

# Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens von H-Karbiden in einer kohlenstoffhaltigen TiAl Legierung mittels in- und ex-situ Experimenten

Michael Burtscher<sup>1</sup>, Katharina Kirchheimer<sup>1</sup>, Irmgard Weißensteiner<sup>1</sup>, Christian Bernhard<sup>2</sup>, Bernd Lederhaas<sup>2</sup>, Thomas Klein<sup>1</sup>, Svea Mayer<sup>1</sup>, Helmut Clemens<sup>1</sup>

<sup>1)</sup> Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanuniversität Leoben, 8700 Leoben, Österreich

<sup>2)</sup> Department Metallurgie, Montanuniversität Leoben, 8700 Leoben, Österreich

## Kurzfassung

Das Ausscheidungsverhalten der hexagonalen  $Ti_2AlC$  Phase wurde in einer intermetallischen  $\gamma$ -TiAl Legierung der Zusammensetzung Ti-43Al-4Nb-1.5Mo-0.5C-0.1B (in at.%) unter Anwendung komplementärer metallographischer Methoden untersucht. Durch Zugabe von Kohlenstoff kann innerhalb dieses Legierungssystems eine Mischkristallverfestigung sowie Ausscheidungshärtung erreicht werden.

Bei einer Glühung in dem für den Kohlenstoff beinahe unlöslichen  $\beta$ -Einphasenfeld kommt es jedoch zur Bildung von groben H-Karbiden, welche Gegenstand dieser Untersuchung sind. Nach Bestimmung der Existenzbereiche der Phasenfelder mittels Differenzkalorimetriemessungen wurden das Auftreten und die Morphologie der H-Karbide durch gezielte Wärmebehandlungen im Bereich der  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$  Phasenumwandlung untersucht. Durch Einsatz eines Laser-Scanning-Konfokal-Mikroskops konnte die Bildung dieser Karbide in-situ erfasst und die Kinetik des Wachstums bestimmt werden. Die Orientierungen der Gefügebestandteile zueinander wurden an der abgeschreckten Probe ohne zusätzliche Oberflächenbehandlung im Rasterelektronenmikroskop mittels Elektronenrückstreubeugung bestimmt. Dadurch konnte die Orientierungsbeziehung zwischen der  $\alpha_2$ - $Ti_3Al$ -Phase und den H-Karbiden verifiziert und das Verständnis über die Bildung von H-Karbiden in intermetallischen TiAl-Legierungen mit Kohlenstoff verbessert werden.

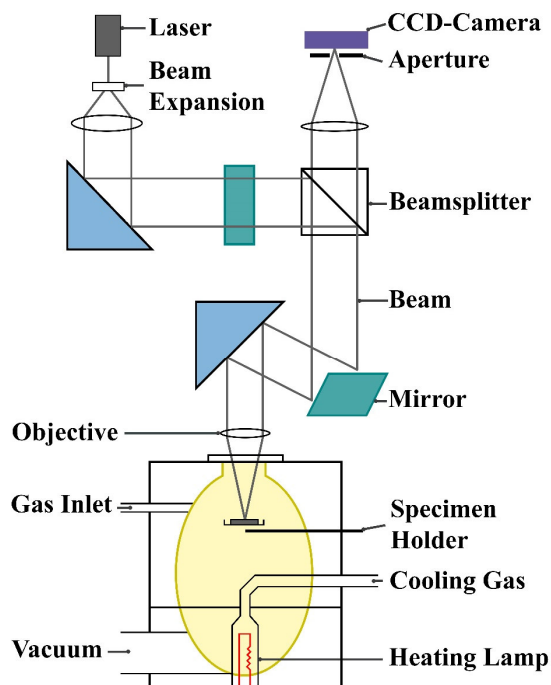
## 1 Einleitung

Intermetallische Titanaluminid-Legierungen auf Basis der  $\gamma$ -TiAl-Phase werden aufgrund ihres hervorragenden Eigenschaftsprofils sowohl im Automobil- als auch im Luftfahrtsektor eingesetzt. Hier sind sie im Begriff konventionelle Ni-Basislegierungen zu substituieren und somit das Gewicht von hochbelasteten Bauteilen zu senken. Demzufolge lässt sich der Treibstoffverbrauch verringern und dadurch der Ausstoß schädlicher Treibhausgase wie,  $NO_x$  oder  $CO_2$ , reduzieren [1]. Für eine effektive Auslegung dieser Teile sind besonders die spezifische Festigkeit, die Oxidations- und auch die Kriechbeständigkeit bei Temperaturen von bis zu 800 °C relevant [2]. Um diese Eigenschaften noch weiter zu optimieren, wird C zulegiert, um sowohl Mischkristall- als auch Ausscheidungsverfestigung zu erreichen [3]. Eine Übersicht, wie der Einsatz von metallographischen Methoden zur Entwicklung dieser innovativen Werkstoffklasse beigetragen hat, gibt Referenz [4]. Bei der in dieser Studie verwendeten Legierung handelt es sich um eine Modifikation der bereits etablierten, C freien, TNM Legierung mit der nominellen Zusammensetzung von Ti-43Al-4Nb-1.5Mo-0.5C-0.1B (in at.%). Durch die Zugabe von 1.5 at.% Mo kann dem  $\alpha$  stabilisierenden Effekt des C entgegengewirkt werden und so die gewünschte Erstarrung über ein

$\beta$ -Einphasenfeld erfolgen. Dieses ermöglicht eine signifikante Feinung der Mikrostruktur während der Erstarrung ( $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ ) [2,5]. Das legierte B liegt als Borid vor und bewirkt durch heterogene Keimbildung eine zusätzliche Kornfeinung [5]. Die bei hohen Temperaturen ungeordnete kubisch raumzentrierte  $\beta$  Phase besitzt nahezu keine Löslichkeit für C, was bei einer Wärmebehandlung in oder einer langsamen Abkühlung durch dieses Phasenfeld zur Ausscheidung grober hexagonaler  $Ti_2AlC$ , sogenannten H-Karbiden führt [3,6]. Aufgrund deren plattenförmiger Morphologie sollten diese, wegen der risseinleitenden Wirkung in dynamisch belasteten Bauteilen, jedoch weitgehend vermieden werden. Ziel dieser Studie ist es nun, diese H-Karbide mit komplementären Methoden im Hinblick auf ihr Auftreten und ihre Morphologie zu charakterisieren.

## 2 Experimentelles

Das zu untersuchende Material wurde von der GfE Metalle und Materialien GmbH, Deutschland, mit der nominellen Zusammensetzung Ti-43Al-4Nb-1.5Mo-0.5C-0.1B (in at.%), über einen Vakuum-Lichtbogenofen Prozess hergestellt. Um eine mögliche Porosität zu schließen und Mikroseigerungen zu entfernen, wurde der gegossene Ingot in einer heißisostatischen Presse bei 1200 °C und 200 MPa für 4 h behandelt [2]. Die Probenfertigung erfolgte mittels einer AbrasiMatic 300 Trennmaschine der Firma Buehler, Deutschland, und die Fertigung der zylindrischen Proben über Drahterodieren. Die Umwandlungstemperaturen und die sich daraus ergebenden Phasenfelder wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) an einer Setsys Evolution der Firma Setaram, Frankreich, bestimmt. Auf Basis dieser Daten wurden Wärmebehandlungen in einem Hochtemperatur-Kammerofen vom Typ RHF 1600 der Firma Carbolite, Großbritannien, unter Zuhilfenahme von



**Fig. 1:** Funktionsweise und Aufbau des verwendeten Laser-Scanning-Konfokal-Mikroskops mit eingebauter Probe in der über eine Halogenlampe beheizten Messkammer nach Referenz [7] und [8].

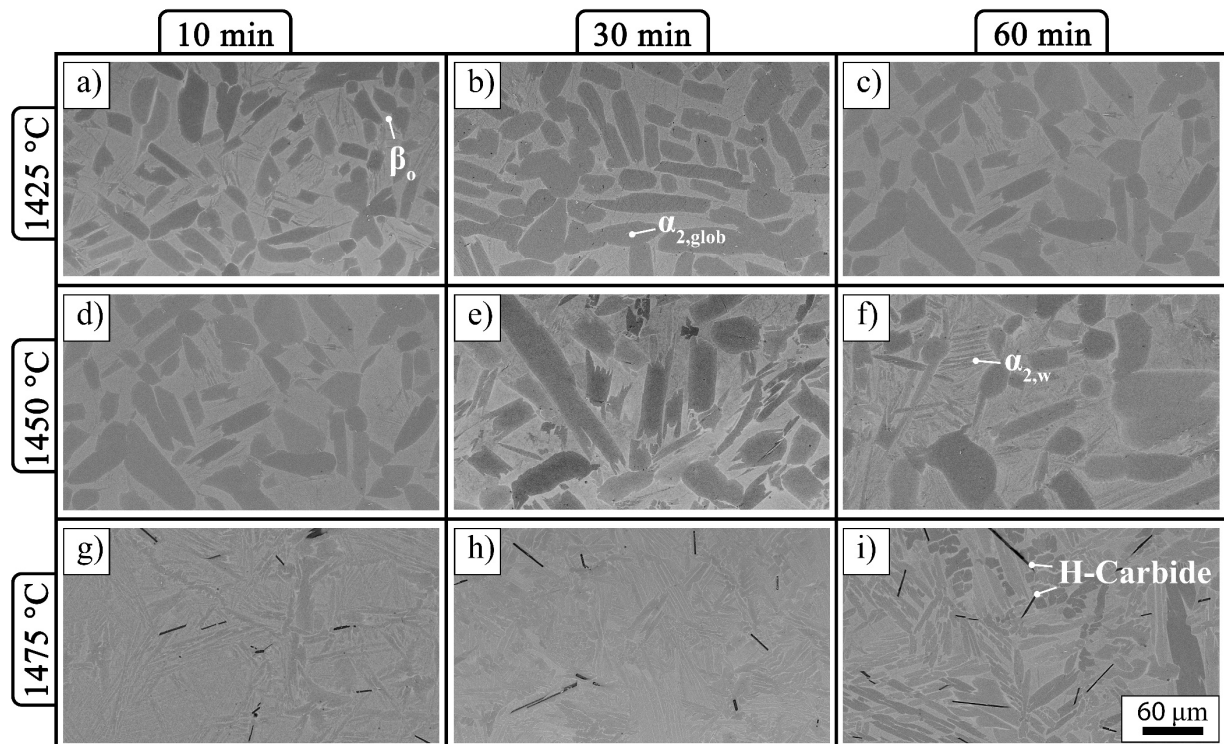
Typ S Thermoelementen durchgeführt. In diesem Ofen wurden Glühungen bei 1425, 1450 und 1475 °C für 10, 30 und 60 min getätigt, um das Ausscheidungsverhalten der H-Karbide im Übergangsbereich des  $\alpha + \beta$  und  $\beta$  Phasengebietes zu analysieren. Das Schleifen der in Cu-Einbettmasse eingebetteten Proben erfolgte mit den Körnungen von 500, 800, 1000, 1200, 2000 und 4000 nach FEPA Norm DIN ISO 6344. Danach wurde ein Poliervorgang mit einem Elektropoliergerät vom Typ LectroPol-5 und Anwendung des A3-Elektrolyten der Marke Struers, Dänemark, bei einer Spannung von 36 V, einer Temperatur von 18 °C sowie der einheitenlosen Flussrate von 10, über eine Dauer von 24 s nach der Methode von Schloffer et al. [9] durchgeführt. Die Mikrostruktur der wärmebehandelten Proben wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ Evo50 der Firma Zeiss, Deutschland, mittels Rückstreuungselektronen (RE) Kontrast aufgenommen. Die Hochtemperatur Laser-Scanning-Konfokal-Mikroskopie (LSCM) erfolgte an einem Gerät vom Typ VL2000DX der Firma Lasertec Corporation, Japan. Dazu

wurde die zylindrische Probe für 30 min auf einer Temperatur von 1475 °C im  $\beta$ -Eiphasenfeld gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 400 °C/min abgeschreckt. Die schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Fig. 1 auf Basis der Referenzen [7] und [8] dargestellt. Für den Versuch wird ein Laser mit einer Wellenlänge von 408 nm verwendet, dessen Licht über ein Linsen- und Spiegelsystem auf die Probe gelenkt wird. Die Probe befindet sich in einer mit Gold bedampften elliptischen Kammer und wird durch die Strahlungswärme einer Halogenlampe auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Das Thermoelement ist in den Probenhalter integriert und die Temperatur wird durch Referenzmessungen verifiziert. Mittels einer CCD-Kamera nach dem Strahlteiler kann in-situ verfolgt werden, wie sich die Mikrostruktur während der Wärmebehandlung ändert. Anschließend wurde an derselben Probe mittels Elektronenrückstreubeugung (EBSD) die kristallographischen Orientierungen der vorkommenden Phasen bestimmt, um so Orientierungsbeziehungen zwischen diesen zu bestimmen.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Mikrostrukturanalyse

Durch DSC Messungen wurde der Existenzbereich des  $\beta$ -Einphasenfeldes, worin die Löslichkeit für den C äußerst gering ist, bestimmt. Die so genannte  $\beta$ -Transustemperatur befindet sich demnach bei  $1460 \pm 5$  °C und definiert die Temperatur, ab der nur mehr  $\beta$ -Phase vorhanden ist. Auf Basis dieser Daten wurde eine Wärmebehandlungsmatrix aufgestellt, woraus sich nach einer Auslagerung mit

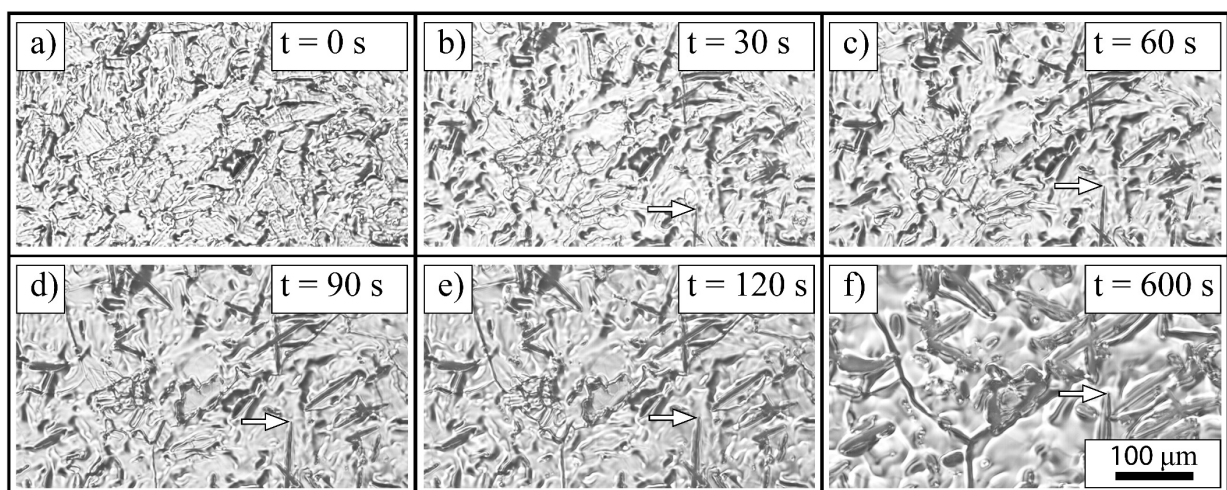


**Fig. 2:** REM Bilder der Mikrostrukturen im RE-Modus nach der Wärmebehandlung bei 1425 °C (a-c), 1450 °C (d-f) und 1475 °C (g-i) für eine Dauer von 10 min (a, d, g), 30 min (b, e, h) und 60 min (c, f, i). In (a-f) ist die Vergrößerung der auftretenden globularen  $\alpha$ -Phase im  $\alpha + \beta$  Phasenfeld mit der dazugehörigen Temperatur und Zeit dargestellt. (g-i) zeigt das Auftreten und auch die Vergrößerung der H-Karbide im  $\beta$ -Einphasenfeld. Die angeführten Phasen sind bei RT entgegen ihrer Hochtemperaturmodifikationen ( $\beta$  und  $\alpha$ ) geordnet und daher als  $\beta_0$  und  $\alpha_2$  bezeichnet.

anschließender Wasserabschreckung die in Fig. 2 dargestellten Mikrostrukturen ergeben. Die Auslagerung bei 1425 °C fand im  $\alpha + \beta$  Phasenfeld statt und ergab über die Auslagerungszeit von a) 10 min, b) 30 min bis c) 60 min eine zunehmende Vergrößerung des Gefüges. Die hellere Phase stellt hierbei die bei Raumtemperatur (RT) geordnet vorliegende  $\beta_o$ -Phase dar und die dunkel grauen Gefügebestandteile die bei RT geordnete  $\alpha_2$ -Phase [10]. Die runde Morphologie kennzeichnet die Existenz dieser Körner während der Glühung, wohingegen die nadeligen Körner ( $\alpha_{2,w}$ ) während des Abschreckvorgangs im Wasser entstanden sind [2]. Die Gefüge in Fig. 2 d)-f) sind gröber, da bei der höheren Temperatur von 1450 °C die vorhandenen  $\alpha$ -Körner aufgrund der schnelleren Diffusion wachsen können. Bei einer Temperatur von 1475 °C liegt nur noch die ungeordnete  $\beta$ -Phase vor, worin schon nach 10 min Haltezeit (Fig. 2 g)) plattenförmige H-Karbide vorliegen [6]. Bei einem anhaltenden Glühprozess (Fig. 2 g)-i)) kann eine stetige Ausdehnung der Karbide in Richtung ihrer Längsachse beobachtet werden.

### 3.2 Laser-Scanning-Konfokal-Mikroskopie

Um die Kinetik der Bildung der Karbide zu untersuchen und auch den Zeitpunkt der ersten Entstehung zu bestimmen, wurden in-situ Versuche bei einer Temperatur von 1475 °C mittels LSCM durchgeführt. Dazu wurde das Ausgangsmaterial mit einer Heizrate von 500 °C/min auf Temperatur gebracht und dort isotherm für 30 min gehalten. Dabei ist ersichtlich, dass es nach Erreichen des  $\beta$ -Einphasenfeldes zur sofortigen Ausscheidung und anschließendem Wachstum der H-Karbide kommt (Fig. 3). Aufgrund der geringen Löslichkeit für C bei dieser Temperatur nukleieren die H-Karbide sofort und wachsen bevorzugt von den Grenzflächen der  $\beta$ -Körner ins Korninnere. Aufgrund des Bildungsmechanismus wird vermutet, dass die an den Korngrenzen nukleierenden Karbide eine Orientierungsbeziehung zur vorliegenden  $\beta$ -Phase besitzen. Die in Fig. 3 a) ersichtliche Rauigkeit der Probe ist auf die Trägheit der Diffusionsprozesse zurückzuführen, weswegen die vormals vorliegenden  $\gamma$ -Lamellen noch an der Oberfläche als thermisch geätzte Riefen erkennbar sind. Bereits nach 30 s sind diese geglättet und es können zusätzlich feine Karbide mit einer Länge von bis zu 40  $\mu\text{m}$  detektiert werden (Fig. 3 b)). Während der isothermen Haltezeit treten die vorhandenen  $\beta$ -Korngrenzen immer stärker hervor. Die plattenförmigen H-Karbide unterliegen einem



**Fig. 3:** LSCM Aufnahmen der Probenoberfläche mit einer 200-fachen Vergrößerung nach Erreichen von 1475 °C und einer Zeit von a) 0, b) 30, c) 60, d) 90, e) 120 und f) 600 s. Bereits nach 30 s kann in b) die Bildung von feinen H-Karbiden beobachtet werden, welche sich über die Haltedauer in Längs- und Querrichtung ausdehnen (Pfeile).

starken Wachstum in Richtung ihrer c-Achse [6]. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Fig. 3 b)-f) ein Karbid am unteren Bildrand mittels Pfeil markiert. Nach einer Dauer von etwa 10 min (Fig. 3 f)) kommt es zu einem Sättigungszustand und das Längswachstum wird stark gebremst. Als Grund hierfür wird ein sich einstellender Gleichgewichtszustand zwischen dem gelösten Kohlenstoff und den sich gebildeten Karbiden angenommen. Die Probe wurde, um diesen Hochtemperaturzustand zu erhalten, mit der höchstmöglichen Kühlrate von 400 °C/min auf RT abgeschreckt (was einem Ausschalten der heizenden Halogenlampe entspricht).

### 3.3 Elektronenrückstreubeugung

Die im LSCM analysierte Probe wurde für die Untersuchung der Orientierungsbeziehungen mittels EBSD herangezogen. Durch Rastern eines Bereiches und Vergleich der aufgenommenen sowie der berechneten Kikuchi Linien aus den bekannten Kristallstrukturen lassen sich die Orientierungen der auftretenden Phasen bestimmen. Vergleicht man nun die Lage der einzelnen Gitterebenen der verschiedenen Phasen zueinander, kann zwischen der geordneten  $\alpha_2$ -Phase und den H-Karbiden folgende Beziehung gemessen werden:

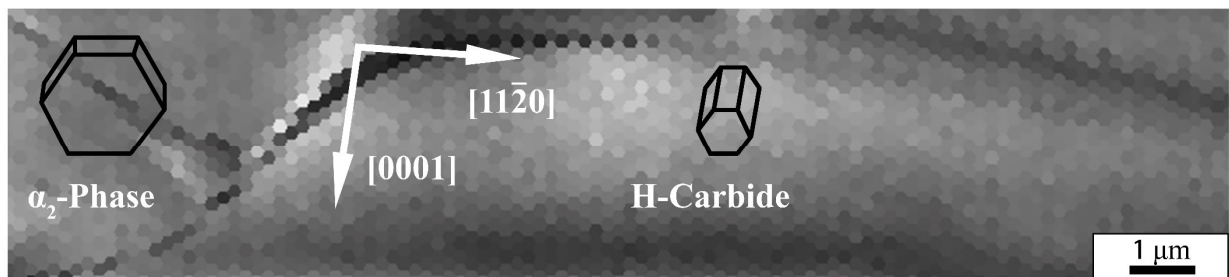
$$(0001)_{\alpha_2} \parallel (0001)_H, [11\bar{2}0]_{\alpha_2} \parallel [11\bar{2}0]_H. \quad (1)$$

Dies lässt nun darauf schließen, dass die sich bei der Abkühlung unter 1460 °C bildende  $\alpha$ -Phase an den in der  $\beta$ -Phase vorliegenden H-Karbiden heterogen ankeimt und mit derselben Orientierung aufwächst. In Fig. 4 ist ein „Image Quality“ Bild eines H-Karbids, umgeben von  $\alpha_2$ -Phase mit den dazugehörigen Einheitszellen, dargestellt. Die unterschiedlichen Schattierungen geben dabei die Qualität der Beugungsmuster an, wobei dunkle Bereiche schwierig zu indizierende Messpunkte darstellen und hier thermisch geätzte Korngrenzen kennzeichnen. Durch die eingezeichneten Pfeile, welche ausgewählte Orientierungen der Gitterebenen der beiden Phasen wiedergeben, kann die sich einstellende Orientierungsbeziehung sichtbar gemacht werden.

Die bei niedrigeren Temperaturen stabile  $\gamma$ -Phase bildet sich bei einer weiteren Abkühlung in der noch ungeordneten  $\alpha$ -Phase ebenfalls mit der bekannten Blackburn-Orientierungsbeziehung aus [11]. Daher gilt diese Beziehung wiederum auch für das H-Karbid sowie die  $\gamma$ -Phase und lässt sich nach Tian et al. [12] wie folgt beschreiben:

$$(0001)_H \parallel \{111\}_\gamma, \langle 11\bar{2}0 \rangle_H \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_\gamma. \quad (2)$$

Vergleicht man die Orientierungen der  $\beta_0$ -Phase, welche sich vereinzelt zwischen den  $\alpha_2/\gamma$ -Kolonien befinden, mit jener der  $\alpha_2$ -Phase, kann zusätzlich die bekannte Orientierungsbeziehung nach Burgers



**Fig. 4:** „Image Quality“ Aufnahme eines H-Karbides an der Oberfläche der LSCM Probe mit den dazugehörigen Einheitszellen. Die eingezeichneten Pfeile geben die Vektoren der Gitterebenen der Kristallstrukturen an und können daher in kristallographische Beziehung zueinander gestellt werden.

festgestellt werden [13]. Dies deutet darauf hin, dass die sich oberhalb von 1460 °C bildenden H-Karbide ebenfalls in einer Orientierungsbeziehung zu der bei diesen Temperaturen ungeordneten  $\beta$ -Phase befinden.

## 4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Ausscheidungsverhalten von H-Karbiden in einer kohlenstoffhaltigen  $\gamma$ -TiAl Legierung mit der Zusammensetzung Ti-43Al-4Nb-1.5Mo-0.5C-0.1B (in at. %) untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass es bei einer Temperatur von 1475 °C zur sofortigen Bildung von H-Karbiden kommt. Dies ist auf die geringe Löslichkeit des C in der vorliegende  $\beta$ -Phase zurückzuführen [6]. Mittels LSCM Untersuchungen konnte in-situ analysiert werden, wie die Karbide nukleieren und anschließend vergrößern. Durch eine gezielte Abkühlung von 400 °C/min auf RT bildet sich ausgehend von den zuvor ausgeschiedenen Karbiden die ebenfalls hexagonale  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al-Phase. An diesen im LSCM untersuchten Proben wurden zusätzlich EBSD Messungen durchgeführt. Dadurch konnte eine Orientierungsbeziehung nach Gl. 1 und 2 zwischen der  $\alpha_2$ -Phase und den H-Karbiden festgestellt werden. Diese sagt aus, dass die (0001) Ebenen und auch die [11 $\bar{2}$ 0] Richtungen der verschiedenen hexagonalen Einheitszellen parallel zueinander sind. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Karbide effektive Stellen der heterogenen Keimbildung darstellen und so zur Feinung der Mikrostruktur während der Erstarrung beitragen.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] M. Masiol, R.M. Harrison, Atmos. Environ., **2014**, 95, 409–455.
- [2] S. Mayer, P. Erdely, F.D. Fischer, D. Holec, M. Kastenhuber, T. Klein, H. Clemens, Adv. Eng. Mater., **2017**, 19, DOI: 10.1002/adem.201600735.
- [3] E. Schwaighofer, B. Rashkova, H. Clemens, A. Stark, S. Mayer, Intermetallics, **2014**, 46, 173–184.
- [4] H. Clemens, S. Mayer, Pract. Metallogr., **2015**, 12, 691–720.
- [5] U. Hecht, V. Witusiewicz, A. Drevermann, J. Zollinger, Intermetallics, **2008**, 16, 969–978.
- [6] T. Klein, S. Niknafs, R. Dippenaar, H. Clemens, and S. Mayer, Pract. Metallogr., **2015**, 52, 259–269.
- [7] H. Yin, H. Shibata, T. Emi, M. Suzuki, ISIJ International, **1997**, Vol. 37, 936–945.
- [8] C. Bernhard, S. Schider, A. Sormann, G. Xia, S. Ilie, BHM, **2011**, 156, 161–167.
- [9] M. Schloffer, T. Schmoelzer, S. Mayer, E. Schwaighofer, G. Hawranek, F.-P. Schimansky, F. Pyczak, H. Clemens, Pract. Metallogr., **2011**, 48, 595–604.
- [10] T. Schmoelzer, K.-D. Liss, G.A. Zickler, I.J. Watson, L.M. Droessler, W. Wallgram, T. Buslaps, A. Studer, H. Clemens, Intermetallics, **2010**, 18, 1544–1552.
- [11] M.J. Blackburn, The Science, **1970**, 633–643.
- [12] W.H. Tian, M. Nemoto, Intermetallics, **1997**, 5, 237–244.
- [13] W.G. Burgers, Physica I, **1934**, 7, 561–586.