldorf (1988).
11. J. Rösler and E. Arzt, Acta Metall., 38, 671 (1990).
12. V.C. Nardone and J.K. Tien, Scripta Metall., 17, 467 (1983).
13. J.H. Schröder and E. Arzt, Scripta Metall., 19, 1129 (1985).
14. J. Rösler, R. Joos and E. Arzt, to be published.
15. R.S. Polvani, W.-S. Tzeng and P.R. Strutt, Met. Trans. A, 7, 33 (1976).
16. D.L. Yaney and W.D. Nix, J. Mat. Sci., 23, 3088 (1988).
17. T. Hong and A.J. Freeman, in "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III," C.T. Liu, A.I. Taub, N.S. Stoloff and C.C. Koch (Eds.), Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 133, (1988).
18. M.A. Crimp and P.M. Hazzledine, in "High-Temperature Ordered Inter-metallic Alloys III," C.T. Liu, A.I. Taub, N.S. Stoloff and C.C. Koch (Eds.), Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 133, (1988).
19. K.J. Hemker, Doctoral Dissertation, Stanford University (1990).
20. E.M. Schulson and D.R. Barker, Scripta Metall., 17, 519 (1983).
21. C. Zener as quoted by C.S. Smith, Trans. Am. Inst. Min. Engrs, 175, 15 (1948).
22. S. Strothers and K. Vedula, Proc. Powder Met. Conf., 43, 597, Princeton (1987).
23. J. Rösler, to be published.
24. E. Arzt, M.F. Ashby and R.A. Verall, Acta Metall., 31, 1977 (1983).
25. H.A. Lipsitt, D. Shechtman and R.E. Schafrik, Met. Trans. A, 6, 1991 (1975).
26. H. Oikawa, in "High Temperature Aluminides and Intermetallics," TMS Fall Meeting (1989).
27. M.R. Harmouche and A. Wolfenden, J. of Testing and Evaluation, 11, 424 (1985).
28. G.F. Hancock and B.R. McDonnell, Phys. Stat. Sol. (a), 4, 143 (1971).
29. H.J. Frost and M.F. Ashby, "Deformation Mechanism Maps," Pergamon Press, Oxford (1982).
30. W. Köster, Z. Metallkd., 39, 1 (1948).
31. J.D. Whittenberger, J. Mat. Sci., 22, 394 (1987).
32. J. Rösler, J.J. Valencia, C.G. Levi, A.G. Evans and R. Mehrabian, in "Intermetallic Matrix Composites," D.L. Anton, R. McMeeking, D. Miracle and P. Martin (Eds.), Mat. Res. Soc. Symp. Proc., San Francisco (1990).
33. J.D. Whittenberger, Met. Trans. A, 15, 1753 (1984).

ZUR THERMOMECHANISCHEN BEHANDLUNG VON INTERMETALLISCHEN PHASEN

H. Mecking, J. Seeger, C. Hartig, A. Bartels
Technische Universität Hamburg-Harburg
Arbeitsbereich Werkstoffphysik und -technologie

Einleitung

Intermetallische Phasen (IP) nehmen eine Zwischenstellung zwischen Metall und Keramik ein. Während Metalle ihrer Natur nach weich und duktil sind, ist die Keramik durch hohe Härte, aber gleichzeitig extreme Sprödigkeit gekennzeichnet. Eine Richtung in der Werkstoffentwicklung in diesen Materialklassen läuft darauf hinaus, durch Kombination beider Materialien Werkstoffe zu gewinnen, in denen sich die guten Eigenschaften der beiden Extreme ergänzen und die unerwünschten vom Partner aufgefangen werden. Dies ist z.B. möglich durch Einbringen einer spröden, harten Phase in eine duktile Matrix oder umgekehrt durch Einbettung duktiler Einschlüsse in eine spröde keramische Matrix.

Einen völlig anderen Ansatz erlauben Werkstoffe auf Basis intermetallischer Phasen. Sie nehmen ihrer Natur nach eine Zwischenstellung zwischen Metall und Keramik ein. Während in Metallen grundsätzlich die metallische Bindung dominiert, ist es in Ingenieurkeramik die kovalente Bindung. In intermetallischen Phasen überwiegt je nach Legierungspartnern die eine oder andere Bindungsart. Sie kann oftmals durch Zulegieren von ternären Elementen kontinuierlich von einer zur anderen Seite variiert werden. Ein Beispiel dafür ist $\text{Fe}_3(\text{Al,Si})$ [1], in dem sich durch Ersetzen von Al durch Si kontinuierlich der kovalente Bindungsanteil erhöht und die Materialeigenschaften sich entsprechend vom Metall zur Keramik ändern.

Wegen ihrer Zwischenstellung können in IP häufig die Eigenschaften durch kleine Maßnahmen relativ stark verändert werden. So ist vielfach beobachtet worden, daß durch Variation des Gefüges Festigkeit und Duktilität in weiten Grenzen verändert werden können, Ansätze zu systematischen Untersuchungen sind aber nur sporadisch vorhanden. Diese Situation ist u.a. darin begründet, daß es generelle Regeln für intermetallische Phasen wegen ihrer transienten Situation nur in sehr begrenztem Maße gibt und ein sehr individuelles Verhalten eines jeden Systems zu erwarten ist. Aus diesem Grunde konzentrieren sich die folgenden Ausführungen auf das System Ti-Al, an dem die Vielfalt der Möglichkeiten der Gefügemanipulation durch thermomechanische Behandlung demonstriert werden soll. Dabei wird besonders darauf eingegangen, wie auf diese Weise eine Verbesserung der mechanischen Kennwerte, vor allem der Duktilität, erreicht werden kann.

Kornfeinung

In einem spröden Werkstoff erreicht man durch gefügefeynende Maßnahmen häufig eine Verbesserung der Duktilität. Bereits im Bereich der elastischen Verformung stellen sich aufgrund der elastischen Anisotropie von Korn zu Korn variierende Dehnzustände ein. Die hierbei entstehenden Fehlpassungen an den Korngrenzen werden durch elastische Reaktionsspannungen ausgeglichen. Diese können sich in einem grobkörnigen Material wegen der langsameren örtlichen Variationen der Orientierung lokal, vor allem an Tripelpunkten, stärker aufbauen als in einem feinkörnigen Material. Die ersten plastischen Gleitvorgänge setzen in einem grobkörnigen Gefüge daher eher und in größerem räumlichen Abstand ein als in einem entsprechenden feinkörnigen Material. An den Korngrenzen, die bei der Versetzungsbewegung als Barrieren wirken, ergeben sich Versetzungsaufstaus, die in grobkörnigem Material wegen der größeren Aufstaulänge wiederum größere lokale Spannungen zur Folge haben.

Diese Mechanismen sind die Ursache dafür, daß sowohl die Fließgrenze als auch die Bruchspannung bei einer Verfeinerung der Korngröße im allgemeinen zunehmen und in manchen

Fällen damit auch eine Steigerung der Duktilität verbunden ist. Die Abhängigkeiten können quantitativ in folgender Weise beschrieben werden. Die Fließspannung bzw. $\sigma_{0.2}$ —Grenze folgt der Hall–Petch–Beziehung (Gl. (1)), wenn für den Transfer der Gleitung (d.h. der plastischen Verformung) über Korngrenzen hinweg die Spannungsspitzen von Veretzungsaufstauen an den Korngrenzen entscheidend sind [2]

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + k/\sqrt{D} \quad (1)$$

σ_0 ist dabei der mittlere Gleitwiderstand im Korninneren, D die Korngröße, und die sogenannte Hall–Petch–Konstante k enthält neben Schubmodul und Burgersvektor den Wert der erforderlichen Spannungsüberhöhung an den Korngrenzen.

Eine Beziehung zwischen der Fließspannung $\sigma_{0.2}$ und der Bruchspannung σ_B kann dadurch hergestellt werden, daß die Bruchspannung häufig ebenfalls mit der Korngröße korreliert ist. Hierzu kann man von verschiedenen Annahmen ausgehen. Ein Ansatz, der zu sehr einfachen Beziehungen führt und deshalb hier zur Illustration der Zusammenhänge benutzt werden soll, geht von der Annahme aus, daß Risse von der Länge der Korndimension in den hier zur Diskussion stehenden relativ spröden Materialien immer vorhanden sind (es genügt ein einziger Riß je Probe. Dann folgt die Bruchspannung σ_B der Beziehung).

$$\sigma_B = \frac{YK_c}{\sqrt{D}} \quad (2)$$

Y ist eine Geometriekonstante der Größenordnung 0.5–1 und K_c die Bruchzähigkeit. Die sich aus Gl. (1) und (2) ergebenden Verhältnisse sind in der Abb. 1 erläutert. Danach kommt es für Korngrößen oberhalb eines kritischen Wertes D_0 zum Sprödbbruch, weil $\sigma_B < \sigma_{0.2}$ gilt, während für feines Korn, $D < D_0$, die Fließspannung unterhalb der Bruchspannung liegt.

Wie Abb. 2 zeigt, können die Verhältnisse in NiAl auf die skizzierte Weise sehr gut erklärt werden. Durch Kornfeinung werden in NiAl Bruchdehnungen bis zu 40 % erreicht. Es stellt sich die Frage, ob auf diese Weise auch in TiAl eine Verbesserung der Duktilität möglich ist. Mit Hilfe dynamischer Rekristallisation während Verformung bei verschiedenen Temperaturen, T , und Verformungsgeschwindigkeiten, $\dot{\epsilon}$, können in TiAl definiert unterschiedliche Korngrößen eingestellt werden, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Dort ist die erreichte Korngröße als Funktion der sich bei den verschiedenen T und $\dot{\epsilon}$ einstellenden Peakspannung σ_p dargestellt. An einigen Proben aus dieser Serie wurden im Biegeversuch $\sigma_{0.2}$ bzw. σ_B und die Bruchdehnung ϵ_B bestimmt. Eine Duktilitätssteigerung konnte auch bei Korngrößen von $1.5\mu\text{m}$ nicht beobachtet werden, vielmehr brachen die Proben unmittelbar nach Erreichen der Fließgrenze auch dort. Eine endgültige Erklärung dieses Sachverhaltes steht noch aus. Wie aus den in Abb. 2 eingetragenen Werten für die Fließspannung hervorgeht, nimmt in TiAl $\sigma_{0.2}$ sehr viel stärker mit $1/\sqrt{D}$ zu als in NiAl. Es liegt demnach die Vermutung nahe, daß die Hall–Petch Gerade auch bei den kleinen Korngrößen noch oberhalb der Bruchspannung verläuft. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß wegen der Heterogenität des Gefüges in dem dynamisch rekristallierten Material Bereiche mit grobem Gefüge die Bruchspannung kontrollieren, während das mit weitaus überwiegendem Volumenanteil vorhandene feine Gefüge die Fließspannung bestimmt.

Was immer die Ursache sein mag, Tatsache ist, daß in TiAl die Fließspannung bei kleinen Korngrößen extrem hohe Werte bis herauf zu 1000 MPa annimmt. Daraus ist zu schließen, daß auch bei vollständiger Vermeidung von groben Gefügeanteilen durch Kornfeinung eine erhebliche Steigerung der Duktilität kaum zu erreichen sein wird.

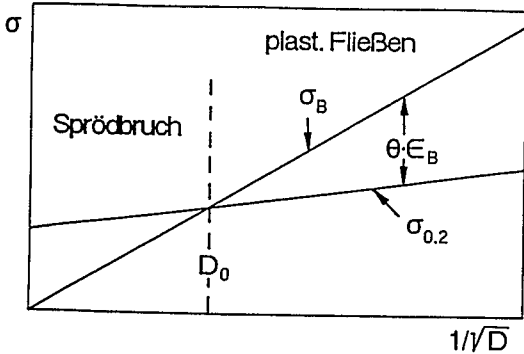


Abb. 1: Fließspannung und Bruchspannung als Funktion von $1/\sqrt{D}$ nach Gl. (1) und (2) schematisch. In dem Bereich $\sigma_B < \sigma_{0.2}$ liegt Sprödbbruch vor, d.h. Bruch vor Erreichen der Fließgrenze, für $\sigma_B > \sigma_{0.2}$ kommt es zum Bruch bei $\epsilon_B = (\sigma_B - \sigma_{0.2})/\Theta^*$, wobei Θ der Verfestigungskoeffizient ist, den man für kleine Dehnungen als konstant betrachten kann mit $\Theta \approx G/20$ (G = Schubmodul).

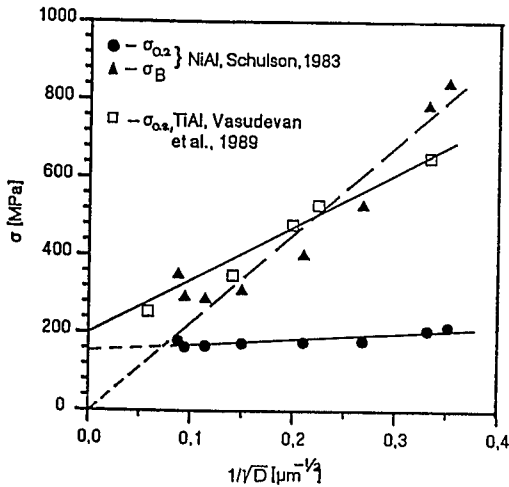


Abb. 2: Experimentelle Werte für die Fließspannung $\sigma_{0.2}$ und die Bruchspannung σ_B von NiAl bei 400°C [3] in der Auftragung σ_B und $\sigma_{0.2}$ als Funktion von $1/\sqrt{D}$ entsprechend Gl. (1) und (2). Zusätzlich eingetragen sind Meßwerte für $\sigma_{0.2}$ in TiAl nach [4].

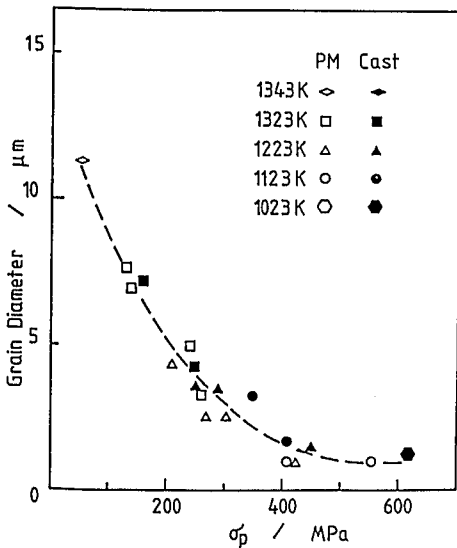


Abb. 3: Korngröße infolge dynamischer Rekristallisation nach [5]. Aufgetragen ist die sich einstellende Korngröße bei den verschiedenen Temperaturen als Funktion der sich jeweils einstellenden Peakspannung σ_p .

*Anmerkung: Unter der Bruchdehnung ϵ_B wird in dieser Arbeit immer nur der plastische Anteil der Dehnung bis zum Bruch verstanden, da nur dieser für die Bruchzähigkeit relevant ist. Dies ist bei Vergleich mit Literaturwerten zu beachten, die häufig zusätzlich den elastischen Dehnungsanteil enthalten.

Gefügetopologie

Es ist wiederholt die Ansicht vertreten worden, daß eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in TiAl dadurch erreicht werden kann, daß der Al-Gehalt etwas unterhalb 50at.%Al gesenkt wird, d.h. in das Zweiphasengebiet $\alpha_2 + \gamma$ hinein (Abb. 6). Es tritt dann neben γ -TiAl als zweite Phase α_2 -Ti₃Al auf. Ti₃Al ist zwar spröder als TiAl, aber eine Verbesserung der Eigenschaften kommt dadurch zustande, daß günstige Gefügetopologien eingestellt werden können. Darüber hinaus dient die Ti₃Al-Phase wahrscheinlich als Getter für interstitielle Verunreinigungen des TiAl und außerdem hat TiAl in dem zweiphasigen Bereich die bestmögliche Al-Konzentration [6]. Die nachfolgenden Ausführungen behandeln den Einfluß der Gefügetopologie.

Das Gefüge des schmelzmetallurgisch hergestellten Ausgangsmaterials der Legierung Ti-48at.%Al und Ti-48at.%Al-2at.%Cr setzt sich zusammen aus großen Körnern mit streng ausgerichteter, lamellarer Struktur (Abb. 4), bestehend aus Lamellen der tetragonalen ($c/a = 1.02$) Phase γ -TiAl und der hexagonalen Phase α_2 -Ti₃Al. Aus dem Material wurden 4-Punkt Biegeproben mit 4 verschiedenen Orientierungen geschnitten, wie in Abb. 5 demonstriert. Die Biegebelastung wird in der z -Richtung aufgebracht, so daß die maximale Zugspannung in der Randfaser der Proben in x -Richtung weist. Der Winkel α bezeichnet dann den Winkel zwischen dieser Zugspannung und den Lamellen-Ebenen.

In der Abb. 5 ist das Ergebnis der Biegeversuche dargestellt. Für die beiden Orientierungen, bei denen die Zugspannung in der Lamellenebene liegt, findet man identische Streckgrenzen und Bruchspannungen, sowie gleiche Bruchdehnung. Die Proben mit der 45°-Orientierung zeigen deutlich kleinere Streckgrenzen und Bruchspannungen, jedoch die gleiche Bruchdehnung. Bei der 90°-Orientierung, hier ist die Zugspannung senkrecht zur Lamellenebene, bricht die Probe schon bei kleineren Dehnungen, so daß die Streckgrenze nicht erreicht wird.

Das anisotrope plastische Verhalten kann aufgrund der Gefügetopologie des zweiphasigen TiAl erklärt werden. Es liegt eine Schichtung von "harten" α_2 -Ti₃Al und "weichen" γ -TiAl Lamellen vor. Die plastische Verformung wird überwiegend im γ -TiAl stattfinden. Die Grenzflächen zwischen den beiden Phasen sind im γ -Korn (111)-Ebenen [7]. Im Falle einer Orientierung der Lamellen von 45° zur Zugrichtung kann also Versetzungsgleitung auf den (111)-Gleitebenen stattfinden, die Lamellen können gegeneinander gleiten. Man findet kleine Streckgrenzen und relativ gute Duktilität, wie es der Fall der 45°-Orientierung zeigt. Gleitungen in den anderen 3 möglichen Gleitebenen treffen auf die γ/α_2 Grenzflächen, führen zu Versetzungsaufstau und damit zu lokalen Spannungsüberhöhungen, die den Bruch einleiten. Besonders stark wirkt sich dies bei der 90°-Orientierung aus, da hier keine Gleitung auf den zur Lamellenebene parallelen (111)-Ebenen stattfindet (Schmidfaktor = 0). Die Gleitung auf den anderen Ebenen führt sehr schnell zu kritischen Spannungen durch den Versetzungsaufstau und zum Bruch.

Das plastische Verhalten der 0°-Orientierung kann in diesem einfachen Bild nicht mit dem Gleitverhalten erklärt werden. Hier ist es wahrscheinlich, daß wegen der Verminderung rißöffnender Kräfte an der α_2/γ -Grenzfläche der Bruch später einsetzt als bei der 90°-Orientierung. Daß die Bruchdehnung dann genauso groß wird wie bei der 45°-Orientierung, wird als Zufall angesehen.

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Duktilität in einem lamellaren, polykristallinen Gefüge kann aufgrund der Orientierungsbeziehungen zwischen den α_2 - und γ -TiAl-Lamellen vermutet werden [8]. Die Lamellen haben wegen der Habitusbeziehung (111)/(0002); $[1\bar{1}0/11\bar{2}0]$ zwischen α_2 und γ [7,8] sechs Orientierungsbeziehungen zu den α_2 -Lamellen gleicher Orientierung, von denen zwei zu einer Vertauschung von c - und a -Achsen führen. Man kann daher ein α_2/γ -Lamellenpaket als pseudo-kubische Struktur auffassen, in der die c -Achsen mehrerer getrennter γ -Lamellen eine kubische "Überstruktur" bilden. Für das plastische Verhalten hat dies zur Folge, daß sich ein rein lamellares α_2/γ -Korn in seiner Gesamtheit wie ein Korn mit fcc-Struktur ohne Anisotropie der Schubspannungen verhält. Eine Behinderung von Gleitmoden (s.o.) würde sich aufgrund



Abb. 4:
Gefüge von Ti-48at.%Al-2at.%Cr
im Anlieferungszustand

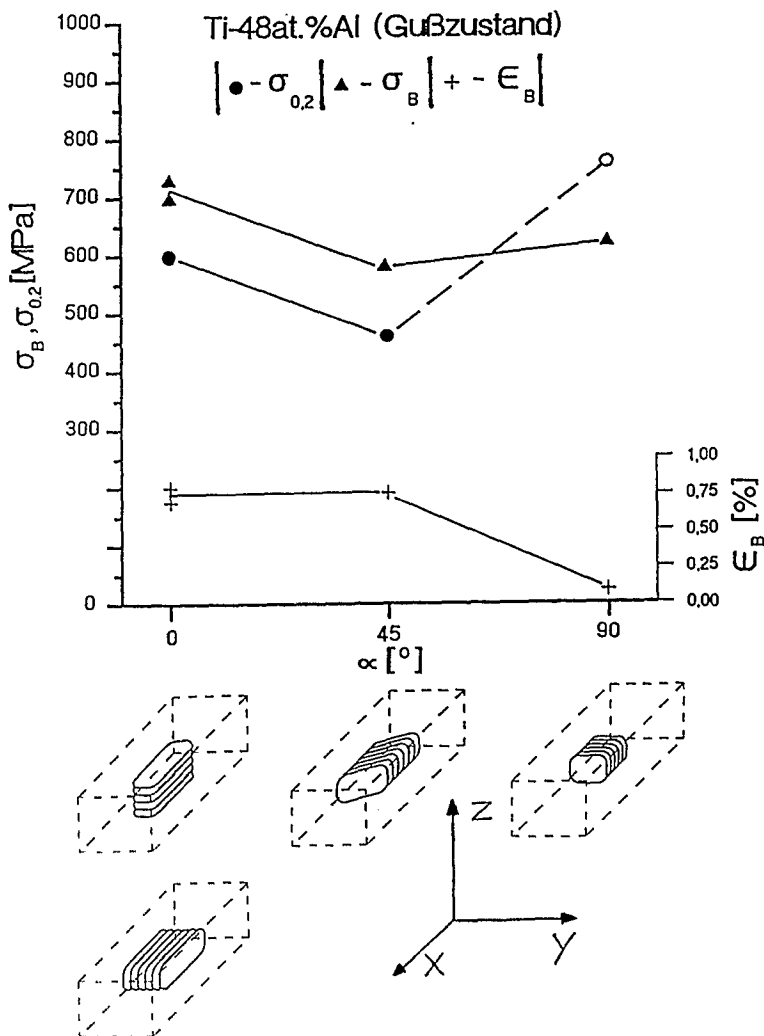


Abb. 5: Mechanische Eigenschaften (Streckgrenze, Bruchspannung, Duktilität) von Ti-48at.%Al als Funktion des Winkels α , der die Orientierung der α_2/γ -Lamellenpakete zur x-Richtung beschreibt

der feinen Lamellenabstände daher nicht mehr so stark auswirken, und die zum Bruch führenden Reaktionsspannungen bauen sich relativ langsam auf [9].

Thermomechanische Behandlung

Ein anisotroper Werkstoff kann zwar für gewisse Anwendungen genutzt werden, doch wird im allgemeinen das Ziel, einen Werkstoff für mehrachsige Beanspruchung zu entwickeln, verfolgt. Dazu ist es notwendig, die Anisotropie des Ausgangsgefüges durch thermomechanische Behandlung zu beseitigen und eine neue Mikrostruktur hinsichtlich gewünschter Eigenschaften wie hohe Streckgrenze und Bruchspannung bei guter Duktilität, einzustellen. Hierzu werden von uns zur Zeit zwei Wege beschritten:

1. Isothermes Schmieden im oberen Temperaturbereich des $\alpha_2 + \gamma$ -Gebietes (850 – 1050°C, s. Abb. 6), anschließendes Anlassen im $\alpha + \gamma$ -Bereich (1125 – 1370°C) und Altern zwischen 900 und 1000°C.
2. Direktes isothermes Schmieden im $\alpha + \gamma$ -Gebiet (1125 – 1370 °C), gezieltes Abkühlen, eventuell Altern zwischen 900 und 1000°C.

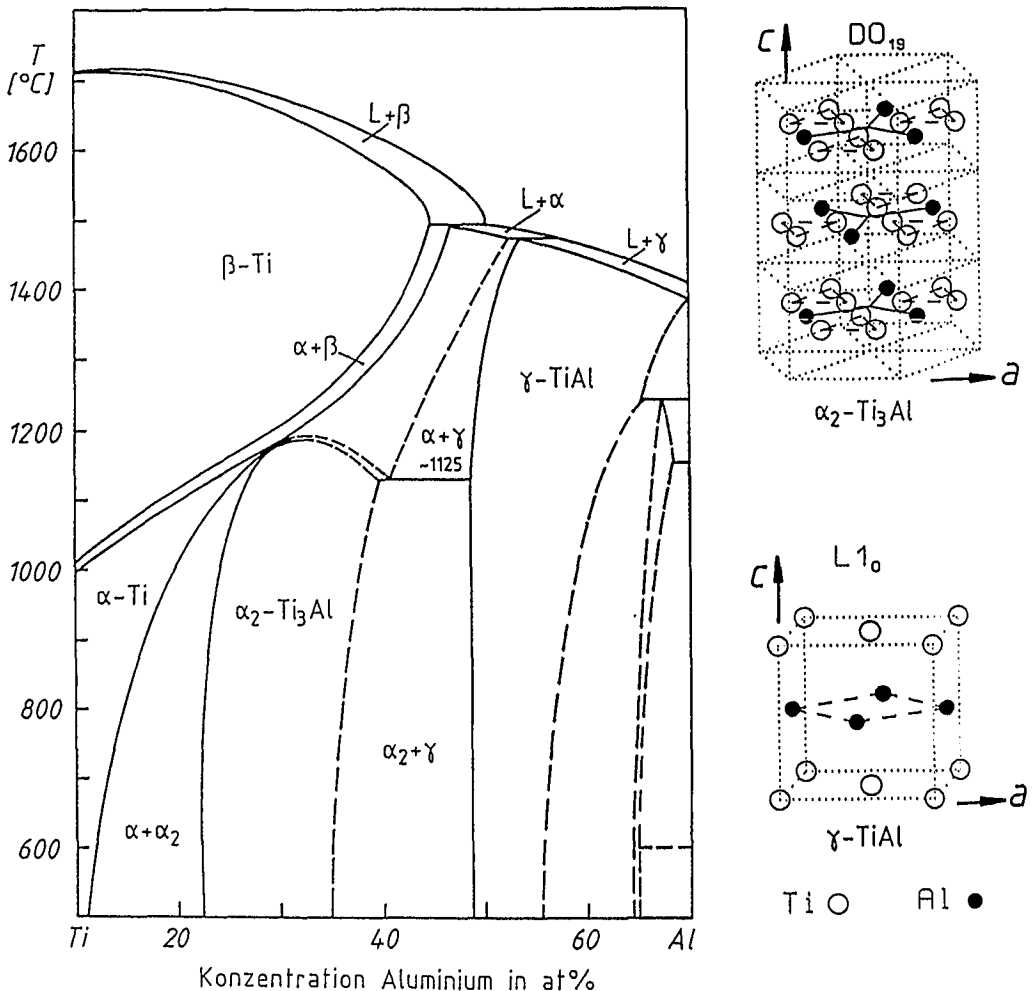


Abb. 6: Phasendiagramm des binären Systems Ti–Al nach Pfullmann [10] und McCullough [11].

Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen sind noch nicht systematisch und vollständig an einem Material durchgeführt worden, da es sich um Ergebnisse aus Vorversuchen handelt. Die drei Versuchslegierungen Ti-50at.%Al, Ti-48at.%Al und Ti-48at.%Al-2at.%Cr, letztere durch HIPen nachverdichtet, waren schmelzmetallurgisch hergestellt. Zwar enthält das Ausgangsmaterial noch Fehler, sie dürften sich aber auf die Gefügeentwicklung bei der thermomechanischen Behandlung nicht auswirken.

Die mit 50at.%Al-Legierung zeigt immer zwei Phasen im Schliiff, obwohl das Phasendiagramm (Abb. 6) unterhalb 1330°C dieses Material als einphasig ausweist. Selbst eine Glühung von 21 Tagen bei 1150°C löste die α_2 - bzw. α -Phase nicht auf.

Der erste Weg der thermomechanischen Behandlung wurde isotherm an ungekapselten Proben verfolgt. Nach dem Umformen (Umformgrad $\sim 80\%$) bei 850 – 1050°C lag ein heterogenes Gefüge vor (Abb. 7). Überwiegend findet man ein feinkörniges γ -Rekristallisationsgefüge (Korngröße 1–10 μm). Frühere Druckversuche haben gezeigt, daß dies durch dynamische Rekristallisation entsteht [5]. Es sind aber auch noch verformte α_2/γ -Lamellenkörner und größere unverformte γ -Körner des Ausgangsgefüges vorhanden. Die RT-Bruchspannung (Ti-50at.%Al, $\epsilon = 64\%$, $T = 850^\circ\text{C}$) dieser Proben liegt bei bis zu 990 MPa. Die 0,2%-Streckgrenze wird allerdings nicht erreicht. Daraus kann gefolgert werden, daß die dynamische Rekristallisation allein als duktilisierende Maßnahme nicht ausreicht, wie bereits im Kapitel "Kornfeinung" festgestellt wurde.

Eine anschließende Wärmebehandlung verändert maßgeblich das Gefüge. Läßt man bei hohen Temperaturen im reinen α -Gebiet ($T = 1430^\circ\text{C}$) an, so erhält man wieder ein fein lamellares α_2/γ -Gefüge, ähnlich dem Ausgangszustand, jedoch jetzt mit statischer Verteilung der Korn-Orientierung (Abb. 8). Beim Abkühlen in das $\alpha + \gamma$ -Gebiet (Abb. 6) bildet sich γ -Phase. Die (0001)/(111)-Orientierungsrelation hat die lamellare Struktur zur Folge [7,8]. Der Abstand der Lamellen wird durch die Abkühlgeschwindigkeit bestimmt und nimmt beim langsamen Abkühlen zu.

Beim Anlassen im $\alpha + \gamma$ -Gebiet (1125–1370°C) hängt das Gefüge stark von der Anlaßtemperatur ab. Grundsätzlich läßt sich aber sagen, daß die γ -Phase zu starkem Kornwachstum neigt [12]. Dieses wird durch die zweite Phase, die sich in Form von α -Teilchen an den Korngrenzen befindet, gebremst, da die Teilchen im Sinne des Zener-Drags die Korngrenzenbewegung der γ -Körner behindern. Dies bedeutet, daß bei einer heterogenen Verteilung der α/α_2 -Phase nach obiger Wärmebehandlung mit einer heterogenen Korngröße der γ -Körner zu rechnen ist, was auch beobachtet wird (vergl. Abb. 9b,10).

Der unterschiedliche Einfluß der Wärmebehandlung auf das Gefüge liegt in der Einstellung des γ/α -Volumenanteils (Abb. 6) und in der damit verbundenen $\alpha \leftrightarrow \gamma$ Umwandlungskinetik, von der oben bereits gesprochen wurde. Zudem führt das Anlassen bei 1150°C zu einer Einfeldung der α -Phase. Die nach der Verformung zerbrochenen bzw. verbliebenen α_2 -Lamellen geben ihre strenge Ausrichtung und Plattenform zugunsten einer eingeformten Knochenform auf.

Die mittlere Korngröße der γ -Phase ist abhängig von der Anlaßzeit. So wurde in Ti-50at.%Al nach 64 % Verformung bei 850°C mit $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-4}$ 1/s nach Anlassen bei 1150°C nach 1min 7 μm , nach 5min 11 μm , nach 1h 13 μm und nach 6h 15 μm als mittlerer Korndurchmesser gefunden (Abb. 9a,9b).

Abb. 10 zeigt die Mikrostruktur der ternären Ti-48at.%Al-2at.%Cr-Legierung, die 72 % bei 1050°C mit $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$ 1/s umgeformt, 2 Stunden bei 1280°C und 4 Stunden bei 900°C ausgelagert wurde. In dem recht homogenen Korn sind noch Reste lamellarer Struktur zu erkennen. Die Biege-Bruchdehnung ist 0,2 – 0,5 % bei einer Streckgrenze von 640 MPa und einer Bruchspannung von 635 – 710 MPa. Diese sind deutlich niedriger als direkt nach dem Schmieden ($\sigma_{0,2} \approx 960$ MPa und $\sigma_{\text{Bruch}} = 930 - 1050$ MPa).

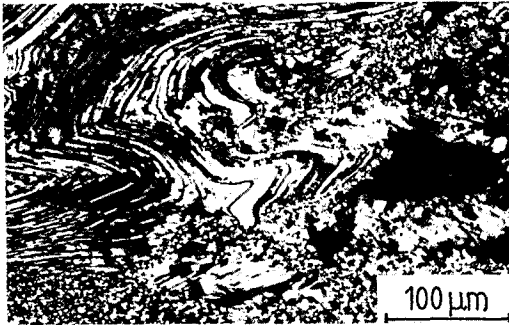


Abb. 7: Gefüge von Ti-48at.%Al nach Stauchverformung ($T=1025^{\circ}\text{C}$, $\epsilon=50\%$)



Abb. 8: Ti-50at.%Al nach Stauchverformung ($T=850^{\circ}\text{C}$, $\epsilon=64\%$) und Anlassen ($T=1430^{\circ}\text{C}$, 5min)

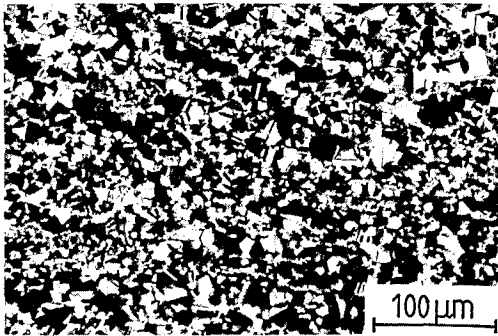


Abb. 9a: Ti-50at.%Al nach Stauchverformung ($T=850^{\circ}\text{C}$, $\epsilon=64\%$) und Anlassen ($T=1150^{\circ}\text{C}$, 1min)

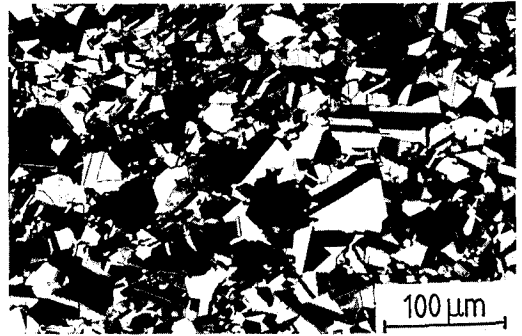


Abb. 9b: Ti-50at.%Al nach Stauchverformung ($T=850^{\circ}\text{C}$, $\epsilon=64\%$) und Anlassen ($T=1150^{\circ}\text{C}$, 1h)

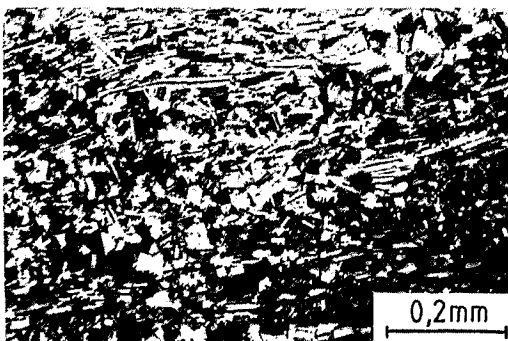


Abb. 10: Ti-48at.%Al-2at.%Cr nach Stauchverformung ($T=1050^{\circ}\text{C}$, $\epsilon=72\%$) und Anlassen in 2 Stufen ($T=1280^{\circ}\text{C}$, 3h; $T=900^{\circ}\text{C}$, 4h)

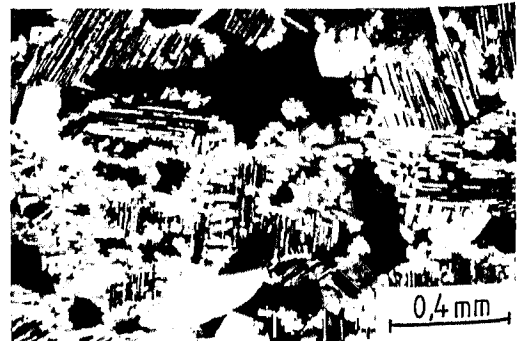


Abb. 11: Ti-48at.%Al nach (kreuzweisem) Schmieden ($T=1350^{\circ}\text{C}$, $\epsilon=48\%$) und kontrolliertem Abkühlen ($T=1350^{\circ}\text{C}-1150^{\circ}\text{C}$, $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Beim zweiten Typ der thermomechanischen Behandlung, nämlich dem Umformen im $\alpha+\beta$ -Gebiet, konnte das Schmieden ebenfalls isotherm vorgenommen werden. Ti-48at.%Al wurde bei 1350°C kreuzweise sechsmal mit einem Gesamtumformgrad von 48 % gestaucht und anschließend langsam (1°C/min) bis 1150°C abgekühlt. Hierbei entsteht ein heterogenes Gefüge mit großen α_2/γ -Lamellen und γ -Körnern (240 μm) (Abb. 11), die keine Vorzugsorientierung haben. Zusätzlich findet man γ -Körner mit 30 μm Korndurchmesser. Zwar findet man mit 460 MPa eine relativ niedrige Streckgrenze und mit 580 MPa eine niedrige Bruchspannung, doch ist die Duktilität vergleichsweise gut (Biege-Bruchdehnung = 0.76 %).

Ausblick

Nach den gewonnenen Erfahrungen sollte neben der sorgfältigen Auswahl des Ausgangsmaterials in die thermomechanische Behandlung immer das $\alpha+\gamma$ -Phasengebiet einbezogen werden. Diese Vorgehensweise hat die Umwandlung des Ausgangsgefüges zur Folge, die Voraussetzung für die Verbesserung des mechanischen Verhaltens ist. Auf eine homogene Verteilung der α_2 -Phase, feines γ -Korn und eine vollständige Transformation des Ausgangsgefüges ist zu achten. Die Vielfalt der einstellbaren Gefüge und erste Hinweise auf deren deutliche Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften lassen erwarten, daß TiAl-Legierungen sich durch thermomechanische Behandlung bis zur Einsatzreife entwickeln lassen.

Literaturliste

- [1] S.K. Ehlers, M.G. Mendiratta; J. Mater. Sci., 19 (1984) 2203.
- [2] E.O. Hall; Proc. Phys. Soc., B64 (1951), 747 und N.J. Petch, J. Iron Steel Inst., 174 (1953), 25.
- [3] E.M. Schulson, D.R. Barker; Scripta Met., 17 (1983) 519.
- [4] V.K. Vasudevan, S.A. Court, P. Kurath, H.L. Fraser; Scripta Met. 23 (1989) 467.
- [5] H. Fukutomi, Ch. Hartig, H. Mecking; Zeitschrift für Metallkunde, 81 (1990) 272.
- [6] Y.W. Kim; J. Metals, 41 (1989) 24.
- [7] M.J. Blackburn; The Science, Technology and Application of Titanium (Oxford: Pergamon Press, 1970), Ed. R.I. Jaffee, N.E. Promisel, pp. 633–643.
- [8] S. Chen; Doktorarbeit 1988, TU Hamburg–Harburg.
- [9] P.A. Beaven; persönliche Mitteilung.
- [10] T. Pfullmann; Diplomarbeit 1989, GKSS–Geesthacht.
- [11] C. McCullough, J.J. Valencia, C.G. Levi, R. Mehrabian; Acta Met. 37 (1989) 1321.
- [12] H. Fukutomi; Veröffentlichung in Vorbereitung.

Intermetallische Phasen als Strukturwerkstoffe für hohe Temperaturen
(Seminar, 30. - 31. Oktober 90, Hagen)

Intermetallische Leichtbauwerkstoffe für motorische Anwendungen

K. von Oldenburg, MPI Eisenforschung, Düsseldorf
E. Schmid, Metall-Laboratorium, Frankfurt
W. Henning (V), Kolbens Schmidt AG, Neckarsulm

1. Kolbenrelevante Entwicklungsziele

Die Entwickler von Hubkolbenmotoren für PKW-Kraftfahrzeuge haben sich die mittelfristigen Ziele gesetzt den Fahrkomfort zu verbessern - damit ist im wesentlichen die Geräuschentwicklung gemeint -, die spezifische Motorleistung zu steigern und den Kraftstoffverbrauch zu senken.

Vor dem Hintergrund begrenzter Energieressourcen und steigender Umweltbelastung besitzt der letzte Punkt die höchste Priorität und stellt gleichzeitig auch die größte Herausforderung dar.

Die in Abb. 1 dargestellten kolbenrelevanten Entwicklungsziele lassen sich primär durch eine Verringerung des Kolbengewichtes realisieren. Natürlich ist im Hinblick auf eine Verbrauchsreduzierung das Fahrzeuggesamtgewicht von entscheidendem Einfluß, aber der Gewichtsminderung der rotierenden und oszillierenden Massen kommt besondere Bedeutung zu.

Für eine Gewichtseinsparung beim Kolben stehen prinzipiell Gestaltungsmaßnahmen und Werkstoffauswahl zur Verfügung.

Soll über das Kolbendesign Masse eingespart werden, ist der Einsatz von Leichtmetalllegierungen mit hohen spezifischen Festigkeiten notwendig.

Geeignete Werkstoffe sind zwar vorhanden, es hat sich aber in der Praxis gezeigt, daß die hohen Festigkeiten nicht vollständig in eine Wanddickenreduzierung umgesetzt werden können, da die Gestaltfestigkeit und Steifigkeit des Bauteiles beeinträchtigt werden.

Aussichtsreicher erscheint der Weg über Werkstoffe mit geringerem spezifischen Gewicht, die bei ausreichender Festigkeit eine robustere Bauteilauslegung gestatten würden.

Aus Sicht des Kolbenherstellers und -entwicklers besitzen intermetallische Leichtbauwerkstoffe auf der Basis Mg_2Si voraussichtlich ein Anwendungspotential für ein thermisch und mechanisch wechselbeanspruchtes Bauteil wie den Kolben.

Unter den zur Verfügung stehenden intermetallischen Verbindungen ist das Mg_2Si diejenige mit der geringsten Dichte, bei gleichzeitig ausreichender thermischer Stabilität.

Die gezielte Werkstoffentwicklung unter Einbeziehung dieser leichten intermetallischen Verbindung stellt eine Möglichkeit dar, den steigenden Bauteilanforderungen im Bereich der Otto-Motorenentwicklung in der Zukunft zu begegnen.

2. Anforderungen an Kolbenwerkstoffe

Für einen Kolbenwerkstoff sind die physikalischen und mechanischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur (max. 350°C) ausschlaggebend. Selbstverständlich müssen auch bei Raumtemperatur bestimmte Eigenschaften, wie z.B. eine ausreichende Duktilität, gewährleistet sein.

In der Tabelle in Abb. 2 sind die wesentlichen Anforderungen an einen Kolbenwerkstoff aufgelistet und den vorhandenen Daten für Mg_2Si gegenübergestellt. Die Vorteile der intermetallischen Verbindung liegen beim spezifischen Gewicht und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die geringe Wärmeleitfähigkeit und die Sprödigkeit machen andererseits deutlich, daß ein Einmetallkolben aus Mg_2Si vermutlich nicht realisierbar ist. Im Hinblick auf den Kolben hat lediglich ein Metall-Metall-Verbundwerkstoff Chancen, der aus Mg_2Si und einer metallischen Matrix, bevorzugt Al, aufgebaut ist.

3. Herstellung von Mg_2Si /Al-Leichtbauwerkstoffen

In Zusammenarbeit von Metall-Laboratorium, Max-Planck-Institut und Kolben-schmidt AG wurden auf schmelz- und pulvermetallurgischem Wege Mg_2Si /Al-Werkstoffe hergestellt und getestet. Die pulvermetallurgische Herstellung über das mechanische Legieren ist möglich, für die Kolbengroßserienfertigung jedoch unattraktiv, da nur durch Schmieden und nicht durch Gießen formgebend gearbeitet werden kann.

Die schmelzmetallurgische Herstellung machte erwartungsgemäß Schwierigkeiten, da durch das breite Erstarrungsintervall grobe Mg_2Si -Primärdendriten entstanden, und infolge mangelnder Dichtspeisung die Bildung von Poren begünstigt wurde. Beide Effekte hatten nachteilige Auswirkungen besonders auf die Schwingfestigkeit und Thermoschockbeständigkeit.

Durch geeignete Verfahren konnte das Problem der groben Primärdendriten gelöst werden.

Abb. 3 zeigt das Gefüge eines so behandelten Leichtbauwerkstoffes aus $Mg_2Si40Al60$ im Vergleich zum Material mit groben Mg_2Si -Primärdendriten. Die Beseitigung der Werkstoffporositäten durch geeignete Schmelzbehandlung

und -entgasung gelang im Kokillenguß nicht vollständig. Nach dem bisherigen Stand der Untersuchung lassen sich aus Mg_2Si/Al -Schmelzen nur mittels Gießpressen dichte Bauteile herstellen.

4. Eigenschaften der Mg_2Si/Al -Werkstoffe

Im folgenden werden die an den Mg_2Si/Al -Verbundwerkstoffen ermittelten physikalischen und mechanischen Eigenschaften denen der eutektischen $Al-Si_{12}$ -Kolbenlegierung (KS 1275) vergleichend gegenübergestellt. Dabei muß berücksichtigt werden, daß einige Untersuchungsergebnisse noch von Kokillengußmaterial stammen, welches nicht vollständig porenfrei ausfiel. Das untersuchte Gießpreßmaterial war andererseits häufig noch nicht mit den optimalen Gießdrücken hergestellt.

Die Ergebnisse spiegeln den derzeitigen Entwicklungsstand wider, nicht aber das volle Potential der Mg_2Si -Leichtbauwerkstoffe.

Abb. 4 zeigt einen Vergleich der Zugfestigkeit von Kokillengußmaterial aus KS 1275 und gießgepreßtem $Mg_2Si_{30}Al_{70}$ als Funktion der Temperatur. Vorran- gig aufgrund der Sprödigkeit reicht die RT-Festigkeit von Mg_2Si/Al nicht an die von KS 1275 heran.

In dem für Kolbenwerkstoffe wichtigeren Hochtemperaturbereich ist das Festigkeitsniveau beider Werkstoffe annähernd gleich.

Die Schwingfestigkeit, ermittelt im Umlaufbiegeversuch, weist als Funk- tion der Temperatur eine ähnliche Charakteristik auf (Abb. 5). Die RT-Ei- genschaften von KS 1275 werden vom gießgepreßten Mg_2Si/Al nicht erreicht. Noch geringer fallen sie bei Kokillengußmaterial aus. Die Schwingfestigkei- ten von KS 1275 und Mg_2Si/Al nähern sich bei erhöhter Temperatur, wie schon im Falle der Zugfestigkeit, an.

Versuche mit höheren Gießdrücken haben gezeigt, daß es möglich ist, poren- freie Gußstücke mit hohem Mg_2Si -Gehalt herzustellen. Die Anzahl der abge- gossenen Rohlinge aus $Mg_2Si_{50}Al_{50}$ war zu gering um Festigkeitsunter- suchungen durchführen zu können.

Im Bezug auf die in Abb. 6 dargestellte Warmhärte erfüllt der Mg_2Si/Al - Werkstoff bereits jetzt weitestgehend die Erwartungen. Die Warmhärte ist besonders im Hinblick auf die Verschleißigenschaften eine wichtige Kenn- zahl. Deutliche Vorteile ergeben sich für das Mg_2Si/Al oberhalb $200^{\circ}C$. Dies ist für die tribologischen Systeme Ring/Ringnut und Bolzen/Bolzen- boh rung von besonderer Bedeutung, da in diesen Bauteilzonen Temperaturen um $200^{\circ}C$ bis max. $250^{\circ}C$ zu erwarten sind.

Günstig verhält sich der thermische Ausdehnungskoeffizient des Mg_2Si/Al -

Werkstoffs, der ab 30 Vol.-% Mg_2Si -Gehalt im gesamten untersuchten Temperaturintervall im Vergleich zu KS 1275 niedriger ausfällt (Abb.7). Dies ist prinzipiell für die Bauteillebensdauer von Vorteil, da bei einem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten die durch Temperaturunterschiede im Kolben hervorgerufenen Dehnungen klein sind. Dieser Effekt wird allerdings beim Mg_2Si/Al zumindest teilweise kompensiert, da aufgrund der zu erwartenden geringeren Wärmeleitfähigkeit größere Temperaturgradienten entstehen. Genaue Aussagen können jedoch erst Temperaturmessungen am konkreten Bauteil ergeben.

Als weiteres, für die Beurteilung eines Kolbenwerkstoffes relevantes Kriterium, wird in Abb.8 die Thermoschockbeständigkeit vergleichend dargestellt. Obwohl die Thermoschockbeständigkeit primär bei thermisch höher beanspruchten Diesellokolben im Vordergrund steht, müssen auch Otto-Kolbenwerkstoffe gewisse Mindestanforderungen erfüllen.

Es hat sich bei den ersten Untersuchungen an Kokillengußmaterial gezeigt, daß sich thermisch induzierte Risse bevorzugt entlang der groben Mg_2Si -Primärdendriten ausbreiten. Deren Vermeidung und die Beseitigung von Poren durch Verwendung des Gießpressens hat im Hinblick auf die Anrißbildung zu einer Eigenschaftsverbesserung geführt. Mit derart optimierten Mg_2Si/Al -Werkstoffen gelang es letztlich eine Thermoschockbeständigkeit zu erzielen, die für eine Anwendung im Otto-Motor ausreichend ist.

5. Bauteilherstellung

Aus beim Metall-Laboratorium gießgepreßten, kolbenähnlichen Rohlingen der Zusammensetzung $Mg_2Si30Al70$ wurden einige Demonstrationsbauteile gefertigt. Die Außenkontur des Bauteils wurde gemäß eines existierenden, modernen Pkw-Otto-Kolbens mit $\varnothing 80$ mm gefertigt. Die Bearbeitungsparameter entsprachen denen für übereutektischen Al-Si-Kolbenlegierungen. Die in Abb. 10 im Rohlings- und fertigbearbeiteten Zustand dargestellten Bauteile konnten aufgrund der einfachen Gestaltung der Innenkontur nicht für motorische oder außermotorische Bauteilprüfungen verwendet werden. Diese Studie zeigt, daß monolitische Kolben aus Mg_2Si/Al -Leichtbauwerkstoffen mittels Gießpressens herstellbar sind.

6. Zusammenfassung

Aus heutiger Sicht kommt für die Formgebung von Mg_2Si/Al -Schmelzen einzig das Gießpressen in Frage. Die durch mangelndes Dichtspeisen und durch Entgasen verursachte Porosität ist im Kokillenguß nicht vollständig zu verhindern.

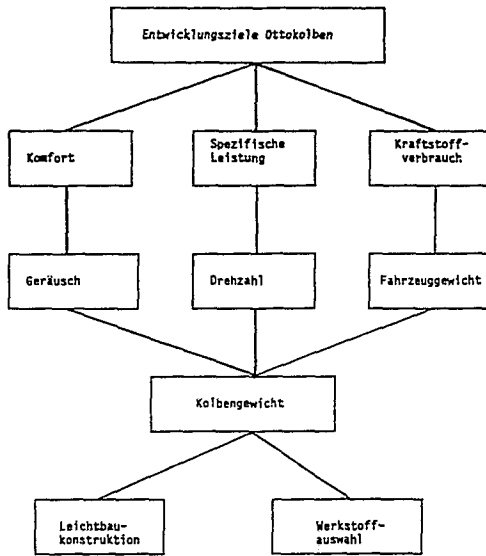
Von entscheidendem Einfluß auf die technologischen Eigenschaften war weiterhin die Beseitigung grober Mg_2Si -Primärdendriten.

Die nachteilige Auswirkung der niedrigen Wärmeleitfähigkeit auf die Bauteilspannungen wird voraussichtlich durch den kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten kompensiert.

Insgesamt ist anzunehmen, daß Mg_2Si/Al -Leichtbauwerkstoffe die thermischen und mechanischen Eigenschaften der $AlSi12$ -Kolbenlegierung erreichen werden. Wenn dies gelingt, wird ein Bauteil aus Mg_2Si/Al gleich hoch belastbar und genauso dimensioniert sein, wie eines aus der Kolbenlegierung KS 1275. Dieses Bauteil hätte den entscheidenden Vorteil des geringeren Gewichts (Abb. 9).

Die Gewichtsreduzierung ist, wie bereits eingangs erwähnt, ein erklärtes Ziel der Otto-Kolbenentwicklung, so daß sich allein darin ausreichend Triebkraft für eine Fortsetzung der Entwicklung von Mg_2Si -Leichtbauwerkstoffen ergibt.

Die Herstellung von Demonstrationsbauteilen aus Gießpreßrohlingen hat gezeigt, daß es keine Probleme bei der Bearbeitung dieser Werkstoffe zu Bauteilen gibt.

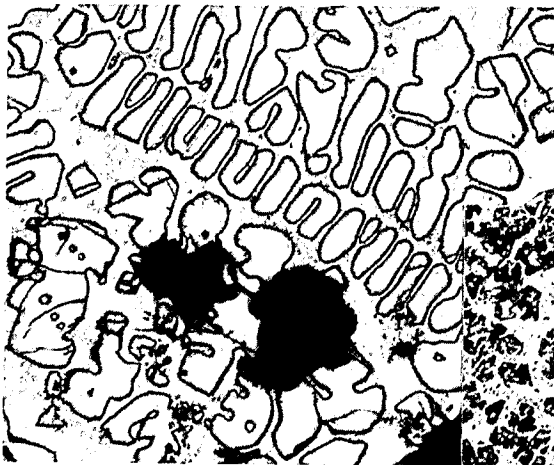


Eigenschaften eines konventionellen Kolbenwerkstoffes
im Vergleich zu Mg_2Si

Merkmale	Kolbenwerkstoff	Mg_2Si
Dichte, g/cm^3	< 2,7	1,94
Thermische Ausdehnung K^{-1}	< $20 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Wärmeleitfähigkeit, $Wm^{-1}K^{-1}$	< 100	8,0
Wechselstfestigkeit (300°C), MPa	> 40	-
Zugfestigkeit (300°C), MPa	> 120	-
Dehnung (RT), %	> 0,5	ca. 0
E-Modul (RT), GPa	< 100	120
Härte (HB)	> 130	450
Gießbarkeit	gut	eingeschränkt
Thermoschockbeständigkeit	gut	-

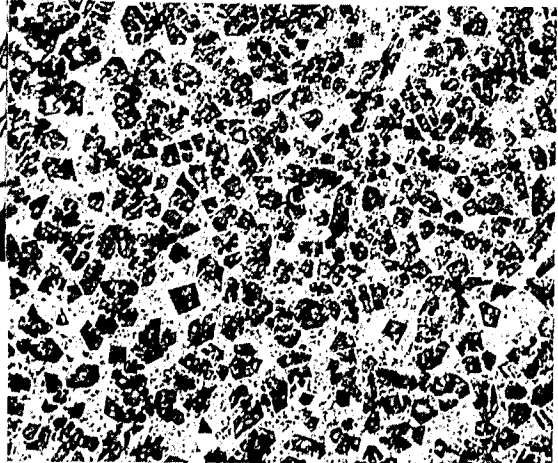
Abb.1: Entwicklungsziele Otto-Kolben

Abb.2: Lastenheft Kolbenwerkstoffe



a)

100 : 1



b)

Abb.3: Gefüge von $Mg_2Si50A150$. Kokillenguß (a),
Preßguß (b).

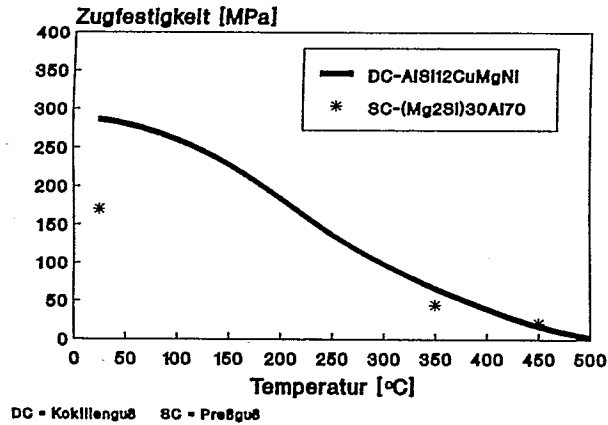


Abb.4: Zugfestigkeit

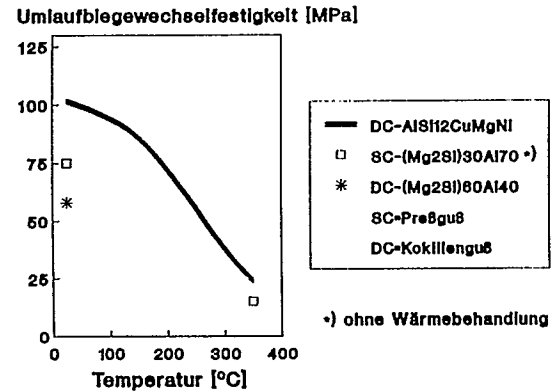


Abb.5: Umlaufbiegewechselfestigkeit

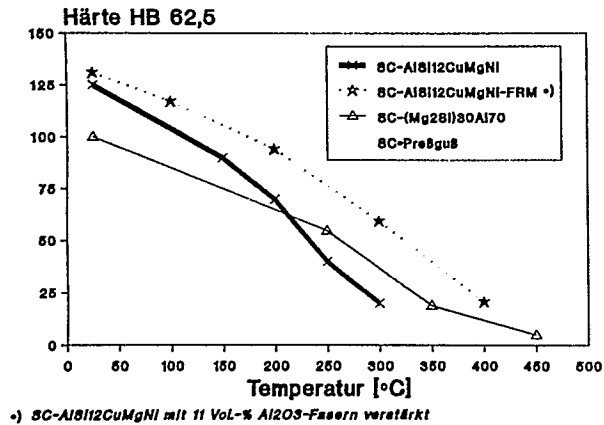


Abb.6: Warmhärte

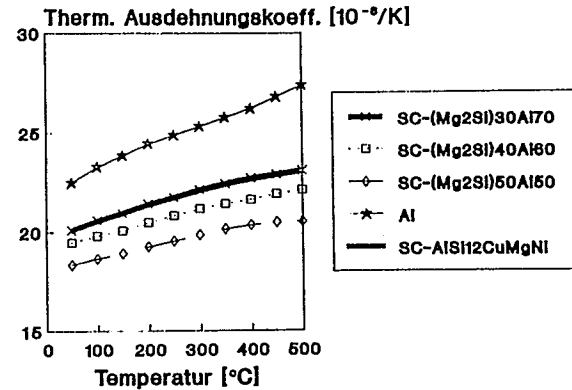


Abb.7: Thermische Ausdehnung

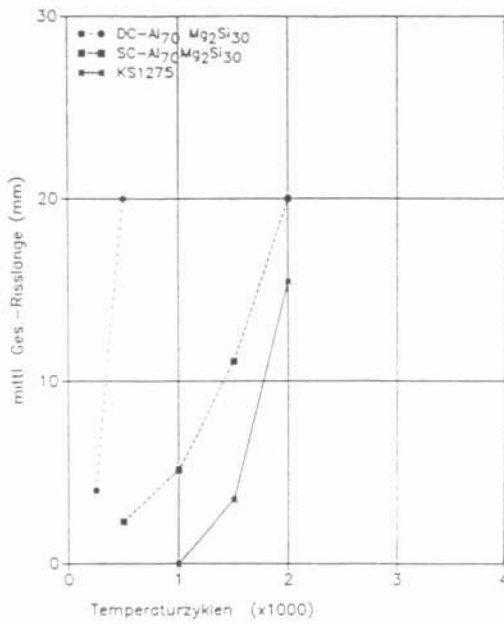


Abb.8: Thermisches Ermüdungsverhalten

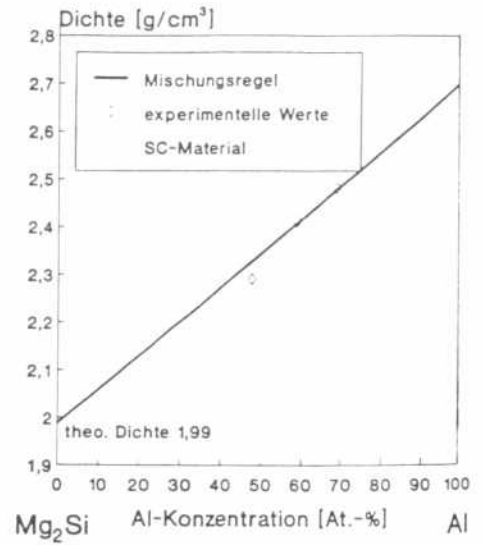


Abb.9: Spezifisches Gewicht

Abb.10: Gießpreßrohling und Demonstrationsmodell aus Mg₂Si₃₀Al₇₀



Silizide für Höchsttemperaturanwendungen

Silizide sind intermetallische Phasen mit hohen Schmelztemperaturen, relativ hohen Härten und zum Teil excellenter Oxidationsbeständigkeit. Abb.1 gibt einen Überblick über die gesicherten Silizid-Phasen der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Nebengruppe.

MSi_2	MSi	M_5Si_4	M_3Si_2	M_5Si_3	M_2Si_3	M_3Si	M_4Si
TiSi ₂ 1500 (K) 4,13	TiSi 1570 (p) 4,34	Ti ₅ Si ₄ 1920 (p)		Ti ₅ Si ₃ 2130 (K) 4,38		Ti ₃ Si 1170 (p) 4,09	
ZrSi ₂ 1584 (p) 4,88	ZrSi 2220 (p) 5,65	Zr ₅ Si ₄ 2310 (p) 5,72	Zr ₃ Si ₂ 2325 (K) 5,42	Zr ₅ Si ₃ 2250 (p) 5,99	Zr ₂ Si 1950 (p) 6,55		Zr ₄ Si 1630 (p)
HfSi ₂ 1543 (p) 7,64	HfSi 2142 (p)	Hf ₅ Si ₄ 2320 (p) 10,49	Hf ₃ Si ₂ 2480 (K) 10,92	Hf ₅ Si ₃ 2300 (p) 10,82	Hf ₂ Si 2083 (p)		
VSi ₂ 1680 (K) 4,63		V ₅ Si ₄ 1670 (p)		V ₅ Si ₃ 2010 (K) 5,77	V ₂ Si 1935 (K) 5,71		
NbSi ₂ 1950 (K) 5,72	NbSi 2180			Nb ₅ Si ₃ 2484 (K) 7,14	Nb ₂ Si 1960 (p)		Nb ₄ Si 1960 (p)
TaSi ₂ 2200 (K) 9,07				Ta ₅ Si ₃ 2505 (K) 13,03	Ta ₂ Si 2460 (p) 13,54		Ta ₄ Si 2515 (K)
CrSi ₂ 1477 (K) 4,99	CrSi 1477 (p) 5,22		Cr ₃ Si ₂ 1723 (K) 5,50	Cr ₅ Si ₃ 1750 (K) 5,90		Cr ₃ Si 1773 (K) 6,43	
MoSi ₂ 2030 (K) 6,28			Mo ₃ Si ₂ 2100	Mo ₅ Si ₃ 2190 (K) 8,26		Mo ₃ Si 2025 (p) 8,97	
WSi ₂ 2164 (K) 9,75	WSi 2150		W ₃ Si ₂ 2324 (K) 8,73	W ₅ Si ₃ 2320 (K) 14,41			

Schmelztemperatur [°C] Dichte [g/cm³]

K: Kongruent

p: Peritektisch

Abb. 1: Silizide der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente

Eine erste Bedingung für einen Einsatz als Höchsttemperaturwerkstoff ist die Korrosionsbeständigkeit bis zu diesen hohen Temperaturen. Silizide bilden Schutzschichten auf SiO_2 -Basis, die bis maximal 1700°C einsetzbar sind. Cr_2O_3 -Bildner sind aufgrund einer CrO_3 -Verflüchtigung nur bis 1100°C geschützt, wohingegen Al_2O_3 -Schutzschichten prinzipiell bis 1400°C geeignet sind, jedoch liegen die Oxidationsraten oberhalb 900°C deutlich über denen von SiO_2 -Bildnern.

Der metallische Charakter der Silizide bedingt eine gute thermische Leitfähigkeit. Die daraus resultierende Temperaturwechselbeständigkeit und das höhere Duktilitätspotential begründet das Interesse an den Siliziden als Konkurrenz zu den keramischen Werkstoffen. Aufgrund ihrer besonderen Bedeutung werden im folgenden die Disilizide MoSi_2 und TiSi_2 betrachtet. Diese zeigen als die Si-reichsten Silizide das beste Korrosionsverhalten. MoSi_2 findet bereits technische Anwendung als Heizleiter bis 1700°C und als Temperatursensor. TiSi_2 ist korrosionsbeständig bis 1400°C , die geringe Dichte von $4,12 \text{ g/cm}^3$ läßt eine hohe spezifische Festigkeit erwarten.

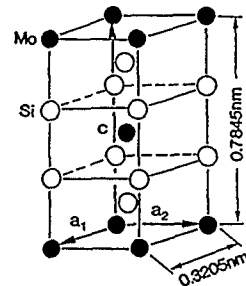
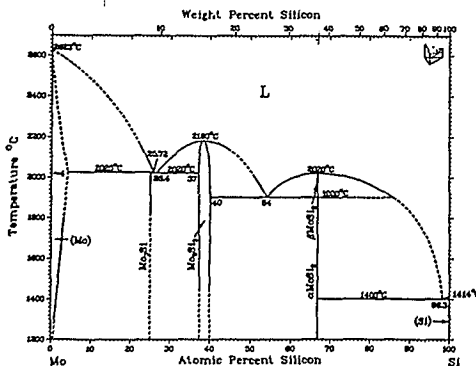


Abb. 2: Phasendiagramm Mo-Si

Kristallstruktur MoSi_2

Beispielhaft ist in Abb. 2 das Phasendiagramm Mo-Si und die Kristallstruktur des MoSi_2 gezeigt. Die kongruent schmelzenden Silizide Mo_5Si_3 und MoSi_2 bilden untereinander und auch mit Mo_3Si bzw. Silizium Eutektika. Mo_3Si bildet sich peritektisch aus der Schmelze und Mo. Die Löslichkeit von Si in Mo bei der peritekti-

schen Temperatur von 2020°C beträgt 4At% Si. MoSi_2 liegt oberhalb 1900°C als hexagonale Hochtemperaturmodifikation vor. Im übrigen Temperaturbereich ist die tetragonale C11b-Struktur im Gleichgewicht. Diese besteht aus drei in Richtung der C-Achse gestauchten bcc-Gittern. Die Gitterabstände betragen 3,205 bzw. 7,845 Å. Die Einheitszelle ist mit 2 Mo und 4 Si-Atomen besetzt. Der gegenüber B, O, C und N relativ große Si-Radius bewirkt eine gegenüber den Metallverbindungen mit diesen Elementen geringere Härte. Die metallische Charakteristik der M-Si Bindungen begründet die guten Leitfähigkeiten.

Pulverherstellung

Als Ausgangsstoffe werden Me- und Si-Pulver mit einer Reinheit jeweils > 99,99% verwendet. Die Disilizid-Darstellung erfolgt durch Reaktionssintern dieser mechanisch gemischten Elementpulver bei Temperaturen zwischen 1000 und 1600°C. Die Aufbereitung teilweise zusammengesinterter Körper geschieht durch Arbeitstechniken wie Brechen, Mahlen und Sieben, bis eine den Anforderungen entsprechende Konfraktion vorliegt. Hieraus ergibt sich die polyedrische Gestalt der Pulverkörner. Um eine Sauerstoff-Aufnahme während der Aufbereitung zu vermeiden, wird das Material vorzugsweise in Schutzgasatmosphäre verarbeitet. In der Tabelle 1 sind chemische Analysenwerte der Elementpulver und der Disilizide im momentanen Entwicklungsstand zusammengestellt.

	Mo	Ti	Si	MoSi_2	TiSi_2
C	150	120	900	30	10
N	60	60	190	10	47
O	2500	69	4800	480	1500
Fe	7	35	3	15	8,5
Cr	2,5	55	-	4	5
W	40-110	<100	-	25-80	13
Na	5	200	0,5	<0,5	6,3
Si	55	58	-	-	-
Ca	2,5	2	1	2	0,3

Tabelle 1: chemische Analysen von Element- und Disilizid-Pulvern
(Werte in ppm)

Kompaktierung

Zielsetzung war die phasenstabile Herstellung reiner Disilizide mit theoretischer Dichte um zum Einen das Auftreten eines Pest-Effektes bei mittleren Oxidationstemperaturen zu vermeiden, sowie bei mechanischen Prüfungen Werkstoffkennwerte zu ermitteln und nicht ein durch Gefügefehler bedingtes Versagen. Die besten Ergebnisse werden mit dem Heißisostatischen Pressen erzielt. Durch Einsatz von Kapseln kann die Anzahl der Verfahrensschritte bei hohen Temperaturen minimiert werden. Ein ausreichender Füllgrad zur Gewährleistung eines gleichmäßigen Schwundes wird durch kaltes Einpressen erreicht. Die verwendeten Stahlkapseln werden mit einer Mo-Folie ausgekleidet, um Reaktionen des Silizides mit dem Kapselmateriale zu unterbinden. Die Gefügeaufnahmen (Abb. 3) lassen die erzielte hohe Verdichtung $> 99\%$ erkennen. Bei den schwarz erscheinenden Phasen handelt es sich um SiO_2 in der α -Quartz-Modifikation.

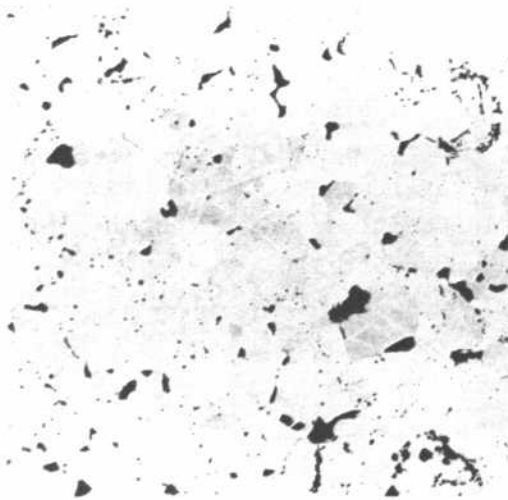
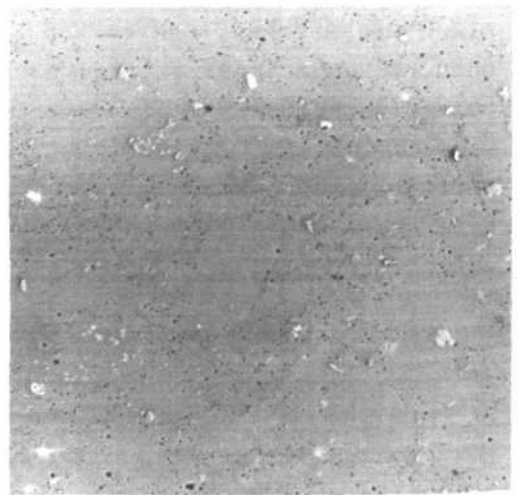


Abb. 3: MoSi_2 600:1
Porosität $< 1\%$
 SiO_2 -Anteil 1,7%



TiSi_2 300:1
Porosität 1%
 SiO_2 -Anteil $< 1\%$

Im TiSi_2 treten als weiße Phasen zudem noch metallreiche Silizide auf, die vornehmlich als Ti_5Si_3 vorliegen. Der O_2 -Gehalt ist im gehiphten MoSi_2 im Vergleich zum zur Verfügung stehenden Pulver von 0,26 auf 0,20 Gew.% reduziert. Dies resultiert aus einer

Absublimation von MoO_3 bei der Entgasung der HIP-Kapsel. TiSi_2 weist im Pulver und im gehipten Material einen Sauerstoffgehalt von 0,23 Gew.% auf. Bei Verwendung sauerstoffärmerer Pulver lassen sich HIP-Körper mit ebenfalls reduziertem O_2 -Gehalt herstellen. Mit MoSi_2 -Pulvern (480 ppm O_2) wurden bei Handling unter Schutzgas-Atmosphäre Material mit 720 ppm O_2 hergestellt. TiSi_2 -Körper weisen 1500 ppm O_2 auf, bei gleichem O_2 -Gehalt der Pulver. Allerdings wurden aufgrund eines noch unzureichenden Einpreßdrucks in die Kapseln nur Dichten von 94 % des theoretischen Wertes erzielt. Beim TiSi_2 findet beim HIPen bei 80% der Schmelztemperatur geringfügiges Kornwachstum statt, im MoSi_2 -Gefüge ($T_{\text{HIP}} = 0,64 T_m$) wurde keine Kornvergrößerung gefunden.

Mittels des Vakuum-Plasma-Spritzens können Disilizid-Schichten mit 98 %-iger Dichte hergestellt werden, ein Nachhipen ist somit nicht erforderlich. Dies geschieht vor dem Hintergrund eines Einsatzes als Beschichtungswerkstoff sowie der Bauteilherstellung durch Formspritzen. Die optimierten Spritzparameter und die hiermit realisierten Schichteigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

	MoSi_2	TiSi_2
Kornfraktion [μm]	5-30	1,5-50
Pulverfluß [g/min]	12	6
Fördergasmenge [l/min]	3	3
Plasmagas [SLPM]	50 Ar/50 He	50 Ar/20 He
Kammerdruck [mbar]	100	100
Plasmaleistung [KW]	33	23
Spritzabstand [mm]	280	250
Brennergeschwindigkeit	10	5
Anzahl der Übergänge	4	3
Schichtdicke [μm]	800	1100
Porosität [%]	2,0	1,7
Struktur	C11b/C40	C54
Sauerstoffgehalt [Gew.%]	0,9 (0,26)	1,8 (0,23)

Tabelle 2: Optimierte Spritzparameter und Eigenschaften von Vakuum-Plasma gespritzten MoSi_2 und TiSi_2 -Schichten

Korrosionsverhalten

Die sehr gute Korrosionsbeständigkeit der Silizide beruht auf der Ausbildung festhaftender diffusionshemmender Schutzschichten. Evtl. auftretende Risse heilen zudem wieder aus. Die Silizide des Mo und Ti stellen Vertreter zweier unterschiedlicher Schichtausbildungen dar. Beim MoSi_2 bildet die Metallkomponente MoO_3 , dieses sublimiert ab $T=600^\circ\text{C}$ merklich ab und ermöglicht so das Entstehen reiner SiO_2 -Zunderschichten. Beim TiSi_2 wird das sich bildende TiO_2 in die SiO_2 -Matrix eingelagert. Auf beiden Siliziden liegt das SiO_2 vornehmlich amorph vor, ab 1100°C findet eine teilweise Kristallisation in die α -Cristobalit Modifikation statt.

Der Oxidationsfortschritt des MoSi_2 verläuft parabolisch, die Zunderkonstante liegt bei $K_p (1100^\circ\text{C}) = 1,4 \times 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{s}$. Für TiSi_2 wurde bei 1100°C ein lineares Zeitgesetz gefunden ($K_L = 1,2 \times 10^{-9} \text{ g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$), die absolute Gewichtszunahme nach 1000 h beträgt jedoch weniger als $4 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Die Zunderkonstanten bei 1200°C und 1300°C sind parabolisch: $K_p (1200^\circ\text{C}) = 7,6 \times 10^{-14} \text{ g}^2/\text{cm}^4\cdot\text{s}$, $K_p (1300^\circ\text{C}) = 8,6 \times 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4\cdot\text{s}$. Beim MoSi_2 wie auch beim TiSi_2 wurde bei bis zu 2000 h-Prüfung kein Pest-Effekt beobachtet. Dies wird auf die erzielte hohe Verdichtung zurückgeführt.

Im technischen Einsatz tritt nicht nur eine Oxidation an Luftatmosphäre, sondern auch Korrosion durch Verbrennungsgase auf. In einem standardisierten Test, der auf die Bedingungen in Gasturbinen ausgelegt ist, wurde die Löslichkeit in Schlacke Salzen unter strömendem SO_2 bei 850°C geprüft. Die Beständigkeit, insbesondere des MoSi_2 war sehr gut.

Thermophysikalische Eigenschaften

Diese haben Bedeutung für die Temperaturwechselbeständigkeit in Werkstoffverbunden oder einen Einsatz als Beschichtungswerkstoff und beeinflussen zudem die Haftung der oxidischen Schutzschichten.

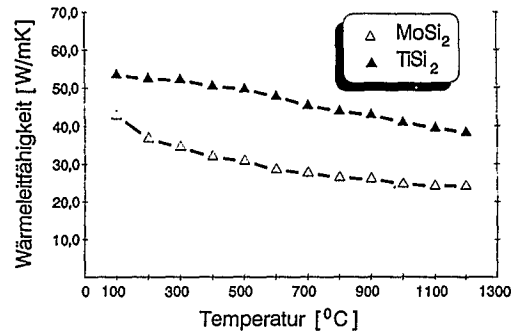
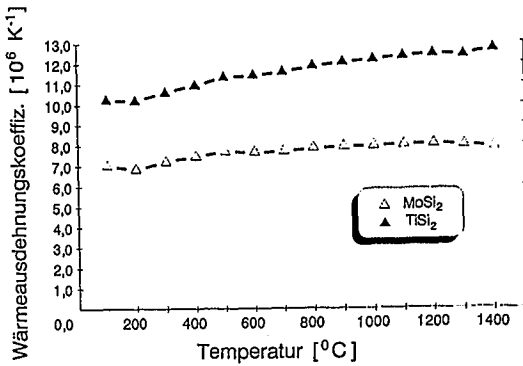


Abb. 4: linearer thermischer
Ausdehnungskoeffizient

thermische
Leitfähigkeit

Die dargestellten Ausdehnungskoeffizienten entsprechen absoluten Dehnungen von RT bis 1400°C von 1,08 % (MoSi_2) und 1,75 % (TiSi_2).

Mechanische Eigenschaften

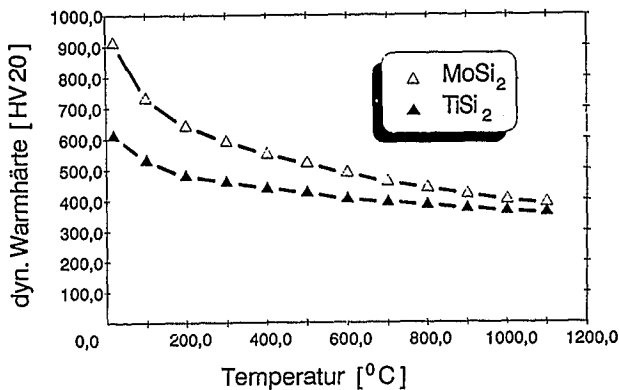


Abb. 5: Warmhärte

Die Vickers-Härte der Silizide liegt deutlich über der metallischen Superlegierungen. Bei 1000°C liegen die Werte mit 380 HV (MoSi_2), bzw. 360 HV (TiSi_2) um einen Faktor vier höher. Die Biegefestigkeit liegt bis ungefähr 1000°C auf einem hohen Niveau. Der nachfolgende Abfall ist mit einem Übergang von sprödem zu plastischem Verhalten verbunden.

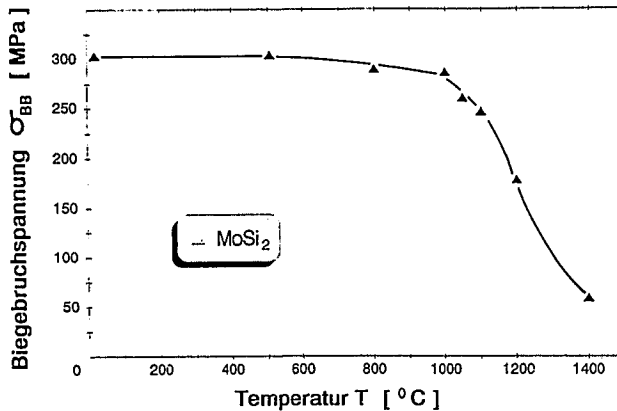


Abb. 6: Biegebruchfestigkeit von MoSi_2

Die RT-Bruchzähigkeit wurde aus den Rißlängen an Härteeindrücken ermittelt. Die Werte liegen bei $4,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (MoSi_2), bzw. $2,7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (TiSi_2). Die Elastizitätsmoduli bei RT betragen 418 GPa (MoSi_2) und 263 GPa (TiSi_2).

Zusammenfassung und Ausblick

Die Disilizide MoSi_2 und TiSi_2 lassen sich durch Heißisostatisches Pressen sowie Vakuum Plasma Spritzen mit annähernd theoretischen Dichten verarbeiten. Sie zeichnen sich durch ihre hervorragende Korrosionsbeständigkeit aus, insbesondere tritt kein Pest-Effekt auf. Die maximalen Einsatztemperaturen liegen bei 1700°C (MoSi_2), bzw. 1400°C (TiSi_2). Die HT-Härten und Festigkeiten liegen deutlich über denen metallischer Superlegierungen. Zur Erhöhung der RT-Zähigkeit von z.Zt. $4,1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (MoSi_2), bzw. $2,7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (TiSi_2) müssen die Bindungsverhältnisse an den Korngrenzen homogenisiert, sowie durch Faserverstärkung ein pseudoplastisches Verhalten erzielt werden. Aufgrund thermodynamischer Stabilitätsbetrachtungen, den Elastizitätsmoduli und dem thermischen Dehnungsverhalten erscheinen als Faserwerkstoffe im MoSi_2 die Hartphasen SiC , TiC , TiB_2 und ZrO_2 und im TiSi_2 das SiC , TiB_2 , TiN , Al_2O_3 und ZrO_2 geeignet.

Potentielle Anwendungsgebiete der Disilizide liegen in einem Einsatz als Strukturwerkstoff sowie als Beschichtungen zum Korrosionsschutz.

Schmelzmetallurgie Intermetallischer Phasen

von G. Frommeyer

Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

1. Einleitung

Die schmelzmetallurgische Herstellung intermetallischer Phasenwerkstoffe auf der Basis von Aluminiden, Siliziden und Chromiden mit Legierungselementen reaktiver und refraktärer Metalle wie Titan, Zirkon, Niob, Tantal usw. erfordert den Einsatz reiner Ausgangsmaterialien und hochentwickelter technologischer Verfahren. Damit ist eine gute Reproduzierbarkeit der gewünschten Materialqualität und der daraus resultierenden mechanischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der intermetallischen Legierungen gewährleistet.

Die Wahl geeigneter und optimierter Schmelzverfahren erfolgt nach thermodynamischen und legierungsspezifischen Kriterien wie:

- Konstitution der Phasendiagramme
(kongruent oder inkongruent schmelzende Verbindungen)
- Schmelztemperatur
- Dampfdrücke und Reaktivitäten der Komponenten
- thermisch induzierte Eigenspannungszustände
- Löslichkeit interstitieller Fremdatome (H,N,O)
- intrinsische Versprödungsneigung

Von der Vielzahl technologisch relevanter Verfahren zur Herstellung ausgewählter intermetallischer Werkstoffe über die schmelzflüssige Phase werden die wesentlichen Schmelztechnologien beschrieben. Diese zeichnen sich durch zwei verschiedenartige Erstarrungsabläufe aus, die durch niedrige Abkühlraten und definierte Temperaturgradienten sowie durch extreme Abkühlraten und Erstarrungsgeschwindigkeiten charakterisiert sind.

Schmelzverfahren mit kontrollierter Erstarrung

Abkühlrate:	$10^0 \leq \dot{T} \leq 10^2 \text{ K/s}$
Erstarrungsgeschwindigkeit:	$10^{-4} \leq V \leq 10^{-2} \text{ cm/s}$
Temperaturgradient:	$10^1 \leq G \leq 10^3 \text{ K/cm}$

- Elektronenstrahlzonenschmelzen

Reinstdarstellung kongruent schmelzender intermetallischer Phasen sowie gerichtete Erstarrung eutektischer reaktiver und refraktärer Legierungen (TiCr_2 , NiAl , Nb-Ni-Al , $\text{Ti-Ti}_5\text{Si}_3$)

- Gerichtete Erstarrung n. Bridgman

eutektische Legierungen NiAl-Cr(Mo) , CoSi-CoSi_2

- Schwebeschmelzen

Ti-Si-Al , Al-Si-Cr , TiCr_2 , Fe-Ta-Al

- Lichtbogen (Skull-Melting)

Ti_3Al , TiAl (Cr, Mn, Nb, Si)

Rascherstarrungstechnologien

Abkühlrate:	$10^4 \leq \dot{T} \leq 10^6 \text{ K/s}$
Erstarrungsgeschwindigkeit:	$10^1 \leq V \leq 5 \cdot 10^2 \text{ cm/s}$
Temperaturgradient:	$10^3 \leq G \leq 10^5 \text{ K/cm}$

- Schmelzatomisation

RSR-Legierungspulver aus FeAl , NiAl , NiAl-Cr , Al_3Nb

Sprühgießen

- near net shape Bauteile

FeAl - und NiAl -Basislegierungen

2. Das Elektronenstrahlzonenschmelzen zum Herstellen hochreiner intermetallischer Phasenlegierungen

Das Elektronenstrahlzonenschmelzen ein- und mehrphasiger intermetallischer Legierungen wie Cr_2Ti , NiAl , CoAl , NiAlNb und $\text{Ti-Ti}_5\text{Si}_3$ eignet sich besonders zur Herstellung rißfreier stabförmiger Proben. Das Zonenziehen bietet außerdem die Möglichkeit, gerichtet erstarrte Eutektika herzustellen sowie eine Feinreinigung von einphasigen kongruent schmelzenden Verbindungen bezüglich der Begleitelemente, die interstitiell gelöst sind oder an den Korngrenzen segregieren, durchzuführen. Die letztere Verfahrensvariante wird im folgenden für die höherschmelzende Verbindung NiAl detailliert beschrieben.

2.1 Metallurgische und physikalische Grundlagen des Zonenschmelzens

Die physikalischen Grundlagen des Zonenschmelzens [1] werden am Beispiel der Erstarrungsvorgänge einer Schmelze mit geringer Löslichkeit einer zweiten Komponente erläutert. Während der Erstarrung treten Entmischungen der gelösten "Verunreinigungen" auf. Diese haben ihre Ursache in unterschiedlichen Lösungsvermögen in der festen und flüssigen Phase. Das Konzentrationsverhältnis ist durch den Gleichgewichtsverteilungskoeffizient k_0 definiert, der das Verhältnis der Konzentrationen einer Komponente (B) im erstarrten Mischkristall ($\overline{K}_{\text{OB}}$) und der Schmelze (K_{OB}) beschreibt [2].

$$k_0 = \frac{\overline{K}_{\text{OB}}}{K_{\text{OB}}} \quad (1)$$

' k_0 ' ist eine Konstante, wenn das Raoult'sche Gesetz gilt, d.h. im Gebiet idealer Verdünnung, welches hier aufgrund der niedrigen Gehalte an Verunreinigungen gegeben ist.

Zur Vereinfachung der Betrachtungen werden Solidus- und Liquiduslinie als geradlinig angenommen [3]. Wird eine Schmelze der Zusammensetzung K_{OB} abgekühlt, so kristallisieren beim Erreichen der Liquidustemperatur Mischkristalle der Zusammensetzung $\overline{K}_{\text{OB}}$ aus. Für den weiteren Verlauf der Erstarrung gibt es zwei Möglichkeiten. Die eine besteht darin, daß

in jedem Zeitintervall der Erstarrung die Konzentrationen im festen und flüssigen Zustand vollständig ausgeglichen werden, d.h. die Erstarrung ist im Gleichgewicht; eine bleibende Entmischung tritt nicht auf. Die feste Phase hat die gleiche Konzentration wie die flüssige Phase (Abb. 1).

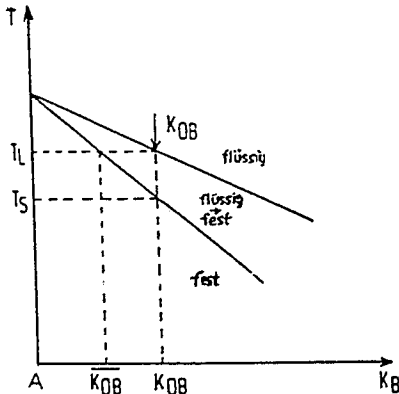


Abb. 1:

Verteilungskoeffizient und Phasendiagramm

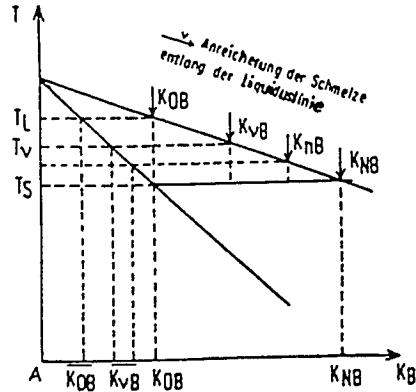


Abb. 2:

Anreicherung der Schmelze an Verunreinigungen B

Die zweite Variante besteht darin, daß in der Schmelze die Konzentration vollständig, im festen Zustand dagegen nicht ausgeglichen wird. Beim Zonenschmelzen reichert sich die schmelzflüssige Phase an Begleitelementen im Verlauf der Erstarrung an (Abb. 2).

Dem bestehenden Schmelzvolumen wird an der Aufschmelzfront stets neue Schmelze der Konzentration K_{OB} zugeführt. Durch Konvektion und Diffusion stellt sich in der Schmelze die Konzentration K_{vB} ein. An der Erstarrungsfront kristallisieren entsprechend dieser Konzentration Kristallite mit der Konzentration $\bar{K}_{vB}$. Die Anreicherung in der Schmelze entlang der Liquiduslinie wird durch die Schrittzahl v gekennzeichnet. Die Schmelze ist beim Erreichen der Solidustemperatur T_S vollkommen erstarrt und besitzt die Konzentration der Restschmelze K_{NB} [4].

Der Einfluß von Diffusion und Konvektion wird durch den effektiven Verteilungskoeffizienten:

$$k_{\text{eff}} = \frac{\bar{K}_{\text{vB}}}{K_{\text{vB}}} \quad (2)$$

berücksichtigt. $\bar{K}_{\text{vB}}$ ist die Konzentration des Mischkristalls, der aus einer Schmelze mit der mittleren Konzentration K_{vB} gebildet wird. Der Wert von k_{eff} variiert zwischen k_0 und 1. k_{eff} ist gleich k_0 , wenn die Kristallisation sehr langsam verläuft oder die Durchmischung der Schmelze so gut ist, daß die Zusammensetzung in der Schmelze gleich der Konzentration der Phasengrenze ist.

Der effektive Verteilungskoeffizient ' k_{eff} ' ist mit ' k_0 ' durch die Burton-Prim-Slichter-Gleichung [4,5] verknüpft:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0) \exp(-V\rho/D)} \quad (3)$$

ρ - flüssige Zwischenschicht, in der ein Transport der

Begleitelemente nur durch Diffusion möglich ist,

$\rho = 0,1 - 1,0$ mm ohne Konvektion,

$\rho = 0,01 - 0,001$ (für starkes Rühren)

D - Diffusionskoeffizient in der Schmelze

V - Erstarrungsgeschwindigkeit

Wird in Gl. (3) die Erstarrungsgeschwindigkeit gleich Null, so ist der effektive Verteilungskoeffizient k_{eff} gleich dem theoretischen Verteilungskoeffizienten k_0 . Daraus folgt, daß eine Anreicherung des gelösten Stoffes in der flüssigen Phase um so intensiver ist, je langsamer die Erstarrung abläuft. Dies bedeutet eine bessere Reinigungswirkung, wobei vorausgesetzt wird, daß kein Konzentrationsausgleich in der festen Phase stattfindet [6].

2.2 Elektronenstrahlzonenreinigen von NiAl

Zur Zonenreinigung von NiAl diente die Elektronenstrahlanlage ESI/3/60 mit folgenden Leistungsdaten:

Elektronenstrahlleistung	60 kV
Strahlspannung	25 kV
Strahlstrom	2,4 A
Gesamtleistung der Anlage	85 kVA
Anschlußspannung	380 V
	50 Hz
	3 Phasen
Steuerspannung	220 V
	50 Hz
	1 Phase

Vakuumpumpen:	Saugvermögen:
Diffusionspumpe DI 3000	3000 l/s bei 10^{-5} mbar
Diffusionspumpe L 400	400 l/s bei 10^{-5} mbar
Vorpumpe D 60 A	60 m ³ /h bei 10^{-2} mbar

Die Versuchsparameter wie Blendenabstand, Blendendurchmesser, Schmelzonenform und Strahlleistung wurden zur Einstellung gleicher Verfahrensbedingungen konstant gehalten. Die Schmelzentemperatur von 1700°C wurde pyrometrisch während des Versuchs "on line" kontrolliert und im Intervall von $1700^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten. Eine größere Variation der Temperatur der Schmelzzone ist nicht möglich. Bei zu niedrigen Temperaturen wird die Schmelze zu viskos, um einen schnellen Konzentrationsausgleich an der Phasengrenzfläche flüssig-fest zu bewirken. Der Verfahrensablauf ist in Abb. 3 dargestellt.

Probestäbe aus NiAl mit dem Durchmesser $d = 24 \text{ mm}^{\phi}$ und der Länge $l = 250 \text{ mm}$ wurden zwischen vertikal drehbar gelagerten Positionierungsstäben aus Ni mittels Elektronenstrahlschweißen in einer dünnen Verbindungszone angeheftet und in die Vakuumkammer eingebaut. Bei dem Kammerdruck von 10^0 mbar wurde die Hochspannung des Strahlsystems auf $U = 5,25 \text{ kV}$ und der Emissionsstrom auf $I_E = 70 \text{ mA}$ eingestellt. Zum Vorheizen und zur Entgasung der Probestäbe bei 1300°C wurde das Ringstrahlssystem mit der Vorschubgeschwindigkeit von $V = 5 \text{ mm/min}$ vertikal entlang der jeweiligen Stäbe bewegt. Der Ausheizvorgang wurde reversierend durchgeführt, bis der konstante Basisdruck von $2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$

erreicht war. In der folgenden tabellarischen Übersicht sind die Konzentrationen der Begleitelemente der untersuchten NiAl-Proben für die Vorschubgeschwindigkeit der Ringstrahlkathode von $V = 0,2 \text{ mm/min}$ bis zu $n = 5$ Zonendurchgängen wiedergegeben.



Abb. 3: Elektronenstrahlzonenschmelzen von NiAl (Wolframringkathode und zentrischer NiAl-Stab mit geschmolzener Zone)

Tabelle I

Konzentration der Begleitelemente [ppm]

n	C	N	O	S
0	165	60	55	28
1	68	35	25	15
2	25	18	16	11
3	18	7	13	9
4	13	3	9	10
5	10	<1	6	8

Aus den Analysenergebnissen ist ersichtlich, daß schon nach 2 Zonen-
durchgängen eine beachtliche Reinigung erfolgt. Dieses gilt besonders
für die Elemente C und N. Zur weiteren Erniedrigung der Kohlenstoff-
und Sauerstoffkonzentration ist eine Glühung im Wasserstoffstrom bei
1100 bis 1200 °C mit nachfolgendem Zonenschmelzen erforderlich. Die
degradierten Konzentrationsangaben zeigen, daß eine hohe Reinigungs-
wirkung hinsichtlich der Begleitelemente nach 5 Zonengängen erzielt
wurde.

3. Das Schwebeschmelzverfahren

In der Screeningphase des IP-Programms wurde eine Schwebeschmelz-
apparatur aufgebaut, die zur Herstellung kugelförmiger Proben bis zu
 $d = 10 \text{ mm}^\phi$ mit homogener Verteilung der gelösten Elemente und Phasen in
festem Zustand aus intermetallischen Legierungen wie TiAl-Ti₃Al,
TiAl-Si, Fe-Ta-Al, Ni-Al-Si usw. diente. Zudem wurden erste Unter-
suchungen der Gefüge und Eigenschaften an diesen Proben durchgeführt.
Damit wurden Erfahrungen gesammelt, die in der Arbeitsgruppe von Prof.
Inden zur Installation einer leistungsfähigen Schwebeschmelzanlage mit
aperiodischem Generator und einer maximalen Schmelzkapazität von 0,3 kg
führte.

3.1 Verfahrensprinzip und theoretische Grundlagen

Das Schwebeschmelzen ermöglicht ein tiegelfreies Schmelzen elektrisch
leitender Proben in einer Gasatmosphäre oder im Hochvakuum [7,8]. Das
Verfahrensprinzip (Abb. 4) beruht auf einem hochfrequenten Wechsel-
strom, der in der Spule ein elektromagnetisches Wechselfeld mit der
Induktion $\vec{B}$ erzeugt, das in einer metallischen Probe Wirbelströme
induziert. Diese bewirken die Aufheizung des Metalls infolge der
Ohmschen Wärme und erzeugen zusätzlich ein magnetisches Dipolmoment in
der Probe, das antiparallel zum primär angelegten Magnetfeld gerichtet
ist. Daraus resultieren Abstoßungskräfte zwischen der Spule und Probe,
die bei entsprechender Orientierung der magnetischen Feldvektoren den
Schwebezustand der Probe im Schwerfeld der Erde verursachen. Bei hohen
Frequenzen schirmt der Skineffekt das Probeninnere gegen das äußere
Magnetfeld ab [9,10].

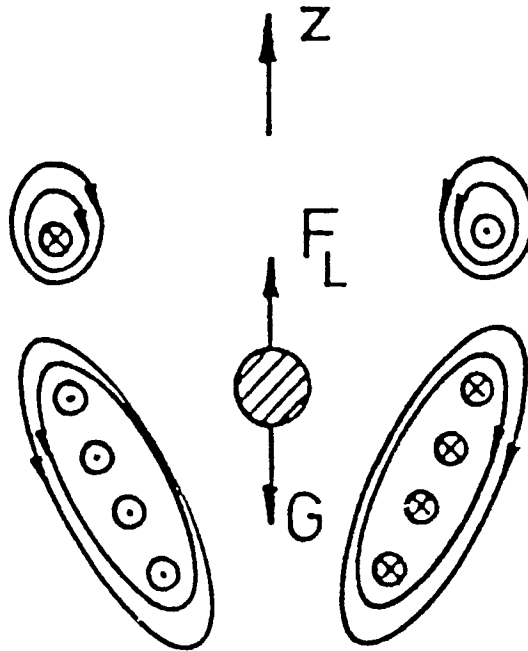


Abb. 4: Schematische Darstellung einer Levitationsspule mit eingezeichnetem Feldlinienverlauf [9]

Das Levitationsschmelzen bietet folgende Vorteile: Die Probe kann im festen oder geschmolzenen Zustand für längere Zeit berührungsfrei, d.h. ohne Einwirkung von Tiegelmaterialien, gehalten werden. Die elektromagnetische Badbewegung führt zur homogenisierenden Durchmischung der Schmelzprobe. Der wesentliche Nachteil des Verfahrens ist die Begrenzung der geschmolzenen Probengröße, die im wesentlichen durch das Verhältnis von Oberflächenspannung zu Dichte gegeben ist.

Leistungsaufnahme ' P_L ' und Kraftwirkung ' F_L ' einer Probe im elektromagnetischen Feld der Schwebespule werden durch folgende Größen bestimmt:

- ρ - spezifischer elektrischer Widerstand der Probe
- μ - magn. Permeabilität
- r - Radius
- f - Frequenz des Spulenstromes
- I - Stromstärke

Die Leistungsaufnahme wird mit der Beziehung:

$$P_L = 3 \cdot \pi \cdot \rho \cdot I^2 \cdot r \cdot F(x) \cdot L_N \quad (4)$$

quantitativ beschrieben [8].

Die Funktion $F(x)$ berücksichtigt den Einfluß des Skineffekts, während die Induktivität L_N die geometrische Form der Spule und die Lage der Probe in der Spule beschreibt.

In einer rotationssymmetrischen Schwebespule erfährt die Probe die tragende Kraft:

$$F_L = 3/2 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot I^2 \cdot r^3 \cdot G(x) \cdot L_K \quad (5)$$

L_K definiert die induktive Kopplung zwischen Probe und Spule. Sie ist aus den geometrischen Abmessungen der Spule und der Position der Probe berechenbar. Die Funktion $G(x)$ berücksichtigt den normalen Skineffekt, wobei die Größe $x=r/\delta$ das Verhältnis von Probenradius zu Skineindringtiefe des Induktionsstromes angibt. Die Skineindringtiefe δ ist im Bereich des klassischen Skineffekts, d.h. bei Wechselstromfrequenzen im Kilohertz- bis Megahertzbereich, definiert als:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot \mu \cdot f / \rho}} \quad (6)$$

' δ ' ist somit von der Permeabilität μ , der Frequenz f und dem spezifischen elektrischen Widerstand ρ abhängig.

Die Korrekturfunktion:

$$G(x) = 1 - \frac{3}{2x} \cdot \frac{\sin h(2x) - \sin(2x)}{\cos h(2x) - \cos(2x)} \quad (7)$$

ist eine hyperbolische Funktion, deren grafische Darstellung in Abb. 5 wiedergegeben ist.

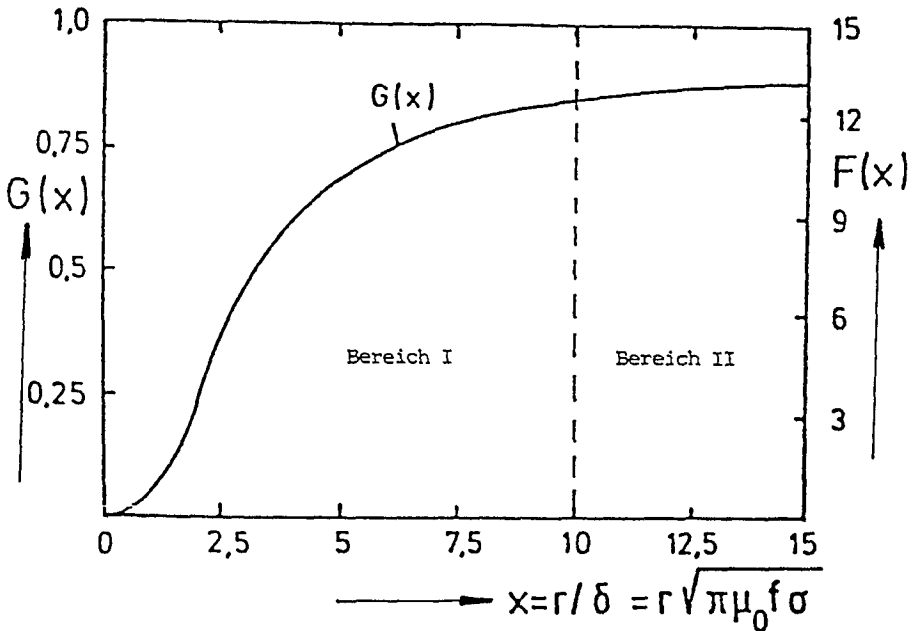


Abb. 5: Verlauf der Korrekturfunktion $G(x) = G(r/\delta)$

Der Kurvenverlauf der Korrekturfunktion $G(x)$ weist zwei Bereiche auf. Im Bereich I ($x < 10$) ist $G(x)$ intensiv von x und damit auch von dem Verhältnis r/δ abhängig. Die Schwebekraft wird von der Frequenz, dem Probenradius sowie vom spezifischen elektrischen Widerstand der Probe beeinflusst. So muß beispielsweise die Abnahme der Tragkraft infolge der Widerstandserhöhung beim Erwärmen der Probe durch eine Erhöhung des Spulenstromes ausgeglichen werden. Im Bereich II ist für $r \gg \delta$ die Tragkraft nur noch geringfügig vom Skineffekt abhängig.

3.2 Einfluß der Spulenform

In Abb. 6 sind typische Feldlinienbilder zweier Schwebespulen [11] mit verschiedenen Öffnungswinkeln wiedergegeben.

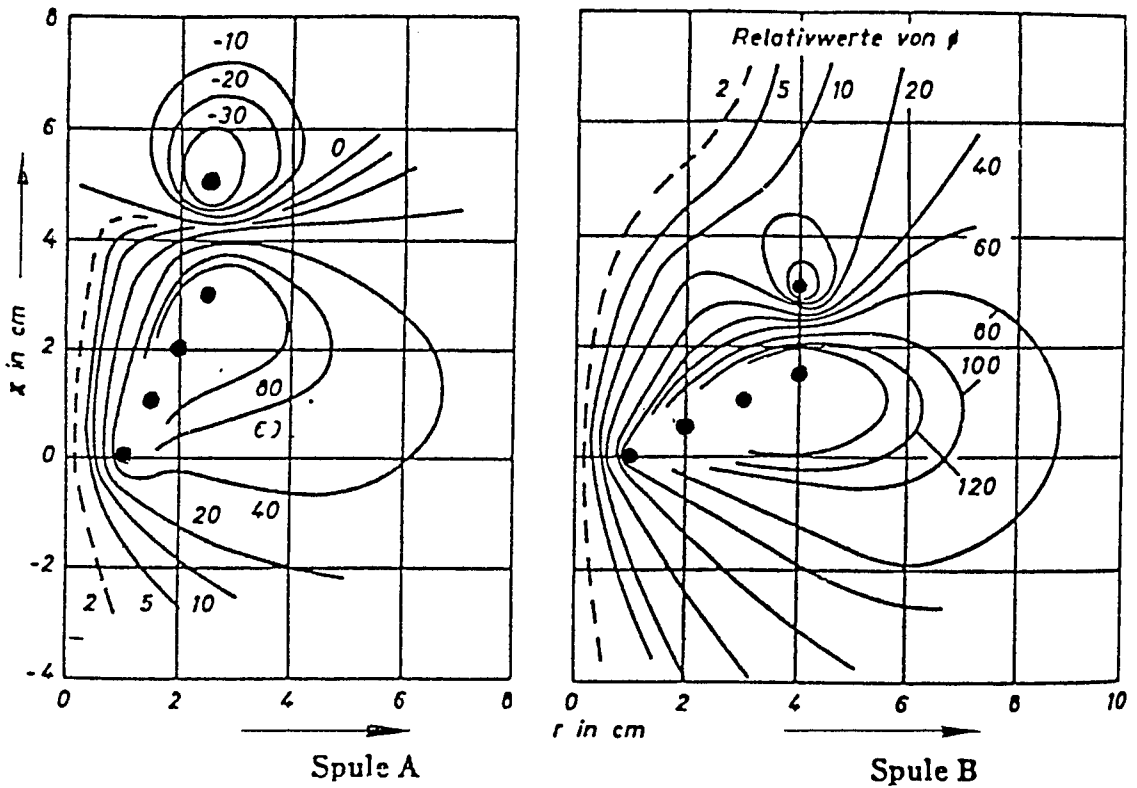


Abb. 6: Feldlinienbilder zweier Spulenformen für das Schwebeschmelzen
[11]

Die ortsabhängigen Richtungen und relativen Beträge der elektromagnetischen Kräfte lassen sich aus dem magnetischen Feldlinienbild der Spule herleiten. Die Kraft ist senkrecht zur Feldlinie orientiert und ihr Betrag ist proportional dem Produkt aus dem magnetischen Feld und der Feldliniendichte, dividiert durch das Quadrat des Abstandes von der Spulenachse.

Der Vergleich der Feldlinienbilder der Spulen A und B zeigt, daß in der Spule A die horizontalen Stabilisierungskräfte infolge des wesentlich steileren Verlaufs der Feldlinien größer sind. Dies ermöglicht ein ruhigeres Schweben der Probe. Aus der höheren Feldliniendichte folgt, daß der Betrag dieser Kräfte größer ist als derjenige der Spule B. Die Vertikalkomponente der Kraft, die Tragkraft, ist dagegen in der Spule B

größer, wie aus dem steileren Gradienten der Feldlinien ersichtlich ist. Die oberhalb der beiden Spulen angebrachten Gegenwindungen, die vom Spulenstrom in entgegengesetzter Richtung durchflossen werden, verhindern ein Herausgleiten der Probe aus der "Schwebespule", wenn die Feldstärke lokal im Bereich zwischen Spule und Gegenwindung auf den Betrag Null abgesenkt wird.

3.3 Experimentelle Durchführung

Um größere Massen zu schmelzen wurde eine modifizierte Schwebeschmelzanlage installiert. Hierbei wird die Schmelze nach dem Prinzip des induktiven Skull-Melting in wassergekühlten Tiegelsegmenten aus Kupfer aufgenommen und erstarrt (Abb. 7a). Zudem ist auch die Möglichkeit des unmittelbaren Vergießens in eine nachgeschaltete Kokille mit direkter Heizung und kontrollierter Abkühlung des erstarrten Probestabes gegeben (Abb. 7b).

Mit dem in der Abteilung Metallurgie installierten Hochfrequenz-generator, der folgende technische Daten aufweist:

Wirkleistung P_w	= 36 kW
max. Stromstärke $I_{\max}$	= 120 A
Frequenz f	= 300 - 600 Hz

wurden Schwebeschmelzversuche zur Herstellung von Kugeln mit $d = 6 - 8 \text{ mm}^\phi$ der intermetallischen Phasen TiCr_2 , NiAl und TiAl (Abb. 8) durchgeführt. Dieses diente in der Screeningphase des Projekts dazu, die optimale Legierungszusammensetzung und erste Werkstoffkennwerte zu ermitteln. Das verwendete Spulenprofil mit einer Gegenwindung in der Decklage wurde durch Simulationsrechnungen optimiert und ermöglicht eine stabile Positionierung der sphärischen Schmelzproben sowie eine kontrollierte Abkühlung mit niedriger Erstarrungsgeschwindigkeit. Beispielsweise wurde eine zweiphasige TiAl -Basislegierung mit einem Volumenanteil der Ti_3Al -Phase von 15 % hergestellt, die sich durch verbesserte Raumtemperaturplastizität auszeichnet. Diese diente als Basislegierung für die Weiterentwicklung der warmfesten $\text{TiAl-Cr}_3\text{-Nb}_2\text{-Si}_{0,5}$ -Legierung, die nun im technologisch relevanten Maßstab im Skull-Melting-Verfahren mit verzehrender Elektrode hergestellt wird.

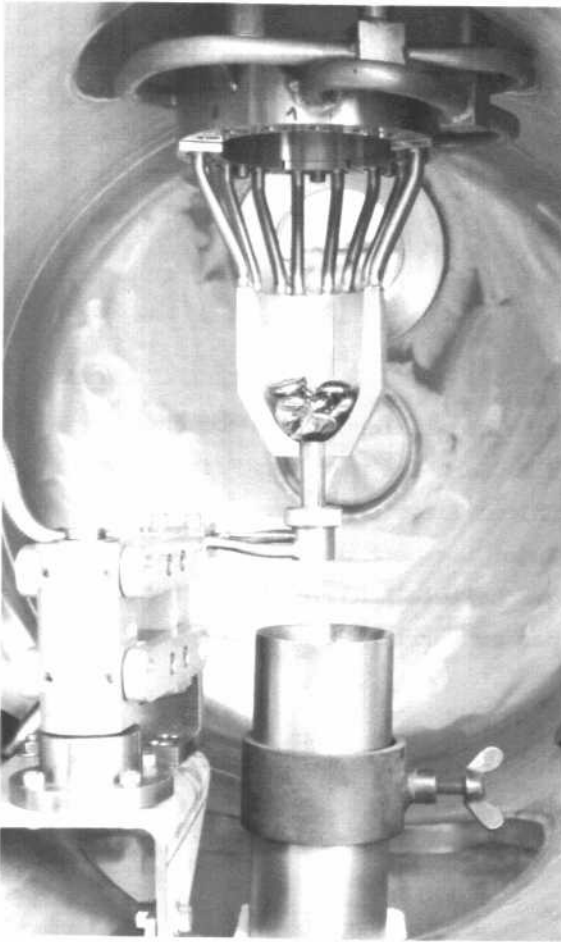


Abb. 7a

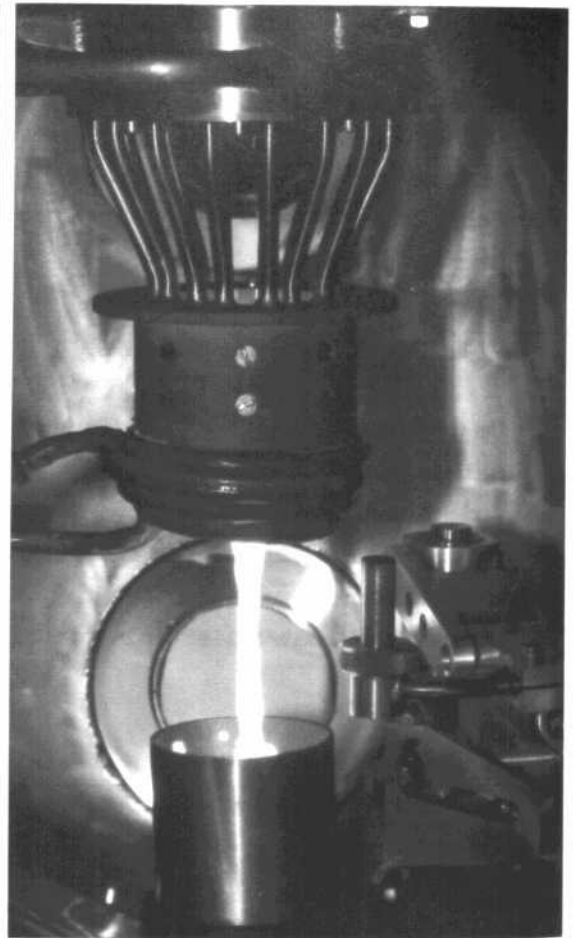


Abb. 7b

Abb. 7a und b:

Modifizierte Schwebeschmelzanlage nach dem Prinzip des induktiven Skull-Meltings (G. Inden, MPI)

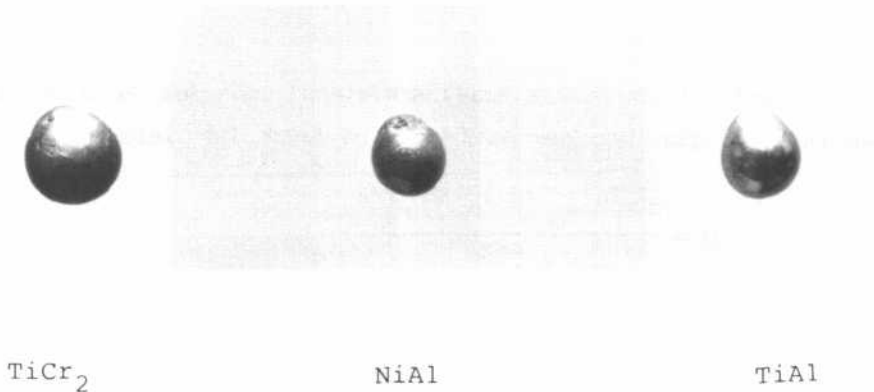


Abb. 8: Kugelförmige Proben aus intermetallischen Phasen, hergestellt im Schwebeschmelzverfahren

4. Die Inertgasschmelzatomisation zur Erzeugung rasch erstarrter feinkristalliner intermetallischer Phasenlegierungen

4.1 Verfahrensprinzip und Prozeßparameter

Das Schmelzzerstäuben flüssiger Metallstrahlen durch einen Inertgasstrom hoher kinetischer Energie führt zur Erzeugung rasch erstarrter Legierungspulver mit feinkristalliner Mikrostruktur. Die Konsolidierung der Pulver erfolgt durch Strang- oder heißisostatisches Pressen zu Halbzeugen und Formteilen mit komplizierten Konturen und 'near net shape'-Abmessungen.

Die beim Zerstäubungsvorgang flüssiger Metallstrahlen erzeugten Schmelztröpfchen- bzw. Pulverteilchendurchmesser ' d_m ' sind eine Funktion der Inertgasgeschwindigkeit ' V_g ' und des Massenstromverhältnisses ($\dot{M}/\dot{G}$) von Metallschmelze zu Inertgas. Diese Zusammensetzung wird mit der Beziehung:

$$d_m = C \frac{1 + \left(\frac{\dot{M}}{G}\right)^{1/2}}{v_g} \quad (8)$$

quantitativ beschrieben [12].

Der Koeffizient 'C' ist von Materialparametern und dem Metallstrahldurchmesser abhängig. Der Zusammenhang wird durch die Gleichung:

$$C = \frac{d^{1/2} \nu_m^{1/2} \sigma_m^{1/2} \rho_m^{1/2}}{\nu_g^{1/2}} \quad (9)$$

wiedergegeben. Die Materialkenngrößen des Inertgasstromes und des flüssigen Metallstrahles sind:

- ν_m - kinematische Viskosität der Metallschmelze
- ρ_m - Dichte des fl. Metalls
- σ_m - Oberflächenspannung
- ν_g - kinematische Viskosität des Inertgases
- d - Metallstrahldurchmesser

Bei optimierter Prozeßführung beträgt $\dot{M}/\dot{G} \approx 1,25-1,5$, wobei eine hohe Gasgeschwindigkeit ($v_g \geq 100$ m/s) angestrebt wird, um feine Pulverteilchen ($\sim 50 \mu\text{m}$) zu erzeugen.

Die Momentaufnahme vom Zerstäubungsvorgang (Abb. 9) wurde mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen. Der diffuse Bereich der unteren Strahlhälfte stellt eine "Wolke" aus rasch abgeschreckten Schmelztröpfchen und Pulverteilchen dar.

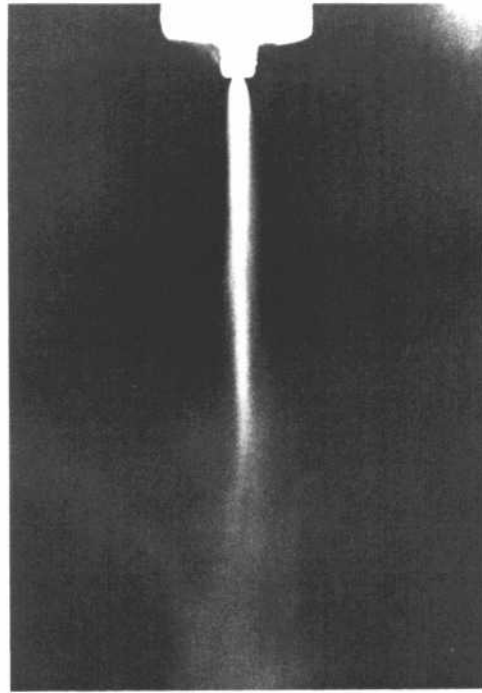


Abb. 9: Schmelzerstäubung eines flüssigen
Metallstrahls

Die hohe Abschreckrate der Schmelztröpfchen und das feinkörnige Mikrogefüge der Pulverteilchen setzen voraus, daß der Wärmeaustausch an der Phasengrenzfläche Schmelztröpfchen - Inertgasstrom (He , Ar , N_2) groß und der Schmelztröpfchendurchmesser klein ist.

Für Wärmeübergangskoeffizienten von $h = 10^4 - 10^5 \text{ W/m}^2\text{K}$ herrschen bei Tröpfchendurchmessern $10 \text{ } \mu\text{m} \leq d_m \leq 80 \text{ } \mu\text{m}$ ideale Abkühlbedingungen, gekennzeichnet durch eine große Nusselt-Zahl ($\text{Nu} > 30$), vor. Die Abkühlrate $\dot{T}$ variiert für Tröpfchendurchmesser von $d_m = 30 - 50 \text{ } \mu\text{m}$ zwischen $5 \cdot 10^4 \text{ K/s} \leq \dot{T} \leq 5 \cdot 10^5 \text{ K/s}$. Die mittleren Erstarrungsgeschwindigkeiten betragen $\bar{V}_{kr.} \sim 0,05 - 0,2 \text{ m/s}$. Bevor Rekaleszenz auftritt werden im ersten Erstarrungsintervall kurzzeitig maximale Kristallisationsgeschwindigkeiten von $1 \leq V_{kr.}^A \leq 5 \text{ m/s}$ erreicht. Bei kleinen Schmelztröpfchen mit $d_{Tr} \sim 2 \text{ } \mu\text{m}$ dominiert die Newton'sche Abkühlbedingung ($\text{Nu} < 0,01$). Der Temperaturgradient im Tröpfchen ist minimal und die Unterkühlungen im Bereich der Grenzfläche und im Tröpfchenvolumen sind

von gleicher Größenordnung [13].

Die rasche Erstarrung führt bei hohen Kristallisationsgeschwindigkeiten und relativ niedrigen Temperaturgradienten zur Ausbildung dendritischer Mikrogefüge der im quasi freien Flug sphärisch erstarrten Schmelztröpfchen.

Der sekundäre Dendritenarmabstand ' λ_2 ' ist mit der Abkühlrate ' $\dot{T}$ ' durch die Beziehung [14]:

$$\lambda_2 = B \dot{T}^{-n} \quad (10)$$

verknüpft.

Bei dominierender Ostwald-Reifung ist der Exponent $n=0,33$. Der Koeffizient 'B' ist durch kinetische und konstitutionelle Einflußgrößen bestimmt.

Im Rahmen des IP-Grundlagen- und Technologieprogramms wurden schmelzatomisierte intermetallische Al_3Nb - und eutektische $\text{NiAl}-(\text{Cr},\text{Mo})$ -Legierungen hergestellt. Die rasterelektronenmikroskopische Gefügaufnahme in Abb. 10 zeigt die typische dendritische Mikrostruktur eines rasch erstarrten Al_3Nb -Pulverteilchens. Begleitende Untersuchungen zur Erstarrungskinetik mittels direkter Abkühlratenmessungen im instrumentierten Meltspinprozeß ergaben, daß der Exponent der Abkühlrate $n=0,4$ beträgt. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß außer dem diffusionskontrollierten Wachstum der Ostwald-Reifung, der Wärmeübergang an der Phasengrenze: Schmelztröpfchen - Inertgasatmosphäre sowie die Wärmeleitung dominierende Einflußgrößen bei der raschen Erstarrung schmelzatomisierter Tröpfchen darstellen.

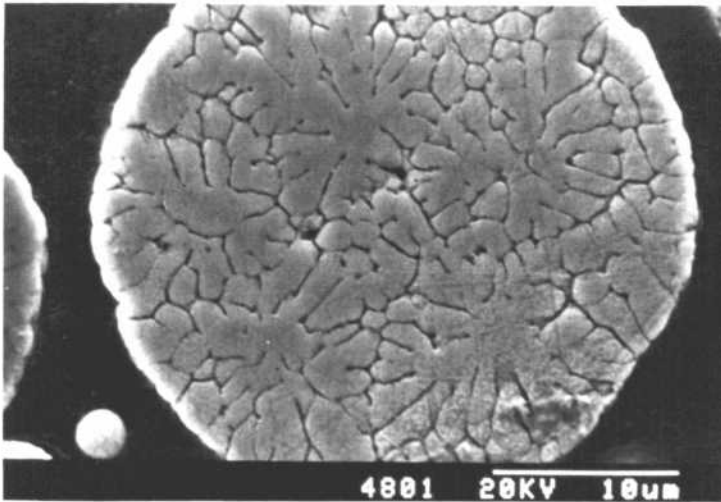


Abb. 10: Dendritische Erstarrungsgefüge eines rasch abgeschreckten Al_3Nb -Pulverteilchens

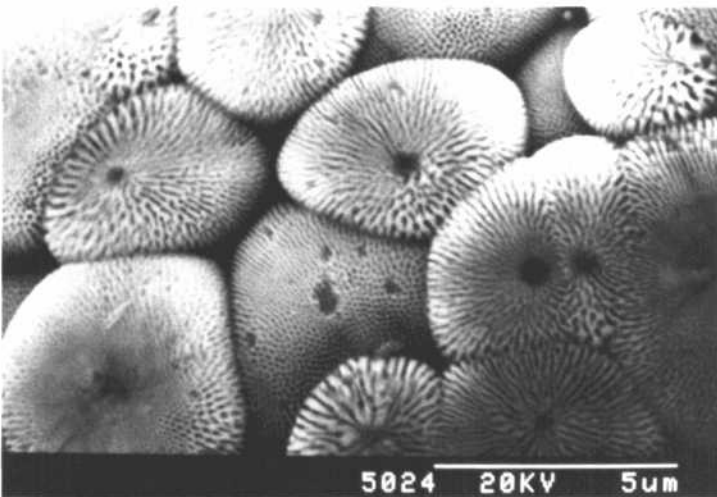


Abb. 11: Zellulares feinkristallines eutektisches Erstarrungsgefüge eines NiAl-Cr -Pulverteilchens

Rasch erstarrte eutektische NiAl-Cr -Legierungspulverteilchen weisen im Vergleich zum einphasigen Al_3Nb ein extrem feinkristallines zweiphasiges Gefüge auf. Die zelluläre Mikrostruktur weist bei Pulver-

teilchen von $50 \mu\text{m}^\phi$ Durchmesser Zellgrößen von $\leq 5 \mu\text{m}$ auf. Lamellenbreite und -abstände der chromreichen α -Mischkristallphase und des nickelaluminiumreichen β -Mischkristalls variieren zwischen 0,1 bis 0,3 μm , Abb. 11. Das Gefüge wird durch die Konsolidierungsbehandlungen wie heißisostatisches Pressen (HIP) und Strangpressen auf Kristallitgrößen von 0,5 bis 0,7 μm nur geringfügig vergrößert.

Die erzielten Eigenschaftsverbesserungen rasch abgeschreckter eutektischer NiAl-Cr-Legierungen bestehen im wesentlichen in einer beachtlichen Erhöhung der Fließspannungen und der K_{IC} -Werte im Temperaturbereich von 20 bis 400 °C. Bei höheren Temperaturen von 900 bis 1100 °C weisen prozessierte Legierungen mit feinkristalliner äquiaxialer Mikrostruktur hohe strain rate sensitivity Parameter der Fließspannung auf, was ein superplastisches Materialverhalten dieser NiAl-Basislegierung charakterisiert.

Über detaillierte Ergebnisse der mechanischen Eigenschaftsuntersuchungen von NiAl-Cr-Basislegierungen und Al_3Nb wird in den weiteren Ausführungen der Arbeitsgruppen G. Sauthoff und G. Frommeyer berichtet.

Literaturverzeichnis

- [1] W.G. Pfann
Zone Melting
John Wiley & Sons
New York, London 1958

- [2] G. Ziegler
Z. Metallkde. 49 (1958) 491

- [3] H. Schildknecht
Zonenschmelzen
Chemie-Verlag, Weinheim 1964

- [4] J. Burton, R. Prim, W. Slichter
J. Chem. Phys. 21 (1953) 1987

- [5] H.M. Tensi, G. Kohlhaas
Z. Metallkde. 67 (1976) 498

- [6] H. Hillmann
Z. Metall 15 (1961) 102

- [7] E. Fromm und H. Jehn
Z. Metallkde. 56 (1965) 599

- [8] E. Fromm und H. Jehn
Z. Metallkde. 58 (1967) 366

- [9] R. Willnecker
Messungen zur Unterkühlung, Keimbildung und
schnellen Erstarrung metallischer Systeme
Institut für Raumsimulation
DLR - FB 88-39, Köln, 1988

- [10] D.M. Herlach, R. Willnecker
Undercooling and Solidification
Institut für Raumsimulation
DLR - FB 90-02, Köln, 1990
- [11] A. Mager
Z. Metallkde. 57 (1966) 358
- [12] R.V. Raman
Mat. Res. Soc. Symp. Proc.
eds. M. Tenhover, W.L. Johnson and L.E. Tanner
80 (1987) 165
- [13] R. Mehrabian
Internat. Metals Reviews 27 (1982) 185
- [14] T.Z. Kattamis, M.C. Flemings
Trans. Met. Soc. of AIME 233 (1965) 992

Pulvermetallurgie von Titan-Aluminiden und -Siliziden

R. Wagner, R. Gerling, F.P. Schimansky, P.A. Beaven, M. Dahms
 Institut für Werkstofforschung
 GKSS-Forschungszentrum Geesthacht

A) P/M-Technologien

Zielsetzung ist die pulvermetallurgische Herstellung von endformnahen Bauteilen aus intermetallischen Verbindungen. Dieses Projekt beschränkt sich zunächst auf zwei intermetallische Werkstoffe:

i) legierungsmodifizierte (Nb,Mn,Cr) γ -TiAl-Legierungen und ii) zweiphasige Nb-modifizierte Ti(Al,Si)-Legierungen mit eutektischer oder hypoeutektischer Zusammensetzung, bestehend aus den beiden intermetallischen Phasen $(\text{Ti,Nb})_3(\text{Al,Si}) + (\text{Ti,Nb})_3(\text{Si,Al})_3$ [1-6].

Zur Erreichung dieser Zielsetzung sind die vier verschiedenen, in Abb. 1 dargestellten Verfahrenswege eingeschlagen worden. Verfahren I geht von der Mischung kommerziell erhältlicher Elementpulver, Verfahren II von der Verfügbarkeit vorlegierter Pulver aus. Im nachfolgenden werden Einflüsse verschiedener Herstellungsparameter auf das Gefüge von legierten Pulverteilchen (Route II) das Gefüge von nach Route I hergestellten P/M-Teilen sowie einige mechanische Eigenschaften von diesen vorgestellt und bewertet.

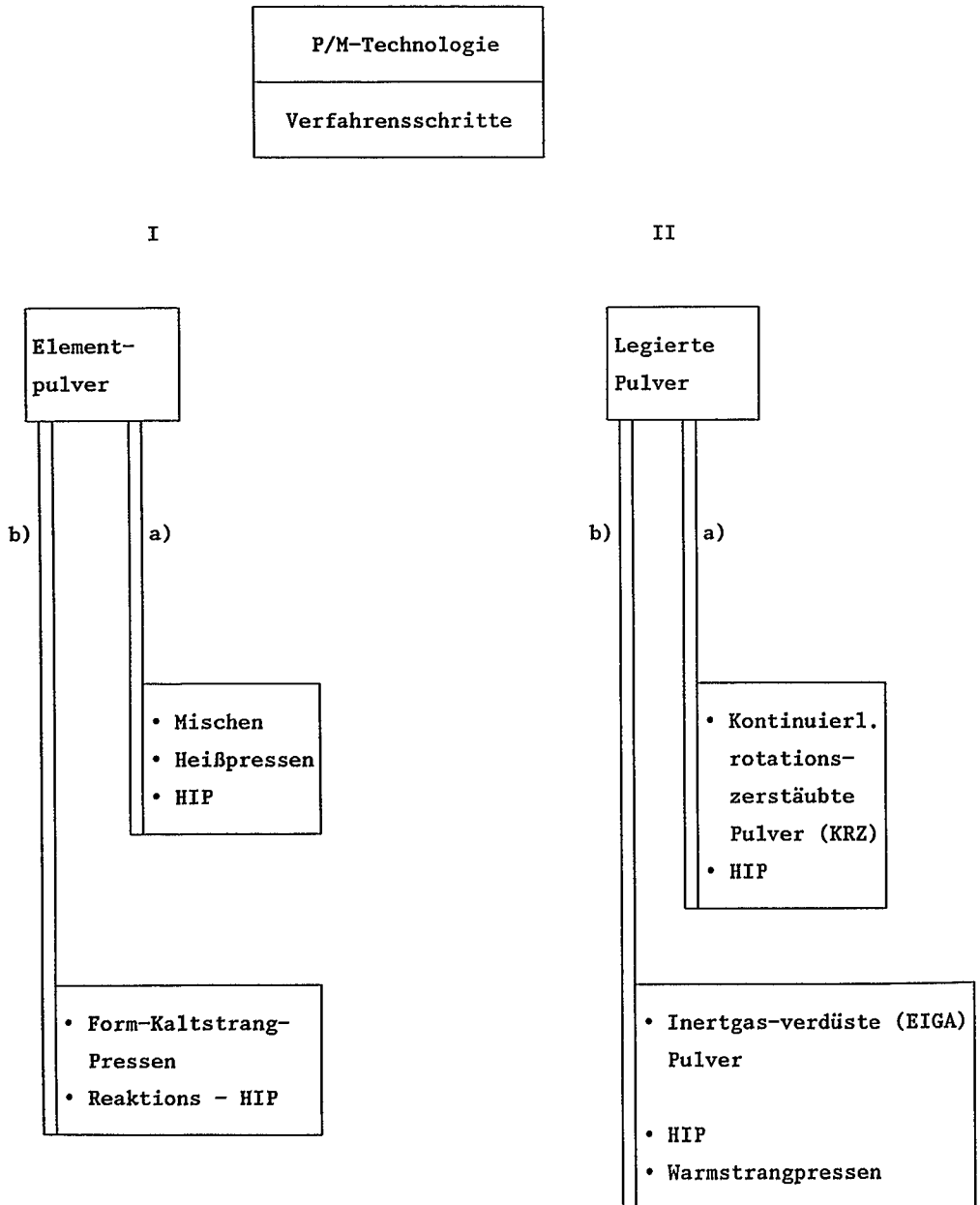


Abb. 1: Eingeschlagene Verfahrensschritte bei der pulvermetallurgischen Herstellung von Halbzeugen und endformnahen Bauteilen aus intermetallischen Verbindungen. Die Route I geht von Elementpulver-Mischungen, die Route II von der Herstellung vorlegierter Pulver aus.

B) Verfahrenstechnik, Gefüge und Eigenschaften

Elementpulver (Route Ia/Abb. 1)

Ausgehend von Mischungen aus Ti- und Al-Pulvermischungen geeigneter Einwaage ($\sim 30 \mu\text{m}$ Pulverteilchen) sowie weiteren ternären Beimengungen (V,Nb) kann durch anschließendes Heiß-isostatisches Verdichten (HIP) γ -TiAl auf P/M-Wege hergestellt werden. Ibe und Penkawa [7] zeigten, daß das über folgende Verfahrensschritte

Ti-,Al-Pulvermischung	→ Heiß-Pressen	→ Homogenisieren	→ HIP
($\sim 30 \mu\text{m}$)	$\sim 700^\circ\text{C}$	$\sim 1250^\circ\text{C}$	(1250°C , 100 MPa)

hergestellte P/M-Material stets mit einer Restporosität von $> 2\%$ behaftet ist. Weiterführende Gefügeuntersuchungen [8] ergaben eine extrem inhomogene Phasenverteilung zwischen großen α_2 -Ti₃Al-Körnern, reinen γ -TiAl-Körnern sowie ($\alpha_2 + \gamma$)-Bereichen mit der für γ -TiAl-Legierungen mit weniger als $\sim 50\text{at\%Al}$ typischen lamellaren Struktur (Abb. 2). Diese offensichtlich durch die anfängliche große chemische Inhomogenität und einen während der einzelnen Prozeßschnitte unzureichenden Diffusionsausgleich bedingte Gefügeheterogenität in den HIP-konsolidierten Proben ließ sich weder durch verschiedene Wärmebehandlungen zwischen $\sim 820^\circ\text{C}$ und $\sim 1300^\circ\text{C}$ noch durch dynamische Rekristallisation beseitigen [9], da letztere nur in den γ -Körnern und in den lamellaren ($\alpha_2 + \gamma$)-Bereichen, nicht aber in den großen α_2 -Körnern, stattfindet. Entsprechend dem porenbehafteten, inhomogenen Gefüge waren die Raumtemperatur-Bruchdehnung und -zähigkeit schlecht, während die Festigkeit aufgrund des feinen Korns höher war als bei schmelzmetallurgisch hergestelltem Material und durch Nb- bzw. V-Zu- legieren variiert werden konnten. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand wird dieses Verfahren zur Herstellung von P/M-Halbzeugen bzw. Bauteilen als nicht sehr erfolversprechend eingestuft.

Elementpulver (Route Ib/Abb. 1):

Ti- und Al-Elementpulver lassen sich bei Raumtemperatur plastisch verformen. Durch Kalt-Strangpressen eines zylinderförmigen Al-Behälters, der mit Ti- und Al-Elementpulvern gefüllt worden ist, können damit 'Pulver-Compacts' mit unterschiedlichsten Profilen oder aber auch Bleche durch Kalt-Walzen hergestellt werden [10]. Je nach verwendetem Strangpress-Verhältnis (typisch ist 14:1) werden die einzelnen Pulverteilchen zu langen dünnen Fasern ausgezogen, die sich an ihren Grenzflächen in innigem Kontakt befinden; eventuell an der Probenoberfläche der ursprünglichen Pulverteilchen befindliche Oxide werden dabei aufgebrochen. Dies ist ein großer Vorteil i. Vgl. zu dem oben (Route Ia) beschriebenen Verfahren, da Interdiffusion über die Phasengrenzflächen hinweg bei Fehlen einer als Diffusionsbarriere wirkenden Oxidschicht sehr viel leichter abläuft. Diese Interdiffusion findet beim Glühen der 'Pulver-Compacts' bei $T \sim 1100^{\circ}\text{C}$ statt und führt zur Bildung der intermetallischen $\gamma\text{-TiAl}$ -Phase analog zu Route Ia.

Formgebung durch für viele metallische Werkstoffe übliche Formgebungsverfahren wie Schneiden, Walzen, Warm-Strangpressen ist bei intermetallischem $\gamma\text{-TiAl}$ sehr schwierig, da dessen Umformwiderstand mit wachsender Umformgeschwindigkeit stark zunimmt und demzufolge bei den genannten klassischen Formgebungsverfahren hoch ist; dies führt häufig zur Rißbildung beim Umformen. Dieses technologisch relevante Problem entfällt, wenn die Formgebung wie bei diesem P/M-Verfahren bereits im nicht-reagierten (duktilen) Zustand der Elementpulver erfolgt, so daß das Halbzeug oder Bauteil, nachdem die Reaktion zum relativ spröden intermetallischen $\gamma\text{-TiAl}$ abgeschlossen ist, bereits endformnah vorliegt.

Bei der zur Bildung der intermetallischen $\gamma\text{-TiAl}$ -Phase notwendigen Interdiffusion, diffundiert Al sehr viel schneller in Ti als umgekehrt [11]. Dies führt zur Bildung von technologisch nicht tolerierbaren Kirkendall-Poren; eine Lösung dieses Problems wird dadurch versucht, daß die Interdiffusion, die zur Bildung von $\gamma\text{-TiAl}$ führt, unter HIP-Bedingungen ($1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$; $\sim 150\text{ MPa}$) durchgeführt wird, wobei die entstehenden Poren gleich wieder geschlossen werden. Anschließend wird das Gefüge durch Wärmebehandlungen - analog dem schmelzmetallurgisch hergestellten Material - optimiert; Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften an

diesem form-stranggepreßten, über 'Reaktions-HIP' hergestelltem P/M- γ -Titanaluminid stehen noch aus.

Vorlegierte Pulver aus kontinuierlicher Rotationszerstäubung
(Route IIa/Abb. 1): - - - - -

Bei der Herstellung vorlegierter Pulver durch kontinuierliche Rotationszerstäubung (KRZ) wurden zunächst Elektroden von γ -TiAl mit der gewünschten Zusammensetzung durch Kokillenguß hergestellt. Diese wurden dann an der Stirnfläche mittels Elektronenstrahlheizung unter Vakuum in einer KRZ-Anlage (KRUPP-Forschungsinstitut) aufgeschmolzen und rotationszerstäubt. Abb. 3 zeigt die Summenhäufigkeit in der Pulverteilchen-Größenverteilung der KRZ-Pulver. Der mittlere Teilchendurchmesser liegt bei $\bar{D} \approx 490 \mu\text{m}$; es handelt sich hierbei also um ein grobes Pulver. 'Luftfahrt-qualifizierbares' Pulver sollte aus Gründen der kritischen Rißlänge (diese wird häufig mit einer fehlerhaften Bindung über die ursprüngliche Grenze zwischen zwei benachbarten Pulverteilchen und damit mit dem mittleren Pulverteilchen-Durchmesser identifiziert!) aus Fraktionen mit $D \leq 50 \mu\text{m}$ bestehen; Abb. 3 zeigt, daß der Feinstpulveranteil mit $D \leq 50 \mu\text{m}$ verschwindend gering ist.

Abb. 4b zeigt das Gefüge innerhalb eines KRZ-Pulverteilchens; es besteht im wesentlichen aus der α_2 -Phase, die aufgrund der relativ hohen Abkühlgeschwindigkeit noch nicht in lamellares ($\alpha_2 + \gamma$) transformieren konnte, sowie interdendritischem γ -TiAl. Deutlich erkennbar sind ca. $5 \mu\text{m}$ breite α_2 -Säume an der Oberfläche der Pulverteilchen. EDAX-Analysen von angeschliffenen Pulverteilchen ergaben eine Al-Verarmung an den Pulverteilchenoberflächen. Dort ist während der Zerstäubung unter Vakuum bevorzugt Al verdampft, wobei sich dort dann die Al-ärmere α_2 -Ti₃Al-Phase bildet. Diese α_2 -Säume zeigen sich auch als 'Dekoration' an den früheren Teilchengrenzflächen nach der Pulverkompaktierung durch HIP (Abb. 5). Unabhängig davon, ob die KRZ-Pulverkompaktierung mittels HIP bei 1100°C oder 1200°C erfolgt, liegt die erzielte Dichte stets oberhalb 99,5% theoretischer Dichte; die verbleibende Restporosität ist also bei einer P/M-Technologie, die von vorlegierten Pulvern ausgeht, wesentlich geringer als bei einer solchen, die von Elementpulvern ausgeht (s. Route Ia).

Die KRZ-Pulver sind für eine 'Luftfahrt-Qualifizierung' zu grob (s.o.); außerdem weisen sie - da unter Vakuum zerstäubt - nach der Konsolidierung Korngrenzen auf, die mit der spröden α_2 -Ti₃Al dekoriert sind und dort bevorzugt zu interkristallinem Bruch neigen; die gemessene Bruchdehnung der KRZ-P/M-Proben bei 20°C war entsprechend gering (< 0.3%).

Vorlegierte Pulver aus Elektroden-Inertgas-Verdüsung

(Route_IIb/Abb. 1):

Die vorstehend aufgeführten Probleme bei der P/M-Herstellung von intermetallischen γ -TiAl-Proben aus KRZ-Pulvern haben zur Konzipierung und Bau einer 'Plasma-beheizten Inertgas-Verdüungsanlage' (PIGA) geführt, die zur Zeit fertiggestellt wird. Mit dieser Anlage ist die Herstellung von chemisch homogenen, keramikfreien intermetallischen Pulvern mit einem hohen Feinstpulveranteil geplant. Ersteres soll dadurch erreicht werden, daß der gesamte Prozeß vom Aufschmelzen des Grundmaterials durch die Plasmaschmelztechnik bis zum Zerstäuben durch Inertgas unter Edelgasdruck von 1000 mb geschieht, wodurch ein bevorzugtes Al-Verdampfen vermieden wird; keramische Einschlüsse sollen durch Verwendung eines wassergekühlten Kupfertiegels ('Skull') und ebenfalls keramikfreien Schmelzstrahlungssysteme erreicht werden; die Inertgas-Verdüung soll für eine hohe Feinstpulverausbeute sorgen.

Pilotexperimente zur experimentellen Bestimmung verschiedener für die Inertgas-Verdüung von γ -TiAl und intermetallischen hypoeutektischen (Ti,Nb)(Al,Si)-Legierungen relevanter Parameter wurden in einer induktionsbeheizten Elektroden-Abtropf-Schmelzanlage (Fa. Leybold) mit integriertem Inertgas-Verdüungssystem (EIGA) durchgeführt. Hierzu werden aus der jeweiligen intermetallischen Verbindung hergestellte Elektroden an der Stirnfläche induktiv aufgeschmolzen; die Abschmelztropfen fielen in ein Düsensystem, in dem die Zerstäubung der Schmelztropfen erfolgte. Da die spezielle Konfiguration des Düsensystems z.B. die Zerstäubungseffizienz und damit die spätere Pulvergrößenverteilung sowie die Abkühlgeschwindigkeit bestimmt, wurden unterschiedliche Düsenkonfigurationen, wie sie auch in PIGA zum Einsatz kommen sollen, verwendet. Abb. 4 zeigt die Summenhäufigkeit der Teilchengrößen der so gewonnenen, sog. EIGA-Pulver

(Electrode-Induction Melting Inertgas-Atomization) für Ti-51.2Al-2.2Nb-0.3C (at%); bei der verwendeten Düsenkonfiguration liegt der mittlere Radius der nahezu ideal sphärischen Pulverteilchen nur noch bei $\bar{D} \sim 130 \mu\text{m}$. Die höhere Abschreckrate bei der Inertgas-Verdüsung i. Vgl. zur KRZ drückt sich in dem wesentlich feiner dispergierten Gefüge aus (Abb. 4a), das wiederum aus einem Gemisch aus α_2 -Ti₃Al und γ -TiAl besteht; im Gegensatz zu den KRZ-Pulvern (Abb. 4b) sind die EIGA-Pulver jetzt chemisch homogen und zeigen nicht mehr die Al-verarmten α_2 -Säume an ihren Oberflächen. Variiert man die Düsenkonfiguration, so kann die Summenhäufigkeitskurve noch deutlich zu kleineren Teilchengrößen verschoben werden, wie dies in Abb. 3 für zwei intermetallische zweiphasige (Ti,Nb)(Al,Si)-Legierungen (TSA) mit eutektischer bzw. hypoeutektischer Zusammensetzung gezeigt ist. Der Feinstpulveranteil mit $\bar{D} < 50 \mu\text{m}$ liegt jetzt bei mehr als 40%.

Die im Labormaßstab durch Lichtbogenschmelzen hergestellten eutektischen und hypoeutektischen Legierungen zeigen sehr gute Oxidations- sowie Kriech- und Warmfestigkeiten, die denen der Super- α_2 - und z.T. auch der γ -TiAl-Legierungen deutlich überlegen sind [1-6]. Es ist zu vermuten, daß diese Eigenschaften, und insbesondere auch die Zähigkeit bei 20°C, noch deutlich zu steigern sind, wenn das Gefüge noch feiner dispergiert eingestellt wird. Dies ist auf schmelzmetallurgischem Wege aufgrund der geringen Abkühlgeschwindigkeiten nicht möglich, kann jedoch mit der Inertgasverdüsung aufgrund der sehr viel höheren Abkühlgeschwindigkeit erreicht werden. Dies ist in Abb. 6 für das Gefüge in je einem Teilchen aus den Fraktionsbereichen 125-180 μm und 63-90 μm gezeigt [12]. Entsprechend der in Abb. 7 aufgezeigten Abhängigkeit der Abkühlrate von dem Pulverteilchendurchmesser, die für γ -Ti-48at%Al spezifische Parameter berechnet worden ist [12], ist die Abkühlrate in dem kleineren Pulverteilchen in Abb. 6b deutlich größer und somit sein Gefüge wesentlich feiner als in dem größeren Teilchen (Abb. 6a).

Das Sinterverhalten dieser TSA-Pulver ist deutlich günstiger als das der γ -TiAl-Pulver; dies kann vermutlich mit der höheren Oxidationsbeständigkeit der TSA-Pulver erklärt werden. Aus diesem Grunde besteht auch eine berechtigte Aussicht, kleinere Bauteile aus dieser Legierung über Metallformspritzen herzustellen.

Seit kurzem kann die Fa. Crucible Corp. (Pittsburgh/USA) inertgasverdüstete γ -TiAl-Pulver herstellen; die zu verdüsende Schmelze wird - anders als zukünftig bei PIGA - im Lichtbogen unter Verwendung einer W-Elektrode aufgeschmolzen. Abb. 7 zeigt die für γ -Ti-47.5Al-3(Cr+Mn)-2Nb erhaltene Summenhäufigkeit für die Teilchengrößen [13]; der mittlere Pulverteilchen-Durchmesser liegt bei $\sim 200 \mu\text{m}$, die Feinstpulveranteile mit $D < 50 \mu\text{m}$ sind i.Vgl. zu denen der in Abb. 3 für die TSA-Pulver gezeigten recht gering. Die Messung der Duktilität der durch Strangpressen (1095°C , 6:1, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$) konsolidierten γ -Ti-47.5Al(Cr,Nb,Mn)-P/M-Proben ergab Gesamtbruchdehnungen (diese enthalten sowohl elastische und plastische als auch durch Mikrorißbildung beigetragene Anteile) von 1.6% bzw. von 1.9% nach einer 2-stufigen Wärmebehandlung [13].

- [1] R. Wagner, M. Es-Souni, D. Chen, B. Dogan, J. Seeger
and P.A. Beaven
'Microstructure and Properties of Eutectic Composites Based on
(Ti,Nb)₃(Al,Si) and (Ti,Nb)₅(Si,Al)₃'
Proceedings of Mat. Research Soc. Conf., Boston (Dez. 1990),
im Druck (Preprints sind verfügbar)

- [2] J.S. Wu, P.A. Beaven, R. Wagner, Ch. Hartig and J. Seeger
Microstructure and Mechanical Properties of Dual Alloys Consisting
of the Intermetallic Phases Ti₃(Al,Si) and Ti₅(Si,Al)₃
in 'High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III'
Eds. C.T. Liu et al., Mat. Res. Soc., 1989, p. 761

- [3] J.S. Wu, P.A. Beaven and R. Wagner
The Ti₃(Al,Si) + Ti₅(Si,Al)₃ Eutectic Reaction in the Ti-Al-Si
System, Scripta Metall. et Mat. 24, (1990) 207

- [4] M. Es-Souni, P.A. Beaven and R. Wagner
Rapid Solidification Processing of Ti-Al-Si-Eutectic Alloys:
Microstructure and AEM Studies
Scripta Metall. et Mat., im Druck (Preprints verfügbar)

- [5] R. Wagner, M. Es-Souni, D. Chen, B. Dogan, J. Seeger
and P.A. Beaven
Microstructure and Properties of Eutectic Composites Based on
(Ti,Nb)₃(Al,Si) and (Ti,Nb)₅(Si,Al)₃
To be published in 'High Temperature Ordered Interm. Alloys IV',
Mat. Research Soc., Pittsburgh (1991), (Preprints verfügbar)

- [6] D. Chen, M. Es-Souni, P.A. Beaven and R. Wagner
Microstructure of Ti₃Al Based Alloys Containing Niobium and Silicon
To be published in Scripta Metall. et Mat., (Preprints verfügbar)

- [7] G. Ibe
Abschlußbericht zum BMFT-Projekt 01ZG089
'Warmfeste Werkstoffe auf der Basis der intermetallischen
Verbindungen des Aluminiums' (1983).

- [8] S. Chen
Dissertation 1988, GKSS/TUHH
Microstructure analyses of intermetallic TiAl(Nb)-compounds
prepared by arc melting and by powder metallurgy.

- [9] H. Fukotomi, Ch. Hartig and H. Mecking
Z. f. et Mat. 81, (1990), 272-277.

- [10] M. Dahms
Formation of Titanium Aluminides by Heat Treatment of Extruded
Elemental Powders
Mat. Sci. 2 Enging. A 110. (1989), L5-L8.

- [11] F.J.J. van Loo and G.D. Rieck
Acta Metall. 21 (1973), 61-83.

- [12] F.P. Schimansky, R. Gerling, GKSS, unveröffentlicht.

- [13] Young-Won Kim, J.J. Kleek
in Proc. Intl. Conf. on Powder Metallurgy,
The Institute of Met als, London (1990), p. 272-288.

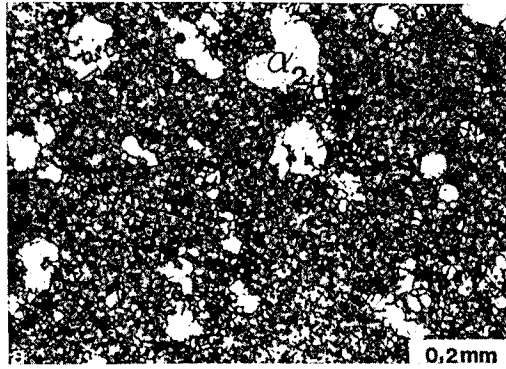


Abb. 2: Heterogenes Gefüge in P/M-Ti-34 Al5Nb(g), das aus Elementpulvern durch Heißpressen und HIP hergestellt worden ist. Hell abgebildete Körner entsprechen der α_2 -Ti₃Al-Phase; dunkel: γ - bzw. lamellare (α_2 + γ)-Körner [8].

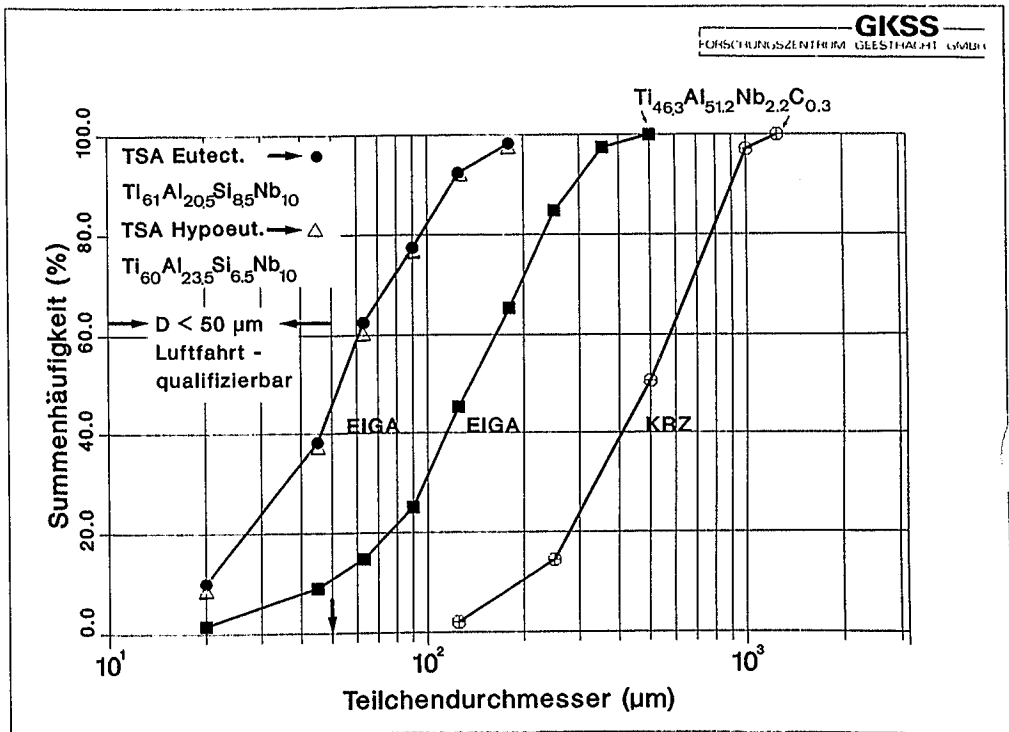


Abb. 3: Summenhäufigkeit der Pulverteilchen-Größenverteilung von KRZ- und inertgas-verdünsten (EIGA) γ -TiAl(Nb,C)-Pulvern sowie von mit einer modifizierten Düse hergestellten zweiphasigen eutektischen bzw. hypoeutektischen $[(\text{Ti},\text{Nb})_3(\text{Al},\text{Si}) + (\text{Ti},\text{Nb})_5(\text{Si},\text{Al})_3]$ -Pulvern [12].

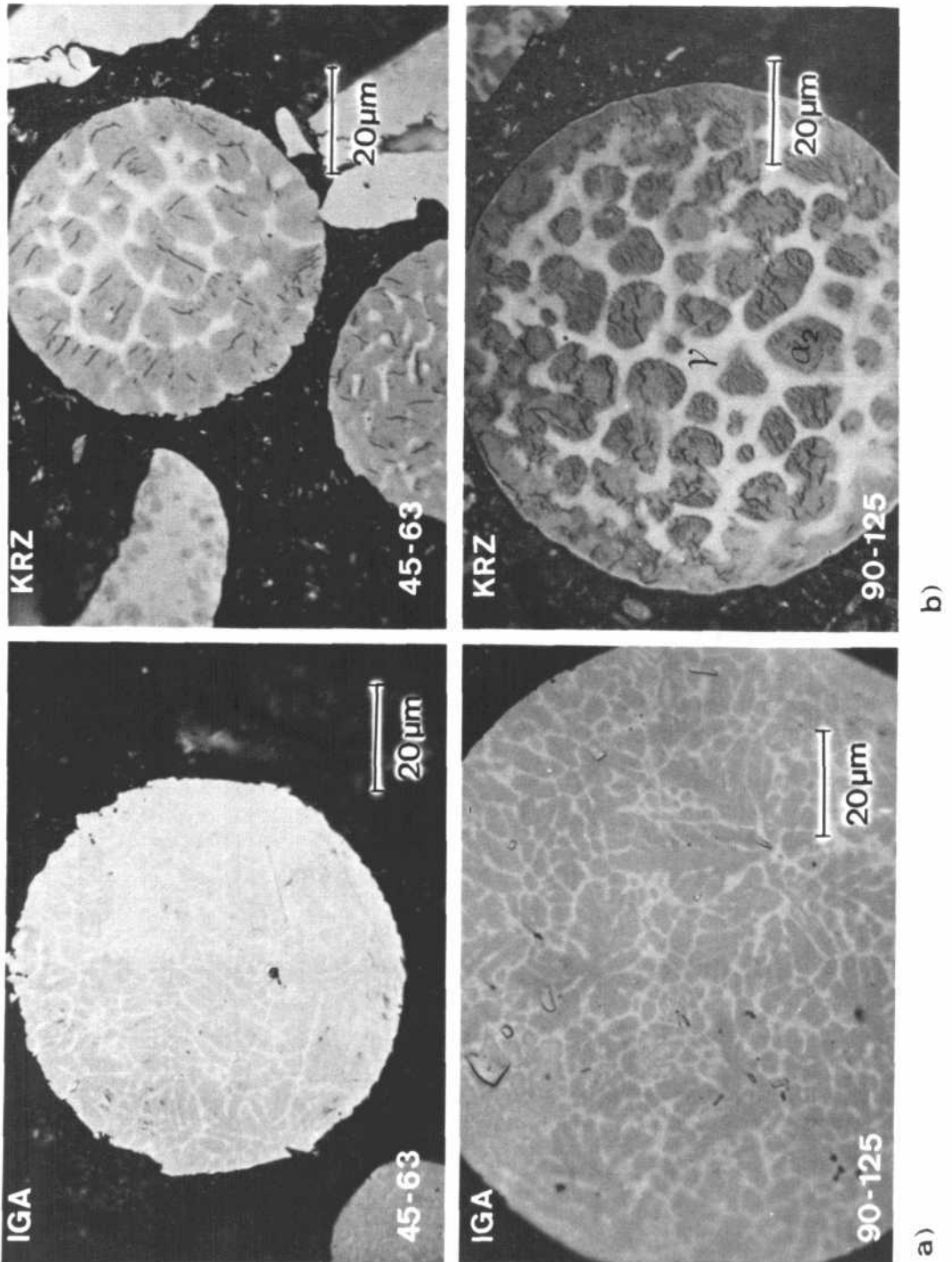


Abb. 4: a) Inertgas-verdünste (IGA) und b) über KRZ hergestellte Pulverteilchen aus γ -TiAl(Nb,C). Die dunkle Phase entspricht α_2 -Ti₃Al und zeigt sich in den KRZ-Pulverteilchen auch als ~ 5 µm dicker Saum an deren Oberfläche; die helle Phase ist interdendritisches, Al-reiches γ -TiAl [12].

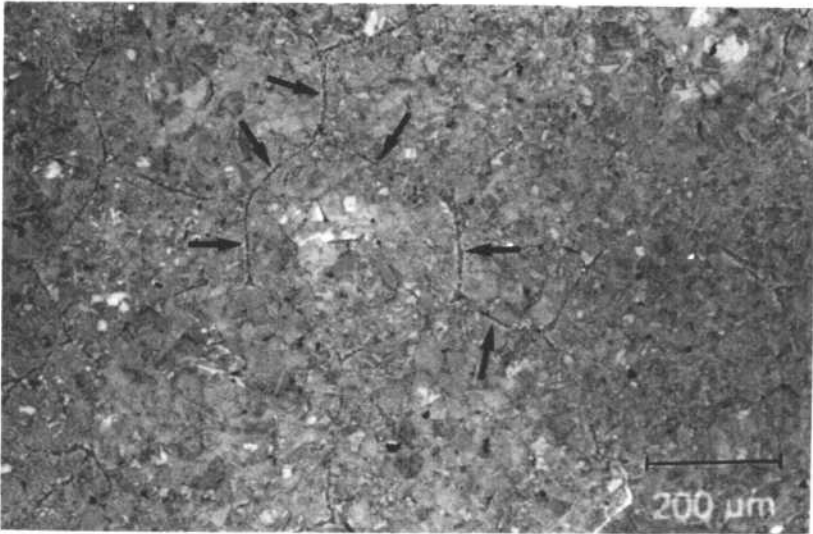


Abb. 5: Nach Kompaktierung der KRZ- γ -TiAl-Pulver führen die früheren Pulverteilchen-Oberflächen zu Korngrenzen (Pfeile), die mit α_2 -Ti₃Al dekoriert sind [12].

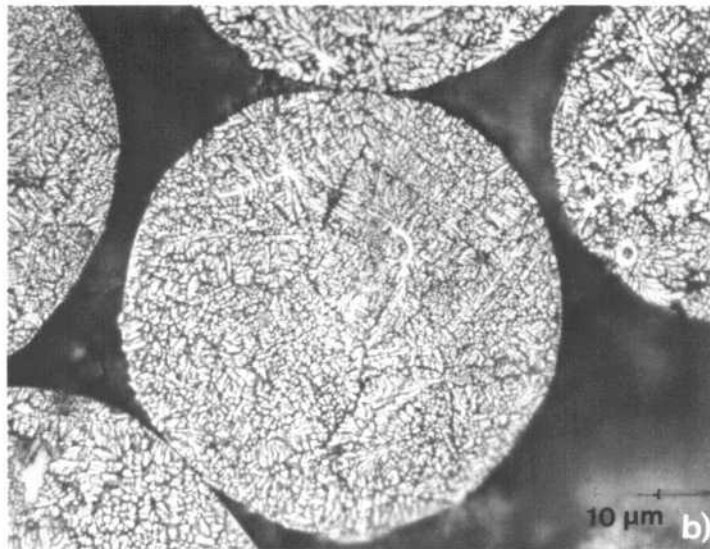
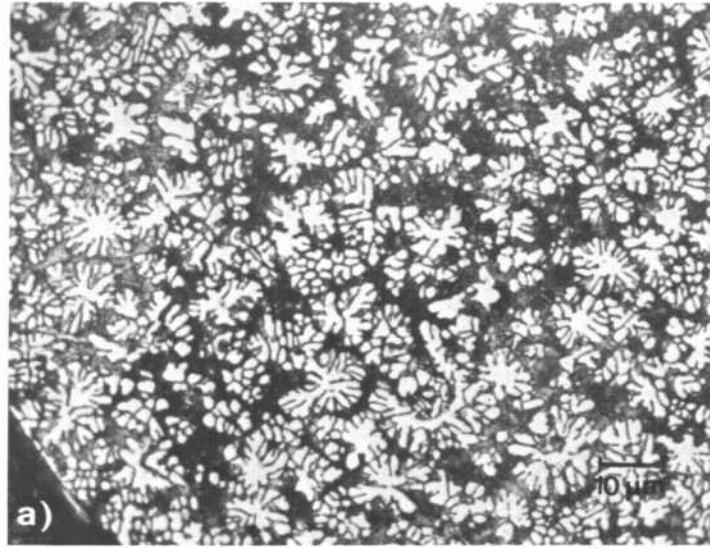


Abb. 6: Gefüge in inertgas-verdünsten Pulverteilchen aus der Legierung TSA-79-Nb3 eutektischer Zusammensetzung. a) langsamer abgeschrecktes Pulverteilchen aus der Fraktion 125-180 μm ; b) schneller abgeschrecktes Teilchen aus der Fraktion 63-90 μm [12].

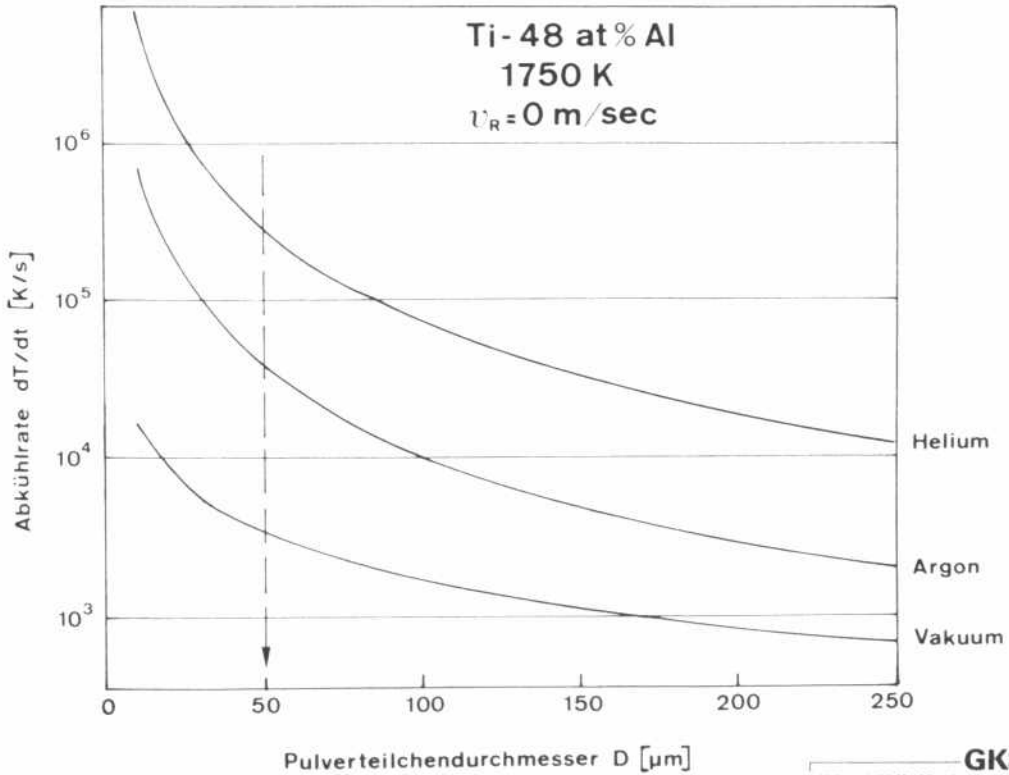


Abb. 7: Für γ -TiAl berechnete Abhängigkeit der Abkühlrate von Pulverteilchendurchmesser für Vakuum bzw. Argon oder Helium; die Relativgeschwindigkeit zwischen Gasmolekülen und Schmelzstrahl ist mit $v_R \approx 0$ angenommen; bei $v_R > 0$ verschieben sich die jeweiligen Kurven parallel zu größeren Abschreckraten [12].

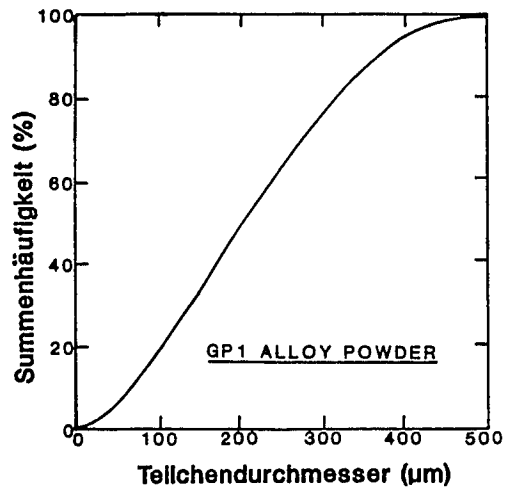


Abb. 8: Summenhäufigkeit der Teilchengrößen der von der Fa. Crucible Corp./USA inertgas-verdünsten γ -TiAl(Mn,Cr,Nb)-Pulver [13].

Magnesium-Lithium-Superleichtlegierungen: Ansätze zur Verbesserung der technologischen Eigenschaften

H. Haferkamp, Fr.-W. Bach, P. Bohling,
Inst. f. Werkstoffkunde Hannover

Einleitung

Der Bedarf vieler Bereiche der Technik insbesondere der Luft- und Raumfahrtindustrie an neuen, leichteren metallischen Werkstoffen mit hohen Festigkeiten und Steifigkeiten macht die Entwicklung neuartiger Materialien und Legierungstechnologien notwendig.

Die Vorteile hochlithiumhaltiger, kubisch-raumzentrierter Legierungen auf Magnesium-Lithium-Basis mit mehr als 30 at% Lithium liegen auf Seiten der extrem geringen Dichte (unter $1,5 \text{ g cm}^{-3}$), des hohen Dämpfungsvermögens und der guten Verformbarkeit. Demgegenüber stehen allerdings gravierende Nachteile, wie geringe Matrixfestigkeit, thermische Gefügestabilität sowie hohe Korrosionsanfälligkeit, die bisher den Einsatz dieses Legierungstyps als Konstruktionswerkstoff ausgeschlossen haben.

Das Institut für Werkstoffkunde unternimmt in diesem Zusammenhang Untersuchungen an Legierungen auf Basis MgLi40 (at% Lithium) mit dem langfristigen Entwicklungsziel: hohe gewichtsspezifische Eigenschaften bei einer thermomechanischen bzw. -chemischen Stabilität bis 200°C.

Dies macht zunächst eine Beschreibung struktureller Vorgänge (1,2) notwendig, die im wesentlichen auf einer durch Mg-Li-Verbindungstendenzen (3,4,5,6) geförderten und durch Verformung beschleunigten Entmischungsneigung beruht, was zur Entstehung von Bereichen mit mehr als 50 at% Lithium führt. Raumtemperatur entspricht für Bereiche mit 55 at% Lithium bereits $0,4 T_s$ (40% Schmelztemperatur), so daß Warmverformung und starke Erholungsvorgänge schon innerhalb dieser Temperaturbereiche ablaufen können. Stehen diese lithiumreichen Bereiche miteinander in Verbindung, so wären die niedrigen Festigkeiten und hohen Duktilitäten erklärbar.

Aus dieser Problematik ergibt sich folgender Lösungsansatz:

Eine Verbesserung der technologischen Eigenschaften muß zunächst die Behinderung der Lithiumdiffusion zum Ziel haben (1). Dies kann durch lithiumaffine Elemente beispielsweise Wasserstoff erfolgen. Weitere Maßnahmen liegen insbesondere in der Nutzung verschiedener Härtungsmechanismen, u.a. Ausscheidungshärtung und Dispersionshärtung, durch Zulegieren von Dritt- und Viertelementen (z.B. Al, Zr) respektive durch die Zugabe weiterer verbindungs-bildender Nichtmetalle, wie Kohlenstoff, Sauerstoff etc.. Mit der Entwicklung und Kombination neuer metallurgischer Verfahrenstechniken soll zusätzlich die Einstellung einer

bis zu hohen homologen Temperaturen stabilen und wirksamen Kombination von in der Matrix feinstverteilten" Gitterdefekten (Zwangslösungen, Subkornstruktur) ermöglicht werden.

Ergebnisse neuerer Untersuchungen zum thermomechanischen und thermochemischen Verhalten unterschiedlich behandelter Magnesium-Lithium-Legierungen zeigen die Wirksamkeit einer Wasserstoffbegasung hinsichtlich der thermochemischen/-mechanischen Stabilität und liefern zugleich weitere Hinweise auf das strukturelle Verhalten des unbegasteten Basiszustandes. Der Einfluß des Drittelementes Aluminium wird anhand begaster und unbegaster Legierungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen unter Anwendung verschiedener thermomechanischer Behandlungen untersucht. Abschließend soll über erste Ergebnisse der "Raschen Erstarrung" von Magnesium-Lithium-(Wasserstoff-)Legierungen mittels Inertgas-Schmelzeverdüsung berichtet werden, die zusammen mit den o.g. metallurgischen Maßnahmen die Basis für zukünftige Forschungsaktivitäten zur Verbesserung des Eigenschaftsprofils dieser Legierungsgruppe ausmacht.

Metallurgische Verfahrenstechnik

Der modulare Aufbau der in Bild 1 dargestellten Laboranlage ermöglicht durch verschiedene Kombinationen einzelner Segmente die Herstellung unterschiedlichster Legierungen, die in Verbindung mit einer nachfolgenden thermomechanischen Behandlung ein weites Spektrum an einstellbaren Werkstoffzuständen eröffnen.

1.) Schmelz-/Reaktivgasmetallurgie (SRM):

Die Legierung wird zunächst schmelzmetallurgisch unter Schutz-/Reaktivgasatmosphäre hergestellt. Je nach Löslichkeit im festen Zustand und in Abhängigkeit von den Behandlungs- und Erstarrungsbedingungen werden hierdurch schon unterschiedliche, festigkeitssteigernde Mechanismen wirksam.

2.) Plasmenrechtlegierungstechnologie (PSLT):

Durch dieses Verfahren können zusätzlich nichtlösliche Elemente in die Basislegierung eingebracht werden. Über ein in den Basisschmelzenstrahl eingekoppeltes Plasma, bestehend aus dem Betriebsmedium Argon und dem Zusatzelement, sind aufgrund veränderter Reaktionskinetik Zwangslösungen feinstverteilter Fremdphasen erzeugbar (7).

3.) Pulvermetallurgie (PM):

Mittels Inertgas-Schmelzeverdüsung wird der Zustand der SRM bzw. der Kombination SRM/PSLT eingefroren. Das Pulvermaterial wird nach eventuellem Einsatz von Aufbereitungsverfahren (z.B. mechanisches Legieren) unter Schutz- und Reaktivgas weiterverarbeitet und konsolidiert (HIPen, Pulverschmieden, Strangpressen).

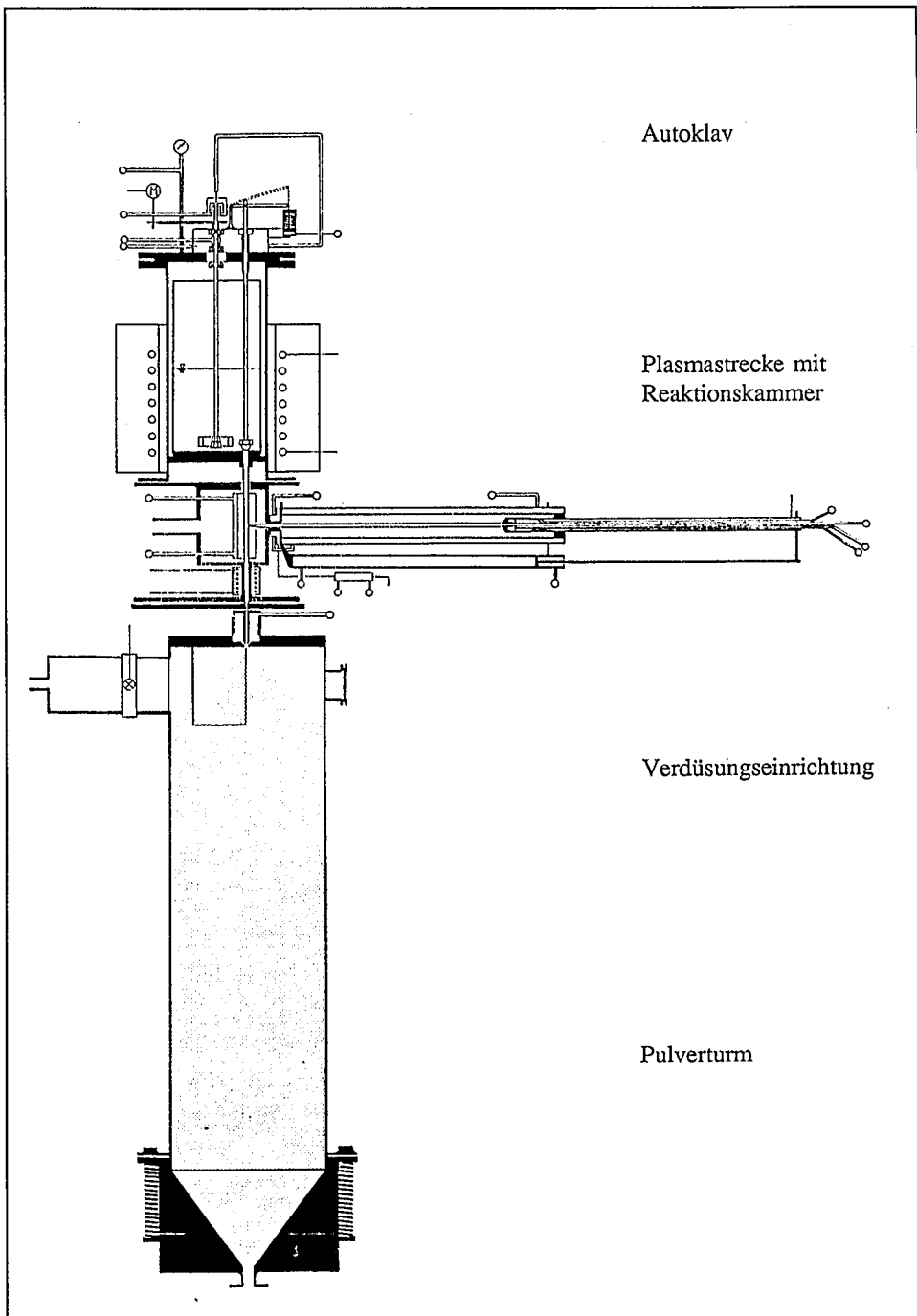


Bild 1:

Metallurgische Verfahrenstechnik; prinzipieller Aufbau der Laboranlage

Ergebnisse

Wasserstoffbegasung

Ziel einer Wasserstoffbegasung (SRM) von binären MgLi40-Schmelzen ist neben einem Mischkristallhärtungseffekt auch die Nutzung von Teilchenhärtungsmechanismen durch Ausscheidung feindisperser Lithium-Wasserstoff-Phasen. Die in einer Kombination, bestehend aus Autoklav und Stahlkokille, erzeugten Gußrohlinge werden anschließend bei verschiedenen Temperaturen (50/150/300°C) stranggepreßt (132%) und bei 200°C/1h geglüht (1).

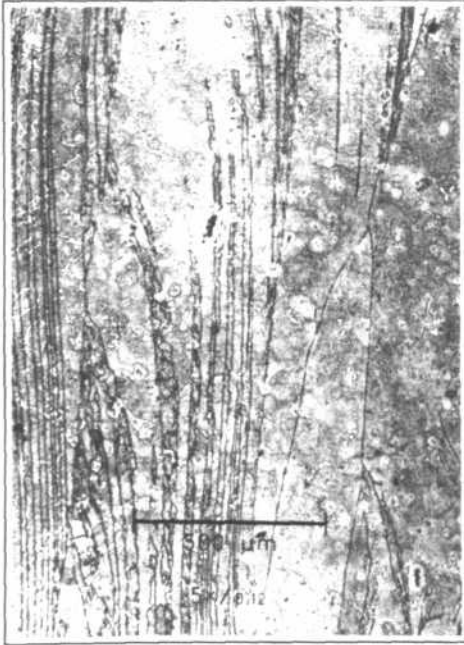


Bild 2:
Strangpreßgefüge MgLi40at%, unbegast

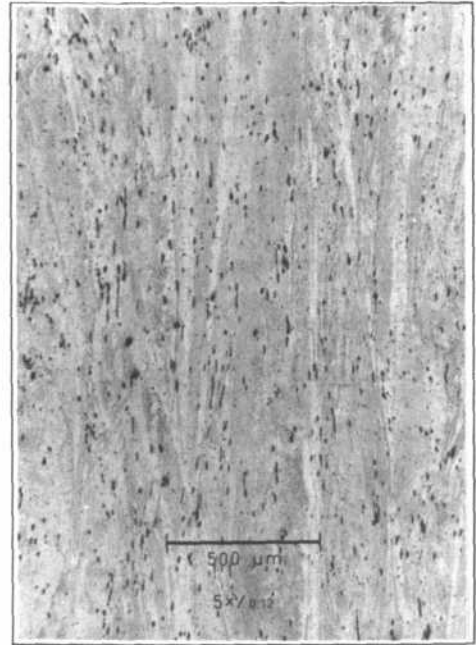


Bild 3:
Strangpreßgefüge MgLi40at%, H-begast

Wie schon in (1,2,8) erwähnt, zeigen bei 50°C stranggepreßte, unbegaste Legierungen eine stark inhomogene Fließlinienverteilung innerhalb einzelner Kristallite sowie partiell feine Rekristallisationsstrukturen in den hochdeformierten Gefügebereichen (Bild 2). Dieser Sachverhalt läßt unter Voraussetzung einer Temperaturerhöhung durch den Strangpreßvorgang von ca. 50-70 K auf eine Lithiumanreicherung zwischen 50 und 60 at%, entsprechend des in (8) beschriebenen Mechanismus', schließen. Anhand von SIMS-Oberflächenanalysen (laterale Elementverteilungen) kann zudem durch Überlagerung mit den entsprechenden Gefügaufnahmen belegt werden, daß Gebiete hoher relativer Lithium-Häufigkeit gleichzeitig hohe Deformationsgrade aufweisen.

Das Gefügebild einer wasserstoffbegasten Legierung des gleichen Behandlungszustandes (Bild 3) weist dagegen eine extrem feine Verteilung von Fließbereichen ohne die bei den unbegasten Legierungen festgestellten rekristallisierten Bereiche auf. Hier sind durch SIMS-Untersuchungen keine signifikanten Unterschiede der Lithiumverteilungen feststellbar; allerdings lassen hohe örtliche Wasserstoff- und Lithium-Zählraten für die groben, dunklen Partikel auf primär während der Erstarrung ausgeschiedenes Lithiumhydrid schließen (8).

Dieser offensichtlich gefügestabilisierende Effekt der Wasserstoffbegasung dokumentiert sich auch in weiteren Experimenten, wie beispielsweise durch DTA-Untersuchungen, wo unlegierte Proben eine weit größere Differenz (ca. 100%) zwischen Solidus- und Liquiduskonzentrationen aufweisen als wasserstoffbegaste. Auch scheint der Wasserstoff in den Legierungen bei hohen Temperaturen stabil zu sein, da sich selbst bei mehreren Umschmelzzyklen keine Verschiebung der Solidus- und Liquiduspunkte hin zu den Werten der unbegasten Proben ergibt, was infolge einer Entgasung der Schmelze zwangsläufig eintreten müßte. Bei der Ermittlung mechanischer Kennwerte ergibt sich eine Steigerung der Zugfestigkeit zwischen 5 und 10% für die begasten Legierungen bei gleicher oder verbesserter Dehnung (1).

Eine weitere Bestätigung des positiven Einflusses der Wasserstoffbegasung ist die deutliche Herabsetzung der lithiumdiffusionsbestimmten Korrosion, was sich anhand von Wasserdampf-tests (Bild 6) und 1000h-Versuchen in Wasser belegen läßt (2).

Magnesium-Lithium-Aluminium-Legierungen

Bei der Untersuchung des Einflusses von Aluminiumzusätzen bilden zunächst schmelzmetallurgisch hergestellte Legierungen die Basis für zukünftige weitergehende Experimente. Die Gußrohlinge werden abweichend von der Behandlung der MgLi40at%(H)-Legierungen vor dem Umformprozeß für 30 min bei 500°C lösungsgeglüht und in Öl abgeschreckt. Eine bei einigen Schmelzen vorgenommene Wasserstoffbegasung soll in diesem Fall Aufschluß über einen möglicherweise stabilisierenden Effekt auf die durch Abschrecken entstehende, kohärente, instabile MgLi₂Al-Ausscheidungsphase geben, die schon bei Temperaturen wenig oberhalb Raumtemperatur in die inkohärente und damit festigkeitsmindernde AlLi-Gleichgewichtsphase übergeht.

Die hergestellten Legierungen besitzen je nach Aluminiumgehalt (3 bzw. 6 at%) Dichten zwischen 1,41 und 1,44 g·cm⁻³ und gehören somit gemäß Definition zu den Superleichtlegierungen. Die Zugfestigkeiten von bei Raumtemperatur stranggepreßten Proben liegen je nach Behandlungszustand zwischen 210 und 240 N·mm⁻² bei 10 bis 35% Bruchdehnung und übersteigen damit die Werte der binären Legierungsbasis teilweise um mehr als das Zweifache.

Für die Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens werden Härte-Zeitverläufe begaster und unbegaster Legierungen bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen (RT, 100, 150, 200°C) an Gußrohlingen sowie an lösungsgeglühten Proben aufgenommen. Die Kurvenverläufe zeigen deutliche Härtesteigerungen (zwischen 20 und 25%) durch die Glühbehandlung, wobei die MgLi40Al3(H)at%-Legierungen zu Beginn der Untersuchungen um ca. 10% höhere Werte aufweisen als die MgLi40Al6(H)at%-Legierungen. Auslagerung bei Raumtemperatur ergibt ähnlich wie bei (9) kurzfristige (100h) Härteanstiege um 10%, die dann wieder abfallen. Bei erhöhten Auslagerungstemperaturen kommt es schon nach kurzer Zeit (0,5-1h) abhängig vom Temperaturniveau zu deutlichen Härteverlusten infolge Überalterung gemäß des o.g. Umwandlungsvorganges. Eine Stabilisierung der MgLi₂Al-Phase durch Wasserstoffbegasung ist somit nicht nachweisbar.

Bei den Legierungen mit 3at% Aluminium bewirkt der Wasserstoffzusatz eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, die mit einer Kornfeinung und einer feineren Verteilung der Ausscheidungen einhergehen. Im Gegensatz dazu bewirkt die Schmelzebegasung bei den MgLi40Al6at%-Legierungen eine Verschlechterung der Kennwerte, so daß abschließend über das Verhalten des Wasserstoffs in der Legierung noch keine Aussagen getroffen werden können. Die vom Aluminiumgehalt abhängige Wirkung des Wasserstoffs äußert sich in ähnlicher Weise auch bei Korrosionsuntersuchungen an Gußrohlingen. Sie wird hier aber hauptsächlich durch die hohe allgemeine Steigerung der Korrosionsbeständigkeit durch Aluminiumzusatz überdeckt (Bild 4).

MgLi 40	–	H ₂	H ₂ (ü)
–			
Al 3			–
Al 6			–

Bild 4:

Matrix der Korrosionsproben nach 24h Wasserdampf tests; Vergleich von MgLi40-, MgLi40Al3- und MgLi40Al6at% im begasten und unbegasten Zustand ($H_2=2at\%$; $H_2(u)=4at\%$).

Pulvermetallurgie

Die Zielversuche zur "Raschen Erstarrung" in Form von Inertgas-Schmelzeverdüsung dienen zunächst nur zur Klärung der Anwendbarkeit dieser Legierungstechnologie sowie des Sinterverhaltens von MgLi40at%-Pulvern. Zusätzlich soll das Ausscheidungsverhalten von MgLi40H2at%-Legierungen unter Einfluß hoher Abkühlgeschwindigkeiten untersucht werden.

Die Resultate der Versuche zeigen den für dieses Herstellungsverfahren typischen, homogenen Gefügebau (Bild 5), der sich durch eine Vielzahl kleiner, globulitischer Körner und die feine Verteilung von Verunreinigungen sowie im Falle der begasten Legierungen durch feinstverteilte Lithium-Wasserstoff-Phasen (vergl. Bild 3 und 5) auszeichnet. Bild 6 zeigt MgLi40H2at%-Pulver mit einem Durchmesser kleiner als 32 µm aus einer Pulvercharge mit 80 µm mittlerem Durchmesser.

Nachfolgende Sinterversuche bestätigen grundsätzlich die pulvermetallurgische Verarbeitbarkeit von Legierungen auf Magnesium-Lithium-Basis, können aber bis dato aufgrund fehlender Vorkompaktierungsmöglichkeiten unter Schutzgas und der damit verbundenen Kontamination des Pulvers keinen gültigen Aufschluß über mechanische Eigenschaften gesinterter MgLi40(H2)at%-Proben liefern. Mikrohärteprüfungen einzelner Körner von Proben, die nach dem Sinterprozeß noch einmal thermomechanisch behandelt werden, liefern für die Basislegierung MgLi40at% mit Kleinlasthärten bis 86 HV Werte, die um 100% über denen des Gußzustands liegen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der F+E-Arbeiten zeigen, daß sich auch bei den bisher legierungstechnisch nicht beherrschbar erscheinenden MgLi-Legierungen mit mehr als 30 at% Lithium Erfolge hinsichtlich einer signifikanten Verbesserung der technologischen Eigenschaften erzielen lassen.

Erste Steigerungen der Gefügestabilität ermöglicht eine Wasserstoff-Schmelzebegasung, die aufgrund verminderter Entmischungsneigung zu größerer Gefügehomoogenität und damit zu besseren mechanischen Kennwerten und höherer Korrosionsbeständigkeit führt. Durch Zulegieren von Aluminium lassen sich die technologischen Eigenschaften noch einmal deutlich steigern, was sich anhand von Ergebnissen aus Zugversuchen und Korrosionstests belegen läßt.

Durch Nutzung neuer Verfahrenstechniken, deren positiver Einfluß anhand von pulvermetallurgisch erzeugten MgLi40(H2)at%-Proben ansatzweise unter Beweis gestellt wird, in Kombination mit weiteren metallischen und nichtmetallischen Legierungszusätzen scheinen zukünftig Eigenschaftsverbesserungen, z.B. Zugfestigkeiten oberhalb 300 N·mm⁻², realisierbar.

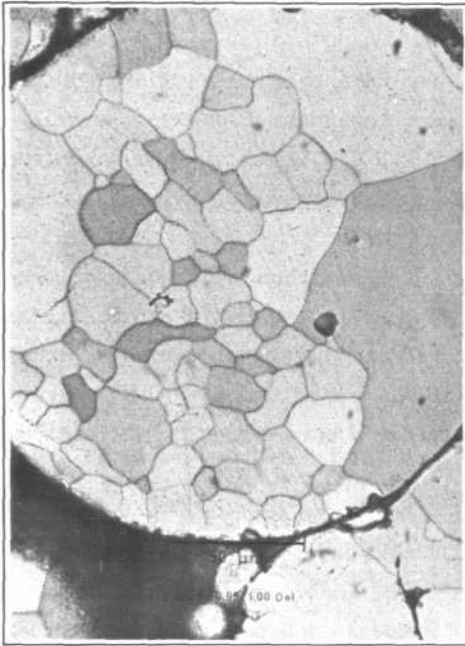


Bild 5:
Querschliff eines MgLi40H2at%-Pulverkorns

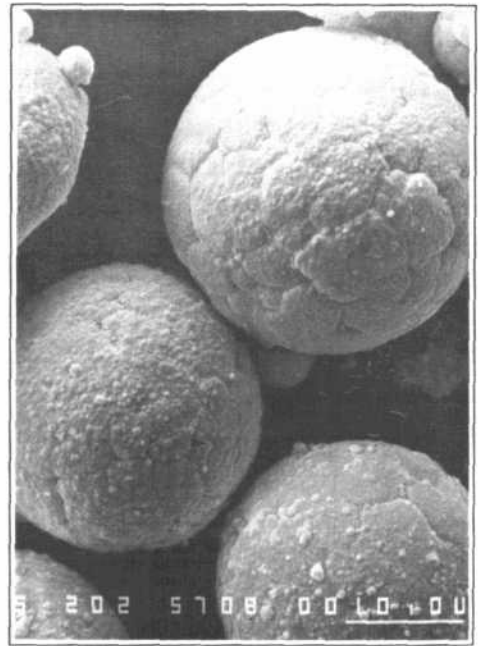


Bild 6:
MgLi40H2at%-Pulver; REM-Aufnahme 2000x

Literatur

- (1) Fr.-W.Bach, H.Haferkamp, C.Willems: "Nichtmetalle in Metallen" DGM (1988) 117
- (2) C.Willems, Fr.-W.Bach, H.Haferkamp: VDI-Berichte 670 (1988) 523
- (3) F.H.Herbstein, B.L.Averbach: Acta Met. 4(1956) 414
- (4) F.Sommer Z.Metallkunde 70 (1979) 359
- (5) M.L.Saboungi, M.Blander: Electrochem. Sci. and Techn. 122 (1975) 1631
- (6) V.S.Tiunov, A.G.Morachevskii, A.I.Demidov: Zhurnal Prikladnoi Khimii 11 (1979) 2591
- (7) H.Haferkamp: "Experimentelle Vorstudien zur plasmametallurgischen Erzeugung von Aluminium-Gleitlagerwerkstoffen unter Verwendung von Blei sowie Eisen als Legierungselemente", DFG-Arbeitsbericht Ha1213/4-2 (1990)
- (8) H.Haferkamp, Fr.-W.Bach, C.Willems: "Nichtmetalle in Metallen" DGM-Tagung, 14.-16.3.1990, Münster
- (9) K.Bühler: "Verfestigungsvermögen und Aushärtbarkeit ultraleichter Werkstoffe auf Magnesium-Lithium Basis", Forschungsberichte aus der Wehrtechnik (1987)

Konferenzen des Forschungszentrums Jülich

- 1 Technik und Gesellschaft
Vorträge eines Seminars veranstaltet von der
Programmgruppe Mensch, Umwelt, Technik
des Forschungszentrums Jülich GmbH
W. Fischer, L. Hennen, W. Kirstein, G. Schleser, G. Stein, Ch. Wandrey,
P.M. Wiedemann (1990)
- 2 Analytische Glimmentladungs-Spektroskopie
Jülich, 25. - 26. April 1990, Tagungsbericht
herausgegeben von J. Rottmann (1990)
- 3 Die digitale Verarbeitung analoger Signale in Theorie und Praxis
KFA-Fortbildungsseminar; Jülich, im April 1989
U. Eckhardt, H. Eulenberg, F. Janßen, W. Jansen und H. Larue
- 4 Reduced Enrichment for Research and Test Reactors
Proceedings of the XIIth International Meeting
Berlin, 10.-14. September 1990
Administrative Arrangements: G. Thamm, M. Brandt (1991)
- 5 Kontrolle Radioaktiver Abfälle
Erfahrungen mit der BMU-Richtlinie
Seminar; Jülich, 23.-24. Oktober 1990
Redaktion M. Laser (1991)
- 6 Intermetallische Phasen als Strukturwerkstoffe für hohe Temperaturen
Seminar; Hagen, 30.-31. Oktober 1990
herausgegeben von F.J. Bremer (1991)