

Verbesserung des Oxidationsschutzes von neuen Hochtemperatur-Leichtbauwerkstoffen durch Flüssigphasen- und Pulverpackverfahren

H.-E. Zschau, M. Schütze
 E-Mail: zschau@dechema.de
 gefördert durch: AIF
 Laufzeit: 01.01.2003 bis 31.12.2004



Einführung

Die Legierungen auf der Basis von γ -TiAl eröffnen auf Grund ihrer mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen und ihrer im Vergleich zu den bisher verwendeten Ni-Basislegierungen um 50% geringeren Dichte neue Möglichkeiten in der Hochtemperaturtechnik. Bei typischen Produkten wie Turbinenschaufeln in Flugzeugtriebwerken und in Gasturbinenkraftwerken, Motorventilen oder Blechen für Thermoschutzkleidungen wird ihr Einsatz zu einem deutlich höheren Wirkungsgrad sowie zur Reduzierung der Kosten führen. Ihre Einsatzdauer wird jedoch begrenzt durch die bei Betriebstemperaturen oberhalb von 750°C stark zunehmende Oxidation. Die Oxidationsbeständigkeit kann jedoch deutlich verbessert werden durch die Nutzung des Halogeneffektes[1-2], der ab einer Temperatur von ca. 800°C auftritt. Er führt zur Bildung einer langsam wachsenden Aluminiumoxidschicht. Die Halogene (Fluor, Chlor) wurden dabei mittels Ionenimplantation in die Metalloberfläche eingebracht [3-5]. Das Ziel des Projektes ist die Entwicklung von kostengünstigeren Verfahren der Halogenierung – auch im Hinblick auf die komplexe Geometrie der Werkstücke.

Material und Methoden

Als Material wurden gegossenes γ -TiAl sowie die technische Legierung Gamma-MET verwendet. Das Metall wurde in Kupons von (8x8x1) mm³ geschnitten und mit SiC Papier auf 4000 bzw. 1200 grit poliert. Beim Pulverpackverfahren erfolgt die Halogenierung über die Gasphase. Dabei wird die Probe in ein inertes Füllmaterial (Al₂O₃) eingebettet, das einen Halogenlieferanten (NH₄Cl) mit Konzentrationen von 0.1%-0.3% enthält. Bei Temperaturen von 600-700°C und unter Gasfluss (Ar+10% H₂) wird das Cl durch das gebildete AlCl₃ in die Metalloberfläche transportiert. Ziel dabei war die Optimierung von Cl-Konzentration, Prozessdauer und -temperatur. Beim Flüssigphasenverfahren wird die Probe bei Raumtemperatur in verdünnte HF (0.11 Massen-%) getaucht. Ausgehend von Erkenntnissen zur F-Anreicherung vor und nach der Oxidation [5-6] wurde eine Tauchvorrichtung gebaut (Abb. 1, 2) und das Verfahren hinsichtlich Zeitdauer, Probenhalterung und -trocknung beim Tauchvorgang optimiert [7]. Die Oxidation erfolgte bei 900°C-1000°C an Luft simultan mit TGA. Mittels Ionenstrahlanalytik wurden F-Tiefenprofile (PIGE) und die Profile von O, Al und Ti (RBS) bestimmt. Metallografische und REM Untersuchungen schlossen sich an.



Abb. 1: Tauchvorrichtung für das Flüssigphasenverfahren

separatem Eintauchen kommt es in der Praxis häufig zu Überlappungen zwischen der bereits mit HF beaufschlagten Oberfläche und den noch zu behandelnden Stellen. Die dabei entstehende lokale Überdosierung mit Fluor vermindert lokal den Oxidationsschutz. An der Probe in Abb. 4a erkennt man die Trocknungsspuren sowie die inhomogene Struktur der Al₂O₃-Schicht an den Befestigungsecken. Daher wurde ein optimiertes Tauchverfahren entwickelt, welches ähnlich wie bei der Elektrolyse einen nahezu gleichmäßigen Kontakt aller Probenflächen – einschließlich der Ecken und Kanten – mit der HF-Lösung erlaubt. Dabei wird die Probe während des Tauchens möglichst gleichmäßig gedreht und beim Trocknen ein Abtropfen der Flüssigkeit weitgehend vermieden. Bei der Tauchdotierung wird eine homogene Mischoxidschicht gebildet, die während der Oxidation (958h/900°C/Luft) zur Ausbildung einer homogenen Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche führt (Abb. 4b).

Thermozyklische Oxidation

Das optimierte Flüssigphasenverfahren wurde auch bei thermozyklischer Oxidation getestet. Dazu wurde eine Gamma-MET-Probe nach dem Tauchen zunächst isotherm oxidiert (160h/900°C/Luft), um eine homogene Aluminiumoxidschicht auszubilden. Die thermozyklische Oxidation startete bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 1262 h. Bei einem Zyklus von 24 h wurde die Temperatur 20 h auf 900°C gehalten, dann auf 50°C abgekühlt und anschließend wieder auf 900°C erhöht. Die Zeit für das Fahren der Rampe betrug jeweils 30 Minuten. Im Oberflächenbild nach erfolgter Oxidation ist die Probe vollständig mit einer homogenen Aluminiumoxidschicht bedeckt, nur vereinzelt treten noch kleine begrenzte TiO₂-Bereiche auf (Abb. 5). Die TGA-Kurve in Abb. 6 überzeugt durch ihre ausgeprägte Aluminiumoxidkinetik.

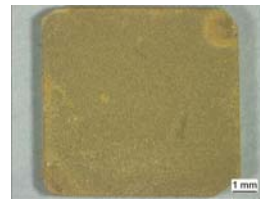


Abb. 5: Gamma-MET-Probe, 1200 grit, nach Tauchdotierung (0.11 m.-% HF/2h) und thermozyklischer Oxidation (1262h/1000°C/Luft).

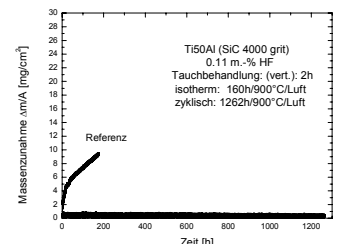


Abb. 6: TGA-Kurve der Probe aus Abb. 5. Die Abbildung zeigt nur den Verlauf bei thermozyklischer Oxidation.

Ergebnisse: Flüssigphasenverfahren

Optimierung der Tauchzeit

Beim Tauchverfahren sind die Parameter Tauchzeit, Trocknungszeit und – ähnlich wie bei der Elektrolyse – die Minimierung der Auflage- oder Befestigungsfläche vorrangig von Interesse. Die Tauchzeit wurde im Intervall von 0.5h bis 4h variiert, wobei eine optimale Tauchzeit in 0.11 m.-% HF-Lösung von 2 Stunden ermittelt wurde. Mit Ausnahme eines Befestigungspunktes (partiell TiO₂) ist die gesamte Probenoberfläche nach der Oxidation (1248h/900°C/Luft) mit einer intakten Al₂O₃-Schicht bedeckt bei einer mittleren Dicke von ca. 1-2 µm (Abb. 2), was zu einer ausgeprägten Aluminiumoxidkinetik führt (Abb. 3).

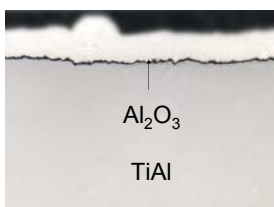


Abb. 2: Querschnitt einer Gamma-Ti50Al-Probe, 4000 grit, nach Tauchen (0.11 m.-% HF/2 h) und Oxidation:1248h/900°C/Luft.

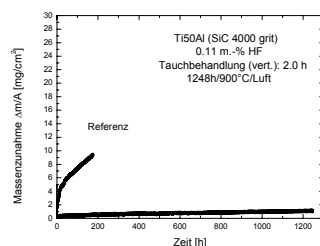


Abb. 3: TGA-Kurve der Probe aus Abb. 2. Der k_p -Faktor beträgt $8.5 \times 10^{-10} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ h}$.

Optimierung der Probenhalterung

An den beiden Befestigungspunkten liegt auf Grund des mangelnden Kontaktes zur Flüssigkeit nach längerer Oxidation keine homogene Al₂O₃-Schicht mehr vor (Abb. 4a). Nach

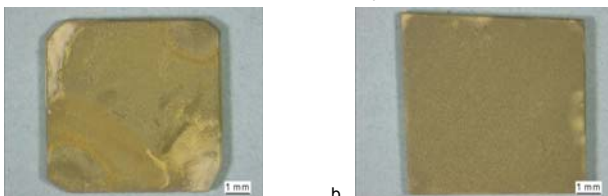


Abb. 4: Probe aus Gamma-MET, 1200 grit, nach Tauchdotierung (0.11 m.-% HF/2h). Links: Separates Tauchen der Befestigungsecken und Oxidation (986h/900°C/Luft). Rechts: Nach optimierter Tauchdotierung und Oxidation (958h/900°C/Luft).

Komplexe Oberflächen

Die Anwendung auf Werkstücke mit komplexer Oberflächengeometrie zeigt Abb.7. Es wurde ein Würfel (as received) aus γ -TiAl der Kantenlänge 8 mm mit dem optimierten Tauchverfahren behandelt und anschließend isotherm oxidiert (115h/900°C/Luft). Eine Aluminiumoxidschicht bedeckt die gesamte Oberfläche. Nur an einigen Kanten treten vereinzelte TiO₂-Bereiche auf. Die Trocknungsstrukturen können durch ein Polieren der Oberfläche minimiert werden.



Abb.7: Gebildete Al₂O₃-Schicht auf der Oberfläche eines Würfels aus γ -TiAl.

Ergebnisse: Pulverpackverfahren

Die niedrigste Wachstumskinetik mit einem k_p -Wert von $3.53 \times 10^{-7} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ h}$ liegt um 3 Größenordnungen über der im Flüssigphasenprozess erreichten (Abb. 8). Dabei bildet sich zwar partiell eine Al₂O₃-Schicht an der Oberfläche. Diese weist aber – nicht zuletzt auf Grund von Poren und Rissen – nicht die erforderliche Stabilität auf.

Schlussfolgerung

Es wird empfohlen, das Flüssigphasenverfahren als kostengünstige Verfahrensroute zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit von γ -TiAl-Legierungen anzuwenden.

Literatur

- [1] M. Kumagai, K. Shibue, K. Mok-Soon, Y. Makoto, Intermetallics, 4 (1996) 557.
- [2] M. Schütze, M. Hald, Mat. Sci. Eng., A239-240 (1997) 847
- [3] G. Schumacher, F. Dettenwanger, M. Schütze, U. Hornauer, E. Richter, E. Wieser, W. Möller, Intermetallics, 7 (1999) 1113.
- [4] A. Donchev, B. Gleeson, M. Schütze, Intermetallics 11, (2003), 387-398.
- [5] H.-E. Zschau, V. Gauthier, M. Schütze, H. Baumann, K. Bethge, Proc. Internat. Symposium Turbomat, Bonn, 17.-19.6.2002, 210-214.
- [6] H.-E. Zschau, V. Gauthier, G. Schumacher, F. Dettenwanger, M. Schütze, H. Baumann, K. Bethge, Oxidation of Metals, 59 (2003) 183.
- [7] H.-E. Zschau, M. Schütze, Metalloberfläche 11 (2005) im Druck

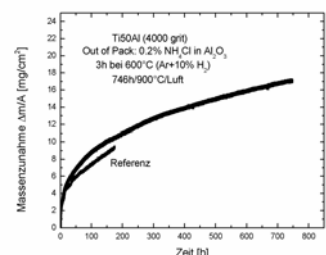


Abb. 8: TGA-Kurve einer γ -TiAl Probe (4000 grit) nach Pulverpackverfahren (0.2% NH₄Cl in Al₂O₃ 3h bei 600°C (Ar+10% H₂) 746h/900°C/Luft).