

Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung

Marko Subanovic

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEF-2)

Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung

Marko Subanovic

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 42

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-582-1

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2009

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 42

D 82 (Diss., RWTH Aachen, Univ., 2008)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-582-1

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Zusammensetzung der Haftvermittlerschicht auf die Lebensdauer der Wärmedämmschichtsysteme bei zyklischer Temperaturbelastung untersucht. Es wurde gefunden, dass die reaktiven Elemente, deren Zugabe zur Verbesserung der Oxidschichthaftung unerlässlich ist, während des Herstellungsprozesses „verloren gehen“. Dies machte eine genauere systematische Untersuchung über den Einfluss einzelner Herstellungsschritte notwendig.

So führen bereits geringfügig höhere Sauerstoffgehalte in der Spritzkammer einer VPS-Anlage zur Abbindung von den sauerstoffaffinen reaktiven Elementen (RE). Die nun in Oxiden chemisch gebundenen RE können nicht mehr zur Grenzfläche Oxid/Bondcoat diffundieren, so dass der positive Effekt auf die Oxidschichthaftung entfällt. Eine weitere besonders wichtige Beobachtung, besteht darin, dass Yttrium während der Wärmebehandlung stark verarmt. Der Grad der Verarmung hängt nicht nur vom Yttriumreservoir in der Beschichtung sondern auch von den Wärmebehandlungsparametern ab.

Die Lebensdauer der EB-PVD-Wärmedämmschichtproben ließ sich durch eine reine, fehlerfreie Oxidschicht mit einer glatten Oxid-Haftvermittlerschicht-Grenzfläche nicht erhöhen. Typischerweise erfolgte hier das Versagen durch Rissbildung und -ausbreitung entlang der Oxid-Haftvermittlerschicht-Grenzfläche. Durch Zugabe von Zirkonium konnte das Versagen auf die Oxid-Wärmedämmschicht-Grenzfläche verschoben werden, wodurch offenbar mehr thermische Dehnungsenergie in das System eingeleitet werden kann, bevor das Versagen erfolgt. Die Verschiebung des Versagensortes wurde durch Änderung der Oxidschichtmorphologie möglich, die im Wesentlichen auf der Einstellung einer unebenen Grenzfläche Oxid/Metall und Ausbildung einer defektbehafteten Oxidschicht beruht.

Im Gegensatz dazu wird die Wärmedämmschichtlebensdauer von APS-Proben durch eine defektbehaftete Oxidschicht verbunden mit schnellem Oxidwachstum insbesondere in den konvexen Oberflächenregionen deutlich verkürzt. Poren oder Oxidspinelle schwächen die mechanische Integrität der Oxidschicht, wodurch die Rissentstehung bzw. der schnelle Fortschritt bereits entstandener Risse ermöglicht wird. Die Potentiale zur Lebensdauerverbesserung ergeben sich in erster Linie aus der Einstellung optimaler Grenzflächenrauigkeit zwischen der Wärmedämm- und Haftvermittlerschicht und/oder

Einstellung einer Wärmedämmschichtmorphologie mit vielen Defekten senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung, oder auch Ausbildung von Oxidschichten mit niedriger Defektdichte, niedriger Wachstumsrate und einer besonders „starken“ Oxid-Haftvermittlerschicht-Grenzfläche

Weitere Versuche an den freistehenden MCrAlY-Schichten sollten aufzeigen, wie sich wasserdampfhaltige oder sogar reduzierende Atmosphären auf Wasserstoff/Wasserdampf-Basis, wie sie z.B. in Anlagen mit CO₂-Abtrennung auftreten können, auf das Oxidationsverhalten der MCrAlY-Legierungen auswirken. In Wasserdampf-Atmosphären erhöht offenbar der durch Dissoziation entstehende Wasserstoff die Massenzunahme, indem er die Löslichkeit bzw. Diffusion von Sauerstoff in der Legierung steigert. Ähnliches wird auch in den stark reduzierenden Atmosphären wie z.B. Ar-4%H₂-2%H₂O beobachtet. Hier wächst Al₂O₃ aufgrund des geringeren Sauerstoffangebots zwar langsamer, die innere Oxidation von Yttrium ist aufgrund der Wasserstoffeffekte dafür umso mehr ausgeprägt. Eine weitere bemerkenswerte Beobachtung besteht darin, dass in den Wasserdampf-Atmosphären, denen noch Wasserstoff zugegeben wurde, die freistehenden MCrAlY-Schichten zu Blasenbildung im Materialinneren tendieren. Allem Anschein nach, ist die Rekombination von gelöstem Wasserstoff an den Defektstellen im Material für den Druckaufbau in den Blasen verantwortlich. Geeignete Maßnahmen gegen die Schädigung wären die Auswahl eines Coatings mit geringerer Wasserstofflöslichkeit und höheren Festigkeitskennwerten oder der Einsatz eines Beschichtungsverfahrens, bei dem weniger Defekte in das Material eingebracht werden. Eine geeignete Maßnahme wäre auch die Reduktion des Yttriumreservoirs in der Haftvermittlerschicht, weil Al₂O₃ seine guten Barriereigenschaften gegen Wasserstoff durch Einbau großer Anteile yttriumreicher Oxidphasen verliert.

Abstract

In the present study the influence of the bond coat composition on the lifetime of thermal barrier coatings during thermal cycling was investigated. The knowledge, that the reactive elements (RE), which are essential for the improvement of the oxide scale adhesion, are “lost”, during the bond coat processing, made it necessary to investigate systematically the influence of the different manufacturing stages on the RE distribution.

After VPS (vacuum plasma spraying) with a high oxygen partial pressure in the spraying chamber, the reactive elements in the NiCoCrAl-coating were tied up in oxide precipitates, and thus their beneficial effect on the scale adhesion was inhibited. Another important observation is that the RE's are depleted during the bondcoat vacuum heat-treatment. The degree of Y-depletion depends not only on the Y-reservoir in the coating (Y-content and thickness) but also on the heat-treatment parameters, such as vacuum quality and temperature.

A thin, dense alumina oxide scale with a smooth interface between bond coat and TGO doesn't necessary lead to a lifetime extension of the EB-PVD TBC's. TBC's with such oxide morphology typically failed due to crack formation and propagation along the interface between the TGO and the bondcoat. By addition of zirconium it was possible to shift the failure initiation from the interface TGO/bondcoat to the interface TBC/TGO, which can apparently accommodate more thermal strain energy before failure. The shift of the failure location was achieved by a change of the oxide morphology, which mainly relies on adjusting a non-even wavy interface between the TGO and the bond coat and formation of defected oxide layers.

In contrast, a defected oxide scale with a high growth rate shortened the life time of APS-TBC's. Porosity and spinel formation weakened the mechanical integrity of the oxide scale, and facilitated the crack formation and propagation of the already existing cracks. The potential to improve lifetimes of APS-TBC's should arise from an adjustment of optimal interface roughness between TBC and bond coat, a TBC morphology with defect perpendicular to the crack propagation direction, formation of oxide scales with a low defect density and growth rate, “strong” interface between bond coat and oxide.

Additionally the influence of water vapour-containing and reducing, water vapour/hydrogen-atmospheres, as may prevail in power generation systems with CO₂ separation, on the oxidation behaviour of MCrAlY alloys was investigated. In water vapour containing atmospheres the hydrogen increases the weight gain by increasing the solubility and diffusivity of oxygen in the alloy. Similar observations were made in strongly reducing atmospheres (e.g. Ar-4%H₂-2%H₂O). In this case the alumina growth rate was decreased, but the internal oxidation of yttrium due to hydrogen effect was even more pronounced. Another important observation was the tendency of freestanding MCrAlY coatings to blister when exposed in water vapour containing atmospheres with hydrogen additions. It seems that recombination of solute hydrogen at defects in the material interior is responsible for a pressure build-up in the blisters. Suitable measures to prevent hydrogen-induced damage would be a choice of material with low hydrogen solubility, high mechanical strength or application of a coating technology, which introduces fewer defects in the coating. An alternative measure would be a reduction of the yttrium reservoir in the coating because barrier properties of alumina scales against hydrogen are deteriorated by precipitation of yttrium-rich oxide phases in the TGO.

1. EINLEITUNG	1
2. THEORIE UND KENNTNISSTAND	5
2.1. Wärmedämmschichtsysteme	5
2.1.1 Substratwerkstoffe	6
2.1.2 Bondcoat und TGO	6
2.1.3 Wärmedämmschicht	7
2.2. Versagen der Wärmedämmschichten	11
2.2.1 Versagen durch Oxidation	12
2.2.2 Sintern der keramischen Wärmedämmschicht	14
2.2.3 Schädigung durch Erosion	14
2.2.4 Schädigung durch Interdiffusion	15
2.3. Oxidationstheorie nach Wagner	15
2.4. Oxidwachstum auf MCrAlY-Schichten	18
2.5. Einfluss der reaktiven Elemente	21
2.5.1 Schwefel-Effekt	21
2.5.2 Änderung des Oxidwachstumsmechanismus	22
2.5.3 Änderung der Grenzflächenenergie	23
2.5.4 Mechanical keying/pegging	23
2.5.5 Porenbildung an den Grenzflächen	23
2.5.6 Verformbarkeit des Oxids	24
2.5.7 Dotierung des Oxids	24
2.6. Spannungsaufbau in den Oxidschichten	25
2.6.1 Thermisch induzierte Spannungen	25
2.6.2 Wachstumsspannungen	25
3. ZIELSETZUNG DER ARBEIT	29
4. EXPERIMENTELLES	33
4.1. Untersuchte Werkstoffe	33
4.2. Oxidationsversuche	34
4.3. Nachuntersuchungsverfahren	35
4.3.1 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)	35
4.3.2 Piezospektroskopie	35
5. EINFLUSS DER BONDCOATZUSAMMENSETZUNG AUF DIE LEBENSDAUER VON EB-PVD- WÄRMEDÄMMSCHICHTSYSTEMEN	39
5.1. Allgemeine Bemerkungen	39
5.2. Charakterisierung der EB-PVD-Wärmedämmschichtproben im Ausgangszustand	40
5.3. Einfluss des Yttriumgehalts	41
5.4. Einfluss des Aluminiumgehalts	44
5.5. Einfluss von „Co-doping“	47
5.5.1 Vergleich mit Wärmedämmschichten mit Hf-mod. Bondcoat	50
5.6. Herstellungsprozessabhängige Schwankungen der Lebensdauer von Wärmedämmschichten	52
5.7. Diskussion der Lebensdauerergebnisse und weitere Vorgehensweise	55
6. EINFLUSS EINZELNER SCHRITTE DER HERSTELLUNGSKETTE AUF DAS OXIDATIONSVERHALTEN VON MCrAlY-BONDCOATS	57
6.1. Einführung	57
6.2. Einfluss des Sauerstoffgehaltes in der Vakuumkammer während des Vakuumplasmaspritzens auf die Oxidation von MCrAlY+Hf Bondcoats	59
6.3. Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf das Oxidationsverhalten der NiCoCrAlY-Bondcoats	64
6.4. Einfluss der Vakuumwärmebehandlung auf Y-Verarmung im Bondcoat	71

6.5.	Einfluss des Aluminiumgehalts in der MCrAlY-Schicht auf RE-Verteilung während der Vakuumwärmebehandlung.....	74
6.6.	Einfluss der Abfolge der Herstellungsschritte auf die Oxidschichtmorphologie.....	76
6.6.1	Mechanische Instabilität der MCrAlY-Oberfläche	81
6.7.	Einfluss der Vakuumqualität während der Vakuumwärmebehandlung.....	84
6.8.	Einfluss der Vakuumwärmebehandlungstemperatur auf das Oxidationsverhalten von freistehenden MCrAlY-Schichten.....	86
6.9.	Einfluss der Wärmebehandlungstemperatur auf die TGO-Wachstumsrate und –morphologie von co-dotierten MCrAl-Schichten.....	91
6.9.1	Einfluss der Wärmebehandlungsparameter auf das Oxidationsverhalten der freistehenden co-dotierten MCrAl-Schichten	100
6.10.	Diskussion	102
7.	EINFLUSS DER PROBENGEOMETRIE AUF DAS OXIDATIONSVERHALTEN VON MCrAlY BONDCOATS	104
8.	EINFLUSS DER BONDCOATZUSAMMENSETZUNG AUF DIE ENTWICKLUNG THERMISCH INDUZIERTER SPANNUNGEN IM TGO.....	106
8.1.	Einführung.....	106
8.2.	Modellierung der Gleichgewichtsphasenzusammensetzung der untersuchten MCrAlY-Schichten	106
8.3.	Korrelation der Phasengleichgewichts mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur.....	108
8.4.	Korrelation der gemessenen Spannungen mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten und dem Versagen der Oxidschicht	110
9.	EFFEKT DER BONDCOATZUSAMMENSETZUNG AUF DIE LEBENSDAUER VON APS-WÄRMEDÄMMSCHICHTSYSTEMEN.....	115
9.1.	Einführung.....	115
9.2.	Einfluss der Rauigkeit auf das Oxidationsverhalten von MCrAlY-Schichten.....	116
9.3.	Co-Doping-Effekte während der Vakuumwärmebehandlung und anschließender Oxidation.....	119
9.4.	Charakterisierung der APS-Wärmedämmschichtproben im Ausgangszustand.....	123
9.5.	Einfluss des Yttriumgehalts	127
9.6.	Einfluss des Aluminiumgehaltes	130
9.7.	Einfluss von „Co-doping“	133
9.8.	Quasiisotherme Oxidationsversuche bei 1000°C an Luft	135
10.	DISKUSSION DER VERSAGENSMECHANISMEN DER UNTERSCHIEDLICHEN WÄRMEDÄMMSCHICHTSYSTEME.....	137
11.	EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER ATMOSPHÄREN AUF WACHSTUM UND MORPHOLOGIE VON TGO AUF MCrAlY-BONDCOATS	146
11.1.	Einführung.....	146
11.2.	Oxidation der High-Y-Schicht in Ar-7%H ₂ O, Ar-0.1%H ₂ -7%H ₂ O und Ar-20%O ₂	148
11.3.	Oxidation in Ar-4%H ₂ -2%H ₂ O.....	153
11.3.1	Beta-Schicht	156
11.3.2	Gamma-Schicht.....	157
11.3.3	High Y-Schicht.....	159
11.3.4	Blasenbildung in wasserstoffhaltigen Atmosphären	162
11.3.5	Druckaufbau im Material aufgrund der Wasserstoffrekombination	165
11.3.6	Diskussion	170
12.	ZUSAMMENFASSUNG.....	173
13.	LITERATURVERZEICHNIS	178
14.	ANHANG.....	I

1. Einleitung

Bis zum Jahr 2030 wird sich der weltweite Energieverbrauch voraussichtlich um 60% erhöhen [1]. Die Schwellen- und Entwicklungsländer werden im Zuge der weiteren industriellen Entwicklung und Armutsbekämpfung die größte Nachfragesteigerung verzeichnen. In den Industrieländern wird der Bedarf trotz der erzielten Einsparungen durch eine effizientere Nutzung der Energie unverändert hoch bleiben. Die moderne Industriegesellschaft wird sich in Zukunft der Herausforderung stellen müssen, den steigenden Energiebedarf ohne Schäden für die menschliche Gesundheit und ohne gravierende Umweltbelastung zu befriedigen. Daraus ergibt sich für Kraftwerkhersteller die Notwendigkeit, Anlagen mit einem möglichst hohen Wirkungsgrad, d.h. niedrigem spezifischen Brennstoffverbrauch und geringen Emissionen zu konzipieren. Um dieses Ziel zu realisieren, werden unter anderem höhere Prozesstemperaturen bei gleichzeitigem Einsatz möglichst kostengünstiger Werkstoffe bei hinreichender Verfügbarkeit der Anlagen angestrebt. Die Wirkungsgradsteigerungen werden dabei erreichbar durch:

- Verbesserung des nutzbaren Temperaturgefälles
- Annäherung des realen Prozesses an den Carnot-Prozess
- Verbesserung der technischen Umsetzung.

Vor dem Hintergrund der Verpflichtung der Bundesrepublik im Rahmen des Kyoto-Protokolls bis zum Jahr 2008/2012 die Emission der Treibhausgase um 21% zu vermindern, rücken erdgasbefeuerte Gasturbinen aufgrund ihrer Umweltfreundlichkeit immer mehr in den Vordergrund des öffentlichen Interesses. Gravierende ökologische und ökonomische Vorteile ergeben sich, wenn erdgasgefeuere Gasturbinen in Kombination mit Dampfturbinen zur Energieerzeugung genutzt werden (Abbildung 1). Dieser sogenannte GuD-Prozess zeichnet sich im Vergleich zum konventionellen Kohle-Dampfkraftwerk durch einen hohen Wirkungsgrad und geringe spezifische CO₂-Emission aus [2].

Der einfache offene Gasturbinenprozess besteht aus der Verdichtung, Erwärmung und anschließender Entspannung des Arbeitsmediums. Der Wirkungsgrad hängt maßgeblich von der Turbineneintrittstemperatur und dem Druckverhältnis der Verbrennungsluft ab [3] (1).

$$\eta_c = \frac{1}{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(x-1)/x}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (1)$$

Moderne Anlagen haben Turbineneintrittstemperaturen von 1200°C und Druckverhältnisse von bis zu 30:1. Sie erreichen damit elektrische Wirkungsgrade von bis zu 43% und exergetische Wirkungsgrade von bis zu 75%. Die sehr hohen Wirkungsgrade lassen sich auf die Steigerung des Druckverhältnisses und die Anhebung der Turbineneintrittstemperatur zurückführen [2]. Die Erhöhung der Turbineneintrittstemperatur ist im Wesentlichen durch verbesserte Kühlmethoden und den Einsatz von Hochtemperaturwerkstoffen mit keramischen Wärmedämmschichten möglich. Von 1975 bis heute konnte die Gaseintrittstemperatur von etwa 750°C auf etwa 1200°C bis 1300°C angehoben werden.

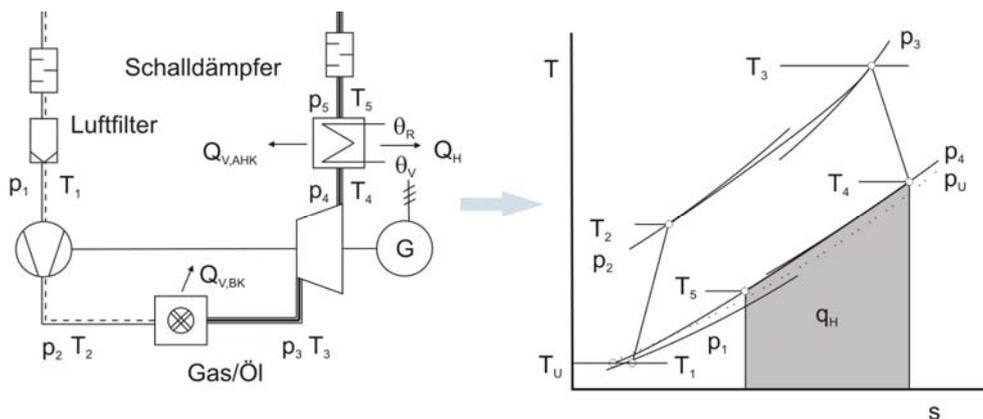


Abbildung 1: Gasturbinenheizkraftwerk mit Abhitzeessel [2]

Seit der Einführung gerichtet erstarrter und einkristalliner Superlegierungen scheint das Potential für eine weitere Steigerung der Gaseintrittstemperatur durch die Weiterentwicklung der Superlegierungen weitgehend ausgereizt zu sein. Zukünftiges Steigerungspotential liegt im wesentlichen im Einsatz optimierter Kühltechniken sowie verbesserter Korrosionsschutz- und Wärmedämmschichten.

Keramische Wärmedämmschichten weisen eine besonders niedrige Wärmeleitfähigkeit auf und können somit metallische Komponenten vom Heißgasstrom in der Gasturbine abschirmen. Durch ihren Einsatz und die gleichzeitige interne Kühlung der darunterliegenden Superlegierung ist eine Senkung der Oberflächentemperatur der Superlegierung von 100 bis 300°C möglich [4]. Moderne

Gasturbinen können dadurch bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur (1300°C) der Superlegierung betrieben werden. Zudem wird durch die Reduktion der Metalltemperatur die Standzeit einzelner Turbinenkomponenten erheblich erhöht.

Die Vorteile der Wärmedämmung durch dünne keramische Schichten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Steigerung der Gaseintrittstemperatur
- Reduktion des Kühlluftbedarfs
- Reduktion der mittleren Substrattemperatur.

Die eingesetzten Wärmedämmschichtsysteme entsprechen einem Vierschichtsystem bestehend aus einer Superlegierung, einer Korrosionsschutz- bzw. Haftvermittlerschicht, dem sogenannten Bondcoat (BC: **B**ond**C**oat), dem thermisch aufgewachsenen Oxid (TGO: **T**hermally **G**rown **O**xide) und einer keramischen Wärmedämmschicht (TBC: **T**hermal **B**arrier **C**oating). Die Bondcoats übernehmen dabei zwei Funktionen. Zum einen bieten sie der Superlegierung ausreichenden Oxidationsschutz und zum anderen gewährleisten sie die Anbindung des Substrats an die Wärmedämmschicht. Als BC kommen in der Praxis MCrAlY-Schichten (M=Ni, NiCo, Co) oder Diffusionsschichten (PtAl) zum Einsatz. Yttrium teilstabilisiertes Zirkonoxid hat sich als keramische Wärmedämmschicht in den letzten Jahrzehnten sehr gut bewährt. Es weist viele vorteilhafte Eigenschaften wie z.B. eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, einen hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten und eine niedrige Dichte auf [4]. In der Praxis haben sich bei der Herstellung von Wärmedämmschichten zwei Verfahren etabliert: das atmosphärische Plasmaspritzen und das Elektronenstrahlaufdampfen.

Die Struktur eines aus zwei metallischen und zwei keramischen Lagen bestehenden Wärmedämmschichtsystems ist sehr komplex, da jede Lage ausgesprochen unterschiedliche physikalische, mechanische und thermische Eigenschaften aufweist. Die mit Wärmedämmschichten beschichteten Komponenten müssen extremen Temperaturen, thermischer Zyklierung sowie hohen mechanischen Spannungen über die Lebensdauer von bis zu 30000 h standhalten. Obwohl die Einsatzhäufigkeit und -felder für Wärmedämmschichten in den letzten Dekaden stark zunahmen, war das vorzeitige Versagen von Wärmedämmschichten während des Betriebs die vorrangige Sorge der Gasturbinenbetreiber. Dadurch haben sich die Verbreitung und der Einsatz von Wärmedämmschichten verlangsamt. Die Mechanismen, die zum Versagen der Wärmedämmschicht führen, sind vielfältig. Die wichtigsten Einflussfaktoren sind: thermisch induzierte Spannungen

aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten, die Oxidation von Metall, die sich kontinuierlich verändernden Zusammensetzungen und Mikrostrukturen, Grenzflächenmorphologien und die Eigenschaften des Wärmedämmschichtsystems.

Es herrscht Einigkeit in der Fachwelt, dass ein Grundverständnis über Wärmedämmschichtsysteme und deren Versagen gewonnen werden muss, um das volle Potential zu realisieren. Obwohl Wärmedämmschichtsysteme durch ein kompliziertes Zusammenspiel unterschiedlicher Phänomene wie Oxidation, Diffusion, Phasenumwandlung, elastische und plastische Verformung, Kriechen, Wärmeausdehnung, Wärmeleitung, Strahlung, Risse, Ermüdung und Sintern gekennzeichnet sind, wird das Versagen der Wärmedämmschichten maßgeblich von den Oxidationsvorgängen in dem darunter liegenden Bondcoat bestimmt.

Aus einer Vielzahl von Untersuchungen geht hervor, dass die Oxidwachstumsrate und/oder die Haftung von mehreren Faktoren beeinflusst werden:

- Zusammensetzung der Haftvermittlerschicht (Konzentration von Cr, Al, Co)
- Spurenelemente in der Haftvermittlerschicht (reaktive Elemente: Y, Zr, Hf etc.; oder Verunreinigungen)
- Herstellung der Haftvermittlerschicht (Herstellungsverfahren, Wärmebehandlung, Glättung etc.)

Für die Optimierung der MCrAlY-Schichten ist es daher unerlässlich, die Einflüsse dieser einzelnen Faktoren auf die Lebensdauer während der zyklischen Temperaturbelastung zu kennen und deren Wirkungsweise zu klären.

2. Theorie und Kenntnisstand

2.1. Wärmedämmschichtsysteme

In den 70er Jahren wurden Wärmedämmschichten zunächst in der Brennkammer und den heißgasführenden Bereichen eingesetzt, da die mechanischen Beanspruchungen dort niedrig und die vorliegenden Geometrien der Bauteile besser zu beschichten waren. Erst in letzter Zeit werden die ersten Reihen der Gasturbinenleit- und -laufschaufeln außer mit einer Oxidationsschutzschicht zusätzlich mit einer keramischen Wärmedämmschicht versehen. Als Keramikwerkstoff hat sich Zirkonoxid durchgesetzt, das in der Regel mit ca. 7Gew.-% Yttriumoxid teilstabilisiert zur Anwendung kommt. Durch den Einsatz einer keramischen Wärmedämmschicht konnte die Substrattemperatur um 100-300°C reduziert werden, so dass sich aufgrund der inneren Kühlung ein Temperaturgradient über den Querschnitt der Turbinenschaufel einstellt [5] (Abbildung 2).

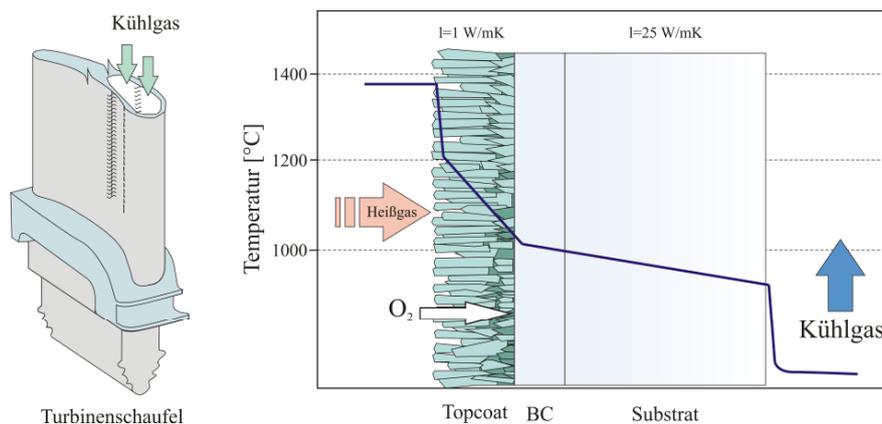


Abbildung 2: Temperaturverlauf einer innengekühlten Turbinenschaufel mit einer Wärmedämmschicht

Ein Wärmedämmschichtsystem auf einer Gasturbinenschaufel ist ein Vierschichtsystem bestehend aus dem Substratwerkstoff, meist eine auf Nickel basierende Superlegierung, einer Haftvermittler- und Oxidationsschutzschicht, dem thermisch aufgewachsenen Oxid und einer keramischen Deckschicht. Die thermisch gewachsene Oxidschicht beeinflusst die Lebensdauer des Wärmedämmschichtsystems entscheidend [6, 7].

2.1.1 Substratwerkstoffe

Die Turbinenschaufeln sind sowohl in Flugturbinen als auch in stationären Gasturbinen die kritischen Komponenten. Die erreichbaren Wirkungsgrade stehen in Verbindung mit der Fähigkeit der eingesetzten Materialien, den immer höher werdenden Betriebstemperaturen standzuhalten. Die im Laufe der letzten 25 Jahre erzielten Fortschritte hinsichtlich der maximalen Einsatztemperaturen beruhen im Wesentlichen auf verbesserten Legierungszusammensetzungen, aber auch auf der Einführung von gerichtet erstarrten und einkristallinen Nickel-Basis-Legierungen [8]. Um bestimmte spezifische Eigenschaften wie Hochtemperaturfestigkeit, Duktilität, Oxidationsbeständigkeit, Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion, Giessbarkeit usw. zu steigern, werden den Nickel-Basis-Legierungen eine Vielzahl von unterschiedlichen Elementen zulegiert [9]. Im Betrieb bei hohen Temperaturen kommt es aufgrund unterschiedlicher Konzentrationen einzelner Elemente zur Interdiffusion zwischen Substrat und Bondcoat. Die aus dem Substrat diffundierenden Elemente werden zum Teil in die TGO und TBC eingebunden und können somit einen Einfluss auf das Versagen des Wärmedämmschichtsystems haben [10].

2.1.2 Bondcoat und TGO

Die Haftvermittlerschicht auch Bondcoat genannt ist eine 75-200µm dicke, oxidationsbeständige metallische Schicht, die das Versagen der Wärmedämmschicht essentiell bestimmt. Zum Einsatz kommen zwei unterschiedliche Haftvermittlerschichttypen [10, 11]:

- Auflageschichten, meistens MCrAlY (M: Ni, NiCo, Co), hergestellt durch Plasmaspritzen oder Elektronenstrahlverdampfung
- Diffusionsschichten (meistens PtAl) aufgebracht durch galvanische Abscheidung in Kombination mit Packzementierverfahren oder CVD (Chemical Vapour Deposition)

Die MCrAlY-Schichten wurden zunächst als reine Korrosionsschutzschichten entwickelt und erst später wurde deren Einsatzfeld durch die Einführung von Wärmedämmschichten um die Funktion als Haftvermittlerschicht erweitert. Die Herstellung von MCrAlY-Schichten erfolgt meistens durch Niederdruck- bzw. Vakuumplasmaspritzverfahren. Darauf folgt eine Wärmebehandlungsstufe, die in erster Linie der Verdichtung und möglichst guter Anbindung des beschichteten Materials an das Substrat dient. Die Korrosionsschutzwirkung beruht im Wesentlichen auf der Ausbildung einer möglichst dünnen defektfreien α -Al₂O₃-Schicht. Die MCrAlY-Schichten bilden in der Regel eine

zweiphasige Mikrostruktur aus, mit dem aluminiumreichen β -NiAl eingebettet in eine γ -Ni-Mischkristallmatrix. Das β -NiAl dient dabei als Reservoir für das oxidschichtbildende Element Al und löst sich mit zunehmender Auslagerungszeit immer mehr auf. Yttrium sowie andere sogenannte reaktive Elemente (RE) werden in dem Matrixmaterial nur in geringen Mengen gelöst und scheiden sich meistens an den Korngrenzen als intermetallische Phasen $(\text{Ni,Al})_5\text{Y}$, Co_3Y oder Co_5Y aus [12]. Die Zugabe von Yttrium ist notwendig, um die Oxidationsbeständigkeit der MCrAlY-Schichten, insbesondere die Aluminiumoxidschichthaftung zu verbessern. Neben diesen zwei Phasen treten auch abhängig von der Zusammensetzung die α -Cr, γ' -Ni₃Al oder die σ -Phase auf. α -Cr bildet sich, wenn die Löslichkeitsgrenze von Cr in γ -Ni(Co,Cr,Al) überschritten ist [13]. Bei der Zugabe von Re neigen die MCrAlY-Legierungen dazu, die σ -(Cr,Mo)(Ni,Co)-Phase zu bilden [14]. Das Rhenium substituiert dann im Gitter der σ -Phase die Chromatome.

2.1.3 Wärmedämmschicht

Die auf Zirkoniumdioxid basierenden Wärmedämmschichten finden häufig Verwendung in der Gasturbine. Die Vorteile gegenüber anderen keramischen Werkstoffen ergeben sich aus folgenden chemischen und physikalischen Eigenschaften [4, 5]:

- Niedrige Wärmeleitfähigkeit ($\sim 2,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ für Vollkeramik)
- Großer Wärmeausdehnungskoeffizient ($\sim 11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) nahe dem der Metalle, was die sich entwickelnden thermischen Spannungen mildert
- Niedrige Steifigkeit von der Schichtstruktur ($\sim 50 \text{ GPa}$); durch geeignete Wahl der Beschichtungsparameter lässt sich die Mikro- und Defektstruktur der Wärmedämmschichten einstellen, was die mechanischen und physikalischen Eigenschaften derselben stark beeinflusst. Durch Einbringen von Defekten wie Poren und Risse nimmt die Verträglichkeit der Wärmedämmschicht gegenüber den sich entwickelnden Dehnungen zu, was die Spannungen im System weiter abmildert
- Niedrige Dichte ($\sim 6,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$); wichtig bei der Berücksichtigung zentrifugaler Belastungen auf die schnell rotierenden Bauteile
- Hohe Härte ($\sim 14 \text{ GPa}$) und damit hohe Widerstandsfähigkeit gegen Erosion
- Hohe Schmelztemperatur ($\sim 2700^\circ\text{C}$); passend für Hochtemperaturanwendungen.

Bei Raumtemperatur besitzt das Zirkonoxid die monokline Kristallstruktur und wird auch Baddeleyit genannt. Zirkonoxid verändert beim Erhitzen bzw. Abkühlen seine Morphologie und besitzt zwei Hochtemperaturmodifikationen, die tetragonale und kubische.

Beim Phasenübergang tetragonal→monoklin kommt es zu einer Volumenzunahme von 3-5%, weshalb es nicht möglich ist, reines Zirkoniumdioxid als Wärmedämmschicht zu nutzen, da es beim Abkühlen Risse bilden würde. Durch Zugabe geeigneter Stabilisatorzusätze in Form anderer Metalloxide (CaO, MgO, Y₂O₃ oder CeO) gelingt es, die tetragonale bzw. die kubische Phase bis hin zur Raumtemperatur metastabil zu erhalten bzw. zu stabilisieren [15]. Abhängig vom Anteil der Stabilisatorzusätze können bestimmte metastabile Zustände des Zirkoniumdioxids mit bestimmten chemischen und physikalischen Eigenschaften eingestellt werden. Durch Zugabe von 7-8 Gew.-% Y₂O₃ wird die sogenannte t'-Phase stabilisiert. Diese hat sich als besonders geeignet für den Einsatz als Wärmedämmschicht erwiesen, da sie im Gegensatz zu der yttriumärmeren (5,1 Gew.-%) tetragonalen Phase nicht der martensitischen Umwandlung unterliegt und somit die Phasenstabilität bis zu hohen Temperaturen erhalten bleibt [4, 15, 16].

Obwohl es eine Vielzahl an Beschichtungsverfahren zur Abscheidung keramischer Deckschichten gibt, haben die folgenden zwei Verfahren die größte Bedeutung [17, 18]:

- Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS: **A**ir **P**lasma **S**praying)
- Elektronenstrahlaufdampfung (EB-PVD: **E**lectron **B**eam **P**hysical **V**apour **D**eposition)

Beide Verfahren erzeugen eine spezifische Mikrostruktur in der Wärmedämmschicht mit bestimmten Eigenschaften, die im Folgenden näher diskutiert werden (Abbildung 3).

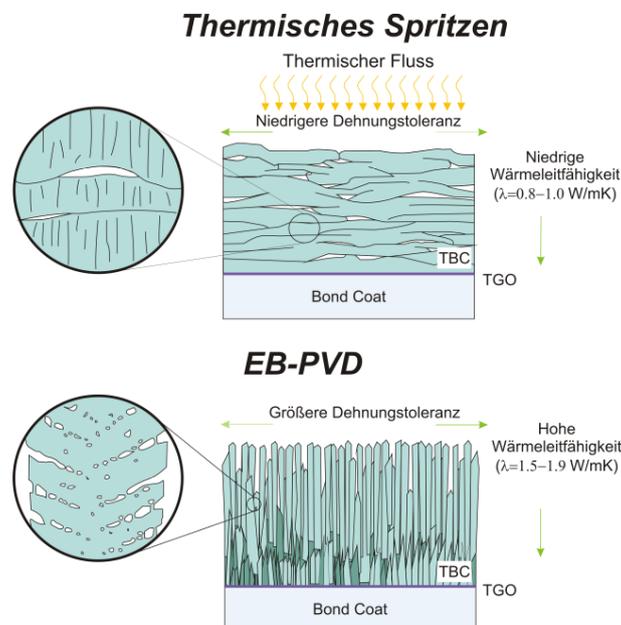


Abbildung 3: Mikrostruktur von Wärmedämmschichten hergestellt durch unterschiedliche Verfahren

APS-Wärmedämmschichten

Beim Plasmaspritzen wird die zum Aufschmelzen des Spritzwerkstoffes notwendige Energie durch ein Plasma eingeleitet. Eine wassergekühlte Wolframkathode und eine ringförmige Kupferanode, die ebenfalls intensiv gekühlt wird, sind an eine Gleichstromquelle angeschlossen. Zwischen Kathode und Anode wird ein Lichtbogen gezündet und anschließend ein Plasmagas unter hohem Druck eingeblasen. Das Gasgemisch heizt sich auf (15000 bis 20000 K) und strömt mit hoher Geschwindigkeit (etwa 300-700 m/s) durch die ringförmig ausgebildete Anode in die umgebende Atmosphäre. Der pulverförmige Beschichtungswerkstoff wird mittels eines Trägergases über Zuführkanäle in den Plasmastrahl eingebracht, dort aufgeschmolzen und mit hoher Geschwindigkeit auf das Substrat geschleudert (Abbildung 4) [19].

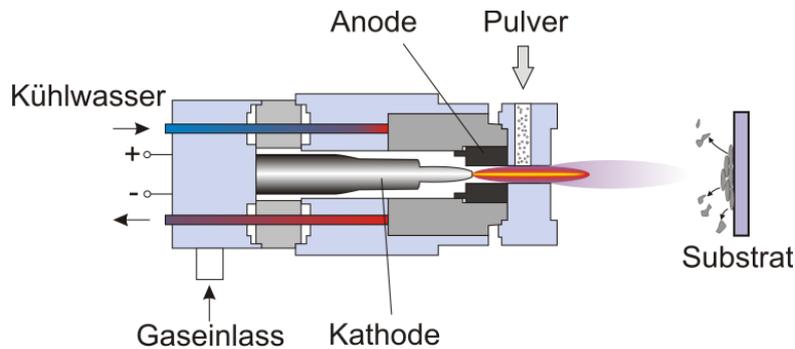


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Plasmaspritzprozesses

Die plasmagespritzten Wärmedämmschichten sind gekennzeichnet durch [20]:

- die lamellare Mikrostruktur mit vielen interlamellaren Grenzflächen und Rissen parallel zu der Metall-Keramik-Grenzfläche
- 15-25 vol.-% starke Porosität

Diese besondere Mikrostruktur ist für die hohe Dehnungstoleranz und die niedrige Wärmeleitfähigkeit verantwortlich ($\sim 0,8-1,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Die Grenzflächenrauigkeit zwischen der Wärmedämmschicht und dem Bondcoat, die zur Verbesserung der Haftung notwendig ist, führt zu geometrisch bedingten „out-of-plane“ Wachstums- und/oder thermischen Spannungen, die letztendlich zum Versagen des Wärmedämmschichtsystems führen. Die Vielseitigkeit und die niedrige Kostenstruktur machen das Plasmaspritzen kommerziell sehr attraktiv. Viele Autoren (Padture et al. [4], Schulz et al. [21]) berichten allerdings, dass die APS-Wärmedämmschichten bei

thermischer Zyklisierung aufgrund der schnellen Ausbreitung der mikrostrukturellen Defekte parallel zu der Grenzfläche und der Grenzflächenrauigkeit generell eine niedrigere Lebensdauer gegenüber EB-PVD-Wärmedämmschichten haben. Insbesondere aufgrund der gegenüber den EB-PVD-Wärmedämmschichten niedrigeren „Dehnungstoleranz“ [21, 22] sind die APS-Wärmedämmschichten nur für mechanisch weniger beanspruchte Bauteile in den Strahltriebwerken geeignet, wie Brennkammern, Kraftstoffverdampfer, Flammenhalter für Nachbrenner oder Leitschaufeln. In den industriellen Gasturbinen haben sich die APS-Wärmedämmschichten hingegen unter anderem als Beschichtung für die Laufschaufeln sehr gut bewährt. Die Gründe hierfür sind vor allem in niedrigeren Einsatztemperaturen, kleineren Temperaturgradienten und einer geringeren Anzahl thermischer Zyklen als bei Flugturbinen zu sehen.

EB-PVD-Wärmedämmschichten

Bei diesem Verfahren wird ein Elektronenstrahl auf einen mit Wasser gekühlten Kupfertiegel gerichtet, in dem sich das zu verdampfende Material befindet (Abbildung 5). Durch Elektronenbeschuss wird das Beschichtungsmaterial in die Dampfphase überführt. Das in der Dampfwolke befindliche Substrat wird gegebenenfalls rotiert und zur Einstellung der gewünschten Mikrostruktur aufgeheizt. Aufgrund des Temperaturunterschiedes von Wärmequelle und Substrat kühlt das Material ab und der Metaldampf schlägt sich flächig auf dem Substrat nieder. Zur Realisierung von EB-PVD-Systemen sind Vakuumanlagen zur Erzeugung von Hochvakuumdrücken $<10^{-5}$ mbar notwendig.

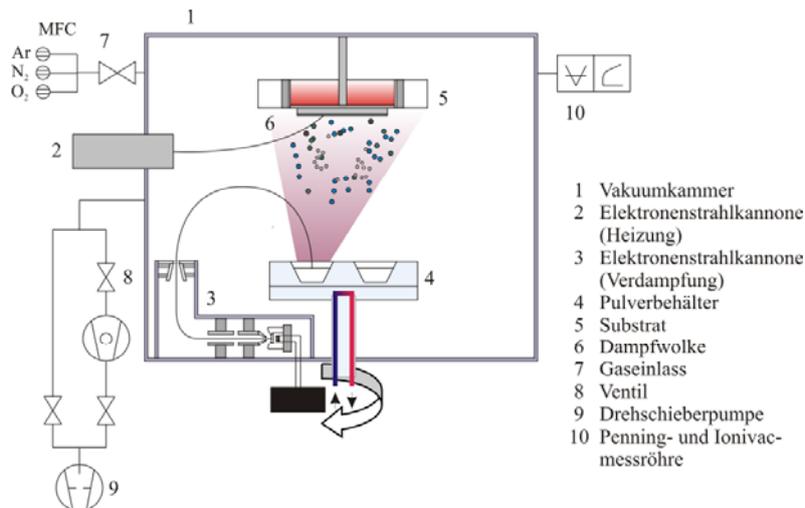


Abbildung 5: Schema einer typischen EB-PVD-Beschichtungsanlage

Im Gegensatz zu den APS-Wärmedämmschichten wird die Bondcoat-Oberfläche vor der Abscheidung der keramischen Deckschicht geglättet. Die Mikrostruktur der EB-PVD-Deckschichten weist folgende spezifische Merkmale auf [23]:

- Dünne Zone mit gleichachsiger Kornstruktur von polykristallinem Yttrium stabilisierten Zirkonoxid an der und in der Nähe der Metall-Keramik-Grenzfläche
- Darauf schließt sich eine Region mit kolumnarer Kornstruktur an, die sich bis zu der Oberfläche hin erstreckt
- Porosität in Nanometerbereich innerhalb einzelner Kolumnen
- Kanäle senkrecht zur Metall-Keramik-Grenzfläche, die einzelne Kolumnen voneinander trennen.

Die nicht zusammenhängenden Kolumnen verleihen der Wärmedämmschicht die nötige Dehnungstoleranz, weil sie den thermischen Spannungen durch Aufweiten der Kanäle zwischen den Kolumnen nachgeben kann. Die Wärmeleitfähigkeit ($\sim 1.5-2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) lässt sich aufgrund der Defektstruktur parallel zum Wärmefluss zwar nicht im gleichen Maße wie bei APS-Schichten reduzieren, dafür weisen die abgeschiedenen Schichten eine glatte aerodynamische Oberfläche auf [22]. Der Nachteil der höheren Herstellungskosten im Vergleich zu APS wird bei bestimmten Anwendungen durch die höhere Lebensdauer kompensiert [5, 21].

2.2. Versagen der Wärmedämmschichten

Eine akkurate Lebensdauervorhersage bzw. -verlängerung für ein Wärmedämmschichtsystem ist nur dann möglich, wenn die Natur des Versagens verstanden wird. Während des Betriebs einer Gasturbine werden mehrere miteinander verknüpfte zeit- und zyklusabhängige Phänomene aktiviert, die zur Schädigung und dem Versagen der Wärmedämmschicht durch Abplatzung führen. Die Wechselwirkung einer Vielzahl unterschiedlicher Degradationsmechanismen sowie unterschiedliche Einsatzbedingungen verschiedener Wärmedämmschichtsysteme sind die Hauptgründe, warum die Versagensmechanismen in ihrer Ganzheit nicht komplett verstanden sind (Abbildung 6). Doch ein allgemeines Verständnis über Wärmedämmschichtversagensmechanismen hat sich mittlerweile herauskristallisiert und wird im Folgenden diskutiert.

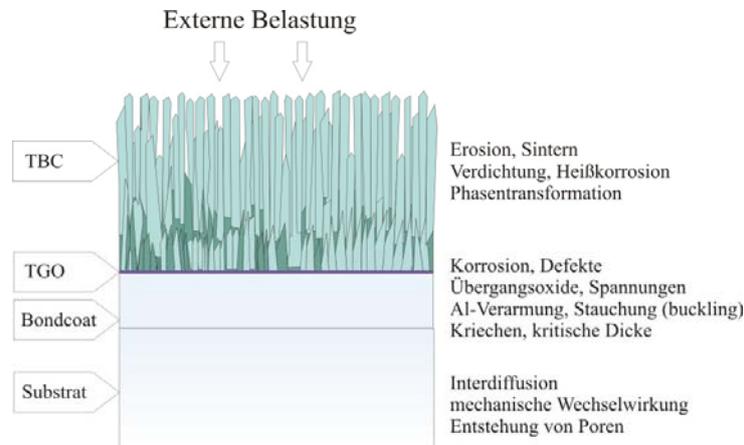


Abbildung 6: Unterschiedliche Degradationsmechanismen einwirkend auf Wärmedämmschichten

2.2.1 Versagen durch Oxidation

Eine Vielzahl von Untersuchungen zu dem Versagen von Wärmedämmschichten hat Einblicke auf die grundlegenden Mechanismen ermöglicht, die die Lebensdauer der Proben einschränken. Viele der verschiedenen Versagensmechanismen finden ihre Ursache und die Triebkraft in der Oxidation der Haftvermittlerschicht. Einer der großen bis jetzt ungelösten Probleme bleibt aber, dass die Lebensdauer der Wärmedämmschichten eine relativ starke Streuung zeigt. Aufgrund hoher Herstellungskosten von Gasturbinen besteht daher in der Industrie ein großer Anreiz, Lebensdauermodelle zu entwickeln, die die Vorhersage über die Lebensdauer der Wärmedämmschichten ermöglichen. Die meisten Modelle beruhen dabei auf dem Einsatz von zwei Fehlerkriterien.

Das eine Kriterium basiert auf der Kombination von Temperatur und Zeit, die dann zu einer kritischen Oxidschichtdicke führen, bei der das Versagen des gesamten Wärmedämmschichtsystems erfolgt. Dieser Ansatz wird verständlich vor dem Hintergrund, dass die in der Oxidschicht gespeicherte elastische Energie linear mit der Dicke der Oxidschicht bzw. quadratisch mit den sich entwickelnden Spannungen zunimmt [24]. Ab einem kritischen Wert übersteigt die zur elastischen Verformung benötigte Energie jenen Wert der ausreicht, neue Risse zu bilden oder bereits bestehende weiter wachsen zu lassen.

Ein anderes Kriterium beruht darauf, dass durch Verarmung von Aluminium aufgrund von Oxidschichtbildung die Aluminiumkonzentration unter einen bestimmten kritischen Wert fällt.

Geschieht dies, so bilden sich statt Al_2O_3 andere wenig schützende Oxide wie nickel- und kobalthaltige Spinelle [25-27]. Diese verursachen eine schnelle Oxidation der Legierung. Des Weiteren ist die Bildung dieser Oxide mit einer Volumenzunahme verknüpft. Zudem haben diese Oxide eine niedrige Bruchenergie, so dass hier bevorzugt neue Risse entstehen. Dieses Modell hat sich für Korrosionsschutzschichten („Overlay-coatings“) bewährt, hat sich allerdings als ungeeignet für Wärmedämmschichtsysteme erwiesen. Das Versagen der Wärmedämmschichten tritt zu einem sehr frühen Zeitpunkt auf, wenn das Aluminiumreservoir durch Oxidations- und Interdiffusionsvorgänge bei weitem noch nicht vollständig aufgezehrt worden ist [6].

Auch die massive Bildung von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ oder Y_2O_3 in der Oxidschicht bei übermäßiger Dotierung mit Yttrium („Overdoping“) kann negative Folgen auf die Oxidschichthaftung haben, weil die strukturelle Integrität stark beeinträchtigt wird und sich die Oxidation durch Bereitstellung von schnellen Diffusionswegen lokal stark beschleunigen kann [28, 29].

Der vorherrschende Versagensmechanismus von EB-PVD-Wärmedämmschichten ist durch das lokale Ablösen der Oxidschicht an der Oxid-Metall-Grenzfläche, einem Aufbuckeln („buckling“) bei weiterer Druckbelastung und letztlich der Abplatzung der Oxidschicht gekennzeichnet.

Das Versagen der APS-Wärmedämmschichten wird von den Normalspannungen senkrecht zur Grenzfläche BC/WDS ausgelöst. Die Grenzfläche auf den BC-Bergen steht dann unter Zug, während in den Tallagen Druck vorherrscht. Mit wachsender Oxidschichtdicke nehmen die Zugspannungen in den Bergregionen der Grenzfläche zu, was letztlich zur Rissbildung an der Grenzfläche Oxid/BC führt. Ab einer gewissen Schichtdicke kommt es zu einer Spannungsumkehr von Druck auf Zug in den Talbereichen der Wärmedämmschicht [30]. Diese Spannungsumkehr bewirkt Rissbildung in der Wärmedämmschicht zwischen den BC-Bergen. Wachsen die entstehenden Risse zusammen, so kommt es zu einer Ablösung der Wärmedämmschicht [4].

Oft wurde beobachtet, dass es während der thermischen Zyklisierung zu einer Aufrauung der Metall-Oxidschicht-Grenzfläche kommen kann. Zwei unterschiedliche Mechanismen konnten identifiziert werden [6]:

- **Ratcheting:** Die wachsende Oxidschicht entwickelt durch laterales Wachstum hohe Druckspannungen. Könnte sich das Oxid frei ausdehnen, würde es die Spannungen abbauen, in dem es sich in die Länge ausdehnt. Da es jedoch an die Haftvermittlerschicht gebunden

ist, verformt es sich wellenförmig. Damit die Oxidschicht mit der Haftvermittlerschicht in Kontakt bleiben kann, muss die Haftvermittlerschicht die Verformung des Oxids durch Kriechen nachvollziehen. Das Oxid kann sich so in der Länge ausdehnen, behält aber aufgrund der guten Haftung den Kontakt zum Bondcoat bei. Das Ratcheting ist also ein kontinuierlicher Prozess, weil Druckspannungen bei hohen Temperaturen durch laterales Oxidwachstum fortwährend aufgebaut werden, um dann durch Ratcheting relaxiert zu werden. Ratcheting wurde bis jetzt nur bei den PtNiAl-Haftvermittlerschichten beobachtet [31].

- Rumpling: Tritt nur bei PtNiAl-Schichten während der zyklischen Temperaturbelastung auf und ist auf volumetrische Änderungen in der Haftvermittlerschicht aufgrund der Aluminiumverarmung zurückzuführen. Durch Bereitstellung von Aluminium für den Oxidschichtaufbau bzw. durch Interdiffusion mit dem Substrat verarmt die Schicht an β -NiAl und wandelt sich zum Teil in γ' -Ni₃Al um. Die Änderung der Mikrostruktur bewirkt eine Volumenvergrößerung und führt dadurch zu einer lokalen Aufrauung der Oberfläche [32-34]. Der Rumpling-Effekt ist nur bei NiPtAl-Schichten wirksam. Daher existieren bis zu diesem Zeitpunkt in der Literatur keine Berichte über ähnliche Effekte bei MCrAlY-Beschichtungen.

2.2.2 Sintern der keramischen Wärmedämmschicht

Das Sintern der keramischen Wärmedämmschicht bei hohen Temperaturen führt zu einer Reduktion der Oberflächenenergie durch Ausheilen der durch Herstellung eingebrachten Defekte [35, 36]. Die Verdichtung hat zwei negative Folgen. Zum einen steigt die Steifigkeit der Wärmedämmschicht, gleichzeitig nimmt die Dehnungstoleranz ab. Zum anderen nimmt die Porosität ab, was zu einem Anstieg der Wärmeleitfähigkeit führt. Beide Effekte beschleunigen das Versagen des Wärmedämmschichtsystems.

2.2.3 Schädigung durch Erosion

Erosion wird in einer Gasturbine durch feste Partikel im Gasstrom ausgelöst. Diese Partikel geraten auf vielfältige Art und Weise in den Gasstrom. Zum einen können sie aus der Umgebung angesaugt werden, sind Produkte des Verbrennungsprozesses oder stammen aus der Maschine selbst. Durch

den Abtrag der Wärmedämmschicht geht die Hitzeschutzwirkung verloren, was zu einer Überhitzung und nachfolgend zum Versagen des Bauteils führen kann [37].

2.2.4 Schädigung durch Interdiffusion

Die strukturelle Stabilität von Haftvermittlerschichten ist ein entscheidender Faktor, wenn ihre Schutzwirkung über längere Zeiträume bei hohen Temperaturen beibehalten werden soll. Die Degradation der Beschichtungen erfolgt nicht nur aufgrund der Ausbildung einer schützenden Oxidschicht, sondern auch durch Interdiffusion mit dem Substrat. Die Diffusion von Legierungselementen aus dem Substrat in die Haftvermittlerschicht und umgekehrt beeinflusst nicht nur die Oxidationsbeständigkeit, sondern verändert auch die Mikrostruktur der äußeren Zone der Superlegierung, was eine Änderung der mechanischen Eigenschaften hervorrufen kann [10, 38]. So konnte z.B. bei manchen MCrAlY-Legierungen mit hoher Cr-Aktivität die Bildung geschlossener Carbidsäume an der Grenzfläche zwischen Haftvermittlerschicht und Grundwerkstoff beobachtet werden. Die nachfolgenden Temperaturänderungen im Rahmen zyklischer Oxidationsversuche initiierten aufgrund der thermisch induzierten Spannungen Risse in der spröden Carbidgephase, die zur Ablösung der Haftvermittlerschicht vom Grundwerkstoff führten. [39] Die Interdiffusion zwischen der Haftvermittlerschicht und dem Substrat ist temperaturaktiviert und nimmt mit steigenden Temperaturen zu.

2.3. Oxidationstheorie nach Wagner

In der Regel reagieren Metalle in Kontakt mit umgebender Gasatmosphäre und bilden thermodynamisch stabilere Verbindungen wie Oxide, Sulfide, Carbide, Nitride usw. Bei Raumtemperatur laufen die entsprechenden Reaktionen langsam ab. Mit steigenden Temperaturen nimmt allerdings die Reaktionsrate rapide zu, so dass der Widerstandsfähigkeit der Metalle gegen z.B. Oxidation bei technischen Anwendungen eine überragende Rolle zukommt. Die chemische Reaktion von Metall M und Sauerstoffmolekül O₂ kann dann wie folgt beschrieben werden (2):



Die treibende Kraft für die Metall-Sauerstoff-Reaktion ist die Änderung der Gibbs'schen freien Energie (3):

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K \quad (3)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und K die Gleichgewichtskonstante. Für den Fall des thermodynamische Gleichgewichts ($\Delta G=0$) reduziert sich die Gleichung (3) zum folgenden Ausdruck (4):

$$\Delta G_0 = -RT \ln K \quad (4)$$

Die freien Bildungsenthalpien der Oxide als Funktion der Temperatur werden normalerweise in sogenannten Ellingham-Diagrammen zusammengefasst (Abbildung 7). Das Oxid mit geringerer freier Bildungsenthalpie besitzt höhere thermodynamische Stabilität [40].

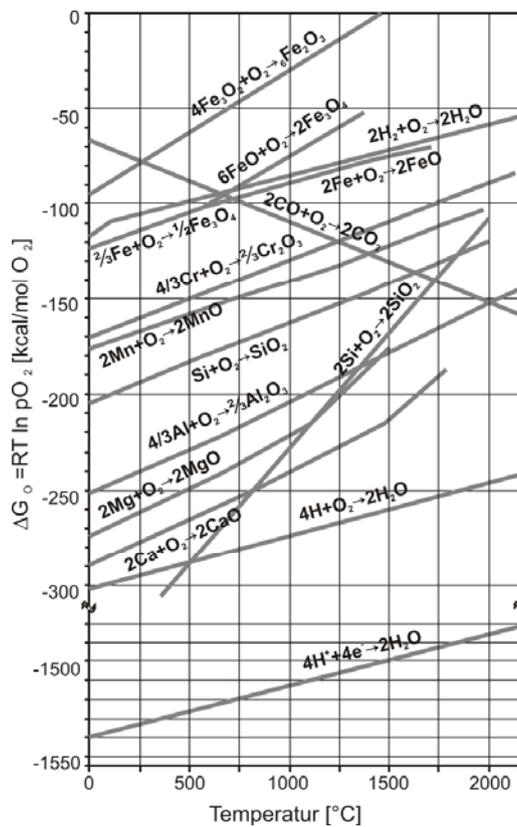


Abbildung 7: Ellingham-Diagramm

Im Falle der MCrAlY-Beschichtung wäre Aluminiumoxid das stabilste Oxid. Für folgende Reaktionsgleichung (5):



ergibt sich dann die Gleichgewichtskonstante zu (6):

$$K = \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot p_{O_2}^{3/2}} \quad (6)$$

Kombiniert man die Gleichung (3) mit der Gleichung (5) lässt sich der Zersetzungsdruck, der Sauerstoffpartialdruck, bei dem Metall und Oxid koexistieren, folgendermaßen ausdrücken (7):

$$p_{O_2} = \frac{a_{Al_2O_3}^{2/3}}{a_{Al}^{4/3}} \cdot \exp\left[\frac{2\Delta G_0}{3RT}\right] \quad (7)$$

Durch Oxidationsvorgänge wird das Aluminium aus dem Metall verbraucht, so dass die Aluminiumaktivität in der Legierung mit der Oxidationszeit abnimmt. Das Aluminiumoxid wird sich bis zu dem Zeitpunkt bilden, bei dem die Aluminiumaktivität soweit abgesunken ist, dass der Sauerstoffpartialdruck an der Oxid-Metall-Grenzfläche zu dem Wert ansteigt, bei dem sich weitere, weniger stabile Oxide der übrigen Legierungsbestandteile bilden können. Zur Beschreibung der Kinetik des Oxidationsprozesses wurden folgende Annahmen getroffen. Nach Ausbildung einer kontinuierlichen Oxidschicht bestimmt die Diffusion von Reaktanten (Kationen und/oder Anionen) durch das Oxid die Oxidwachstumsrate. Beide Gas-Oxid- und Oxid-Metall-Grenzflächen befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Oxidschicht ist dicht, porenfrei und weicht nur wenig von der Stöchiometrie ab. Entsprechend dem 1. Fick'schen Gesetz ergibt sich der Diffusionsstrom von Reaktanten (J_i) zu (8) [40]

$$J_i = -D_i \cdot \frac{d\mu_i}{dx} \quad (8)$$

Dabei ist D_i der Diffusionskoeffizient und μ_i das chemische Potenzial vom Reaktant i .

Unter der Annahme, dass sich ein thermodynamisches Gleichgewicht auf beiden Grenzflächen eingestellt hat, vereinfacht sich die Gleichung (7) zu (9):

$$j_i = \frac{1}{V_{ox}} \cdot \frac{dx}{dt} = D_i \cdot \frac{\mu'' - \mu'}{x} \quad (9)$$

Durch Integration erhält man folgenden Ausdruck (10):

$$x = k_p \cdot t^{1/2} \quad (10)$$

Wobei k_p die parabolische Oxidationskonstante wie folgt definiert ist (11):

$$k_p = (2D_i \cdot V_{ox} \cdot (\mu'' - \mu'))^{1/2} \quad (11)$$

Da in den realen MCrAlY-Systemen (M: Fe, Ni, Co) experimentell die subparabolische Zeitabhängigkeit ($n < 0.5$) ermittelt wurde [39, 41], ist es sinnvoll die obige Gleichung (Gl.9) allgemeiner zu formulieren (12):

$$x = k \cdot t^n \quad (12)$$

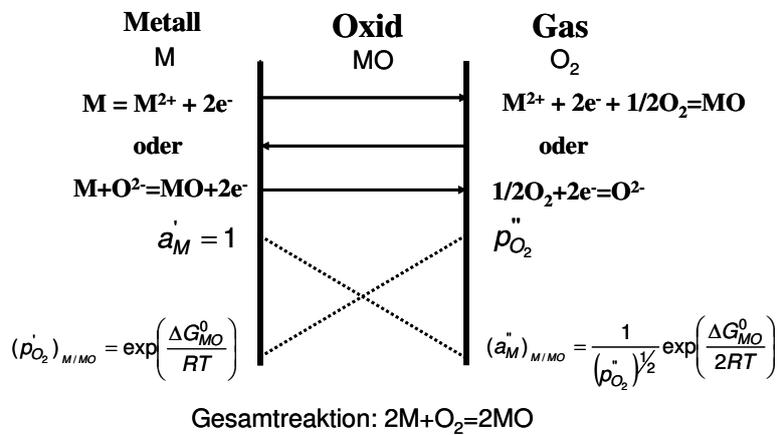


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Oxidwachstumsprozesses nach dem Modell von Wagner [40]

2.4. Oxidwachstum auf MCrAlY-Schichten

Die langfristige Schutzwirkung der MCrAlY-Schichten beruht darauf, dass das Aluminiumreservoir ausreichend ist, um eine schützende α -Al₂O₃ auszubilden. Wird eine kritische Al-Konzentration im Laufe der Zeit durch Verarmung unterschritten, so können sich Oxide anderer Legierungselemente

bilden. Nach Wagner lässt sich die Mindestkonzentration von Aluminium, die zum Übergang von der inneren zur äußeren Oxidation notwendig ist, wie folgt ermitteln (13) [40]:

$$N_{Al} = \left[\frac{\pi \cdot g^*}{2\nu} N_O^{(s)} \frac{D_O V_m}{D_{Al} V_{ox}} \right]^{1/2} \quad (13)$$

Dabei sind D_O und D_{Al} die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff bzw. Aluminium in der Legierung, $N_O^{(s)}$ die Sauerstofflöslichkeit in der Legierung, V_m und V_{ox} das Molvolumen von Metall bzw. Oxid und g^* der kritische Wert für den Anteil von Oxid, ab dem der Übergang von der inneren zu der äußeren Oxidschichtbildung stattfinden soll (mit $g=f(V_{ox}/V_m)$). Daraus lässt sich folgern, dass die zur Deckschichtbildung erforderliche Mindestkonzentration von Aluminium verringert werden kann, entweder durch Reduktion von $N_O^{(s)}$ also niedrigerem p_{O_2} oder niedrigerem D_O oder durch verstärkten Diffusionsfluss von Aluminium nach außen über D_{Al} . In einem Ni-Al-System beträgt sie ungefähr 17 Gew.-% bei 900°C in Luft und nimmt mit steigenden Temperaturen ab [40].

Chromzusätze in dem NiAl-System fördern die selektive Oxidation von Aluminium. Zum Beispiel kann durch Chromzusätze im Bereich von 10 Gew.-% die Bildung äußerer Aluminiumoxiddeckschichten auf Legierungen erreicht werden, die Aluminiumgehalte im Bereich von 5 Gew.-% aufweisen. Da hohe Aluminiumgehalte im Allgemeinen zu Versprödung durch Bildung intermetallischer Phasen beitragen, ermöglichte dieser Effekt die Entwicklung von duktileren Legierungen und Schichten.

Damit die Effekte der Zusammensetzung auf die Oxidation besser überblickt werden können, werden oft die empirisch ermittelten Daten in sogenannten Oxidkarten zusammengefasst. So zeigt die Oxidkarte von NiCrAl drei unterschiedliche Regionen mit unterschiedlichem Oxidationsverhalten (Abbildung 9):

- I. NiO-Deckschicht + innere Oxidation von Al_2O_3/Cr_2O_3
- II. Cr_2O_3 -Deckschicht + innere Oxidation von Al_2O_3
- III. Al_2O_3 -Deckschicht

Tatsächlich treten im Ni-Cr-Al-System auch Mischoxide wie $NiCrO_4$, $NiCrO_3$, $NiCr_2O_4$ oder $NiAl_2O_4$ auf, so dass die Oxidkarten meistens die tatsächlichen Verhältnisse nur vereinfacht darstellen.

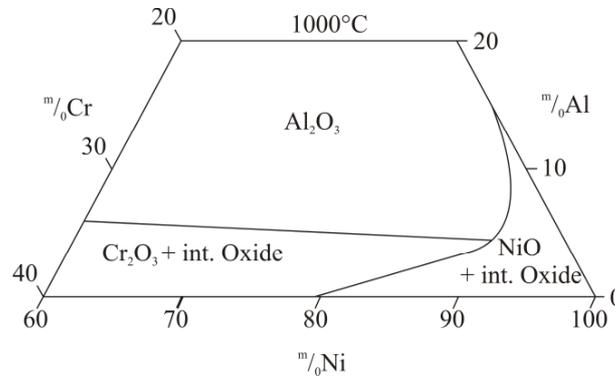


Abbildung 9: Oxidkarte des Systems Ni-Cr-Al bei 1000°C [39]

Die oft praktizierte Zugabe von Kobalt wirkt sich nicht unmittelbar auf das Oxidationsverhalten entsprechender Legierungssysteme aus. Vielmehr soll sie mechanische Eigenschaften (z.B. Kriechbeständigkeit) durch Änderung der Stapelfehlerenergie bzw. der Phasenzusammensetzung günstig beeinflussen. Die Zusätze von Kobalt in γ' -verfestigte Legierungen sollen so die Stapelfehlerenergie der γ -Phase reduzieren. Dabei ist die Stapelfehlerenergie (eng. stacking fault energy (SFE)) von reinem Ni ungefähr 300 mJm^{-2} und die von reinem Co nur 25 mJm^{-2} . Die Reduktion der Stapelfehlerenergie erhöht die Kriechbeständigkeit der γ -Phase [42]. Außerdem wird berichtet, dass Co durch größere Aluminiumlöslichkeit in der γ -Phase die Anteile von γ' reduziert und die von γ erhöht [43]. Dadurch sollte sich das γ -Phasenfeld in Richtung der höheren Aluminiumkonzentration ausdehnen. Co soll außerdem die Löslichkeit von Cr in γ erhöhen, wodurch die Anteile von α -Cr und der topologisch dicht gepackten Phasen (TCP: topologically close packed) abnehmen sollten [44].

Oft werden den MCrAlY-Legierungen geringe Zusätze an sauerstoffaffinen und chemisch aktiven Elementen wie Yttrium zugegeben. Die Zugabe von diesen reaktiven Elementen ist unerlässlich, weil sie die Schichthftung erheblich verbessern. Wird Yttrium allerdings in größeren Mengen zulegiert, so bilden sich als zweite Phasen in der Oxidschicht verschiedene Yttriumaluminat $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG: Yttrium-Aluminium-Granat), $YAlO_3$ (YAP: Yttrium-Aluminium-Perovskit) und $Y_4Al_2O_9$ (YAM: Yttrium-Aluminium-Oxid monoklin). Diese können sich unter Umständen nachteilig auf die Schichthftung auswirken, weil zusätzliche thermisch induzierte Spannungen aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Al_2O_3 und Yttriumaluminatverbindungen eingeleitet werden, die zweiten Phasen zusätzliche Spannungskonzentrationsstellen darstellen und sie auch den schnellen Transport von Sauerstoff durch die Oxidschicht befördern. Zu wenig Yttrium führt zu einem schnellen Versagen der Oxidschicht durch Abplatzen. Dies macht

deutlich, wie wichtig es ist, die richtige Konzentration von Yttrium in der Beschichtung einzustellen. Die Schwierigkeit besteht darin, dass die Yttriumkonzentration in der Schicht (typisch im 0,1 Gew.-%-Bereich) oft großen Schwankungen unterworfen ist. Die Schwankungen sind darauf zurückzuführen, dass die komplizierte Herstellungskette von MCrAlY-Haftvermittlerschichten vom Hersteller nur schwer zu kontrollieren ist und daher oft nicht reproduzierbar abläuft [45, 46].

Während der Abscheidung durch Vakuumplasmaspritzen reagieren so das metallische Yttrium und Aluminium im aufgeschmolzenen Pulvergut mit dem Restsauerstoff in der Vakuumkammer und bilden Oxide, die in der Haftvermittlerschicht zwischen den einzelnen Auftragslagen fein verteilt vorliegen. Damit liegt die Konzentration des frei verfügbaren nicht gebundenen metallischen Yttriums real weit unterhalb der nominellen Zusammensetzung. Als eine weitere Quelle für die Yttriumverarmung könnte sich die Vakuumwärmebehandlung erweisen, die normalerweise im Anschluss auf den Beschichtungsprozess durchgeführt werden muss, um die gewünschte Mikrostruktur im Substrat einzustellen.

2.5. Einfluss der reaktiven Elemente

Für die Entwicklung von Hochtemperaturwerkstoffen ist das Verständnis über Diffusionsprozesse in den Korrosionsprodukten notwendig. Die Zugabe von Dotierungselementen wie Cer, Lanthan, Yttrium usw. führt zu einem verbesserten Korrosionswiderstand aufgrund der besseren Oxidhaftung. Der sogenannte „Reactive Element Effect“ umfasst mehrere Phänomene, die das Verhalten und die Rolle des reaktiven Elementes bestimmen. Obwohl in der Wissenschaftsgemeinde über die Wirkungsweise der reaktiven Elemente immer noch kontrovers diskutiert wird, wurden während der letzten Dekaden erhebliche Fortschritte in Bezug auf das Verständnis des Effekts gemacht. Im Folgenden wird dazu ein Überblick gegeben.

2.5.1 Schwefel-Effekt

Der negative Effekt von Schwefel auf die Oxidschichthaftung, der oft an der Grenzfläche zwischen Oxid und Metall segregiert und dort zum vorzeitigen Abplatzen der Oxidschicht führt, wurde von vielen Autoren untersucht [47-52]. Schwefel, der normalerweise als Verunreinigung in Metallen vorliegt, scheidet sich an der Grenzfläche zwischen Oxid und Metall aus und schwächt deren Bindung. Die reaktiven Elemente wirken diesem Mechanismus aufgrund der hohen chemischen

Affinität zu Schwefel entgegen, indem sie schnell mit Schwefel reagieren und so seine Segregation an der Grenzfläche verhindern [53, 54].

Mehrere Autoren haben in ihren Untersuchungen zeigen können, dass die Entschwefelung durch Wasserstoffglühung oder schmelzmetallurgische Methoden die Oxidhaftung auf den Superlegierungen deutlich verbessert [49-51, 55, 56]. Chemische Analysen haben ergeben, dass nur die Konzentrationen von S und C durch Wasserstoffglühen beeinflusst wurden, so dass der Schluss gezogen werden konnte, dass das vorzeitige Abplatzen der Oxidschichten durch die Wirkung dieser beiden Elemente negativ beeinflusst wurde.

Andere Autoren haben angedeutet, dass auch andere Verunreinigungen wie C, N, O und Na eine große Rolle bei der Oxidhaftung spielen könnten [52, 57-59]. Kohlenstoff steht schon lange unter Verdacht, eine gewichtige Rolle bei der Oxidhaftung zu spielen. Allerdings hat es sich als schwierig herausgestellt, seinen Einfluss auf die Haftung eindeutig nachzuweisen [60].

2.5.2 Änderung des Oxidwachstumsmechanismus

Die ^{18}O -Tracerversuche kombiniert mit SIMS oder NRA haben sich als eine verlässliche Methode zur Identifizierung des Oxidschichtwachstumsmechanismus erwiesen. Die Tracer-Experimente an verschiedenen aluminiumoxidbildenden Legierungen zeigen einen Wechsel des Oxidwachstumsmechanismus von dem kombinierten Beitrag von Sauerstoffanionen und Aluminiumkationen für den Fall der Abwesenheit von reaktiven Elementen zur vorwiegenden Sauerstoffdiffusion bei Vorhandensein von reaktiven Elementen [41, 61-65]. Eine Änderung des Schichtwachstumsmechanismus geht mit der Änderung der Oxidschichtwachstumsrate und -morphologie einher. Es sollte auch nicht unerwähnt bleiben, dass auch die Oxidschichthaftung positiv beeinflusst werden sollte, weil die Leerstellenkondensation an der Oxid-Metall-Grenzfläche für einen vorwiegend durch Sauerstoffanionendiffusion erfolgenden Oxidwachstum ausbleiben sollte.

Ein wichtiger Aspekt ist, dass bei zu hoch gewählten Konzentrationen von reaktiven Elementen eine Erhöhung der Oxidwachstumsrate auftritt, da die zunehmende innere Oxidation einen zusätzlichen Massenzuwachs auslöst und der Einbau von RE-Oxiden in die Oxidschicht die Schichtwachstumsrate erhöht. Die RE-Oxide bieten nämlich schnelle Diffusionswege für Sauerstoff aufgrund der ausgeprägten Defektstruktur im Sauerstoffanionenuntergitter.

In allen aluminiumoxidbildenden Legierungen führt die Zugabe von reaktiven Elementen zu einer Modifizierung der Schichtmikrostruktur von der globularen zu einer kolumnaren Struktur [66-68].

2.5.3 Änderung der Grenzflächenenergie

Theoretische Berechnungen [69-71] und experimentelle Studien [72, 73] deuten darauf hin, dass die an den Grenzflächen segregierenden Elemente wie Schwefel oder Reaktivelemente die Grenzflächenenergien ändern können. Sie beeinflussen damit nicht nur die Haftung des Oxids, sondern stabilisieren auch die Poren, die sich an der Oxid-Metall-Grenzfläche ausbilden. Eine Hypothese besagt, dass eine „saubere“ und porenfreie Metall-Oxid-Grenzfläche von sich aus eine starke Bindung aufweist [50]. Die verbesserte Haftung müsste dann durch Entschwefelung der Legierung zu erreichen sein. Neue Untersuchungsergebnisse zeigen, dass entschwefelte nicht dotierte Legierungen nicht an die Oxidhaftung der mit Reaktivelementen dotierten Gegenständen heranreichen [73]. Deswegen kann die Hypothese über verbesserte chemische Bindung zwischen Metall und Oxid durch eine Änderung der Grenzflächenenergie bei Zugabe von Yttrium nicht vollständig ausgeschlossen werden.

2.5.4 Mechanical keying/pegging

Die Bildung von Oxidfingern („Oxide Pegs“) durch innere Oxidation der reaktiven Elementen unter der Oxidschicht und die dadurch entstehende mechanische Verzahnung zwischen Metall und Oxid wurde lange als der entscheidende Faktor gesehen, der die Oxidhaftung verbessert [28, 74]. Allerdings wurde die verbesserte Haftung auch bei den Legierungen beobachtet, die aufgrund reduzierter Zugabe von reaktiven Elementen keine „Pegs“ ausbildeten [75, 76]. Auch die Beobachtungen, dass ODS-Legierungen keine „Pegs“ bilden und trotzdem gute Oxidschichthaftung aufweisen [65], sprechen dafür, dass die „Pegs“ vielleicht vorteilhaft sind, aber nicht unbedingt notwendig, um die Haftung zu verbessern.

2.5.5 Porenbildung an den Grenzflächen

Die Porenbildung an den Grenzflächen reduziert den Kontakt zwischen Substrat und Oxidschicht und ist in einigen Legierungssystemen, wie z.B. RE-freies NiAl, die primäre Ursache für

Oxidschichtabplatzung [54, 77-80]. Wenn Poren und Hohlräume durch den Kirkendall-Effekt unter der Deckschicht oder durch Kondensation von Leerstellen entstehen, dann muss die Zugabe von Reaktivelementen die relativen Diffusionsraten, die Leerstellenkonzentration oder eine anderes Aspekt des Oxid-Metall-Systems ändern. Alternativ könnte Schwefel die Porenbildung durch Segregation an Grenzflächen beeinflussen und so die Wachstumsrate von Poren vergrößern [54, 58]. Wenn die reaktiven Elemente den Schwefel abbinden oder auf andere Weise dessen Grenzflächensegregation verhindern, sollte die nachteilige Wirkung von Schwefel an der Metall-Oxid-Grenzfläche verhindert werden.

Ein anderes Modell geht von der Vorstellung aus, dass verteilte RE-Oxide als Senken für Leerstellen fungieren und so die Entstehung von Poren bzw. Hohlräumen an den Grenzfläche unterbinden [81-83].

2.5.6 Verformbarkeit des Oxids

Ein Anstieg der Verformbarkeit (Kriechen) bei Dotierung des Metalls mit Yttrium wurde aufgrund der geringeren Korngrößen im Oxid angenommen. Die Kornstruktur des Oxids ist zwar gestreckt lang gezogen, aber nicht merklich kleiner als die von Legierungen ohne Yttriumzugabe. Ferner zeigten neueste Untersuchungen von feinkörnigem Aluminiumoxid hoher Reinheit, dass die Addition von Reaktivelementen eigentlich die Kriechfestigkeit erhöht [84]. Das mit RE dotierte Oxid scheint demnach sogar widerstandsfähiger gegenüber einer Verformung zu sein.

2.5.7 Dotierung des Oxids

Eine andere These besagt, dass die reaktiven Elemente die Oxidschicht dotieren und so die Defektstruktur des Oxids beeinflussen [85]. Bis jetzt konnten zwei Dinge geklärt werden. Zum einen wird die Defektstruktur in erster Linie durch den Einbau von Kationen aus dem Grundmaterial beeinflusst. Zum anderen ist die Löslichkeit der Reaktivelemente im Oxid so gering, dass sie einen sehr geringen Einfluss auf die Defektstruktur ausüben [86]. Die Reaktivelemente sind hauptsächlich als eine zweite Phase bzw. Korngrenzenausscheidung vorzufinden aber nicht in Lösung [62].

2.6. Spannungsaufbau in den Oxidschichten

Der Aufbau und die Relaxation von Spannungen und die Fähigkeit der Legierungen, die Oxidschicht auszuheilen, falls von Spannungen verursachte Risse oder Abplatzungen auftreten, sind wichtige Gesichtspunkte in der Hochtemperaturoxidation von den Legierungen. Spannungen in der Oxidschicht können vielfältige Ursachen haben. Sie können natürlich extern eingeleitet werden, durch Kräfte, die von außen auf die oxidierende Komponente einwirken. Zusätzliche Spannungen werden aber auch durch Oxidation selbst erzeugt, z.B. durch thermisch induzierte Spannungen und Wachstumsspannungen.

2.6.1 Thermisch induzierte Spannungen

Aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Metall und Oxid entstehen bei Temperaturänderungen Spannungen in den einzelnen Schichten. Die entstehende mittlere Spannung in der Oxidschicht lässt sich mit folgender Gleichung abschätzen (14) [87]:

$$\sigma_{in} = \frac{\frac{E_{ox}(T)}{1-\nu_{ox}} \cdot [\alpha_{ox}(T) - \alpha_s(T)] \cdot \Delta T}{1 + \frac{h_{ox}}{h_s} \cdot \frac{E_{ox}(T)}{E_s(T)} \cdot \frac{1-\nu_s}{1-\nu_{ox}}} \quad (14)$$

Hierbei sind E und ν der E-Modul bzw. die Querkontraktionszahl, α der Wärmeausdehnungskoeffizient, ΔT das Temperaturinkrement und h die Dicke. Die Indizes s und ox beziehen sich auf das Substrat und die Oxidschicht.

Die unebenen Topographien realer Materialoberflächen führen zur Entstehung zusätzlicher Spannungskomponenten, der sogenannten out-of-plane Spannungen, die senkrecht zur Oxid-Metall-Grenzfläche wirken. Abhängig davon, ob die Oberfläche konvex bzw. konkav ist, bauen sich dann entsprechend Zug- bzw. Druckspannungen auf [88].

2.6.2 Wachstumsspannungen

Der früheste Versuch den Ursprung von intrinsischen Wachstumsspannungen zu beschreiben wurde von Pilling und Bedworth unternommen. In ihrer Arbeit beschreiben sie die Umwandlung des

Metallgitters in das Oxidgitter, die meistens über das so genannte Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBR: **P**illing **B**edworth **R**atio) eine Volumenänderung einbezieht, [89]. Das Pilling-Bedworth-Verhältnis ist durch den Quotienten aus dem Volumen des gebildeten Oxids und dem Volumen des konsumierten Metals gegeben. Zu unterscheiden sind dabei drei Fälle (Abbildung 10) [90]:

- 1) $PBR < 1$: poröse, schlecht haftende Oxide
- 2) $PBR > 1$ und < 2 : kompakte kontinuierliche schützende Oxidschichten
- 3) $PBR > 2$ schlecht haftende abplatzende Oxidschichten

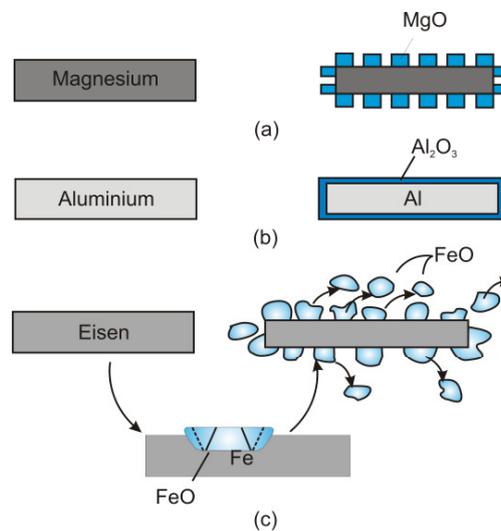


Abbildung 10: Drei unterschiedliche Oxidformen abhängig vom Volumenverhältnis zwischen Metall und Oxid a) Magnesium mit poröser Oxidschicht, b) Aluminium mit schützender, haftender und dichter Oxidschicht und c) Eisen mit Wüstit, das von der Oberfläche abplatzt und schlechten Schutz bietet [90]

Das Oxidationsprodukt besitzt ein molares Volumen, das sich von dem des Metals unterscheidet. Diese Volumenunterschiede verursachen eine isotrope Dehnung, die folgendermaßen beschrieben werden kann [89, 91] (15):

$$\varepsilon_{gr} = \omega \cdot (\sqrt[3]{PBR} - 1) \quad (15)$$

Durch diese einfache Analyse lassen sich die Spannungen gut qualitativ abschätzen, insbesondere ob sich Zug- oder Druckspannungen ausbilden. Allerdings werden sie oft überschätzt, so dass es oft notwendig ist, diese durch einen empirischen Relaxationsfaktor ω auf ein realistisches Niveau zu korrigieren.

Dieses Modell setzt außerdem voraus, dass nur die nach innen wachsenden Oxidschichten Spannungen entwickeln können. Experimentell wurde aber nachgewiesen, dass auch andere durch Kationendiffusion nach außen wachsende Oxidschichten nicht vernachlässigbare Spannungen vorweisen können. Um diesem Sachverhalt gerecht zu werden, schlugen Rhines und Wolf vor, dass neues Oxid aufgrund der gegenläufigen Diffusion der Kationen und Anionen auch an den Korngrenzen entstehen kann [92]. Durch das laterale Oxidwachstum entstehen dann Druckspannungen in der Oxidschicht.

Ein weiterer Beitrag zu den Wachstumsspannungen findet seine Ursache in der Epitaxie [93]. Das Wachstum dünner Schichten auf dem Substrat geht generell mit der Inkompabilität von den beiden Kristallgittern einher. Aufgrund der Gitterfehlانpassung entwickeln sich dabei Eigenspannungen an der Metall-Oxid-Grenzfläche. Für dicke Oxidschichten (mehr als $1\mu\text{m}$) ist der Beitrag der Epitaxie allerdings vernachlässigbar.

Die Wachstumsspannungen können aufgrund geometrischer Effekte beeinflusst werden. Abhängig davon, wo sich das neue Oxid bildet und ob die Oberflächen konvex oder konkav sind, bauen sich Eigenspannungen mit unterschiedlichen Vorzeichen auf [88] (Abbildung 11).

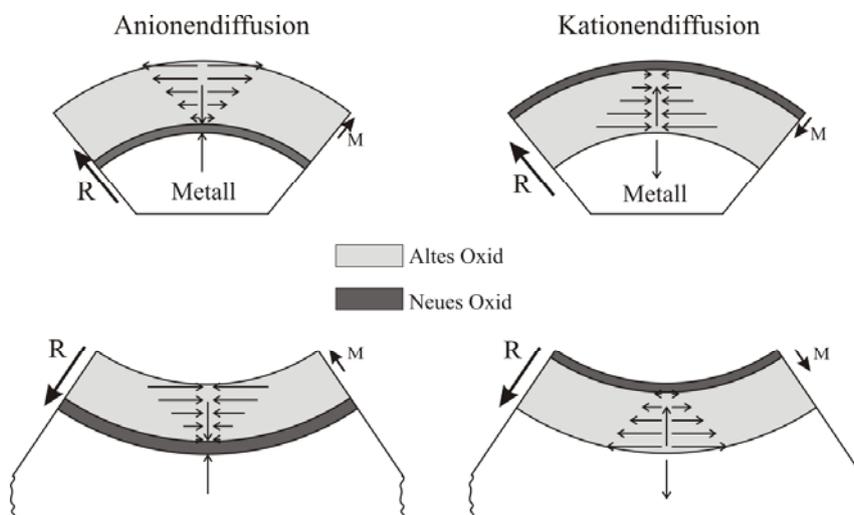


Abbildung 11: Aufbau von Wachstumsspannungen bei Oxiden an gekrümmten Oberflächen

Auch Phasenumwandlungen können durch Volumenänderung zur Entstehung von Wachstumsspannungen beitragen. So kann Aluminiumoxid in der Oxidschicht insbesondere für $T \leq 1000^\circ\text{C}$ in verschiedenen Modifikationen vorliegen, einer stabilen Phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und mehreren

metastabilen Phasen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Korund kristallisiert im trigonalen System parallel (0001) in Form von Tafeln und Rhomboedern. Die Struktur wird durch Sauerstoffebenen senkrecht zur c-Achse gebildet. In der hexagonal dichtesten Packung sind $2/3$ der Oktaederplätze durch Al besetzt; die Koordinationszahl (KZ) des Aluminiums ist 6, die des Sauerstoffs 4 (verzerrtes Tetraeder). Generell ist $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch ein verzerrtes Spinellgitter mit kubisch dichter Packung und einer mehr oder weniger stark fehlgeordneten Anionenpackung gekennzeichnet. In den Lücken der Anionenpackung sind die Anionen statistisch verteilt, wobei wegen der Stöchiometrie je Elementarzelle $2/3$ Kationenplätze unbesetzt bleiben [94, 95]. Unbesetzte Tetraederplätze bzw. Oktaederplätze führen zu einer verringerten Dichte und zur Fähigkeit, Fremdionen einzulagern. $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ geht aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch Umordnung von Kationen auf die interstitiellen Gitterplätze des Sauerstoffanionengitters hervor. Das Sauerstoffanionengitter wäre von dieser Umordnung bis auf kleinere homogene Gitterverzerrungen nicht berührt. In dem Anfangsstadium der Oxidation bilden sich metastabile Phasen des Aluminiumoxids, die sich mit der Zeit in das thermodynamisch stabile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ umwandeln. Die damit verbundene Volumenschumpfung verursacht Zugspannungen und Risse [55].

3. Zielsetzung der Arbeit

Das Versagen der Wärmedämmschichten wird in den meisten Literaturquellen mit der Oxidschichtbildung korreliert. In der vorliegenden Arbeit wurden Einflüsse der BC-Zusammensetzung auf die Oxidschichtbildung und somit die Lebensdauer der Wärmedämmschichten untersucht. Es ist aus der Literatur bekannt, dass das Wachstum und die Morphologie der Oxidschicht nicht nur von der Zusammensetzung der Hauptelemente Ni, Co, Cr und Al abhängen, sondern auch stark durch die reaktiven Elemente beeinflusst werden [85, 96]. Die geringen Zusätze von Reaktivelementen (z.B. Y) spielen eine entscheidende Rolle für die Haftung von thermisch aufwachsenden Aluminiumoxidschichten (TGO) und somit für die TBC-Lebensdauer. Als Problem hat sich in der Praxis herausgestellt, dass der Yttriumgehalt aufgrund der sehr komplexen Herstellung von Wärmedämmschichten erheblichen Schwankungen unterworfen ist, was sich unmittelbar auf die Lebensdauer auswirkt.

Der Aluminiumgehalt hat auch einen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung der Haftvermittlerschicht. Insbesondere während der Anfangsstadien der Oxidation entscheidet die epitaktische Beziehung zwischen Metallgitter und Oxidgitter, welche Aluminiumoxidmodifikation sich zuerst ausbildet. So entsteht auf β -NiAl zunächst die metastabile θ -Al₂O₃-Modifikation, während auf γ -Ni(Co,Cr,Al) von Anfang an das stabile α -Al₂O₃ aufwächst. Mit der Zeit wird sich das thermodynamisch stabile α -Al₂O₃ auch auf β -NiAl durchsetzen. Die damit verbundene Volumenschrumpfung verursacht neben den Zugspannungen, die oft in der Rissbildung münden, auch den Einbau von Defekten (z.B. Poren, Leerstellen, Mischoxide mit YSZ etc.) in die Oxidschicht. Die defektbehaftete Oxidmorphologie kann den Versagenszeitpunkt negativ beeinflussen. Ein weiterer wichtiger Faktor, der die Oxidwachstumsrate bzw. die Haftung beeinflusst, ist der Grundwerkstoff. Dieser kann nicht nur zu einer veränderten Bondcoatzusammensetzung durch Interdiffusion führen, sondern hat aufgrund seiner mechanischen und physikalischen Eigenschaften bei der Hochtemperaturlagerung einen entscheidenden Einfluss auf den Spannungszustand in der Oxidschicht [97].

Weil eine Korrelation der Lebensdauer der Wärmedämmschichten mit der Bondcoatzusammensetzung/Gefüge aufgrund der Variation der Herstellungsparameter oft schwierig ist, wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, die herstellungsbedingten Einflüsse zu minimieren, indem:

- I. Ein Grundwerkstoff (IN738LC) verwendet wurde

- II. Pulver bei einem Hersteller bezogen wurde
- III. Die Auftragung von der Haftvermittlerschicht bei einem Hersteller erfolgte
- IV. Die gleichen Vorbehandlungsparameter zur Anwendung kamen (Wärmebehandlungsparameter: Vakuum, Temperatur; Oberflächenvorbehandlung usw.)

Um eventuelle Einflüsse des Grundwerkstoffs bzw. der Wärmedämmschicht auf das Oxidationsverhalten des Bondcoats zu ermitteln, wurden auch Overlaycoatings und freistehende Schichten untersucht. Die Vorteile des Einsatzes der freistehenden Schichten ergeben sich aus einer genaueren Kontrolle der einzelnen Probenparameter, wie z.B. Rauigkeit und/oder Dicke sowie der Anwendbarkeit von experimentellen Methoden wie Thermogravimetrie, Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS), Dilatometrie und Schichtanalyse mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma. (ICP-MS: Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometry).

Obwohl es schon lange Zeit bekannt ist, dass die Zugabe von reaktiven Elementen (Y, Zr, La, Ce, Hf etc.) das Oxidationsverhalten von MCrAl-Legierungen und -Schichten verbessert, sind bis jetzt kaum Studien über Strategien zur Optimierung der Zugabe solcher Zusätze mit dem Ziel der Entwicklung neuer Schichtzusammensetzungen mit der maximalen Komponentenlebensdauer unter Berücksichtigung von Schichtveränderungen durch die einzelnen Herstellungsschritte vorhanden.

Eine Strategie könnte darin bestehen, die Beimengung von reaktiven Elementen richtig zu „dosieren“, so dass die positiven Effekte der Zugabe wie z.B. Verbesserung der Adhäsion erhalten bleiben, während die schädlichen Effekte wie starke interne Oxidation minimiert werden.

Eine andere Strategie könnte die Zugabe mehrerer reaktiver Elemente (z.B. Y und Zr) beinhalten. Diese Strategie zielt erstens darauf ab, eine defektbehaftete Oxidschicht zu erhalten und zweitens der Grenzfläche zwischen Oxid und Haftvermittlerschicht eine wellige Form zu verleihen. Ein typischerweise an der Oxid-Metall-Grenzfläche verlaufender Riss würde stoppen, sobald er das Druckspannungsfeld in den konkaven Regionen der welligen Grenzfläche erreicht. Verschiebt sich das Versagen in die Oxidschicht, so sollte die defektbehaftete Oxidschicht die die Risse antreibende Dehnungsenergie als Folge der thermisch induzierten und Wachstumsspannungen durch Rissablenkung abbauen.

Frühere Untersuchungen an den mit Y und Zr dotierten FeCrAl-Modelllegierungen haben gezeigt, dass nach Auslagerung das Zirkon in den Aluminiumoxidschichten in Form von ZrO₂-Teilchen

vorliegt. Dies hatte eine höhere Oxidwachstumsrate gegenüber der Referenz-FeCrAlY-Legierung ohne Zr zur Folge, führte jedoch zu einer verbesserten Beständigkeit der Oxidschicht gegen Abplatzen im zyklischen Ofentest. Die Oxidation von FeCrAl(Y,Zr) durchläuft während der Auslagerung vier unterschiedliche Phasen (Abbildung 12).

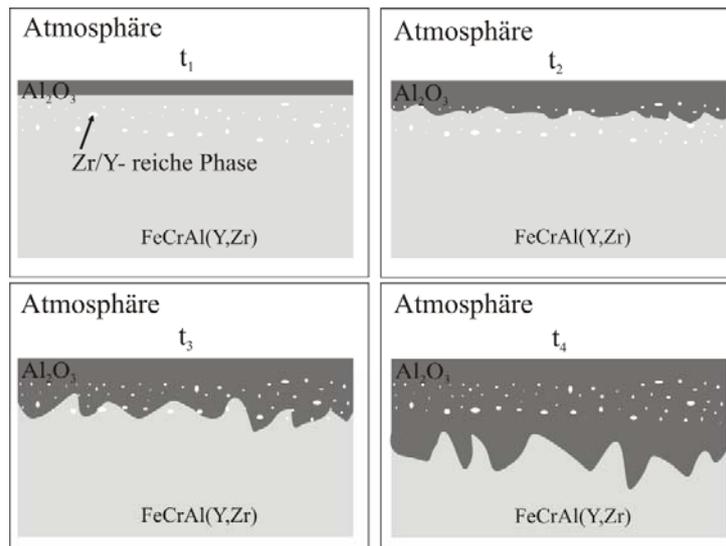


Abbildung 12: Schematische Beschreibung des Oxidationsmechanismus in Zr- und Y-haltigen Legierungen

In aluminiumoxidbildenden Legierungen, die neben Yttrium, Zirkonium oder Hafnium enthalten, tendieren diese Elemente aufgrund des niedrigen Zersetzungsdruckes bei Hochtemperatureinsatz zu innerer Oxidation und bilden fein verteilte kleine Oxidausscheidungen unterhalb der α -Al₂O₃-Schicht (**t**₁) [98]. Bei weiterer Oxidationsbelastung werden die Ausscheidungen in die nach innen wachsende Schicht eingeschlossen (**t**₂ und **t**₃). Die Zr/Y-reiche Oxidphasen besitzen eine sehr gute Sauerstoffionenleitfähigkeit und lösen lokal ein schnelles nach innen gerichtetes Oxidwachstum aus. Die Oxidation kann unter Umständen so rasant verlaufen, dass die Metallmatrixpartikel teilweise eingeschlossen werden. Sobald das Y/Zr-Reservoir in der Legierung verbraucht ist, nimmt die Oxidationsrate stark ab und gleicht sich der von undotiertem Aluminiumoxid an (**t**₄). Das Resultat des Zusatzes von Zirkonium oder Hafnium ist eine inhomogene defektbehaftete Al₂O₃-Schicht, durchsetzt mit vielen anderen Oxidphasen, deren Grenzfläche zur Haftvermittlerschicht eine erhebliche Welligkeit aufweist.

Eine weitere Fragestellung, die es im Rahmen dieser Arbeit zu beantworten galt war, ob die Aluminiumkonzentration in der Schicht, die sich erheblich auf die Phasenzusammensetzung der

Schicht und somit auf das Anfangsstadium der Oxidation auswirkt, sowie auch die Lebensdauer beeinflusst.

Ausgehend von den bisherigen aus der Literatur bekannten Arbeiten, in denen oft starke Schwankungen der ermittelten Lebensdauer der EB-PVD-Wärmedämmschichtsysteme festgestellt wurden, galt es weiterhin zu untersuchen, inwiefern die Herstellungsbedingungen die Effektivität der Reaktivelementzugabe beeinflussen.

Um alle diese Fragen beantworten zu können, wurden fünf unterschiedliche Schichtzusammensetzungen entwickelt. Eine kommerziell erhältliche NiCoCrAlY-Legierung wurde so modifiziert, dass der eine Legierungstyp eine hohe Yttriumkonzentration enthielt, während der andere eine niedrige aufwies. Bei der dritten Variante wurde dem yttriumreicheren NiCoCrAlY noch Zr beigemischt. Die anderen beiden Varianten unterscheiden sich hinsichtlich ihres Aluminiumgehaltes. Die aluminiumärmere Variante sollte während der Oxidation eine einphasige Morphologie mit γ -Ni-Mischkristall aufweisen, während die aluminiumreichere Variante aus β -NiAl bestehen sollte.

Im Rahmen der zyklischen und quasiisothermen Lebensdauerversuche wurde ermittelt, wie sich die einzelnen modifizierten MCrAlY-Haftvermittlerschichten in einem EB-PVD-Wärmedämmschichtsystem auf die Lebensdauer auswirken. Ausgehend davon wurden die herstellungsbedingten Parameter identifiziert, die das Reaktivelementreservoir und infolgedessen das Oxidationsverhalten der Haftvermittlerschicht beeinflussen. Der Einfluss geometrischer Faktoren (Probendicke, Oberflächenrauigkeit) sowie physikalischer Eigenschaften der Haftvermittlerschicht (Wärmeausdehnungskoeffizient, Spannungen in der Oxidschicht) auf das Oxidationsverhalten und folglich die Lebensdauer wurden ermittelt. Mögliche Implikationen beim Einsatz der Haftvermittlerschicht in Wasserdampf/Wasserstoff-Atmosphären wurden aufgezeigt. Zuletzt wurden die Lebensdauern von APS-Wärmedämmschichtsystemen experimentell ermittelt und ein Vergleich mit dem EB-PVD-Wärmedämmschichtsystem angestellt.

4. Experimentelles

4.1. Untersuchte Werkstoffe

Die untersuchten Materialien lassen sich in drei Gruppen unterteilen:

- Freistehende MCrAlY-Schichten: zur Herstellung von freistehenden Schichten wurden MCrAlY-Pulver mittels Vakuumplasmaspritzens auf eine Stahlträgerplatte aufgetragen. Die Schichtdicke betrug ungefähr 3mm. Unter Einsatz funkenerosiver Verfahren wurden aus dem Verbund MCrAlY-Proben mit den Abmessungen 10x10x2mm entnommen. Die Proben wurden im Anschluss mit einer Bohrung mit einem Durchmesser von 2mm versehen. Anschließend wurden die Proben auf die gewünschte Dicke, meist 1,5 bzw. 0,2mm, geschliffen. Die Oberflächenqualität entsprach dem Schliff mit Schleifmittel der Körnung P1200. Sollten die Proben mit SNMS untersucht werden, so wurde die Oberfläche zusätzlich mit der 1µm-Diamantpaste poliert. Vor der Auslagerung wurden die Proben mit Aceton und Ethanol gereinigt.
- Overlaycoatings auf IN738LC: Overlaycoatings mit einer Dicke von 0,2mm wurden auf 5mm dicke Platten aus IN738LC mittels Vakuumplasmaspritzens aufgetragen. Zur besseren Haftung wurde die Oberfläche des Substrats durch Sandstrahlen aufgeraut. Nach der Beschichtung wurde entsprechend der Vorschrift für IN738LC eine zweistufige Vakuumwärmebehandlung (1. 1120°C/2h; 2. 845°C/24h) durchgeführt.
- Wärmedämmschichtproben: Als Probenform kamen bei APS-Wärmedämmschichten zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 10mm und 20mm Länge zum Einsatz. Bei EB-PVD-Wärmedämmschichten hatten die Zylinderproben eine Länge von 30mm und einen Durchmesser von 10mm (Abbildung 13). Die Auftragung der MCrAlY-Haftvermittlerschicht auf Zylinder aus IN738LC erfolgte mittels VPS. Die Haftvermittlerschichten des Typs Gamma, Beta und Zr-mod. wurden dabei als zweilagige Schichten konzipiert, wobei die untere Lage aus Low Y Material bestand, während die obere Lage entsprechend die HVS-Varianten Gamma, Beta oder Zr-mod. enthielt (Tabelle 1). Hierdurch wurde eine bessere chemische Kompatibilität der äußeren Schicht mit dem Grundwerkstoff gewährleistet. Zusätzlich wurden Wärmedämmschichtproben mit Hf-mod. Bondcoatvariante untersucht, die im Rahmen eines Vorgängerprojekts umfangreich untersucht wurden. Vor der Auftragung der Wärmedämmschicht wurde eine zweistufige Wärmebehandlung entsprechend der Spezifikationen für den Grundwerkstoff IN738LC durchgeführt. Eine

besondere Oberflächenvorbehandlung vor der Abscheidung von **APS-Wärmedämmschichten** war nicht nötig, da die zur guten Haftung notwendige Rauigkeit der MCrAlY-Schicht durch Einsatz der Pulver in geeigneter Korngröße zustande kam. Vor der Abscheidung der **EB-PVD-Wärmedämmschichten** wurden hingegen die Proben einem Glättprozess unterzogen mit dem Zweck, die Rauigkeit zu entfernen. Dies ist notwendig, damit sich während der Beschichtung die kolumnare dehnungstolerante Mikrostruktur einstellt. Zudem sollen die out-of-plane Zugspannungen, die sich während Hochtemperaturlagerung auf den Rauigkeitsbergen einer rauhen Grenzfläche BC-Wärmedämmschicht entwickeln, vermieden werden. Die verwendeten EB-PVD- und APS-Wärmedämmschichten bestanden aus mit 6-8 Gew.-% teilstabilisiertem ZrO₂.

HVS Variante	Ni	Co	Cr	Al	Re	Y	Zr	Hf	Si
<i>Low Y</i>	Basis	25	17	10	1.4	0.3	0	0	0
<i>High Y</i>	Basis	25	17	10	1.4	0.6	0	0	0
<i>Gamma</i>	Basis	15	22	6	0	0.6	0	0	0
<i>Beta</i>	Basis	8	0	20	0	0.6	0	0	0
<i>Zr-mod.</i>	Basis	25	17	10	1.4	0.6	0.6	0	0
<i>Hf-mod.</i>	Basis	20	17	11.5	0	0.6	0	0.3	0.28

Tabelle 1: Nominelle chemische Zusammensetzung der untersuchten MCrAlY-Haftvermittlerschichten (HVS)

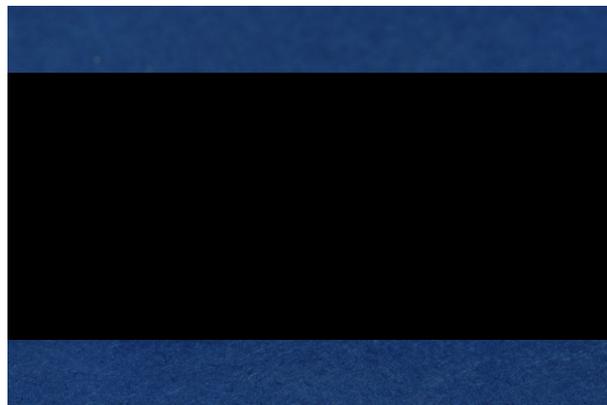


Abbildung 13: Makroaufnahme einer Wärmedämmschichtprobe für zyklische und quasiisotherme Oxidationsversuche

4.2. Oxidationsversuche

Durchgeführt wurden thermogravimetrische, isotherme und zyklische Oxidationsversuche bei unterschiedlichen Temperaturen in unterschiedlichen Atmosphären.

Um bei freistehenden Schichten die Oxidationskinetik zu bestimmen, wurden thermogravimetrische Versuche bei 1100°C durchgeführt. Zum Einsatz kam eine Thermowaage der Firma SETARAM mit einer Genauigkeit von $\pm 0.4\mu\text{g}$. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate betrug 90 K/min.

Zyklische Oxidationsversuche wurden bei 1100°C und 1050°C durchgeführt. Jeder Zyklus bestand aus einer Heizphase von 2 h gefolgt von einer Kühlphase von 15 min, in der die Probe mit Pressluft auf Raumtemperatur gekühlt wurde. Zur optischen Prüfung des Probenzustands bzw. Messung der Massenänderung wurden die Versuche alle 36h unterbrochen.

4.3. Nachuntersuchungsverfahren

Zur Analyse von oxidierten Proben wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Nachuntersuchungsverfahren eingesetzt, wie optische Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit Energie Dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX vom engl. energy dispersive X-ray spectroscopy) [99], Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) [100], Raman-spektroskopie und Piezospektroskopie [101].

4.3.1 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)

Die Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) ist eine Analysemethode, die sich durch eine einfache und gute Quantifizierbarkeit, verbunden mit einer sehr guten Tiefenauflösung, auszeichnet. Die Analyse einer elektrisch nicht leitenden Probe ist auch durch den Einsatz einer Hochfrequenzquelle möglich, weil dadurch die elektrische Aufladung der Probe vermieden werden kann. Zur SNMS-Analyse wird die zu untersuchende Probe mit Edelgasionen beschossen, wodurch sich hauptsächlich Neutralteilchen (> 90 %) herauslösen. Diese werden im Plasma ionisiert und in einem Massenspektrometer detektiert. Die Intensitätstiefenprofile für die einzelnen Elemente wurden in die zugehörigen Konzentrationen in Atomprozent entsprechend der Prozedur beschrieben in der Referenz [102] konvertiert. Die SNMS-Analyse erfolgte auf einem Gerät vom Typ INA-3 von der Firma Specs GmbH.

4.3.2 Piezospektroskopie

Eine detaillierte Beschreibung von der piezospektroskopischen Analysetechnik als Methode zur Bestimmung von Spannungen und Dehnungen in polykristallinem Aluminiumoxid wurde in einer Vielzahl von Publikationen vorgestellt, siehe z.B. [101, 103]. Die Grundlage aller

piezospektroskopischer Methoden zur Bestimmung von Spannungen in kristallinen Materialien ist, dass die angelegte mechanische Spannung das Gitter verzerrt und so die Übergangsenergie zwischen elektronischen Energiezuständen oder Schwingungszuständen ändert. So würde sich auch die Energie der emittierten Strahlung (Photolumineszenz), die sich aus dem Übergang von einem energetisch höheren Zustand in einen niedrigeren ergibt, ändern und eine systematische Verschiebung der Frequenz der Lumineszenzlinien wie z.B. der Fluoreszenzlinien verursachen. Die Fluoreszenz der in fester Lösung in Al_2O_3 befindlichen Cr^{3+} -Ionen steht in einem direkten Bezug zu dem herrschenden Spannungszustand. Wenn ein Kristall einer homogenen Spannung unterliegt, ist die Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ durch folgende Beziehung gegeben [101] (16):

$$\Delta\nu = \Pi_{ij} \cdot \sigma_{ij} \quad (16)$$

Hierbei sind Π_{ij} die zugehörigen piezospektroskopischen Koeffizienten. Für ein polykristallines Material ohne Texturen für den Fall, dass das durch den Laserstrahl angeregte Volumen im Vergleich zu der Korngröße groß ist, hängt die piezospektroskopische Verschiebung nur von der ersten Invariante des Spannungstensors ab [104] (Gl. 16):

$$\Delta\nu = \frac{1}{3} \Pi_{ii} \cdot \sigma_{ij} \quad (17)$$

Die Gleichung (17) ist dabei das Ergebnis der Mittelung über alle Raumrichtungen. Für Oxidschichten ohne eine spezifische kristallographische Textur können die Spannungen als equibiaxial angenommen werden, so dass gilt: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \bar{\sigma}$ und $\sigma_{zz} = 0$ [104]. So reduziert sich die Gleichung (17) zu Gleichung (18):

$$\Delta\nu = \frac{2}{3} \Pi_{ii} \cdot \bar{\sigma} \quad (18)$$

Der experimentell bestimmte Wert von Π_{ii} beträgt $7,60\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ für beide R-Fluoreszenzlinien. Die Frequenzen der R-Linien in einem spannungsfreien Rubineinkristall mit 0.05Gew.% Cr sind $14433,44\text{cm}^{-1}$ für R_2 and $14403,44\text{cm}^{-1}$ für R_1 . Neben der Spannungsmessung bietet die Piezospektroskopie auch die Möglichkeit zu bewerten, ob die Oxidschicht schon Schädigungen erfahren hat bzw. ob die Spannungsverteilung in der Oxidschicht inhomogen ist [105]. Dazu ist es notwendig, erstens zu erkennen, ob das Spektrum eine Serie von R_1 - R_2 -Peaks enthält, und zweitens ein statistisch gutes Fit für das gemessene Spektrum zu erhalten. Für den Fall einer Schädigung der Oxidschicht, die mit einer Relaxation der Spannungen einhergeht, oder bimodaler

Spannungszustände aufgrund der Inhomogenitäten in der Oxidschicht (z.B. Einbau anderer Oxidphasen, geometrische Effekte etc.) enthält das Spektrum zusätzliche deutliche Peaks (Abbildung 14).

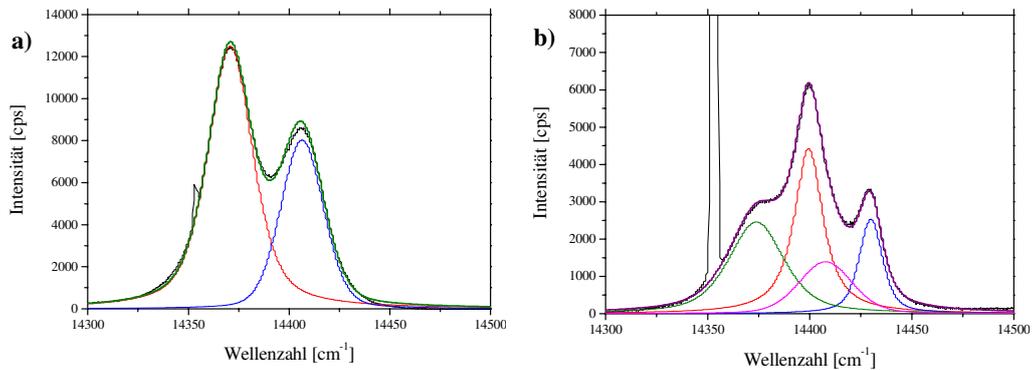


Abbildung 14: Typische aufgenommene Fluoreszenzspektren a) für den einfachen Spannungszustand und b) entstanden durch Überlagerung mehrerer Spannungszustände, d.h. niedriger mit hohen Spannungen

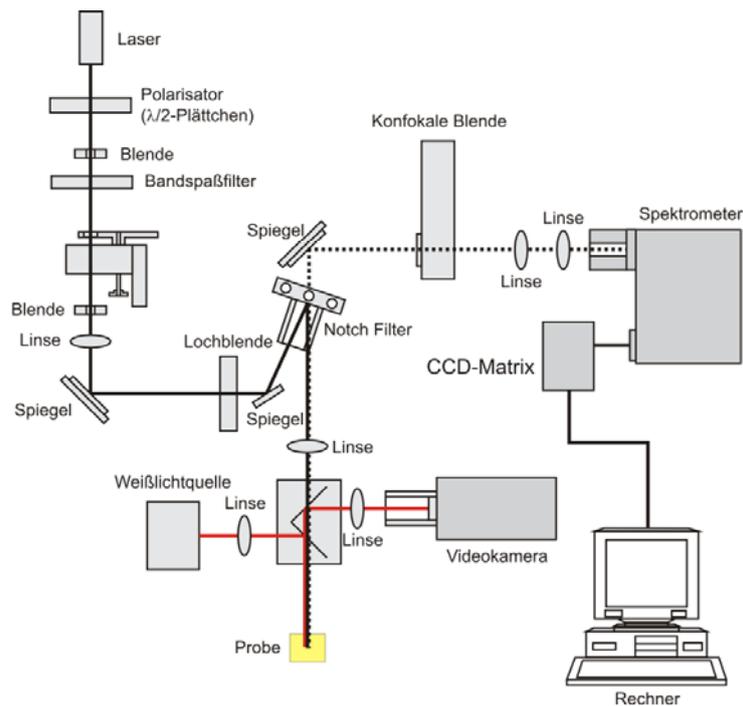


Abbildung 15: Schematische Darstellung der eingesetzten Apparatur HR800 Horiba-JobinYvon

Die Raman- und Fluoreszenzspektroskopie wurden auf einem Gerät des Typs HR800 der Firma Horiba-JobinYvon durchgeführt (Abbildung 15). Zur Anregung wurde ein Ar⁺-Ionenlaser (Wellenlänge 515,4 nm) eingesetzt. Die Laserstrahlung wurde dazu auf einen Punkt mit 2-3µm

EXPERIMENTELLES

Durchmesser fokussiert. Alle Spektren wurden unter Einsatz des Beugungsgitters mit 1800 Teilungsperioden pro mm und einer spektralen Auflösung von $1,5\text{cm}^{-1}$ aufgenommen.

5. Einfluss der Bondcoatzusammensetzung auf die Lebensdauer von EB-PVD-Wärmedämmschichtsystemen

5.1. Allgemeine Bemerkungen

Im Kapitel 5 wurden auf der Basis der bisher gesammelten Erfahrungen drei verschiedene Faktoren identifiziert, die die Oxidation der Haftvermittlerschichten und damit die Lebensdauer der EB-PVD-Wärmedämmschichten entscheidend beeinflussen sollten:

- Reaktivelementgehalt
- Unterschiedlicher Verlauf der transienten Oxidation von Bondcoats in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration
- „Co-Doping“ mit mehreren Reaktivelementen.

Um die Richtigkeit dieser Thesen zu überprüfen, ergab sich die Notwendigkeit, die Lebensdauer der im Rahmen der zyklischen Lebensdaueruntersuchungen bei 1100°C und 1050°C experimentell zu ermitteln. Die Versuche zielten darauf ab, eine Korrelation zwischen den für relevant erachteten Faktoren und der Lebensdauer abzuleiten. Dazu wurden 30mm lange Zylinderproben mit einem Durchmesser von 10mm in einem automatischen Ofensystem aufgeheizt und nach einer Haltezeit von 2h aus dem Ofen gefahren und mittels Pressluft abgekühlt. Die Abkühlphase dauerte insgesamt 15min. Zusätzlich wurden quasiisotherme Lebensdaueruntersuchungen bei 1000°C in Luft durchgeführt. Hierbei wurden die Proben alle 168h aus dem Ofen genommen, gewogen und einer optischen Kontrolle unterzogen. Wurde bei der optischen Kontrolle ein Versagen der Wärmedämmschicht festgestellt, so wurde der Versuch unterbrochen. Für den Fall, dass kein Versagen eintrat, wurde der Versuch fortgesetzt.

Die Ergebnisse der Lebensdaueruntersuchungen sind in der Abbildung 16 zusammengefasst. Die yttriumreiche (High Y) und die yttriumärmere (Low Y) Bondcoatvariante unterscheiden sich bei 1100°C hinsichtlich der erreichten Lebensdauern kaum. Bei 1050°C schneidet allerdings die yttriumärmere Variante besser ab als die yttriumreichere. Dies setzt sich bei 1000°C fort. Die Wärmedämmschichtproben mit aluminiumreichem Bondcoat (Beta) erreichten bei 1100°C die höchste Lebensdauer, während die Wärmedämmschichten mit Zirkon modifiziertem Bondcoat (Zr-mod.) die niedrigste Lebensdauer aufwiesen. Durch eine Reduktion der Testtemperatur auf 1050°C erfuhren die Wärmedämmschichtproben mit Zirkon modifiziertem Bondcoat eine überdurch-

schnittliche Steigerung der Lebensdauer bei einer hervorragenden Reproduzierbarkeit. Dagegen schnitt das Beta-Bondcoat im Vergleich zu anderen Bondcoatvarianten bei niedrigeren Temperaturen deutlich schlechter ab. Die einzelnen Lebensdauerergebnisse werden im Folgenden genauer analysiert.

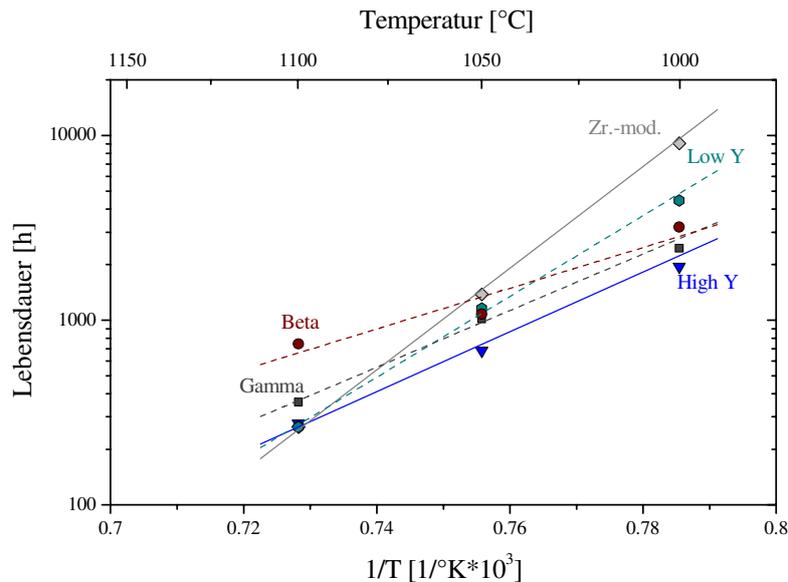


Abbildung 16: Arrhenius-Plot der erreichten Lebensdauern der EB-PVD-Wärmedämmschichtproben mit unterschiedlichen Haftvermittlerschichtvarianten während der zyklischen Lebensdauerersuche bei 1100°C und 1050°C sowie der quasiisothermen Versuche bei 1000°C an Luft (Mittelwerte aus 3 Proben)

5.2. Charakterisierung der EB-PVD-Wärmedämmschichtproben im Ausgangszustand

In Abbildung 17 sind die metallographischen Querschliffe der Anlieferungszustände von Proben mit unterschiedlichen Bondcoatvarianten dargestellt. Die Grenzflächen zwischen der Haftvermittler- und der Wärmedämmschicht sind relativ glatt. Zudem ist die Grenzfläche mit einzelnen Korundpartikeln belegt, die scheinbar während der Glättung der gespritzten MCrAlY-Oberfläche eingebracht wurden. Die Gefüge der Haftvermittlerschichten sind durch eine homogene Verteilung der Phasen charakterisiert. Eine Ausnahme bildet die Beta-Haftvermittlerschicht, bei der die intermetallische Phase NiY inhomogen verteilt ist. Im grenzflächennahen Bereich der Beta-Haftvermittlerschicht ist sie nicht anzutreffen. Erst ab einer Tiefe von 20µm taucht sie vermehrt auf. Zwischen der Wärmedämmschicht und der Haftvermittlerschicht scheint bereits im Anlieferungszustand eine sehr dünne Al₂O₃-Schicht vorhanden zu sein. Diese wird benötigt, um eine gute Anbindung der EB-PVD-Keramik gewährleisten zu können.

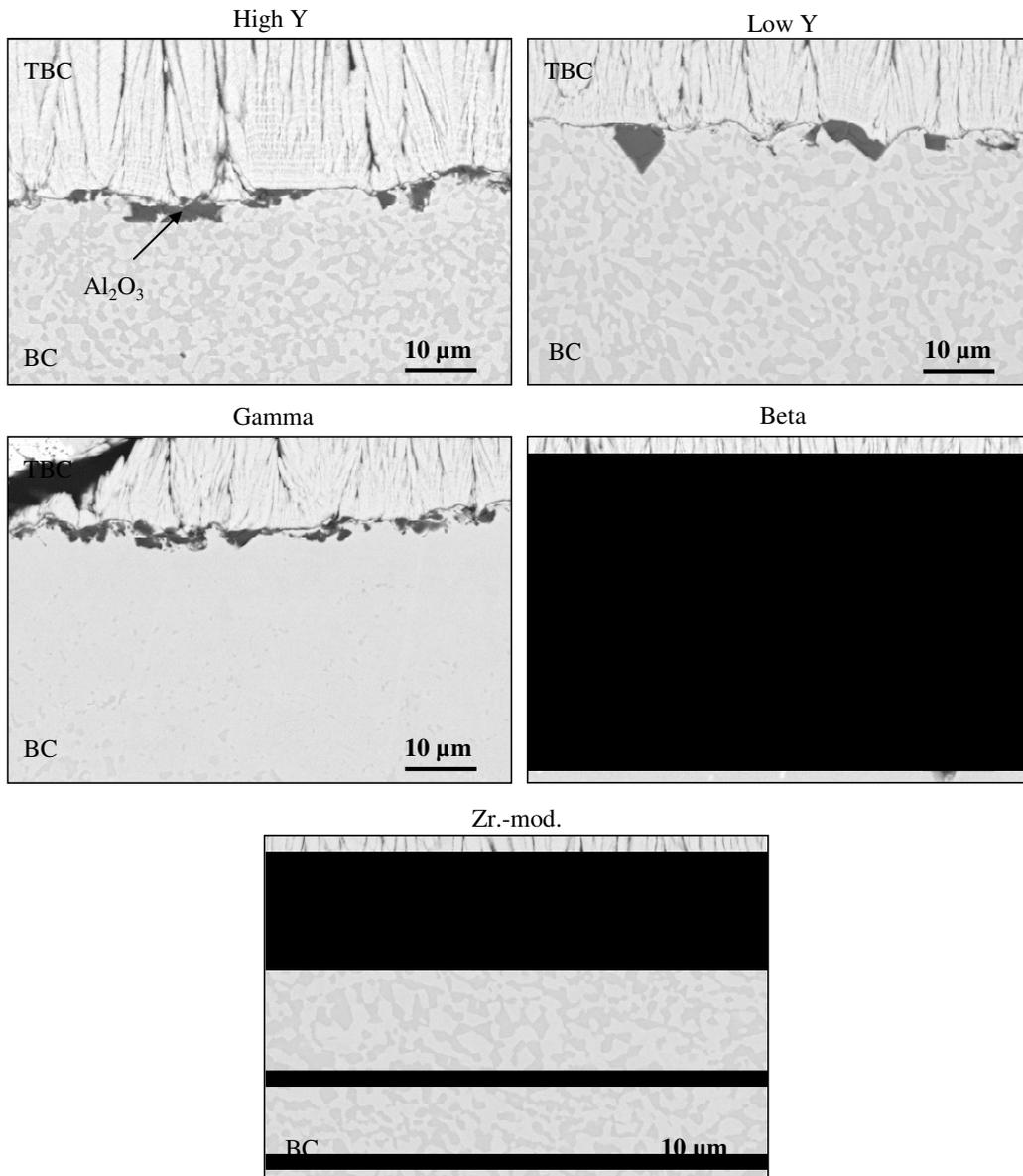


Abbildung 17: Querschliffe der Anlieferungszustände der EB-PVD-Wärmedämmschichten mit unterschiedlichen Haftvermittlerschichten

5.3. Einfluss des Yttriumgehalts

Damit die Streubreite der erzielten Lebensdauern besser abgeschätzt werden kann, wurden thermozyklische Versuche an jeweils drei nominell gleichen Proben durchgeführt. Trotzdem ist eine

zum Teil deutliche Streuung bei den Lebensdauern zu verzeichnen, die im Extremfall bis zu 50% beträgt.

Die Wärmedämmschichtproben mit yttriumreicherem Bondcoat zeigen bei 1100°C keine Vorteile gegenüber den Wärmedämmschichtproben mit yttriumärmeren Bondcoat hinsichtlich der erreichten Lebensdauer. Bei 1050°C scheint die Lebensdauer in ihrer Tendenz trotz erheblicher Streuung deutlich kleiner zu sein (Abbildung 18).

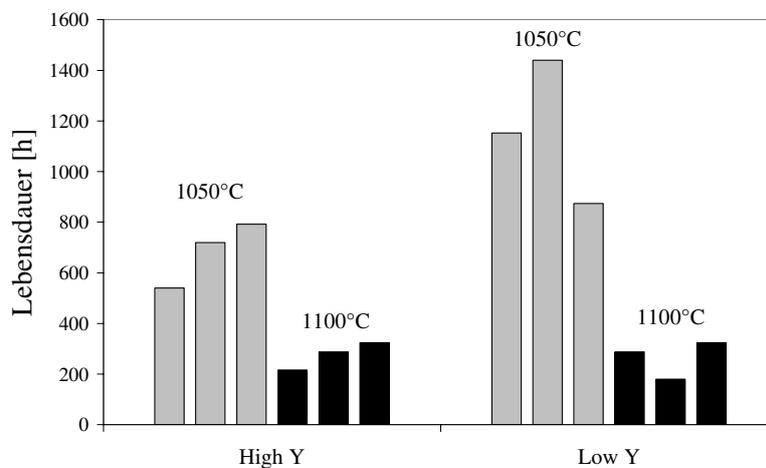


Abbildung 18: Lebensdauerdiagramm der Proben mit unterschiedlichem Yttriumgehalt während zyklischer Auslagerung bei 1100°C und 1050°C an Luft

Schaut man sich die zugehörigen Querschliffe an, so fällt auf, dass die Oxidschicht in beiden Fällen hinsichtlich der Morphologie und der Dicke nahezu identisch ausfällt. Es lassen sich auch keine Hinweise auf yttriumreiche Oxidausscheidungen, sogenannte Yttriumaluminat, in der Oxidschicht finden, die aufgrund der hohen Yttriumkonzentration (ca. 0,6 Gew.-%) im yttriumreichen Bondcoat zu erwarten wären (Abbildung 19).

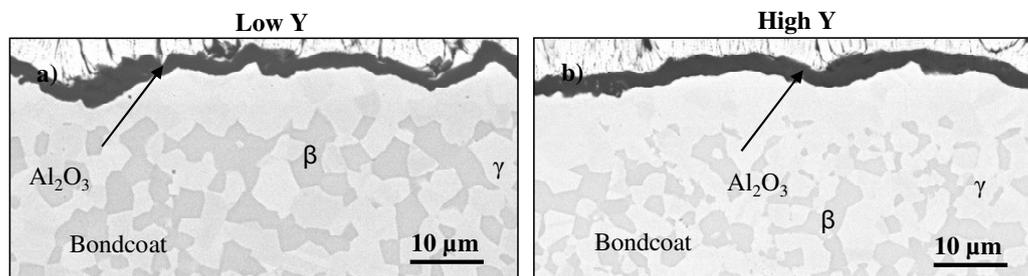


Abbildung 19: Rückstreuelektronenbild von Wärmedämmschichtproben mit a) yttriumärmeren Bondcoat (0,3 Gew.-% Y) und b) yttriumreicherem Bondcoat (0,6 Gew.-% Y) nach zyklischer Auslagerung von 100h bei 1050°C in Luft

Die Querschliffe der Proben nach zyklischer Auslagerung von 100 h bei 1100°C in Luft zeigen eine Trennung zwischen der Oxidschicht und dem Bondcoat, die während der metallographischen Präparation initiiert wurde (Abbildung 20). Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die Bindung zwischen Metall und Oxidschicht während der zyklischen Auslagerung erheblich geschwächt wurde. Die yttriumreiche Probe weist außerdem vereinzelt kleine Einschlüsse yttriumreicher oxidischer Phasen in der Aluminiumoxidschicht auf.

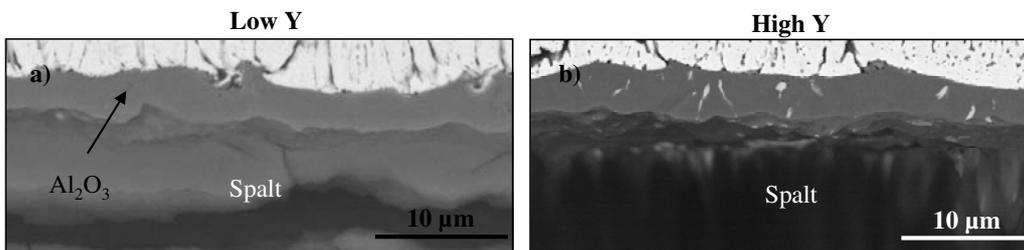


Abbildung 20: Rückstreuelektronenbild von Wärmedämmschichtproben mit a) yttriumärmeren Bondcoat (0.3 Gew.-% Y) und b) yttriumreicheren Bondcoat (0.6 Gew.-% Y) nach zyklischer Auslagerung von 100h bei 1100°C in Luft; Versagen der Proben erfolgte bei der Präparation

Die nahezu identischen Oxidschichtmorphologien und -dicken bei den beiden MCrAlY-Boncoats mit unterschiedlichen Yttriumgehalten erklären möglicherweise die nicht vorhandenen Unterschiede der Lebensdauern. Es scheint, dass die Menge des zum Einbau in die Oxidschicht verfügbaren Yttriums im Falle beider Bondcoatvarianten keine größeren Unterschiede zeigt. Die Ursachen hierfür können vielfältig sein. Zum einen kann Yttriumgehalt im High-Y-Bondcoat aufgrund des Herstellungsprozesses reduziert werden. Dies konnte durch Untersuchungen an freistehenden MCrAlY-Schichten (siehe Kapitel 6) bestätigt werden. Zum anderen konnte beobachtet werden, dass Yttrium auch in Richtung des Substrats verarmt. Bevor das Bondcoat mittels Vakuumplasmaspritzens aufgetragen werden kann, muss die Oberfläche des Substrats gereinigt und aufgeraut werden. Die Aufrauung dient dazu, die gute Anbindung der abzuschheidenden metallischen Schicht durch mechanische Verklammerung sicherzustellen. Dazu wird über die Substratoberfläche ein Strahl aus Pressluft und feinen Korundpartikeln geführt. Abhängig vom Einfallswinkel und der -geschwindigkeit bleiben einige der aufschlagenden Korundkörner auf der Substratoberfläche stecken und markieren die ursprüngliche Grenzfläche zwischen Bondcoat und Substrat. Um diese eingeschlossenen Korundpartikel herum bildet sich während der Auslagerung ein Saum aus yttriumreichen Oxiden (Abbildung 21). Aufgrund der größeren thermodynamischen Stabilität der Yttriumaluminat- und Yttriumoxids wird deren Bildung von der gleichzeitig stattfindenden Reduktion von Aluminiumoxid begleitet (Abbildung 22).

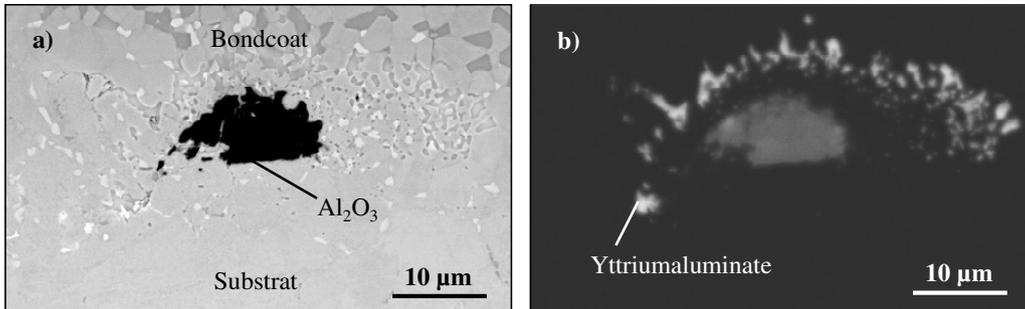


Abbildung 21: REM-Aufnahmen von der Substrat-Bondcoat-Grenzfläche (0,6 Gew.-% Y) a) Rückstreuungsbild und b) entsprechendes Kathodolumineszenzbild vor der Auslagerung

Somit kann die Reaktion von Yttrium mit dem aus Al_2O_3 freiwerdenden Sauerstoff zu einer Verarmung im Bondcoat führen.

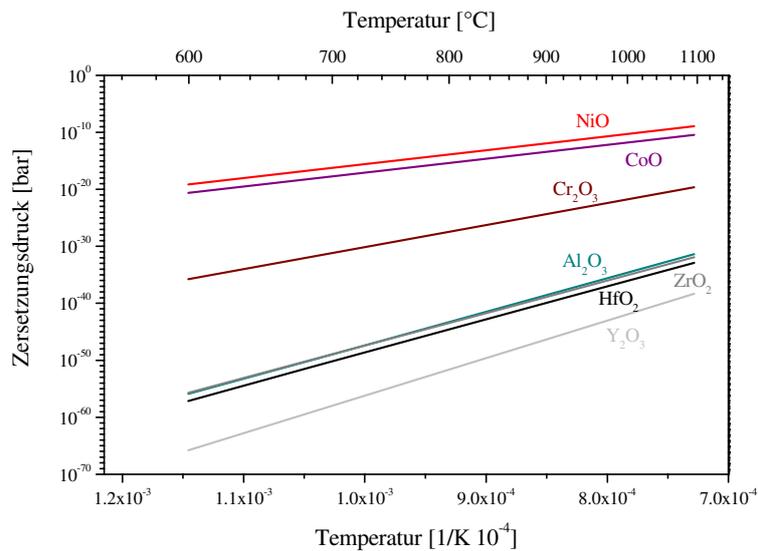


Abbildung 22: Zersetzungsdrukke wichtiger Oxide berechnet mit FactSage

5.4. Einfluss des Aluminiumgehalts

Neben dem Reaktivementgehalt spielt auch die Aluminiumkonzentration im Bondcoat eine wichtige Rolle. Insbesondere im Anfangsstadium der Oxidation unterscheidet sich die Oxidschichtmorphologie erheblich, abhängig davon, ob das Oxid auf der β - oder γ -Phase aufwächst. Auf der aluminiumreicheren β -Phase bilden sich dann die für metastabiles $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ typische Nadeln, während sich auf der γ -Phase die typische flache Morphologie von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ausbildet. Die anschließende Umwandlung von $\theta \rightarrow \alpha$ ist mit einer Volumenschrumpfung

verbunden, die zur Rissbildung führen kann. Des Weiteren bestimmt der Aluminiumgehalt in dem Bondcoat das Aluminiumreservoir, das zur Verfügung steht, damit das Wachstum einer dünnen langsam wachsenden Al_2O_3 -Schicht aufrechterhalten werden kann. Wird das Reservoir aufgebraucht, führt dies zur Bildung nichtschützender Oxide und Versagen.

Wie aus dem Lebensdauerdiagramm in Abbildung 23 hervorgeht, zeigen die Wärmedämmschichtproben mit aluminiumreicherem Bondcoat aus β -Phase eine höhere Lebensdauer sowohl bei 1100°C als auch bei 1050°C im Vergleich zum aluminiumärmeren Bondcoat aus der γ -Phase. Außerdem scheint die Streuung bei den ermittelten Lebensdauern niedriger zu sein.

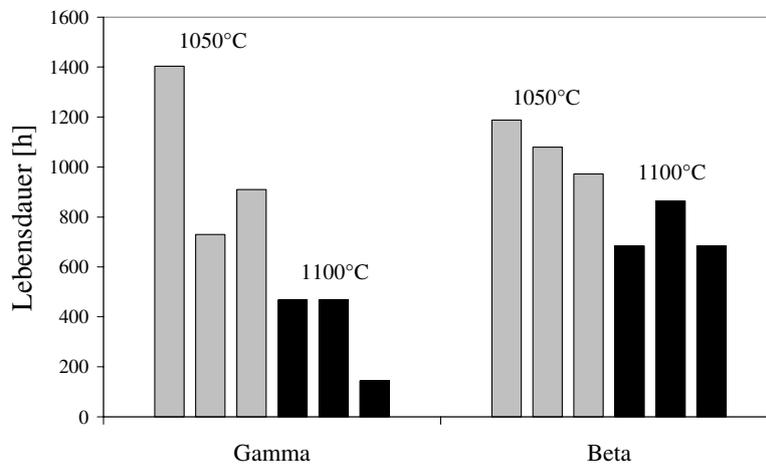


Abbildung 23: Lebensdauerdiagramm der Proben mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt während zyklischer Auslagerung bei 1100°C und 1050°C an Luft

Die metallographischen Querschliffe der bei 1100°C für 100h ausgelagerten Wärmedämmschichtproben in Abbildung 24 zeigen, dass sich bei der aluminiumärmeren Bondcoatvariante ein Spalt an der Oxid-Bondcoat-Grenzfläche während der Präparation ausbildete, während die aluminiumreichere Variante keine Spaltbildung aufweist. Außerdem enthält die Oxidschicht auf der β -Phase mehr Yttriumaluminat als diejenige auf der γ -Phase.

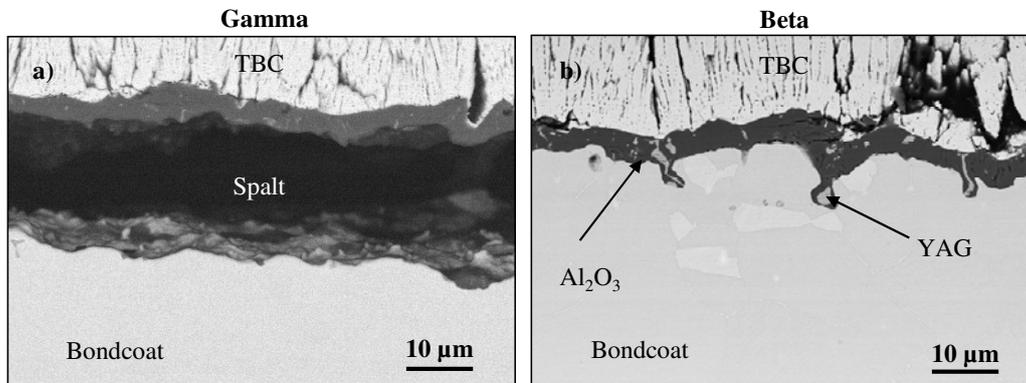


Abbildung 24: Rückstreuelektronenbild von Wärmedämmschichtproben mit a) aluminiumärmerem Gamma-Bondcoat (6 Gew.-% Al) und b) aluminiumreicherem Beta-Bondcoat (19 Gew.-% Al) nach zyklischer Auslagerung von 100 h bei 1100°C an Luft (Spaltbildung während der Probenpräparation)

Die Yttriumaluminatate werden hauptsächlich entlang der ursprünglichen Korngrenzen im Bondcoat ausgeschieden (Abbildung 25).

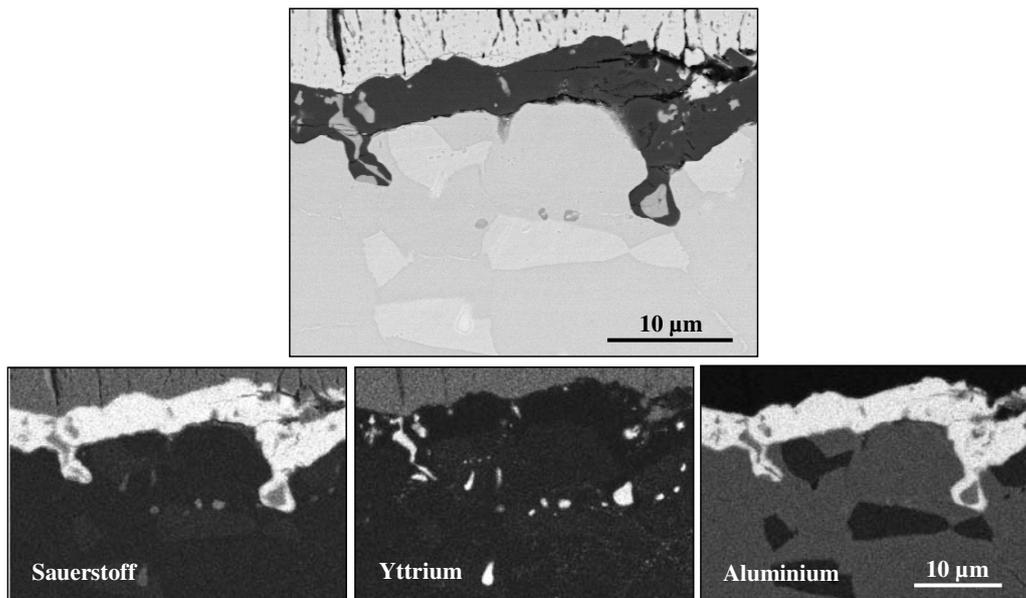


Abbildung 25: Rückstreuelektronenbild und Elementverteilung vom Querschliff der Oxidschicht auf aluminiumreicheren Beta-Bondcoat nach 100 h zyklischer Oxidation bei 1100°C in Luft

Hier findet daher bevorzugt die innere Oxidation von Yttrium statt. Dies liegt darin begründet, dass die Löslichkeit von Yttrium und Sauerstoff in der β -Phase sehr gering ist und der Sauerstoff besonders schnell über die mit Yttrium belegten Korngrenzen ins Materialinnere eindringen und dann weiter diffundieren kann. Eine ausgeprägte Verarmungszone an der β -Phase direkt unterhalb der aufwachsenden Oxidschicht konnte nicht beobachtet werden. Vielmehr wandelten sich einzelne

β -NiAl-Körner aufgrund der Aluminiumverarmung in die γ' -Phase um. Dies spricht dafür, dass die Diffusionsprozesse in der β -Phase während der Auslagerung hauptsächlich über die Korngrenzen ablaufen.

Auch nach 100h zyklischer Auslagerung bei 1050°C in Luft lässt sich eine relativ dünne Aluminiumoxidschicht beobachten, die lokal Verdickungen aufweist (Abbildung 26).

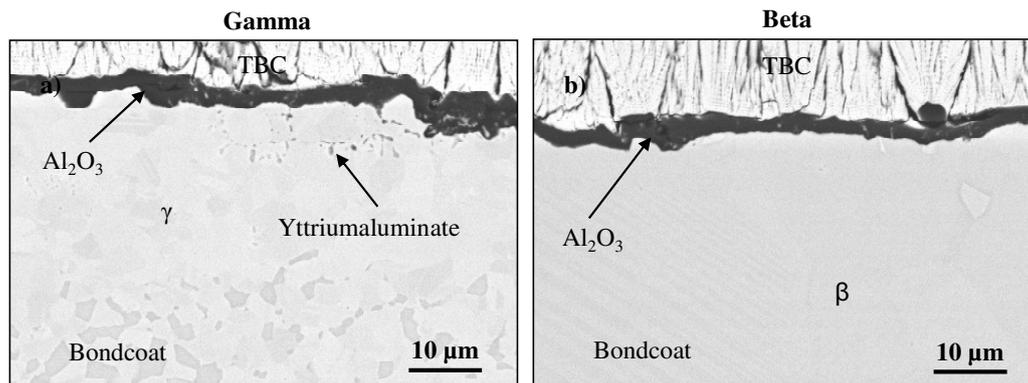


Abbildung 26: Rückstreuerelektronenbild von Wärmedämmschichtproben mit a) aluminiumärmeren Gamma-Bondcoat (6 Gew.-% Al) und b) aluminiumreicherem Beta-Bondcoat (19 Gew.-% Al) nach zyklischer Auslagerung von 100h bei 1050°C in Luft

Diese Unstetigkeiten sind auf den Herstellungsprozess zurückzuführen. Wegen eines nicht perfekten Glättungsprozesses bleiben teilweise Vertiefungen in der Oberfläche bestehen. Diese stellen Ausgangspunkte für Unregelmäßigkeiten im Oxidschichtwachstum dar. Zudem befinden sich in der Aluminiumoxidschicht zahlreiche relativ feine Yttriumaluminatausscheidungen. Im Falle des aluminiumärmeren Gamma-Boncoats sind im Materialinneren lokal größere Konglomerate aus intern oxidiertem Yttrium vorzufinden

5.5. Einfluss von „Co-doping“

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben scheint es möglich, bei Kombination mehrerer reaktiver Elemente, das Versagen von Wärmedämmschichten zu verzögern. Durch Zugabe mehrerer reaktiver Elemente sollte sich zum einen eine defektbehaftete Oxidschicht ausbilden und zum anderen eine wellige Grenzfläche zwischen Oxid und Haftvermittlerschicht einstellen, wie bei FeCrAl(Y,Zr)-Legierungen beobachtet. Basierend auf diesen Annahmen wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, eine ähnlich inhomogene Oxidmikrostruktur und -morphologie durch Co-Doping von MCrAlY mit Y und Zr herzustellen.

Die zyklischen Lebensdauerexperimente bei 1100°C in Luft ergaben, dass die Wärmedämmschichten mit dem Bondcoat mit Zusätzen der reaktiven Elemente Zr und Y, eine sehr kurze Lebensdauer von etwas mehr als 200h aufweisen. Durch Temperaturreduktion um 50°C stieg jedoch die Lebensdauer überproportional auf das Siebenfache und erreichte knapp 1400h. Sie war damit deutlich besser als die Lebensdauer der Wärmedämmschichtproben mit High-Y-Bondcoat. Ein weiteres besonderes Merkmal dieser Wärmedämmschichtproben ist eine relativ geringe Streuung der Lebensdauern (Abbildung 27).

Bereits nach 100h zyklischer Oxidation bei 1100°C erreichte die Oxidschicht teilweise eine Dicke von bis zu 40µm begleitet von innerer Oxidation von Zr und Y (Abbildung 28). Mit der Zeit werden die Mischoxide aus Zr und Y in die Aluminiumoxidschicht eingebettet. Das Oxidwachstum verläuft so schnell, dass das Matrixmaterial teilweise in der Oxidschicht umschlossen wird und nach längeren Zeiten durchoxidiert. Es bilden sich dann Spinelloxide, die Schwachstellen in der Oxidschicht darstellen, an denen bevorzugt Risse entstehen. Aufgrund der besonderen Oxidschichtmorphologie, die durch viele teilweise tief hineinreichende Oxidfinger charakterisiert ist, erfolgt das Versagen der Wärmedämmschicht hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen der Oxid- und der Wärmedämmschicht. Die an der Oxid-Metall-Grenzfläche entstehenden Risse werden durch Hindernisse wie Metalleinschlüsse bzw. Grenzflächen zu anderen Oxidphasen oder Metall am Weiterwachsen behindert und kommen so ganz zum Stillstand. Einzig an der Grenzfläche zur Wärmedämmschicht können sich Risse fortpflanzen, zusammenwachsen und in letzter Konsequenz zur Abplatzung der Wärmedämmschicht führen.

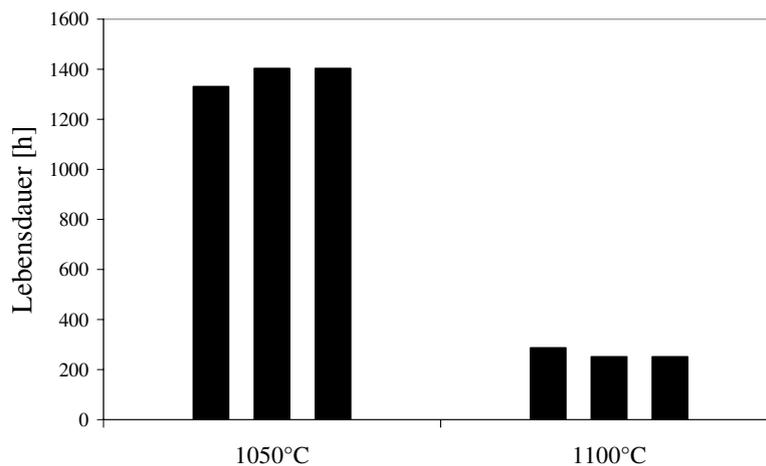


Abbildung 27: Lebensdauerdiagramm der Proben mit Zr-mod. Bondcoat während zyklischer Auslagerung bei 1100°C und 1050°C an Luft

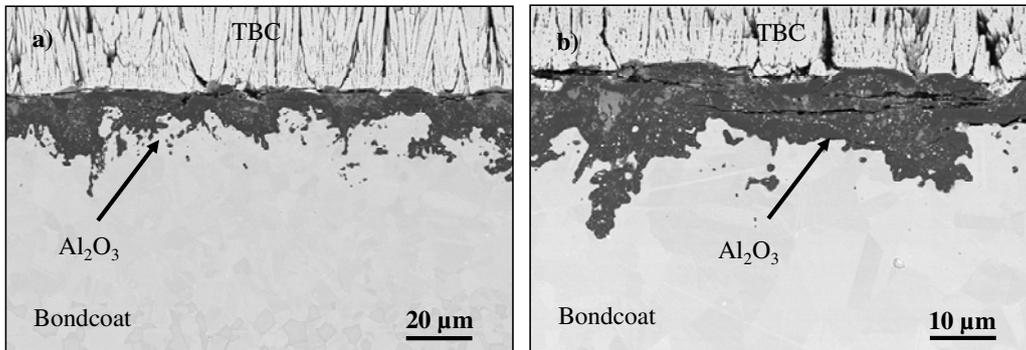


Abbildung 28: Rückstreuelektronenbilder von Wärmedämmschichtproben mit Zr-mod. Bondcoat nach zyklischer Auslagerung von 100 h bei 1100°C in Luft

Bei 1050°C verläuft die Oxidation etwas langsamer, die Oxidschichtmorphologie bleibt allerdings bestehen. Bereits nach 100h scheint Zr gänzlich in die Oxidschicht eingebaut zu sein, weil die Oxidschicht nach 300h nur unwesentlich dicker geworden ist. Eingeschlossenes Matrixmaterial oxidiert beim Anstieg des Sauerstoffpartialdruckes und lässt die Oxidschicht kompakter erscheinen. Die meisten und die längsten Risse sind an der Oxid-Wärmedämmschicht-Grenzfläche anzutreffen (Abbildung 29). Dies ist eine Konsequenz der welligen Morphologie der Oxid-Bondcoat-Grenzfläche. Die Welligkeit der Grenzfläche führt dort zur Ausbildung von sich periodisch abwechselnden Bereichen mit Druck- und Zugeigenspannungen senkrecht zur Grenzfläche. Sobald ein Riss in das Druckspannungsfeld gerät, wird er „zgedrückt“ und so am Weiterwachsen gehindert. Offenbar bietet die Oxid-Wärmedämmschicht-Grenzfläche deutlich weniger Widerstand gegen die von thermischer Inkompatibilität einzelner Komponenten des Wärmedämmschichtverbunds ausgelöste Rissbildung.

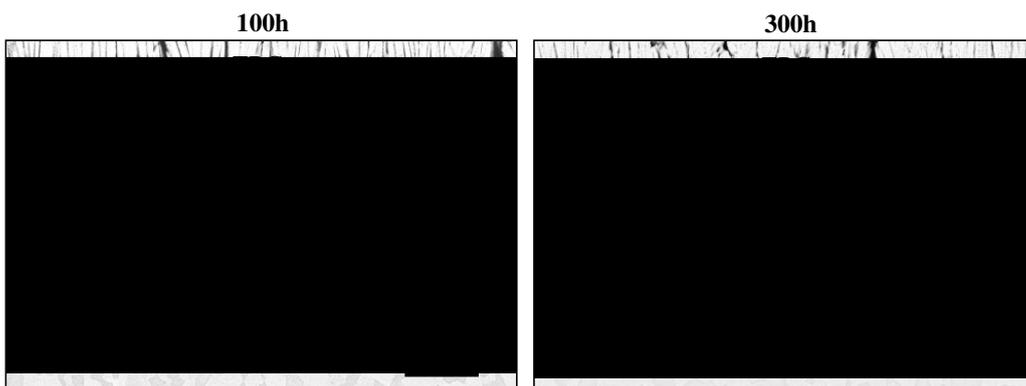


Abbildung 29: Rückstreuelektronenbilder von Wärmedämmschichtproben mit Zr-mod. Bondcoat nach zyklischer Auslagerung von a) 100 h und b) 300 h bei 1050°C in Luft

Durch eine weitere Reduktion der Temperatur im Rahmen der Lebensdaueruntersuchungen lässt sich die Leistung des mit Zirkonium modifizierten Bondcoats gegenüber den anderen Bondcoatvarianten noch weiter verbessern.

Die quasiisothermen Lebensdaueruntersuchungen bei 1000°C in Luft ergaben so z.B. eine gegenüber den Standard-Bondcoatvarianten mit 0,3 bzw. 0,6 Gew.-% Y um den Faktor vier gesteigerte Lebensdauer (Abbildung 30). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass inhomogen stark nach innen wachsende Oxidschichten ein großes Potential zur Lebensdauerverbesserung der Wärmedämmschichten haben, im Gegensatz zu den sonst üblichen Vorstellungen, dass eine Lebensdauerverbesserung nur durch eine dünne homogene und reine α -Al₂O₃ zu erreichen wäre.

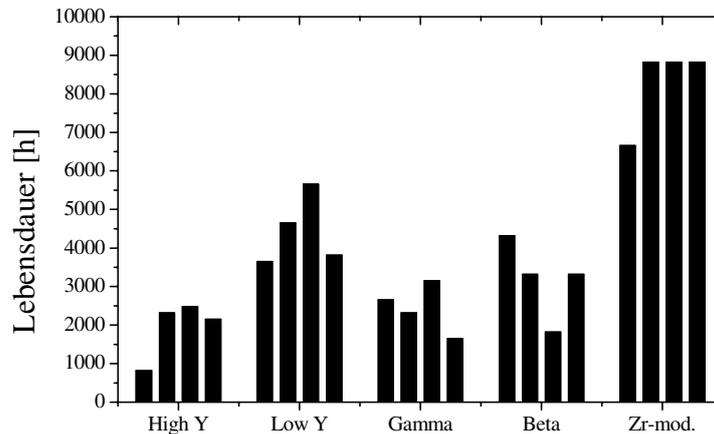


Abbildung 30: : Lebensdauern der Wärmedämmschichtproben mit unterschiedlichen Bondcoatvarianten nach quasiisothermer Auslagerung bei 1000°C an Luft

5.5.1 Vergleich mit Wärmedämmschichten mit Hf-mod. Bondcoat

Wie bereits erwähnt wurde bereits im Vorgängerprojekt (BEO-I) der Einfluss von Co-doping auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten untersucht. Hierbei wurden allerdings die reaktiven Elemente Yttrium und Hafnium kombiniert. Auf 30mm lange Zylinderproben aus CMSX-4 mit einem Durchmesser von 10mm wurde eine 150µm dicke Hafnium-modifizierte MCrAlY-Schicht (Hf-mod.) mittels VPS aufgetragen. In einem EB-PVD-Beschichtungsprozess wurde anschließend eine keramische Wärmedämmschicht aus teilstabilisiertem Zirkonoxid aufgedampft. Zyklische Oxidationsversuche wurden bei 1100°C, 1050°C und 1000°C durchgeführt. Jeder Zyklus bestand aus 2h bei Maximaltemperatur und 15min Abkühlen auf Raumtemperatur mittels Pressluft. In

Abbildung 31 sind die metallographischen Querschliffe der Wärmedämmschichtproben mit Zirkon-modifiziertem und Hafnium-modifiziertem Bondcoat zusammengestellt.

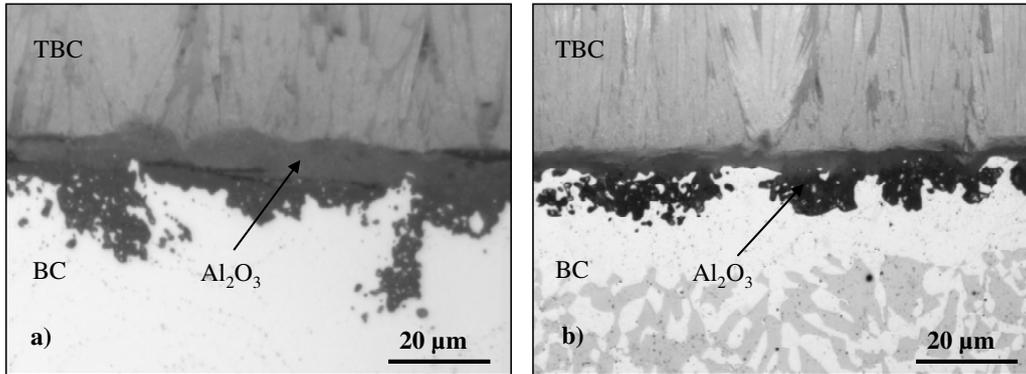


Abbildung 31: Metallographische Querschliffe von Wärmedämmschichtproben a) mit Zr-mod. Bondcoat und b) mit Hf-mod. Bondcoat nach zyklischer Auslagerung von 100 h bei 1100°C an Luft

Es fällt auf, dass die Oxidmorphologien ähnlich sind, unabhängig davon, ob MCrAlY-Schichten mit Hf und Zr dotiert wurden. In beiden Fällen sind die Oxidschichten durch eine stark nach innen wachsende Oxidschicht gekennzeichnet. Das lässt sich auf das ähnliche chemische und physikalische Verhalten von Zirkonium und Hafnium zurückführen, das auf die vergleichbaren Atom- und Ionenradien beider Metalle im null- und vierwertigen Zustand zurückgeht. Die langsamere Oxidwachstumsrate für das Hf-mod. Bondcoat ist darin begründet, dass das Y/Hf-Reservoir in diesem Bondcoat deutlich kleiner ist als das von Zr-mod. Bondcoat (Vergleiche Tabelle 1). Ähnliche Oxidschichtmorphologien haben zur Folge, dass auch das Versagen der Wärmedämmschichten ähnlich abläuft. So konnte beobachtet werden, dass die Rissbildung für Hafnium-modifiziertes Bondcoat an der Oxid-Wärmedämmschicht-Grenzfläche auftritt (Abbildung 32), wie bereits für Wärmedämmschichten mit Zirkonium-modifiziertem Bondcoat gezeigt.

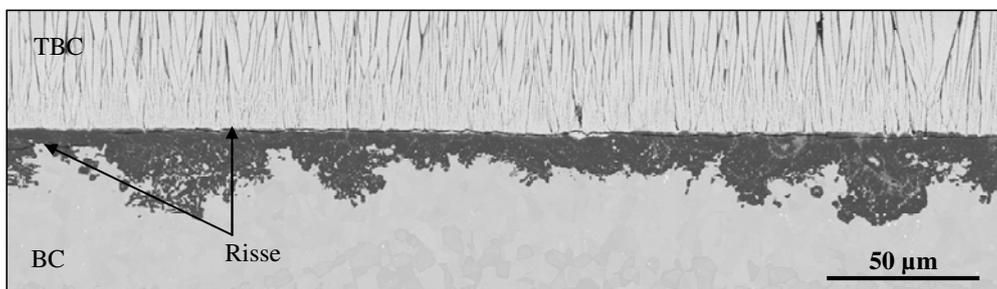


Abbildung 32: REM-Bild mit typischen Rissverlauf in EB-PVD-Proben mit Hf-mod. MCrAlY-Bondcoat nach zyklischer Auslagerung an Luft (1000°C, 1000h)

Als besonders problematisch hat sich im Rahmen dieses Vorgängerprojekts erwiesen, dass die Bondcoats von unterschiedliche Herstellern aufgetragen wurden. Die Folge war, dass das Oxidationsverhalten des Hafnium-modifizierten Bondcoats abhängig vom Hersteller sich erheblich unterschieden hat. So variierte die Oxidmorphologie zwischen der stark nach innen wachsenden Oxidschicht auf der einen Seite und der flachen langsam wachsenden Oxidschicht auf der anderen Seite. Dabei fiel auf, dass die frühzeitig versagten Wärmedämmschichtproben allesamt eine dünne langsam wachsende Schicht aufwiesen (Abbildung 33).

Da die unterschiedlichen Hersteller der Bondcoat-Schichten das gleiche Pulver verwendet haben, ist davon auszugehen, dass die in den Spritzkammern der zugehörigen Vakuumplasmaspritzanlagen vorherrschende Sauerstoffpartialdrücke unterschiedlich waren. Dadurch werden die sauerstoffaffinen Elemente Hf und Y während des Spritzvorgangs abhängig vom Sauerstoffgehalt mehr oder weniger in entsprechenden Oxiden gebunden. Dies begründet die beobachteten Unterschiede hinsichtlich der Oxidschichtmorphologie, die sich dann auch auf die erreichbaren Lebensdauern auswirken.

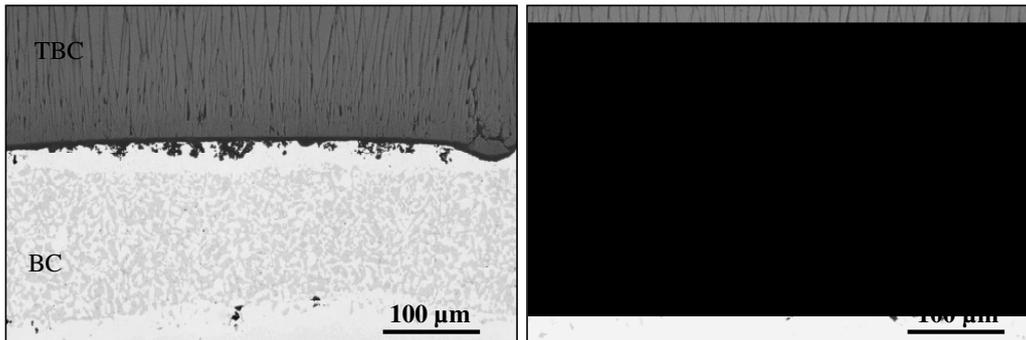


Abbildung 33: Metallographische Querschliffe einer frühzeitig versagten EB-PVD-Wärmedämmschichtprobe (288h) während zyklischer Oxidation bei 10050°C an Luft

5.6. Herstellungsprozessabhängige Schwankungen der Lebensdauer von Wärmedämmschichten

Das Oxidationsverhalten der mit Zirkon modifizierten Haftvermittlerschicht ist durch einen massiven Einbau des reaktiven Elements Zr in die Oxidschicht charakterisiert. Die Oxide der reaktiven Elemente bieten aufgrund ihrer hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit sogenannte Kurzschlusswege (eng. short circuit paths) für schnelle Sauerstoffdiffusion und beschleunigen somit lokal das Oxidwachstum. Negative Konsequenzen für die Lebensdauer ergeben sich in erster Linie aus dem schnellen Verbrauch des Aluminiumreservoirs und der Bildung nicht schützender

Spinelloxide. Letzteres wirkt sich nachteilig aus, da Spinelloxide die mechanische Integrität der Oxidschicht erheblich beeinträchtigen und Orte sind, wo Rissbildung bevorzugt stattfindet. Außerdem darf nicht außer Acht gelassen werden, dass der Betrag der im System gespeicherten thermischen Dehnungsenergie mit der Schichtdicke zunimmt [75]. Nimmt diese zu, so ist zu erwarten, dass auch das Versagen durch die Umsetzung der Dehnungsenergie in die Rissinitiierung bzw. -fortpflanzung früher eintritt.

Um die Lebensdauer der Wärmedämmschichtproben mit Zirkonium modifizierten Boncoat zu verbessern, wurde versucht, dem offensichtlichen „Overdoping“ durch Reduktion der Gehalte von Zirkonium und Yttrium entgegenzuwirken. Dazu wurde der Yttriumgehalt auf 0,1Gew.-% reduziert und der von Zirkonium auf 0,2Gew.-%. Im Anschluss wurden entsprechende EB-PVD-Wärmedämmschichtproben zyklischen Lebensdauertests bei 1000°C in Luft unterzogen. Es traten erhebliche Schwankungen der einzelnen Laufzeiten auf, die in einem extrem großen Bereich zwischen 324 und 6515h variierten (Abbildung 34).

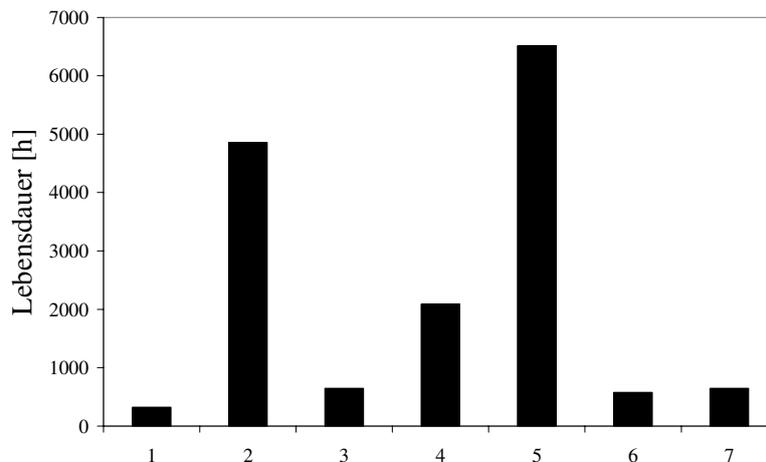


Abbildung 34: Lebensdauerdiagramm von EB-PVD-Wärmedämmschichtproben mit NiCoCrAlY-Zr-Bondcoat (Y=0,1 Gew.-% und Zr=0,2 Gew.-%) während zyklischer Auslagerung bei 1000°C an Luft

Die Analyse der oxidierten Proben deutete darauf hin, dass die Lebensdauervariationen wahrscheinlich mit dem Gehalt der „frei“ verfügbaren metallischen RE-Atome im Bondcoat zusammenhängen (Abbildung 35).

Offenbar haben kleinste Fluktuationen des Sauerstoffgehalts in der Vakuumkammer während der Abscheidung des Bondcoats durch VPS ausgereicht, um die reaktiven Elemente aus der metallischen in die oxidische Form zu überführen. Die in sehr stabile RE-Oxidverbindungen

gebundenen RE-Atome sind weitgehend immobil und zudem chemisch inaktiv. Eine Analyse der metallographischen Querschliffe ergab, dass sich im Bondcoat der Wärmedämmschichtproben mit kurzer Lebensdauer eine Vielzahl von kleinen RE-haltigen Oxidausscheidungen befand (Abbildung 36).

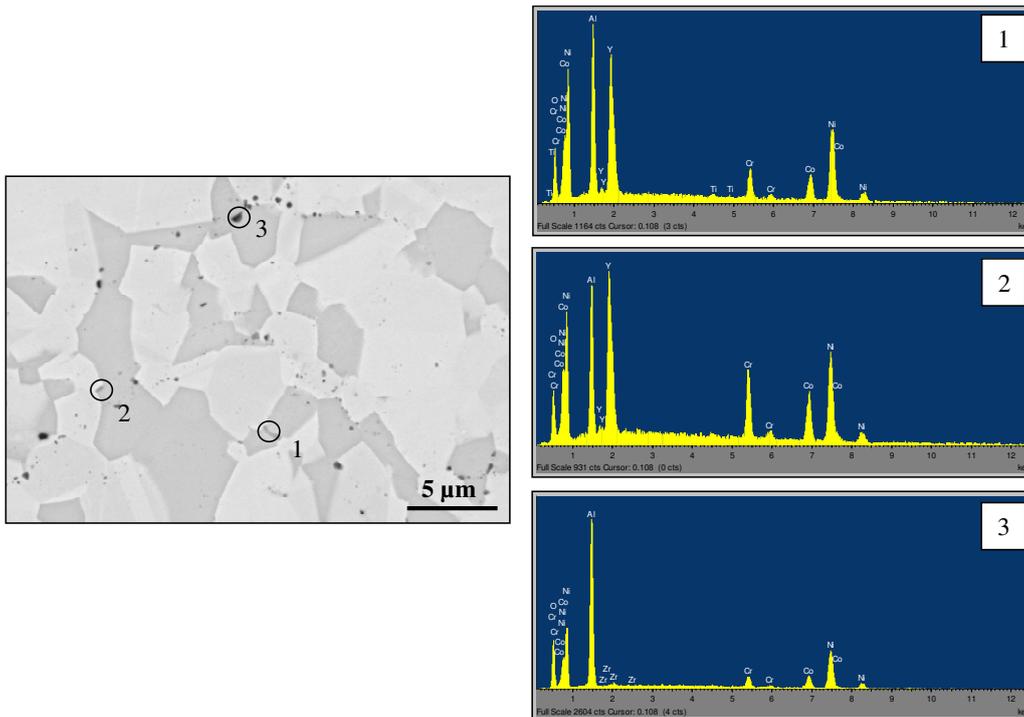


Abbildung 35: REM-Bild vom Querschliff der nach 396h zyklischer Auslagerung bei 1000°C an Luft versagten Wärmedämmschichtprobe mit NiCoCrAlY-Zr-Bondcoat (Y=0,1 Gew.-% und Zr=0,2 Gew.-%) und zugehörige EDX-Spektren für Punkte 1, 2 und 3

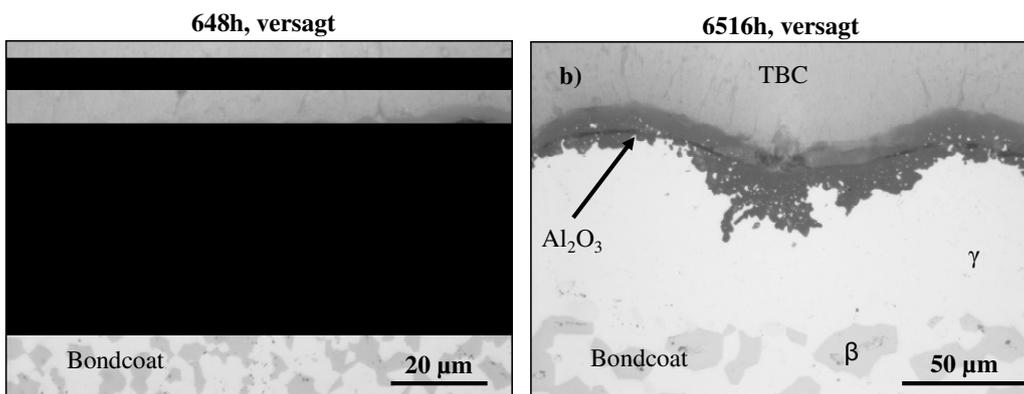


Abbildung 36: Metallographische Querschliffe von Wärmedämmschichtproben mit a) kurzer Lebensdauer und b) langer Lebensdauer nach zyklischer Oxidation bei 1000°C in Luft

Dies war eine Bestätigung der zuvor getroffenen Annahme, dass die reaktiven Elemente als Oxide bereits gebunden waren. Es konnte eine dünne homogene Oxidschicht beobachtet werden, die sich durch eine schlechte Haftung auszeichnete. Die Wärmedämmschichtproben mit langer Lebensdauer wiesen hingegen keine Oxidausscheidungen im Bondcoat auf. Folgerichtig wurde auch der Einbau von reaktiven Elementen in die Oxidschicht nicht verhindert.

Der substantielle Einbau von reaktiven Elementen in die Oxidschicht weist darauf hin, dass die Menge der reaktiven Elemente ausreichend war, um die unebene Grenzfläche zwischen Oxid und Bondcoat zu erreichen. Diese Wärmedämmschichtproben zeichneten sich durch eine längere Lebensdauer während der zyklischen Oxidation aus.

Eine weitere wichtige Beobachtung bestand darin, dass frühe Rissbildung an der Oxid-Bondcoat-Grenzfläche nicht unbedingt zum vorzeitigen Versagen der Wärmedämmschicht führen muss (Abbildung 37). Die entstehenden Risse stoppten nämlich, sobald sie auf Hindernisse stießen. Die Hindernisse waren andere Oxidphasen, Metalleinschlüsse in der Oxidschicht oder oft auch die Grenzfläche zum Metall aufgrund der spezifischen intrinsischen Rauigkeit der BC-Oberfläche. Mit der Zeit heilte die Oxidschicht unter dem Riss aus, bevor ein neuer Riss an der Oxid-Metal-Grenzfläche entstand und der Zyklus von neuem begann. So entstand die typische Morphologie mehrerer übereinander gestapelter Risse innerhalb des Oxids.

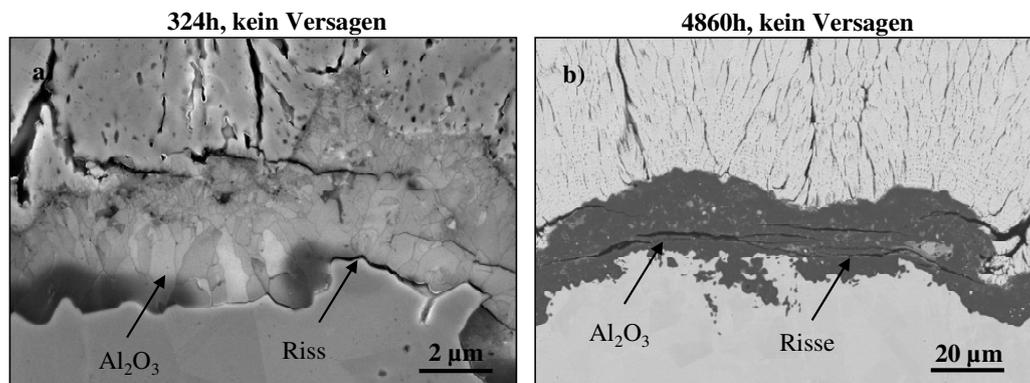


Abbildung 37: REM-Bilder von Querschliffen von intakten Wärmedämmschichten nach a) 324 h und b) 4860 h zyklischer Oxidation bei 1000°C in Luft

5.7. Diskussion der Lebensdauerergebnisse und weitere Vorgehensweise

Ein bemerkenswertes Ergebnis der Lebensdauerexperimente besteht darin, dass bei 1100°C kaum Unterschiede hinsichtlich der erreichten Lebensdauern von Wärmedämmschichten mit Low-Y- und

High-Y-Bondcoat feststellbar sind. Je niedriger allerdings die Versuchstemperatur wurde, desto überlegener wurde die Low-Y-Bondcoatvariante gegenüber der High-Y-Bondcoatvariante. Bei 1100°C zeichneten sich die Wärmedämmschichtproben mit Beta-Bondcoat durch eine besonders lange Lebensdauer aus. Durch eine Erniedrigung der Versuchstemperatur auf 1050 °C bzw. 1000°C stieg die Lebensdauer allerdings nicht so stark wie bei anderen Bondcoatvarianten. Ein weiteres besonders wichtiges Ergebnis der Lebensdauerexperimente war die Beobachtung, dass die Lebensdauer der Wärmedämmschichtproben mit Zirkonium-dotierten Bondcoats bei 1050°C bzw. 1000°C diejenige von Standardbondcoats um das Mehrfache übersteigt. Entgegen der oft etablierten Meinung, dass nur dünne, langsam wachsende, homogene und reine α -Al₂O₃-Schichten die Lebensdauer von Wärmedämmschichten verlängern können, konnte somit nachgewiesen werden, dass eine stark nach innen wachsende, heterogene Oxidschicht aufgewachsen auf dem mit Zirkonium modifiziertem Bondcoat ein großes Potential zur Steigerung der Lebensdauer von Wärmedämmschichten birgt.

Trotzdem ergab sich für alle Bondcoatvarianten ein besonders gravierendes Problem aus der mangelnden Reproduzierbarkeit der ermittelten Lebensdauern. Diese schlechte Reproduzierbarkeit ist höchstwahrscheinlich auf die nur schwer zu kontrollierenden verschiedenen Herstellungsschritte zurückzuführen.

Basierend auf den zuvor beschriebenen Ergebnissen ist es ersichtlich, dass selbst für MCrAlY-Bondcoats mit der selben nominellen Zusammensetzung, die Form und die Verteilung der reaktiven Elemente sich signifikant unterscheiden können, wobei diese Variationen einen substantiellen Einfluss auf die Oxidschichtwachstumsrate, -morphologie, -haftung und folglich die Lebensdauer von Wärmedämmschichten ausüben. Es ist deswegen essentiell, genaue Erkenntnisse über den Einfluss unterschiedlicher Herstellungsschritte und/oder -parameter auf die Verteilung der reaktiven Elemente zu gewinnen, damit die Unterschiede in der Lebensdauer der getesteten Proben als Funktion der BC-Zusammensetzung und Temperatur erklärt sowie die Reproduzierbarkeit der Lebensdauerergebnisse verbessert werden kann.

6. Einfluss einzelner Schritte der Herstellungskette auf das Oxidationsverhalten von MCrAlY-Bondcoats

6.1. Einführung

Das Versagen der Wärmedämmschichten hängt in hohem Maße mit dem Wachstum und der Haftung der Oxidschicht während der Auslagerung bei hohen Temperaturen in oxidierenden Medien zusammen. Das Wachstum der Oxidschichten wird dabei von vielen Parametern wie Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Zusammensetzung der Oxidationsschutzschicht oder reaktiven Elementen beeinflusst. Vieles deutet darauf hin, dass der Herstellungsprozess einen erheblichen Einfluss auf die Oxidbildung und folglich die Lebensdauer der Wärmedämmschichten hat. So zeigten Braue et al. [106], dass bereits das Vorheizen der Proben im Vakuum vor und während der Abscheidung der Wärmedämmschicht durch EB-PVD eine Segregation von Yttrium als Yttriumoxid an der Grenzfläche zwischen Bondcoat und Wärmedämmschicht auslöst. Die Folge ist die Ausbildung einer komplexen Oxidschichtmorphologie aus einer grobkörnigen kolumnaren Aluminiumoxidschicht gefolgt von einer feinkörnigen „mixed zone“ aus $Y_2O_3/Al_2O_3/ZrO_2$ und Cr-reichen Spinellen. Zudem wurde die „mixed zone“, die Folge lokaler Phaseninkompatibilität der koexistierenden Oxide, als vorrangige Ursache für die Entstehung der als versagensrelevant eingestuft Porencluster identifiziert [106, 107]. Nijdam et al. [108] konnten zeigen, dass auch die Vakuumqualität während der Wärmebehandlung von MCrAlY-Bondcoats die Lebensdauer der Wärmedämmschichten während zyklischer Oxidation beeinflusst. So zeigte eine zweistufige Wärmebehandlung bestehend aus einer Stufe mit inerte Atmosphäre und einer Stufe mit niedrigem Vakuum ($p=100$ Pa) deutliche Überlegenheit gegenüber der kommerziell eingesetzten Wärmebehandlung ($p=10^{-3}$ Pa). Die verbesserte Oxidhaftung wurde auf die Ausbildung feiner sehr dicht verteilter Y-Pegs während der Wärmebehandlung an der Bondcoat-Oxid-Grenzfläche zurückgeführt. Andere Autoren konnten zeigen, dass die Wärmebehandlung von MCrAlY-Bondcoats im Vakuum vor der Abscheidung der Wärmedämmschicht für eine längere Lebensdauer im Vergleich zu einer Wärmebehandlung in Ar- H_2 sorgte [109].

Nicht nur die Wärmebehandlung hat einen signifikanten Effekt auf die Lebensdauer der Wärmedämmschichten, sondern auch die mechanische Vorbehandlung von MCrAlY Bondcoats. So wiesen Wärmedämmschichtproben mit handpolierter Oberfläche eine bei weitem größere Lebensdauer auf im Vergleich zu den Proben, bei denen eine industrielle Vorbehandlung zur

Anwendung kam [110]. Ein großer Nachteil ergab sich aus der relativ schlechten Reproduzierbarkeit. Begründet wurde dies damit, dass sich die Risse entlang einer glatten Grenzfläche schneller fortpflanzen können, weil sie auf ihrem Pfad auf weniger Hindernisse treffen. Damit sinkt die kritische Defektdichte, ab der das System versagt, für sehr glatte Oberflächen. Ähnliche Zusammenhänge wurden auch für NiPtAl-Bondcoats gefunden [111].

Da die Oxidbildung hinsichtlich der Morphologie, der Zusammensetzung und der Wachstumsrate sehr sensibel auf die Variationen der Herstellungsprozedur eines Wärmedämmschichtsystems reagiert, war es notwendig, die Auswirkung unterschiedlicher Herstellungsstufen (Abbildung 38) systematischer zu untersuchen. Als Schwerpunkt wurden die Einflüsse folgender Parameter auf den Gehalt der reaktiven Elemente behandelt:

- Einfluss von Restsauerstoff in der Vakuumkammer während der Abscheidung von Bondcoats durch VPS
- Einfluss der Vakuumbgüte und der Wärmebehandlungstemperatur während der Vakuumwärmebehandlung
- Einfluss der Glättung.

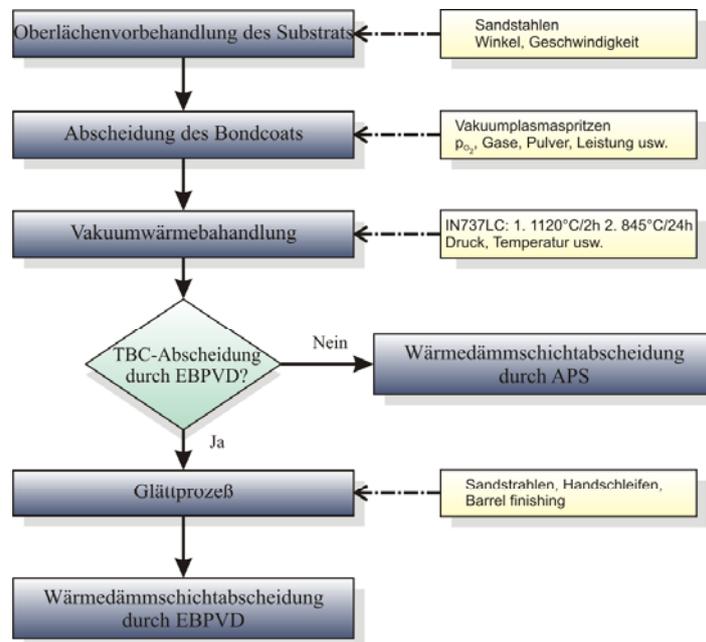


Abbildung 38: Herstellungsprozess von Wärmedämmschichten

6.2. Einfluss des Sauerstoffgehaltes in der Vakuumkammer während des Vakuumplasmaspritzens auf die Oxidation von MCrAlY+Hf Bondcoats

Um den starken Effekt des Gehalts von freien nicht gebundenen reaktiven Elementen auf das Oxidwachstum besser zu verstehen sowie die Beobachtungen aus den Lebensdauerversuchen an Wärmedämmschichten zu bestätigen, wurden freistehende Hafnium-modifizierte MCrAlY-Schichten (Hf-mod.) mittels Vakuumplasmaspritzens hergestellt. Dabei wurde der Sauerstoffpartialdruck in der Vakuumkammer gezielt so variiert, dass Schichten mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten entstanden. Bei hohem Sauerstoffpartialdruck enthielt auch die entsprechende freistehende Schicht einen höheren Sauerstoffgehalt, während bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck Schichten mit niedrigem Sauerstoffgehalt hergestellt wurden.

Die entsprechenden Proben wurden thermogravimetrischen Versuchen für 72 h bei 1100°C in Luft zugeführt. Auffällig ist die sehr hohe Oxidationsrate der Schichten mit niedrigem Sauerstoffgehalt (Abbildung 39). Die freistehenden Schichten mit hohem Sauerstoffgehalt zeigen im Vergleich eine deutlich niedrigere Oxidationsrate.

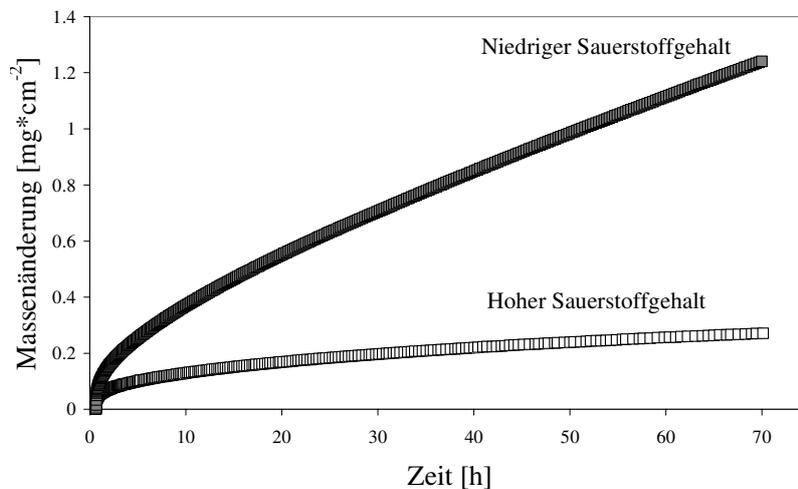


Abbildung 39: Massenänderung als die Funktion der Zeit für freistehende Hf-mod. MCrAlY-Schichten mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt während 72 h isothermer Oxidation in einer Thermowaage bei 1100°C in Luft

In Abbildung 40 veranschaulichen die metallographischen Querschliffe die unterschiedlichen Oxidschichtmorphologien, die sich auf den freistehenden Schichten mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt nach 324 h zyklischer Oxidation bei 1100°C in Luft ausbildeten. Die Oxidschicht auf der Probe mit hohem Sauerstoffgehalt ist sehr dünn ohne deutlich sichtbare Anzeichen für den Einbau der reaktiven Elemente oder einer inneren Oxidation. Es zeigte sich, dass ein Großteil der

Oxidpartikel bereits im Ausgangszustand im Bondcoatinneren vorhanden war. Die kleinen dunklen Partikel konnten hierbei als Aluminiumoxid identifiziert werden. Eine systematische EDX-Analyse bestätigte zusätzlich die Anwesenheit von yttrium- und/oder hafniumreichen Oxidpartikeln, die zusammen mit Al_2O_3 -Partikeln regelrechte Oxidbänder zwischen den einzelnen Spritzlagen formten.

Die freistehenden Schichten mit geringem Sauerstoffgehalt sind dagegen durch eine stark nach innen wachsende Oxidschicht charakterisiert. Ein besonderes Charakteristikum dieser Oxidschichten ist eine starke innere Oxidation, die oft im Einschluss von Metall in die Oxidschicht mündet. Das schnelle Oxidwachstum ist darauf zurückzuführen, dass die reaktiven Elemente in großem Umfang in die Oxidschicht eingebaut werden, dadurch schnelle Diffusionswege für Sauerstoff bieten und den Oxidationsangriff stark beschleunigen.

Diese Ergebnisse erklären die Variationen der ausgebildeten Oxidschichtmorphologien während der Lebensdauerversuche an Wärmedämmschichten mit Hafnium-modifiziertem Bondcoat und erklären möglicherweise die Streuung der Lebensdauern. Darüber hinaus zeigen sie die Notwendigkeit auf, dass die Beschichtung bzw. die Beschichtungsparameter optimiert werden müssen, um ein gleichbleibendes Oxidationsverhalten trotz der üblichen intrinsischen Variation der Spritzparameter während des Beschichtungsprozesses zu gewährleisten.

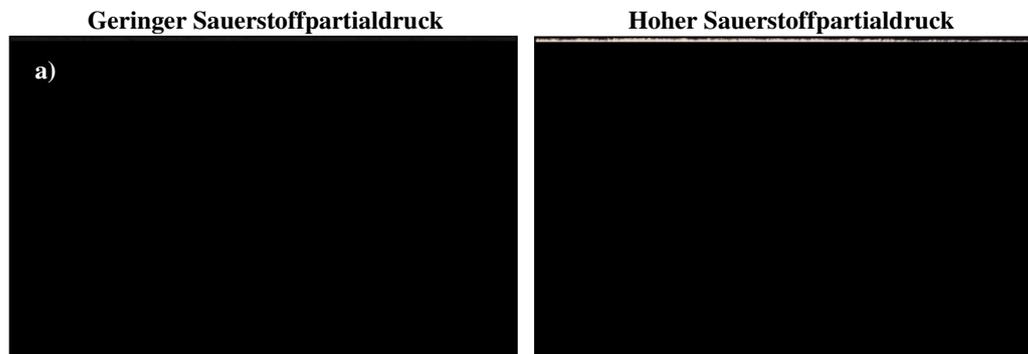


Abbildung 40: Metallographische Querschliffe der freistehenden Hf-mod. MCrAlY-Schichten mit a) niedrigem Sauerstoffgehalt und b) hohem Sauerstoffgehalt nach 324h zyklischer Oxidation bei 1100°C an Luft (Schichtdicke 1mm)

Die Ergebnisse der Lebensdauerversuche aus dem vorigen Kapitel haben gezeigt, dass dicke stark nach innen wachsende Oxidschichten deutliche Vorteile in Bezug auf die erreichbaren Lebensdauern gegenüber den dünnen flachen Oxidschichten haben. Dieses Ergebnis bedeutet aber nicht, dass diese Oxidschichtmorphologie immer angestrebt werden soll, unabhängig davon, ob

MCrAlY als Haftvermittlerschicht oder eventuell nur als Korrosionsschutzschicht im Overlaycoating zum Einsatz kommt. Dieser Sachverhalt wird besonders gut durch die Massenänderungskurven für 0,2mm dicke freistehende Hf-mod. MCrAlY-Schichten während zyklischer Oxidationsversuche bei 1100°C an Luft veranschaulicht (Abbildung 41).

So fällt auf, dass eine dünne Oxidschicht während einer Temperaturwechselbelastung deutlich bessere Widerstandsfähigkeit gegenüber Abplatzung aufweist im Vergleich zu den dicken Oxidschichten auf Proben mit niedrigem Sauerstoffgehalt (Abbildung 42). Verständlich wird dies, wenn wir uns den Energieansatz für Versagen der Oxidschichten anschauen [75] (19):

$$\varepsilon_c = (B\gamma / hE)^{1/2} \tag{19}$$

mit ε_c als kritische Dehnung für Oxidschichtabplatzung, γ als Oberflächenbruchenergie der delaminierenden Oberfläche, B als ein Vorfaktor (in der Regel 4), E als der E-Modul von der Oxidschicht und h als die Oxidschichtdicke. Die kritische Dehnungsenergie ist somit umgekehrt proportional zu Oxidschichtdicke. An dieser Stelle sollte darauf verwiesen werden, dass der in Gl.19 beschriebener Zusammenhang nur für glatte Schichten gilt.

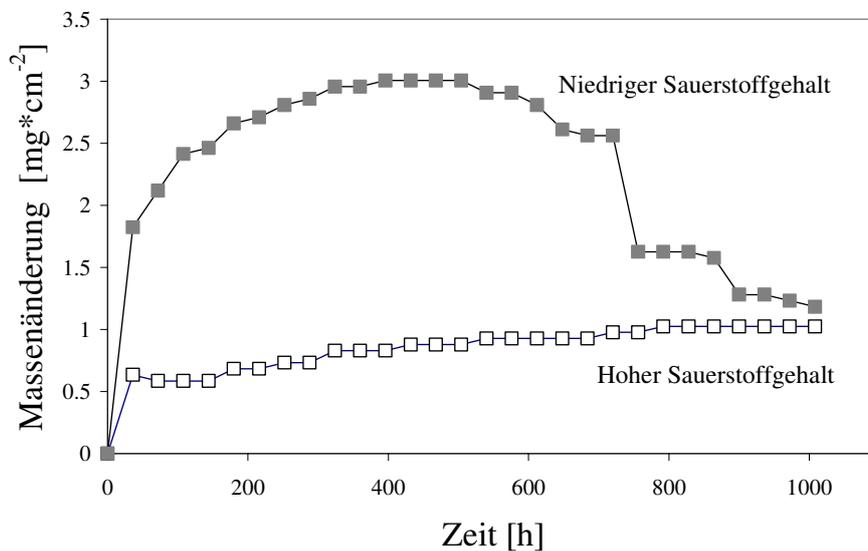


Abbildung 41: Massenänderung aufgetragen über die Zeit für 0,2 mm dicken Hf-mod. MCrAlY-Schichten mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten nach zyklischen Oxidationsversuchen bei 1100°C an Luft

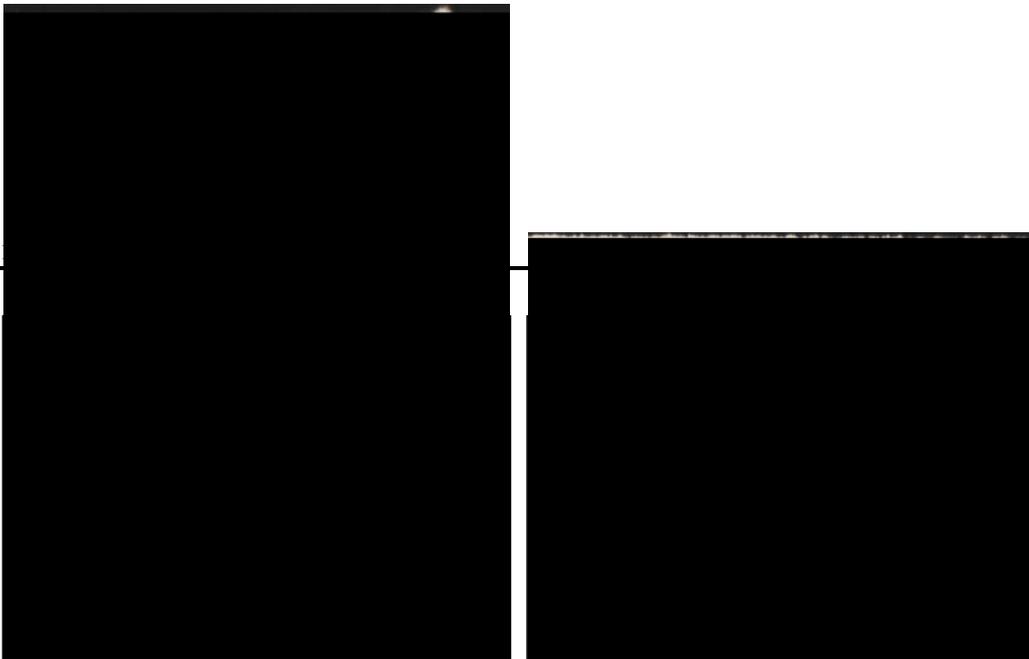


Abbildung 42: Querschliffe der 0,2 mm dicken Hf-mod. MCrAlY-Schichten mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten nach zyklischen Oxidationsversuchen bei 1100°C an Luft a) niedriger Sauerstoffgehalt und b) hoher Sauerstoffgehalt

Daraus folgt, dass dünne Oxidschichten bei Hochtemperaturbelastung eine bessere Haftung aufweisen sollten, solange die Zusammensetzung, Morphologie etc. gleich sind.

Dieser Sachverhalt steht scheinbar in Widerspruch zu der zuvor getroffenen Aussage, dass dicke Oxidschichten mit einer intrinsischen Rauigkeit der Grenzfläche zum Bondcoat die Lebensdauer von EB-PVD-Wärmedämmschichten verlängern. Es darf allerdings nicht außer Acht gelassen werden, dass ein Wärmedämmschichtsystem einen komplexen Werkstoffverbund aus mehreren Werkstoffen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften und einer komplizierten Herstellungsvorgeschichte darstellt. Dadurch unterscheiden sich auch die Versagensmechanismen, die auf freistehenden Schichten wirksam werden von denen der Wärmedämmschichten. Daher ist ein direkter Vergleich der beiden Systeme nicht zulässig.

Zum einen ist der Gehalt der reaktiven Elemente in Bondcoats aufgrund der Verarmungseffekte während einer Vakuumwärmebehandlung und anschließender Glättung niedriger und somit auch das Oxidationsverhalten anders im Vergleich zu freistehenden Schichten. Zum anderen wird ein großer Teil der thermischen Dehnungsenergie durch die Wärmedämmschicht selbst in das System eingeleitet. Zudem darf auch der Einfluss des Substrats auf die sich entwickelnden thermisch induzierten Spannungen nicht vernachlässigt werden.

Die in ein Wärmedämmschichtsystem eingebrachten Dehnungsenergien sind deutlich höher als die auf freistehenden MCrAlY-Schichten. Eine frühzeitige Rissinitiierung ist die direkte Folge. Dabei bietet eine glatte Grenzflächenmorphologie deutlich weniger Widerstand gegen den Rissfortschritt als eine wellige. Letztlich muss auch die Lebensdauer der Wärmedämmschichten mit dünnen

Oxidschichten deutlich niedriger sein als diejenige der Wärmedämmschichten mit dicken, stark nach innen wachsenden Oxidschichten.

Ein gutes Beispiel, das die Legierungen mit reaktiven Elementen in Form feiner Oxidausscheidungen durchaus vergleichbare Haftung aufweisen können, wie Legierungen mit freien metallischen reaktiven Elementen, sind die so genannten ODS-Legierungen (ODS: oxide dispersion strengthened). Denn damit sich die Zugabe von reaktiven Elementen positiv auf die Oxidhaftung auswirken kann, ist als einzige Voraussetzung der direkte Einbau von reaktiven Elementen in die Oxidschicht notwendig. Der positive Einfluss der reaktiven Elemente auf die Oxidhaftung wurde dabei beobachtet unabhängig davon, ob die reaktiven Elemente als metallische Legierungsbestandteile oder in Form feiner Oxidausscheidungen in ODS-Legierungen vorlagen. Liegen die reaktiven Elemente in metallischer Form vor, so können sie durch Diffusionsprozesse in die Oxidschicht eingebaut werden. Liegen sie allerdings in Form von thermodynamisch stabilen Oxiddispersionen vor, so erfolgt deren Einbau nur durch Einbettung dieser Oxiddispersionen in die Oxidschicht. Der positive Effekt auf Oxidhaftung tritt allerdings nur dann ein, wenn die Oxidausscheidungen in der Legierung in optimaler Größe und Verteilung vorliegen [112]. Es wurde gezeigt, dass kleine fein verteilte Dispersionsausscheidungen ($\varphi \sim 10$ nm mit einem Abstand untereinander von ca. 30 nm) mit direktem Kontakt zu der Oxidschicht notwendig sind, um ein Optimum an Schichthaftung zu erreichen [112-114].

Ein weiterer wichtiger die Oxidhaftung beeinflussender Faktor ist die Grenzflächenrauigkeit. Mehrere Arbeiten haben sich mit dem Einfluss der Bondcoat-Oberflächenerauigkeit beschäftigt. Liu et. al. [115] zeigten, dass EB-PVD-Wärmedämmschichten mit der ursprünglichen Rauigkeit der gespritzten MCrAlY-Oberfläche ($R_a \approx 13,2 \mu\text{m}$) die höchste Lebensdauer aufwiesen, gefolgt von Wärmedämmschichten, dessen MCrAlY-Oberflächen durch Handpolieren ($R_a \approx 0,3 \mu\text{m}$) geglättet wurden. Die niedrigste Lebensdauer zeigten Wärmedämmschichten, bei denen das industriell zur Glättung der MCrAlY-Oberflächen eingesetzte Trommelpolieren (barrel finishing; $R_a \approx 0,5 \mu\text{m}$) angewandt wurde. Die Ergebnisse von Lau et. al. [109] deuten hingegen darauf hin, dass die Rauigkeit der Oxid-Bondcoat-Grenzfläche eine wichtige Rolle für die Lebensdauer der Wärmedämmschichten mit PtAl-Bondcoats spielt. Je glatter diese Grenzfläche war, bzw. je kleiner das Aspektverhältnis Amplitude/Wellenlänge der rauen Grenzfläche war, desto höher war auch die Lebensdauer der entsprechenden Wärmedämmschichten. Yanar et. al. [110, 116] haben ähnliche Zusammenhänge für MCrAlY-Bondcoats gefunden. So wiesen die Wärmedämmschichten mit handpolierten Bondcoatoberflächen ($R_a \approx 0,3 \mu\text{m}$) höhere Lebensdauern gegenüber den Wärmedämmschichten mit industriell geglätteten Bondcoatoberflächen ($R_a \approx 2-5 \mu\text{m}$) auf.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Oberflächenvorbehandlungsschritt die Lebensdauer der Wärmedämmschichten signifikant beeinflussen kann. Daher war es notwendig, den Einfluss des industriellen Glättprozesses auf die Y-Verteilung, das Oxidationsverhalten bzw. die Eigenspannungen in der Al₂O₃-Schicht näher zu untersuchen

6.3. Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf das Oxidationsverhalten der NiCoCrAlY-Bondcoats

Der Oberflächenzustand von MCrAlY-Bondcoats stellt sich durch den angewandten Herstellungsprozess ein, der neben dem Beschichtungsprozess auch eine mehrstufige Wärmebehandlung und mechanische Oberflächenbehandlungsprozeduren beinhalten kann. Vor der Abscheidung von Wärmedämmschichten durch EB-PVD müssen MCrAlY-Bondcoats einem Glättprozess unterzogen werden, damit die für plasmagespritzte Beschichtungen charakteristische intrinsische Rauigkeit entfernt wird.

Um den Einfluss der Glättung auf die Ausbildung der Oxidschichtmorphologie zu untersuchen, wurden Overlaycoatings hergestellt. Die Proben bestanden aus ca. 5 mm dicken Platten aus IN738LC, die mit einer ca. 200 µm dicken Bondcoat-Schicht beschichtet wurden. Als Bondcoats kamen kommerzielle NiCoCrAlY-Legierungen mit unterschiedlichen Yttriumgehalten von 0,3 (Low Y) und 0,6 Gew.-%. (High Y) Nach der Beschichtung wurden die Proben einer zweistufigen Wärmebehandlung unterzogen, zunächst für 2 h bei 1100°C und anschließend 24 h bei 845°C in Vakuum, wie normalerweise für IN737LC angewandt. Der Vakuumdruck betrug 10⁻⁴ mbar. Nach der Vakuumwärmebehandlung wurde ein Teil der Proben einem industriellen Sandstrahlglättprozess zur Entfernung der Rauigkeit zugeführt. Im Anschluss wurden Proben mit Dimensionen von 10x10 mm vorbereitet. Auf diese Weise vorbereitete Proben wurden für 100 h bei 1100°C in Luft zyklisch ausgelagert. Schon während der Vakuumwärmebehandlung kam es zu einer Anreicherung von Yttrium an der MCrAlY-Oberfläche insbesondere bei yttriumreicheren Bondcoats (Abbildung 43). An der Oberfläche findet sich eine Ansammlung vieler yttriumhaltiger Oxidausscheidungen, die sehr fein verteilt sind. Die meisten Ausscheidungen befinden sich scheinbar an den ursprünglichen γ/β-Korngrenzen. Des Weiteren scheint es, dass sich yttriumreiche Oxidausscheidungen hauptsächlich im Tal akkumulieren. Direkt an der Oberfläche kommt es zu einer leichten β-Phasenanreicherung, die der Cr-Verdampfung zuzuschreiben ist (siehe Abbildung 44).

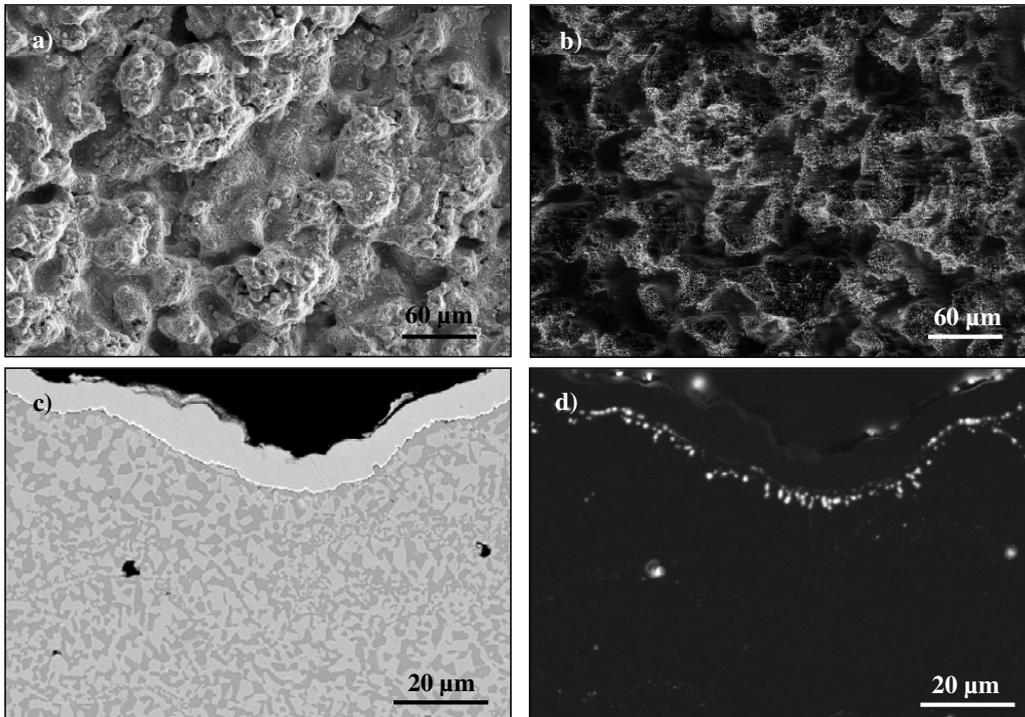


Abbildung 43: REM-Bilder von Overlaycoatings mit höherem Yttriumgehalt a) SE-REM Bild und b) entsprechendes Kathodolumineszenzbild von der Oberfläche nach Wärmebehandlung c) RE-REM-Bild und d) Kathodolumineszenzbild vom Querschliff nach Wärmebehandlung

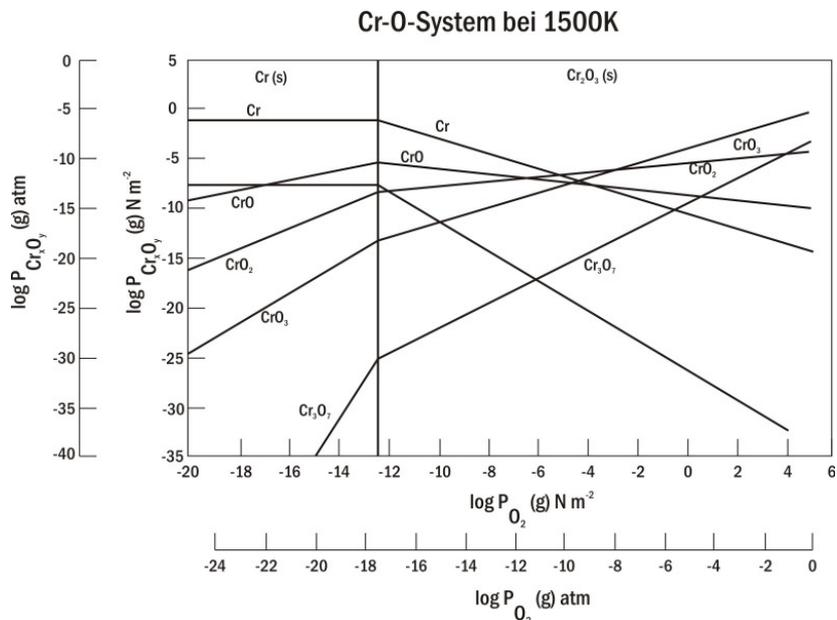


Abbildung 44: Thermochemisches Gleichgewichtsdiagramm für das Cr-O-System bei 1500K

Das Abdampfen von Cr bewirkt eine lokale Verarmung an Cr in der γ -Matrix. Dadurch wird die Zusammensetzung der Haftvermittlerschicht lokal verändert, die sich in das β -Phasenfeld verschiebt (Abbildung 45).

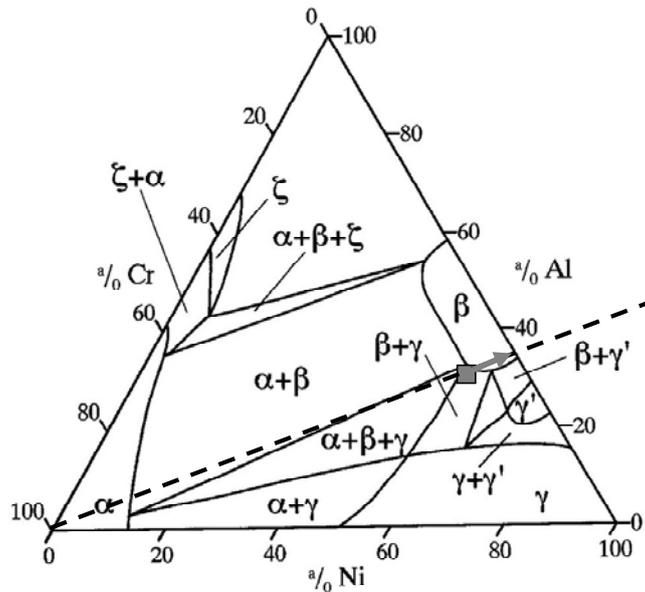


Abbildung 45: Phasendiagramm des Systems Ni-Cr-Al bei 1025°C, der Pfeil stellt die Verschiebung des Phasengleichgewichts bei Abdampfung von Chrom dar.

Bei Betrachtung der Makrobilder nach 100 h zyklischer Oxidation bei 1100°C fällt auf, dass Proben mit yttriumreicheren Bondcoats mehr Spinelloxide an der Oberfläche ausbilden als die mit yttriumärmeren Bondcoat (Abbildung 46). Die Ursache hierfür ist der höhere Yttriumgehalt. Während der Wärmebehandlung oxidiert zunächst das Element, das die stabilsten Oxide bildet, nämlich Yttrium. Die Sauerstoffaktivität an der Metalloberfläche entspricht dann dem Zersetzungsdruck von Y_2O_3 . Sinkt der Antransport von Yttrium oder kommt er aufgrund der Verarmung im Bondcoat fast vollständig zum Stillstand, so steigt die Sauerstoffaktivität an, bis sich das nächststabile Oxid Al_2O_3 bilden kann. Hinzu kommt, dass Y_2O_3 und Aluminium aufgrund der starken chemischen Affinität eine chemische Bindung eingehen und unterschiedliche Yttriumaluminatverbindungen (YAG, YAP) bilden.

So liegt das Yttrium in den Proben mit 0,6 Gew.-% Y nach der Wärmebehandlung als Y_2O_3 vor. In den Anfangsstadien der Oxidation wandelt sich Y_2O_3 ins YAP (YAG) um, wodurch das Aluminium lokal verarmt. Dies führt dazu, dass anfänglich die Aluminiumaktivität im oberflächennahen Bereich des Metalls kurzzeitig sehr stark und abrupt sinkt, da das Aluminium aus dem Bulk nicht

schnell genug nachdiffundieren kann. Die Sauerstoffaktivität nimmt daher zu, so dass die Bildung nicht schützender Oxidspinelle auf (Ni,Co)-Basis stattfinden kann. Dies geschieht solange, bis die Aluminiumaktivität aufgrund der Diffusionsvorgänge bzw. der Verarmung an spinelbildenden Elementen so stark gestiegen ist, dass nur noch eine Al_2O_3 -Bildung möglich ist.

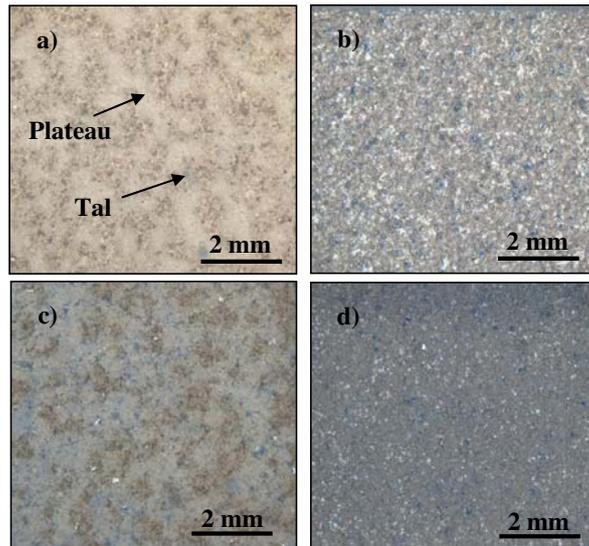


Abbildung 46: Makroaufnahmen von der Oberfläche von Overlaycoatings mit unterschiedlichem Y-Gehalt und unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlung nach 100 h zyklischer Oxidation bei 1100°C in Luft a) 0,3 Gew.-% Y und geglättet; b) 0,3 Gew.-% Y und raue Oberfläche; c) 0,6 Gew.-% Y und geglättet; d) 0,6 Gew.-% Y und raue Oberfläche

Die geglätteten Proben weisen zwei Bereiche mit unterschiedlicher Oxidschichtmorphologie auf, einerseits die „Plateaus“, wo die Rauigkeit durch den Glättprozess entfernt wurde und andererseits die „Täler“, die vom Glättprozess unberührt blieben.

Die Oxidschicht in den Tälern enthält dabei nicht nur mehr Spinelle, sondern sie zeichnet sich auch durch einen einfachen Spannungszustand aus. Die Oxidschichten auf den Plateaus sind hingegen durch einen komplexen Spannungszustand mit bimodalen Spannungen charakterisiert, die sich aus einer Überlagerung der Fluoreszenzsignale von Oxidanteilen mit unterschiedlichen Eigenspannungen ergeben (Abbildung 47).

Die Querschliffe der geglätteten Proben nach 100 h zyklischer Oxidation bei 1100°C in Luft zeigen, dass die Oxidschichten auf Plateaus aus reinem Aluminiumoxid bestehen, während die Täler Inseln aus yttriumreichen Oxidfingern eingebettet in Aluminiumoxid enthalten, die zu einer lokalen Verdickung der Oxidschicht durch Spinellbildung führen (Abbildung 48).

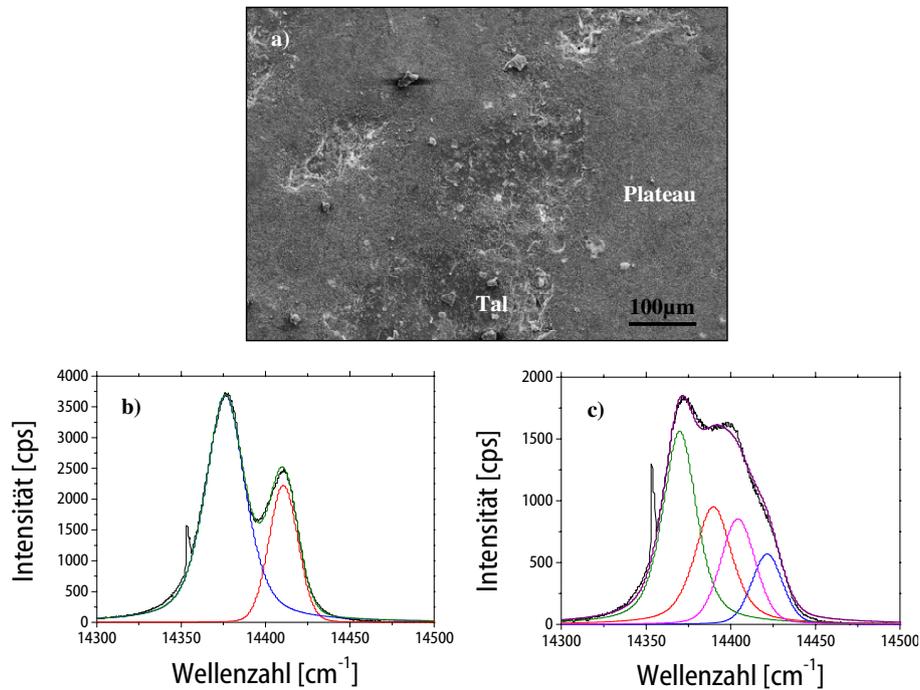


Abbildung 47: a) SE-REM-Bild von der Oberfläche des Overlaycoatingsystems mit Y-reichen NiCoCrAlY nach 100 h zyklischer Oxidation bei 1100°C in Luft b) typisches Fluoreszenzspektrum von Cr-Verunreinigungen im Al_2O_3 im b) Tal und c) Plateau

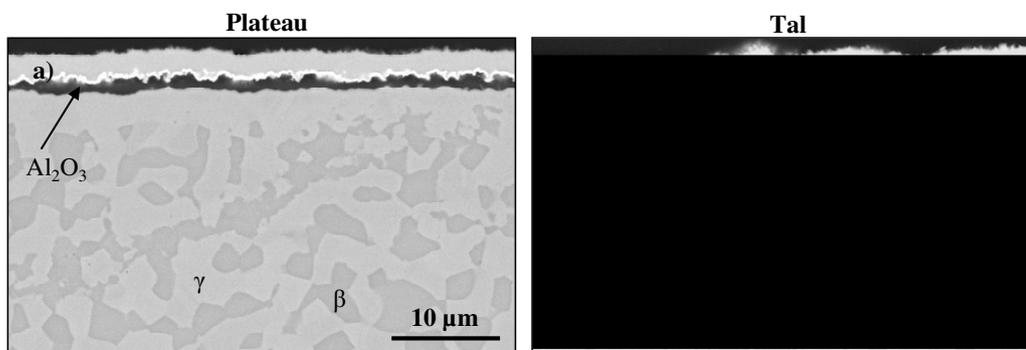


Abbildung 48: REM-Bilder von Querschliff des geglätteten, wärmebehandelten Overlaycoating beschichtet mit yttriumreichen NiCoCrAlY a) im Plateau und b) im Tal nach 100 h zyklischer Oxidation bei 1100°C an Luft

Auch die Overlaycoatings mit der rauhen Oberfläche zeigen starke morphologische Unterschiede zwischen Tal und Berg (Abbildung 49). So reichert sich Yttrium als Yttriumaluminat in den Tälern an, was eine dickere Aluminiumoxidschicht zur Folge hat, während im Berg keine Hinweise auf Einbau von Yttrium zu finden sind. Zu Beginn der Oxidation wird vorrangig Yttrium aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität an der Oberfläche oxidiert. In den Bergen verarmt das Yttrium sehr schnell aufgrund des großen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses. Nachdem Yttrium im

oberflächennahen Bereich aufgebraucht wurde, wird durch den sich einstellenden Konzentrationsgradienten die Diffusion von Yttrium aus dem Materialinneren in Richtung der Oberfläche ausgelöst. Allerdings findet die Bildung von Yttriumaluminaten dabei bevorzugt in den Tälern statt. Die Gründe für die bevorzugte und lokal begrenzte Bildung und das Wachstum von Yttriumaluminaten sind: 1. die Diffusionswege für Y aus dem Materialinneren zu der Oberfläche sind für Täler kürzer im Vergleich zu den Bergen, was zu einem steileren Konzentrationsgradienten führen sollte und 2. aufgrund der langsameren Al-Verarmung in den Tälern bleibt die Aluminiumaktivität für längere Zeit hoch genug, wodurch die thermodynamische Triebkraft für die Bildung und das Wachstum von Yttriumaluminaten aufrechterhalten wird.

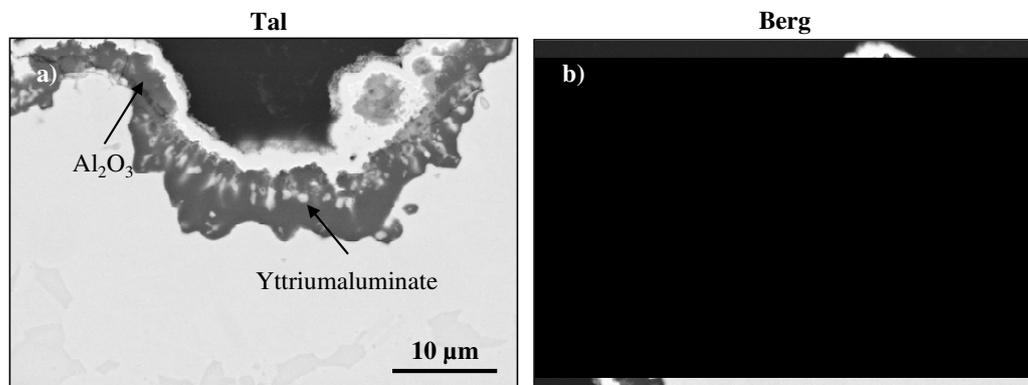


Abbildung 49: REM-Bilder von Querschliff des Overlaycoatings beschichtet mit yttriumreichen NiCoCrAlY (High Y) a) im Tal und b) im Berg nach 100h zyklischer Oxidation bei 1100°C in Luft

Zusätzlich lässt sich beobachten, dass die Verarmung der β -Phase in den Bergen stärker ausgeprägt ist als in den Tälern. Dies verwundert nicht, denn das größere Oberfläche-Volumen-Verhältnis beschleunigt den Verbrauch von Aluminium in den konvexen Bereichen. Nachdem die Aluminiumverarmung vorangeschritten ist, stellt sich ein Aluminiumaktivitätsgradient zwischen dem konvexen Bereich der Oberfläche mit der sich auflösenden Zwei-Phasen-Struktur und den schon aluminiumverarmten Bereichen, die unter den konkaven Oberflächen entstanden, ein. Dieser Sachverhalt führt letztlich zu einer Begradigung der Zerfallsfront der β -NiAl-Phase

Darüber hinaus finden sich auf den konvexen Oberflächen viele Risse an der Oxid-Bondcoat-Grenzfläche. Dies entspricht der Vorstellung, dass in den konvexen Bereichen „out-of-plane“-Zugspannungen zu erwarten sind. Deswegen begünstigen raue Oberflächen aufgrund solcher geometrischer Effekte das lokale Abplatzen der Oxidschichten.

Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass der industriell angewandte Glättprozess folgende Konsequenzen nach sich zieht:

- Ein an Yttrium verarmtes Bondcoat
- Eine inhomogene Yttriumverteilung an der Bondcoatoberfläche
- Bimodale Spannungszustände in der Oxidschicht.

Die Ursachen lassen sich anhand der Schemaskizze in Abbildung 50 erklären.

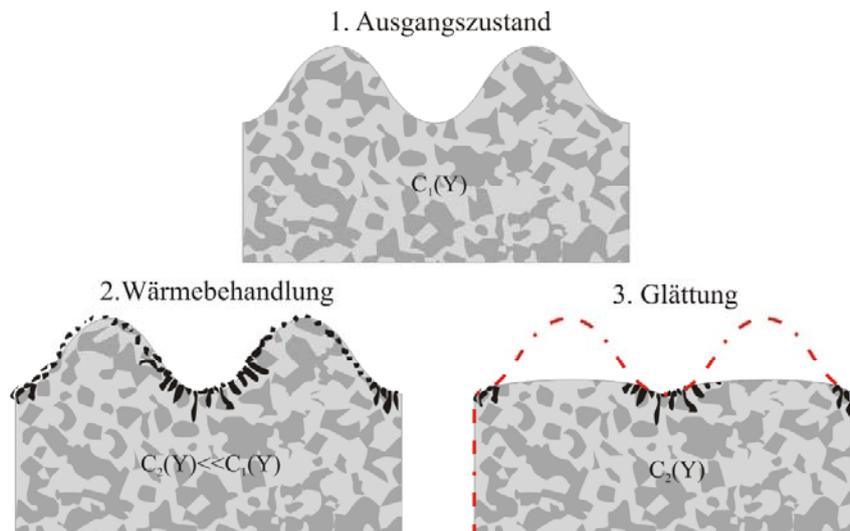


Abbildung 50: Schematische Darstellung der Einflüsse von Vakuumwärmebehandlung und Glättprozess auf die Verteilung und Gehalt von Yttrium vor der Abscheidung der Wärmedämmschicht

Im Ausgangszustand ist die Y-Konzentration des Bondcoats $C_1(Y)$. Während der Vakuumwärmebehandlung wird Yttrium an der Oberfläche selektiv oxidiert. Der Verbrauch von Yttrium führt zu einer Y-Verarmung im Bondcoat. Wird nun die Rauigkeit durch einen Glättprozess vor der Abscheidung der Wärmedämmschicht durch EB-PVD abgetragen und geschieht dies noch unvollständig, so verbleibt ein Bondcoat mit einer niedrigen Y-Konzentration $C_2(Y)$ insbesondere an den ehemaligen Rauigkeitsbergen und einer inhomogenen Yttriumverteilung. Eine inhomogene Yttriumverteilung hat während der Auslagerung eine inhomogene Oxidschichtmorphologie zur Folge. Diese Inhomogenitäten sind letzten Endes Ursache für komplexe Eigenspannungszustände in der Oxidschicht und können als Quellen für die Rissbildung betrachtet werden. Da die Defektdichte den Zeitpunkt des Versagens der Oxidschicht und damit der Wärmedämmschicht beeinflusst, muss die Oberflächenvorbehandlung als ein besonders kritischer Faktor angesehen werden, der die Lebensdauer der Wärmedämmschichten maßgeblich beeinflusst.

6.4. Einfluss der Vakuumwärmebehandlung auf Y-Verarmung im Bondcoat

Um den Einfluss der Vakuumwärmebehandlung auf Y-Verarmung im Bondcoat zu untersuchen, wurden freistehende MCrAlY-Schichten hergestellt. Diese unterschieden sich in ihrem Yttriumgehalt. Neben einer yttriumärmeren Variante mit 0,3 Gew.-% Y wurde eine Y-reiche Variante mit 0,6 Gew.-% hergestellt. Die freistehenden Schichten wurden einer zweistufigen Vakuumwärmebehandlung (Vakuumdruck $\sim 10^{-5}$ mbar) unterzogen:

1. 1120°C / 2 h
2. 845°C / 24 h

Das Ramanspektrum des Oxids auf dem yttriumärmeren Material weist auf die Bildung von Yttrium-Aluminium-Perovskit (YAP) während der zweistufigen Vakuumwärmebehandlung hin (Abbildung 51). Auf dem yttriumreichen Material konnte das Oxid auf der Oberfläche als Yttriumoxid identifiziert werden.

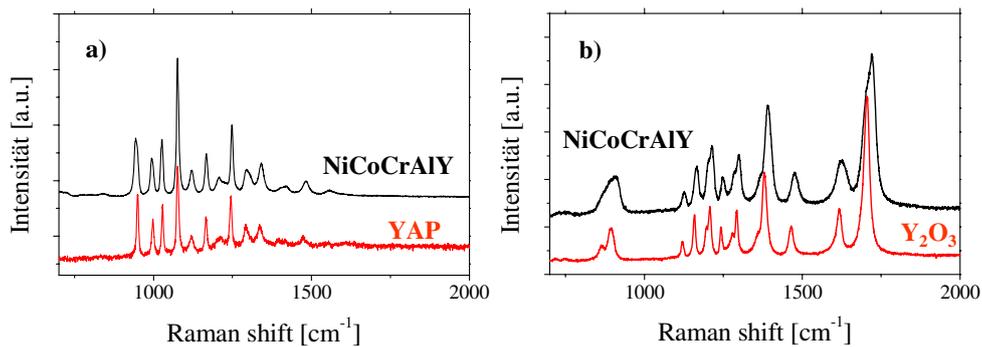


Abbildung 51: Ramanspektren von Oxid auf freistehenden Schichten (Dicke 1,5 mm) nach zweistufiger Vakuumwärmebehandlung a) für yttriumärmere MCrAlY-Legierung (Low Y) und b) für yttriumreichere MCrAlY-Legierung (High Y)

Die REM-Bilder in Abbildung 52 lassen erkennen, dass sich auf der Probenoberfläche der yttriumärmeren MCrAlY-Schicht neben Aluminiumoxid auch YAP gebildet hat. Zusätzlich ist eine innere Oxidationszone aus Y-reichen Oxiden erkennbar, die ca. 6 μm tief in das Material hineinragt. Die Y-reichere MCrAlY-Schicht zeigt hingegen eine geschlossene Y_2O_3 -Schicht, die von einer dünneren aluminiumreichen Schicht unterlegt ist. Es hat sich in anderen Versuchen gezeigt, dass diese aluminiumreiche Oxidschicht nicht auftrat, wenn nur die erste Wärmebehandlungsstufe bei 1100°C für 2h durchgeführt wurde. Daher sollte diese Schicht während der zweiten Wärmebehandlungsstufe entstanden sein. Die Ursachen für deren Bildung sind der starke Verbrauch von Yttrium während der ersten Wärmebehandlungsstufe und die verringerte Mobilität von Yttrium bei niedrigerer Temperatur.

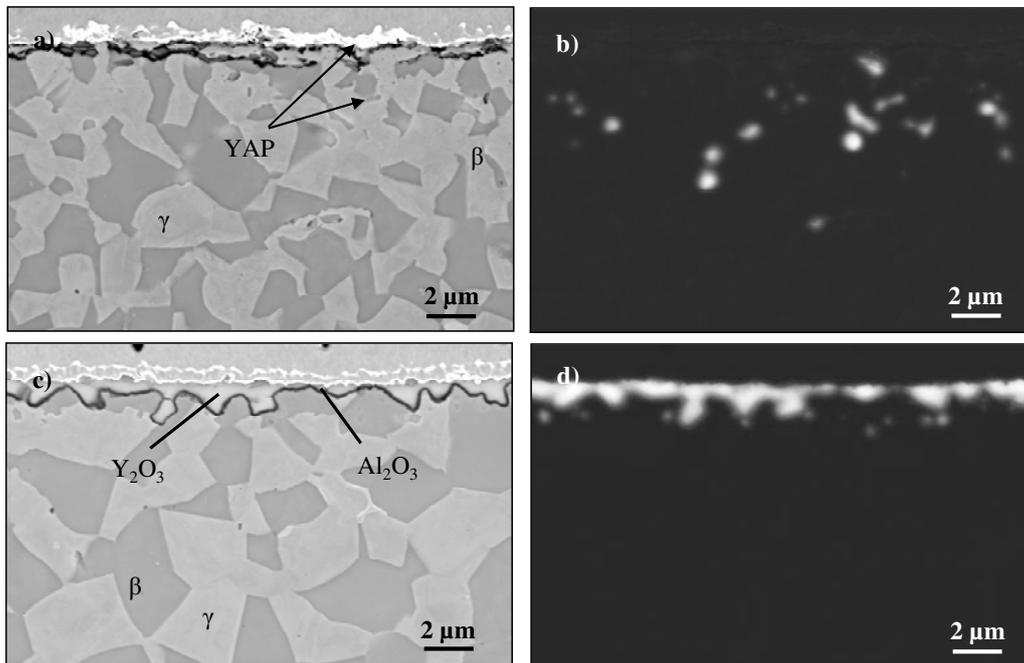


Abbildung 52: REM-Bilder von den Querschnitten der freistehenden Schichten nach zweistufiger Vakuumwärmebehandlung a) RE-REM-Bild und b) Kathodolumineszenzbild für LowY-MCrAlY; c) RE-REM-Bild und d) Kathodolumineszenzbild für HighY-MCrAlY

Offenbar reicht schon die Verdoppelung der Y-Konzentration in dem Coating aus, um die innere Oxidation von Yttrium in eine selektive Oxidation von Yttrium zu überführen. Die Geschwindigkeit, mit der die innere Oxidation voranschreitet, sinkt mit zunehmendem Y-Gehalt und wird Null oberhalb einer kritischen Konzentration von Yttrium (20).

$$v = \frac{N_o \cdot D_o}{\nu \cdot N_Y} \cdot \frac{1}{X} \quad (20)$$

Dabei ist N_o die Löslichkeit für Sauerstoff, D_o der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff, N_Y die Yttriumkonzentration in der Legierung, ν der Index für Sauerstoff in der Summenformel des Oxids und X die Tiefe der inneren Oxidation. Die tiefe der inneren Oxidation ist dabei wie folgt definiert (21):

$$X = \left[\frac{2N_o \cdot D_o}{\nu \cdot N_Y} \right]^{1/2} \quad (21)$$

Bei yttriumreichem MCrAlY scheint die kritische Konzentration von Y erreicht, um eine kontinuierliche äußere Y_2O_3 -Schicht zu bilden. Die selektive Oxidation von Yttrium hat schwerwiegende Auswirkungen auf die Yttriumverarmung in den vorliegenden freistehenden Schichten. So zeigen die vorliegenden SNMS-Elementprofile, dass bei der nominell yttriumärmeren MCrAlY-Variante die Y-Verarmung aufgrund der eingesetzten Wärmebehandlung schwächer ausgeprägt ist als bei der yttriumreicheren MCrAlY-Variante (Abbildung 53). Die Y-Konzentration bewegt sich bei letzteren im Bereich der ursprünglichen nominellen Konzentration von ca. 0,1 At.-%. Ein anderes Bild ergibt sich bei der yttriumreicheren MCrAlY-Variante. Der Verbrauch von Yttrium, der sich aus der selektiven Oxidation ergibt, ist dermaßen groß, dass der Yttriumgehalt im Coating sehr stark absinkt und zwar auf das Niveau des yttriumärmeren MCrAlY.

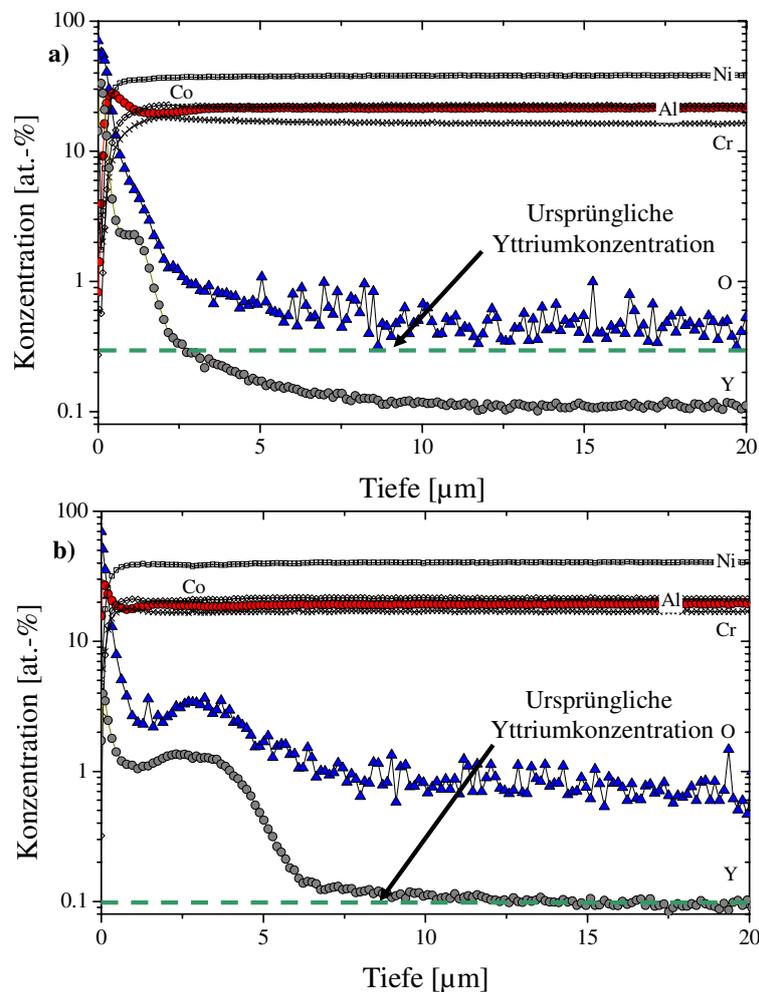


Abbildung 53: SNMS-Tiefenprofile für freistehende MCrAlY Schichten nach zweistufiger Vakuumwärmehandlung ($1120^{\circ}C/2h+845^{\circ}C/24h$) a) mit hohem Yttriumgehalt (0.6 Gew.-%) und b) mit niedrigem Y-Gehalt (0.3 Gew.-%)

Eine wichtige Beobachtung ist, dass das reaktive Element Yttrium, das wie bereits beschrieben unbedingt notwendig ist, um die Adhäsion von Aluminiumoxid zu verbessern, durch die Wärmebehandlung verloren geht bzw. sich stark abreichert. Das Ausmaß der Abreicherung hängt im großen Maße vom Yttriumreservoir (Yttriumkonzentration, Dicke) ab. Je größer das Reservoir, desto stärker ist die Verarmung im Metall. Dieses Ergebnis erklärt auch, warum die Wärmedämmschichtproben mit dem High-Y-Bondcoat (Abbildung 19) eine ähnliche Oxidmorphologie aufweisen wie die mit Low-Y-Bondcoat.

6.5. Einfluss des Aluminiumgehalts in der MCrAlY-Schicht auf RE-Verteilung während der Vakuumwärmebehandlung

Um den Einfluss der Materialmatrix auf die Yttriumverteilung während der Vakuumwärmebehandlung aufzudecken, wurden freistehende Schichten der aluminiumarmen Legierung Gamma (6 Gew.-% Al) und der aluminiumreichen Legierung Beta (20 Gew.-%) einer zweistufigen Vakuumwärmebehandlung (Vakuumdruck $\sim 10^{-5}$ mbar) wie bei anderen Proben unterzogen:

1. 1120 °C / 2 h
2. 845 °C / 24 h

Die entsprechenden SNMS-Profile beweisen, dass ähnlich wie bereits in vorigem Abschnitt gefunden, für beide Legierungen eine starke Anreicherung von Yttrium an der Oberfläche stattfindet (Abbildung 54). Da die Anreicherung von Yttrium und Sauerstoff bei der Gamma-Legierung sehr tief in das Schichtinnere hineinreicht, ist davon auszugehen, dass zusätzlich zu der äußeren yttriumreichen Schicht auch eine innere Oxidationszone vorhanden ist.

Die REM-Bilder vom Querschliff der aluminiumreicheren MCrAlY-Schicht (Beta) in Abbildung 55 zeigen die Bildung einer nahezu geschlossenen Y_2O_3 -Schicht, die sich an den Stellen, unter denen sich Metallkorngrenzen befinden, besonders verdickt. Die Ursache dafür besteht darin, dass die Anlieferung von Yttrium aufgrund der geringen Löslichkeit in der Legierung hauptsächlich über die Korngrenzen erfolgt. Auf der aluminiumärmeren MCrAlY-Schicht (Gamma) findet man ebenfalls Y_2O_3 . Y_2O_3 bildet dabei keine geschlossene Oxidschicht, sondern tendiert viel mehr zur inneren Oxidation.

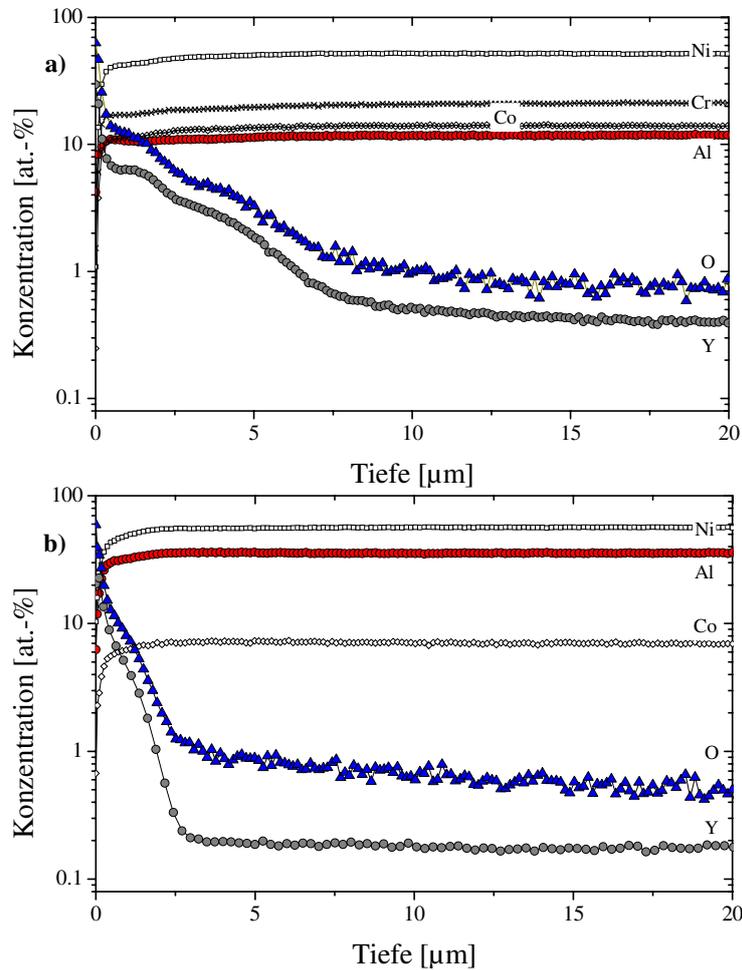


Abbildung 54: SNMS-Tiefenprofile von den freistehenden MCrAl-Schichten nach Vakuumwarmebehandlung a) aluminiumreiche Beta-Legierung und b) aluminiumarme Gamma-Legierung (Schichtdicke: 1.5mm)

Dieser Sachverhalt lässt sich folgendermaßen begründen. Da die Löslichkeit von Sauerstoff in γ -Ni (ca 400 At. ppm bei 1100°C [117]) viel höher als die von β -NiAl (fast Null [118]) ist, kommt es mit der Zeit, sofern der Yttriumzufluss beschränkt ist, zu einer Sauerstoffübersättigung in der Legierung. Die damit gestiegene Sauerstoffaktivität in der Gamma-Schicht ist dann für die innere Oxidation von Yttrium verantwortlich (siehe Gl. 21). Die hohe Sauerstofflöslichkeit in γ -Ni erschwert somit bei einem gegebenen Yttriumgehalt die Ausbildung einer kontinuierlichen Y_2O_3 -Schicht auf der aluminiumärmeren MCrAlY-Schicht (Gamma).

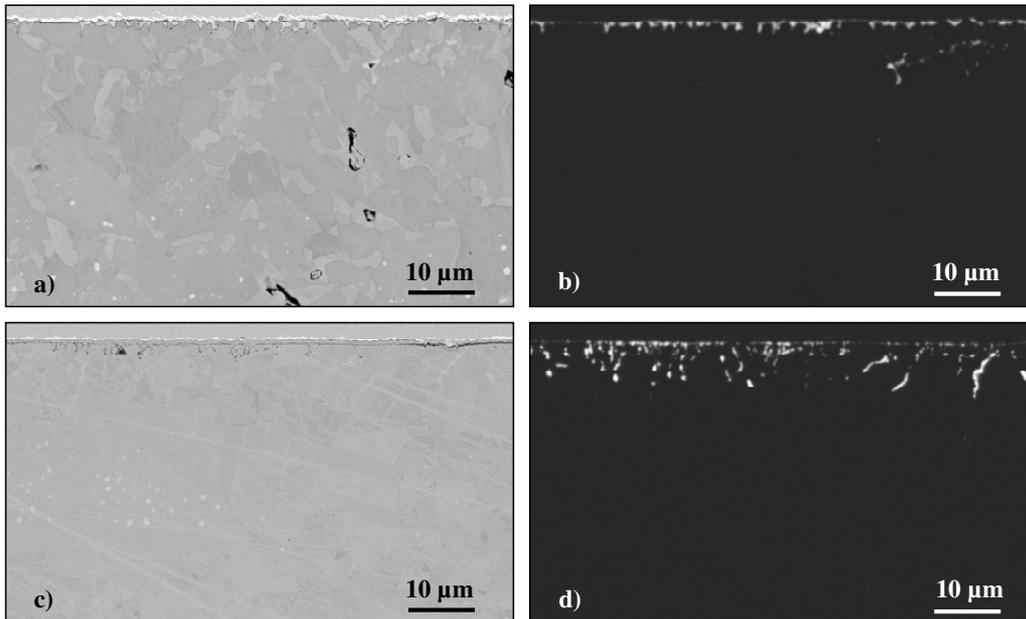


Abbildung 55: a) RE-REM Bild vom Querschliff der freistehenden NiCoAlY-Schicht Beta nach 2-stufiger Vakuumwärmebehandlung; b) entsprechendes Kathodolumineszenzbild; c) RE-REM-Bild vom Querschliff der freistehenden NiCoCrAlY-Schicht Gamma nach 2-stufiger Vakuumwärmebehandlung; d) entsprechendes Kathodolumineszenzbild

Bei beiden Legierungstypen schließt sich eine dünne aluminiumreiche Oxidschicht an das Yttriumoxid an. Sie entstand während der zweiten Wärmebehandlungsstufe durch den starken Verbrauch von Yttrium während der ersten Wärmebehandlungsstufe. Außerdem ist die Mobilität von Yttrium bei Temperaturenniedrigung eingeschränkt, so dass es für Oxidschichtbildungsprozesse nicht schnell genug nachgeliefert werden kann.

6.6. Einfluss der Abfolge der Herstellungsschritte auf die Oxidschichtmorphologie

Wie bereits beschrieben, scheint der Reihenfolge einzelner Herstellungsschritte entscheidende Bedeutung hinsichtlich der sich ausbildenden Oxidschichtmorphologie und folglich auch der Haftung der Oxidschicht zuzukommen. Ob die Glättung vor oder nach der Wärmebehandlung durchgeführt wird, bestimmt nicht nur grundlegend den Gehalt der reaktiven Elemente vor dem Betriebseinsatz des Bondcoats im Wärmedämmschichtsystem, sondern auch deren Verteilung und Einbau in die sich entwickelnde Oxidschicht. Um dem Effekt der unterschiedlichen Abfolgen zwischen Glättung und Wärmebehandlung näher zu untersuchen, wurden freistehende Schichten der Legierung HighY mit den Dimensionen 10 mm x 10 mm x 2 mm hergestellt. Vor der Wärmebehandlung wurden die Proben auf die Dicken von 0,2 mm bzw. 1,5mm mit einem

Schleifmittel der Körnung P1200 geschliffen. Die Proben wurden einer zweistufigen Vakuumwärmebehandlung unterzogen, wie sie typischerweise für IN738LC angewandt wird:

1. 1120°C für 2 h
2. 845°C für 24 h.

Bei der einen Hälfte der Proben wurde das Oberflächenoxid im Anschluss an die Vakuumwärmebehandlung abgeschliffen, während die andere Hälfte unbehandelt blieb. Die so vorbereiteten Proben wurden bei 1100°C für 72 h isotherm an Luft oxidiert. Zur Bestimmung der Oxidwachstumsmechanismen wurden zweistufige Oxidationsexperimente mit Sauerstoffisotopen bei 1100°C durchgeführt. Dazu wurden die Proben für 4 h in Ar-20%O₂ ausgelagert. Direkt im Anschluss wurde das Gas in situ auf eine mit ¹⁸O angereicherte Ar-20%O₂-Atmosphäre umgestellt. Der Anteil von ¹⁸O betrug 20% des insgesamt in der Atmosphäre enthaltenen Sauerstoffs.

Abbildung 56 zeigt die SNMS-Tiefenprofile für die freistehenden Schichten der Legierung High Y, die nach der Vakuumwärmebehandlung nicht geschliffen wurden, nach 20 h (4h/16h) der zweistufigen Oxidationsexperimente bei 1100°C in einer mit Sauerstoffisotopen angereicherten Ar-20%O₂-Atmosphäre. Die Profile deuten darauf hin, dass der Transportmechanismus eine Kombination der auswärtigen Metallkationendiffusion und der Sauerstoffanionendiffusion über Oxidkorn Grenzen darstellt. Die Anreicherung der ¹⁸O-Isotope an der Oxidoberfläche fällt mit den entsprechenden Anreicherungspeaks von Yttrium und Chrom zusammen. Der Verlauf der Yttriumkonzentration weist zwei Maxima der Anreicherung auf: 1. auf der Oberfläche und 2. in der Nähe der Oxid-Metall-Grenzfläche.

Direkt an der Oberfläche findet sich eine hohe Sauerstoffkonzentration (ca. 74.-At.-%), die mit dem entsprechenden Anreicherungspeak von Yttrium zusammenfällt. Die Umrechnung der gemessenen Sauerstoffintensitäten in die tatsächlichen Konzentrationen setzt einen linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Intensität über einen sehr großen Konzentrationsbereich (ppm bis mehrere Prozent) voraus. Tatsächlich unterscheiden sich die Ionisationswahrscheinlichkeiten in unterschiedlichen Oxiden, was letztlich zu kleineren Quantifizierungsfehlern, insbesondere bei der Berechnung der Sauerstoffkonzentration führen kann [119]. Für freistehende Schichten der Legierung High Y, die nach der Wärmebehandlung geschliffen wurden, ergibt sich ein anderes Bild. Das SNMS-Tiefenprofil zeigt, dass in diesem Fall der Oxidwachstumsmechanismus durch Sauerstofftransport über Korngrenzen charakterisiert ist (Abbildung 57).

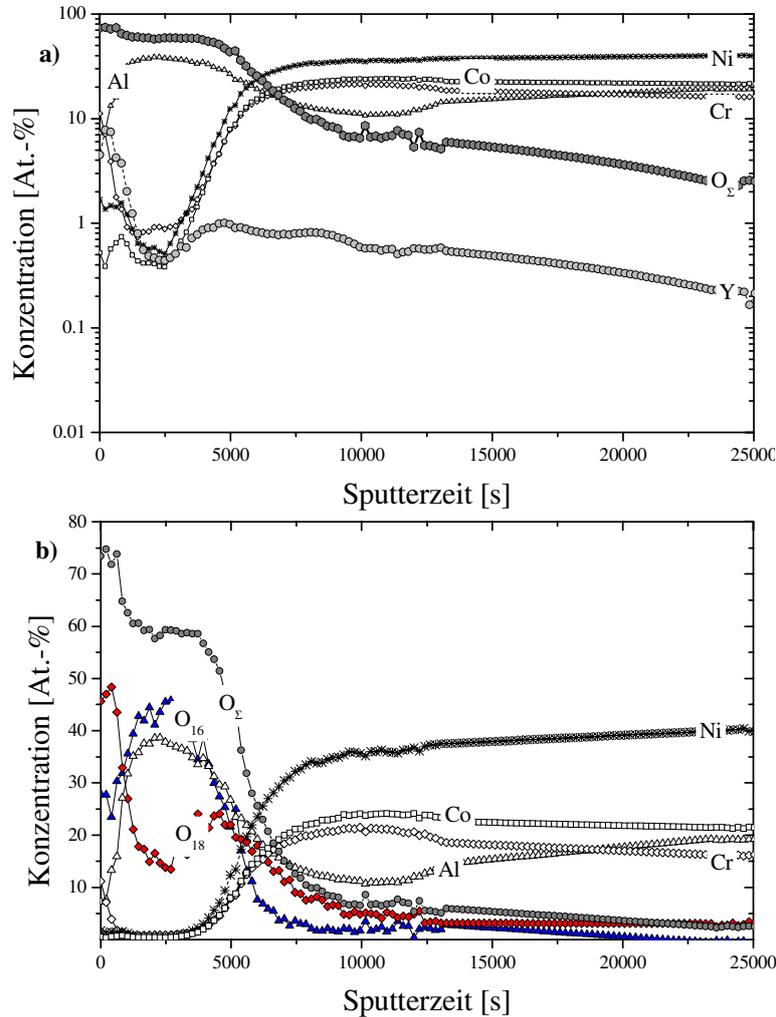


Abbildung 56: SNMS Tiefenprofile für die Legierung High Y (nach Vakuumwärmebehandlung nicht geschliffen) nach zweistufiger Oxidation bei 1100°C in Ar-20% O₂. 1. Stufe 4 h in ¹⁶O₂; 2. Stufe 16 h in ¹⁸O₂-angereichertem Gas a) logarithmische Skalierung der Konzentration b) lineare Skalierung der Konzentration (Schichtdicke 1.5mm)

Es ist deutlich erkennbar, dass direkt an der Oxid-Gas-Grenzfläche keine Anreicherung von ¹⁸O stattfindet. Die Yttriumkonzentration nimmt einen vollkommen anderen Verlauf als bei den nicht vorbehandelten Proben. Im oberflächennahen Bereich des Oxids ist kein Yttrium vorzufinden, dieses tritt erst tiefer in der Oxidschicht auf. Es hat sich also direkt an der Oberfläche eine relativ reine Aluminiumoxidschicht ausgebildet, in der Yttrium weitgehend fehlt. Direkt unterhalb der Oxidschicht befindet sich eine Zone, in der eine Anreicherung von Kobalt und Chrom und eine Abreicherung von Aluminium beobachtet werden kann. Diese Zone kann auf die Auflösung der β-Phase aufgrund des Aluminiumverbrauchs infolge der Deckschichtbildung zurückgeführt werden.

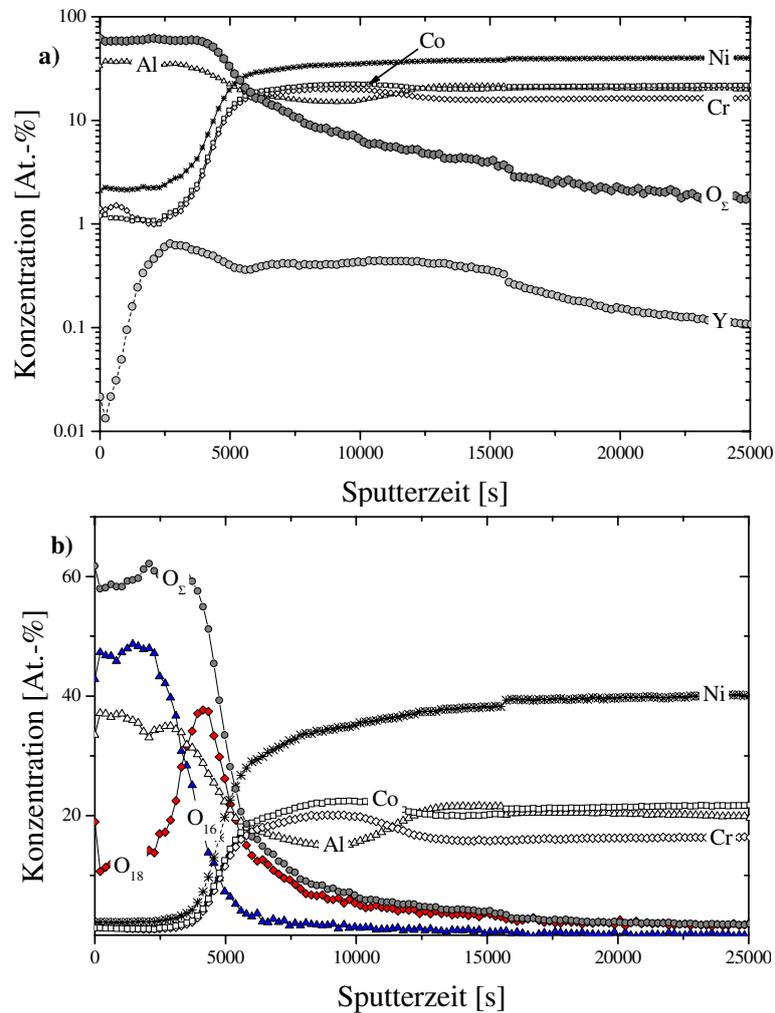


Abbildung 57: SNMS Tiefenprofile für die Legierung High Y (nach Vakuumwärmebehandlung geschliffen) nach zweistufiger Oxidation bei 1100°C in Ar-20%O₂, 1.Stufe 4h in ¹⁶O₂; 2. Stufe 16 h in ¹⁸O₂-angereichertem Gas a) logarithmische Skalierung der Konzentration b) lineare Skalierung der Konzentration (Schichtdicke: 1.5mm)

Die REM-Bilder in Abbildung 58 zeigen, dass bei den direkt nach der Wärmebehandlung oxidierten Proben eine mechanische Verformung der Oberfläche stattfand. In den konvexen Abschnitten der welligen Oberfläche haben sich bereits erste Risse gebildet. Dagegen bleibt die Oberfläche der freistehenden Schichten, die nach der Wärmebehandlung geschliffen wurden, flach und ohne erkennbare Verformung.

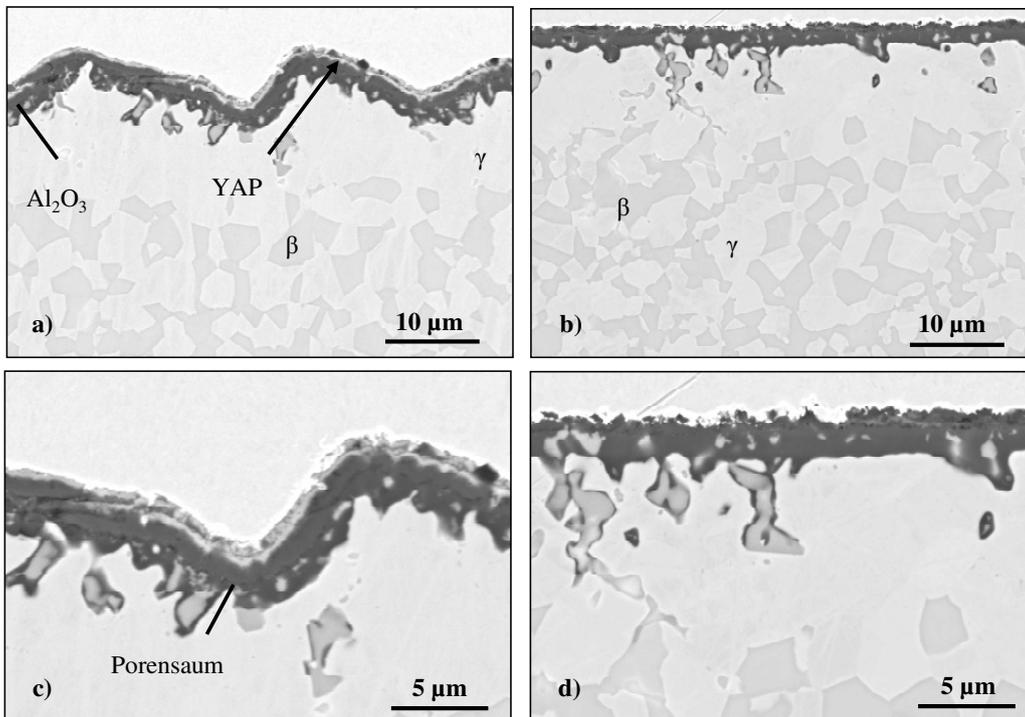
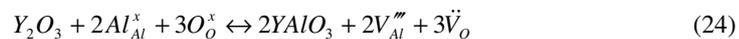


Abbildung 58: REM-Bilder von den Querschliffen der freistehenden MCrAlY-Schichten der Legierung High Y nach zweistufiger Oxidation bei 1100°C in Ar-20% O₂. 1. Stufe 4 h in ¹⁶O₂; 2. Stufe 16 h in ¹⁸O₂-angereichertem Gas a) und c) nicht geschliffen nach der Vakuumwärmebehandlung; b) und d) geschliffen nach der Vakuumwärmebehandlung

Das Ausmaß der inneren Oxidation ist in beiden Fällen ähnlich. Bei näherer Betrachtung der Oxidschichtmorphologie sind jedoch deutliche Unterschiede zu erkennen. So besitzt die Probe, die nach der Wärmebehandlung nicht geschliffen wurde, direkt an der Oberfläche eine geschlossene YAP-Schicht. Direkt unterhalb dieser Schicht schließt sich ein Bereich an, der keine sichtbaren Y-reichen Ausscheidungen enthält. Dieser Abschnitt findet sein Ende in einem Porensaum. Unter dem Porensaum folgt ein Oxidbereich, der von vielen Y-reichen Oxidpegs durchsetzt ist. Die Pegs wiederum sind größtenteils von Aluminiumoxid umschlossen.

Der Porensaum scheint die direkte Konsequenz der durch Tracer-Versuche beschriebenen Transportmechanismen in der Oxidschicht zu sein. Die Versuche zeigen, dass sich offenbar ein erheblicher Teil der Oxidschicht durch Kationendiffusion zur Gas-Oxid-Grenzfläche gebildet hat. Um den Sachverhalt erklären zu können, muss in Erinnerung gerufen werden, dass sich während der Wärmebehandlung auf der Oberfläche eine geschlossene Y₂O₃-Schicht ausgebildet hatte, in der ca. 10 At.-% Cr in Lösung war. Während der Auslagerung besteht aufgrund der hohen Affinität zwischen Y₂O₃ und Al₂O₃ eine starke thermodynamische Triebkraft, Yttriumaluminatverbindungen

zu bilden. Mittels Ramanspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass sich das während der Wärmebehandlung entstehende Y_2O_3 in Yttrium-Aluminat-Perovskit (YAP) umgewandelt hat. Damit die Umwandlung überhaupt stattfinden kann, müssen Aluminiumkationen und Sauerstoffanionen zur Reaktion bereitgestellt werden. Diese werden vom benachbarten Aluminiumoxid bzw. von der Atmosphäre nach Kröger-Vink-Notation (siehe Anhang) durch folgende drei mögliche Diffusions- und Transportreaktionen geliefert [120] (22-24):



Durch diese Reaktionen werden Defekte im Oxidgitter (Sauerstoffleerstellen, interstitielle Ionen, Aluminiumleerstellen) verursacht. So kondensieren die entstehenden Aluminiumleerstellen auf der Grenzfläche zum Metall zu Poren. Ist die Umwandlung von Y_2O_3 zu Yttrium-Aluminium-Perovskit (YAP) abgeschlossen, so kommt der Aluminiumtransport nach außen zum Erliegen, und die Poren werden durch weiteres Oxidwachstum in die Oxidschicht eingebettet. Der für die Umwandlungsreaktion benötigte Sauerstoff wird von der Atmosphäre bereitgestellt, was auch die ^{18}O -Anreicherung an der Oberfläche erklärt.

6.6.1 Mechanische Instabilität der MCrAlY-Oberfläche

Um den Ursachen für die beobachtete mechanische Instabilität der Oberfläche (Abbildung 58) nachzugehen, wurden freistehende Schichten der Legierung High Y und Low Y mit den Dimensionen 10mm x 10mm x 2mm hergestellt. Vor der Wärmebehandlung wurden die Proben auf die Dicke von 1,5mm mit einem Schleifmittel der Körnung P1200 geschliffen. Nach der zweistufigen Vakuumwärmebehandlung wurde direkt im Anschluss der eine Probensatz in dem vakuumwärmebehandelten Zustand bei 1100°C für 72 h an Luft oxidiert. Der andere Probensatz wurde vor dem Oxidationsexperiment geschliffen, um den Glättprozess zu simulieren.

Die REM-Bilder zeigen, dass sich die Oberfläche der direkt nach der Wärmebehandlung oxidierten Proben mechanisch verformt hat (Abbildung 59). Die Proben, die einer Schleifprozedur nach der Wärmebehandlung unterzogen wurden, behielten während des Oxidationsexperiments die ursprüngliche glatte Oberfläche (Abbildung 60). Es ist wichtig anzumerken, dass in beiden Fällen

Yttrium in Form von Y-reichen Ausscheidungen sehr zahlreich in die Oxidschicht eingebaut wurde und die innere Oxidationszone in dem oberflächennahen Bereich der freistehenden Schichten stark ausgeprägt ist.

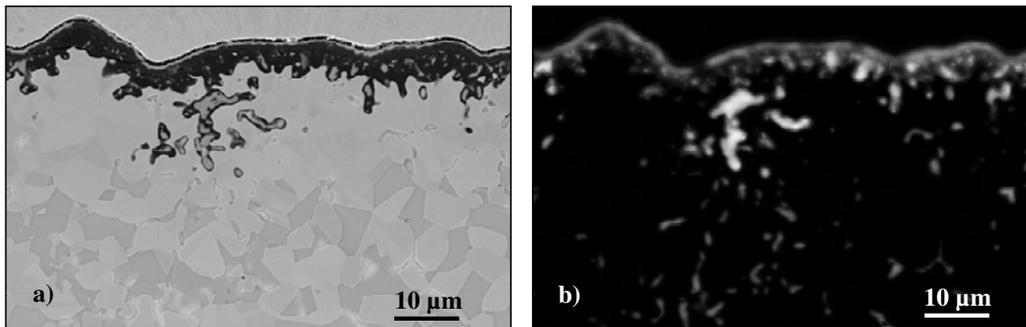


Abbildung 59: a) RE-REM Bild von der freistehenden Schicht der Legierung High Y (Dicke: 1.5 mm) nach Oxidation in Ar-20% O₂ bei 1100°C für 72h und b) zugehöriges Kathodolumineszenzbild

Deswegen scheint, die Verformung nicht mit den durch innere Oxidation eingebrachten Spannungen zusammenzuhängen, wie es oft in anderen Legierungssystemen beobachtet wurde. Ebenfalls lassen sich die während der Temperaturzyklierung thermisch induzierten Spannungen aufgrund der Fehlpassung der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Oxid und Metall als Ursache ausschließen, weil das Experiment isotherm ablief. Es ist wahrscheinlicher, dass die mechanische Oberflächenverformung bei hohen Temperaturen abläuft und einen direkten Bezug zu der Oxidmorphologie besitzt, die sich während der Wärmebehandlung einstellt (Vergleiche Abbildung 52).

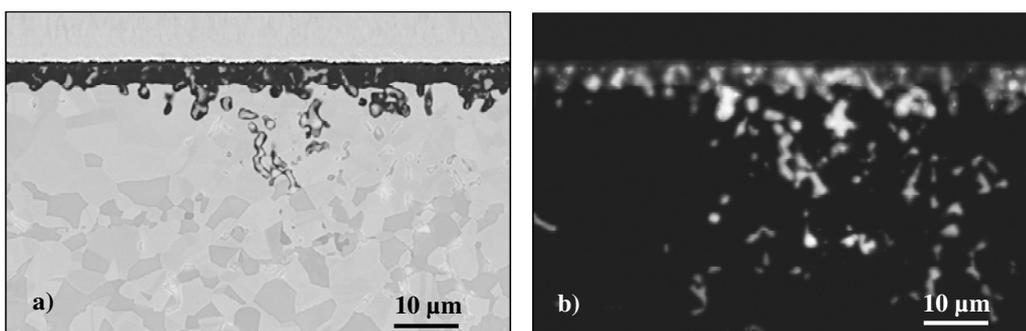


Abbildung 60: a) RE-REM Bild von der freistehenden Schicht der Legierung High Y (Dicke: 1,5mm) geschliffen nach Vakuumwärmebehandlung und nachfolgender Oxidation in Ar-20% O₂ bei 1100°C für 72h und b) zugehöriges Kathodolumineszenzbild

Diese Annahme findet indirekt eine Bestätigung in der Tatsache, dass die Low Y Proben mit einer anderen Oxidmorphologie nach der Vakuumwärmebehandlung, die durch zahlreiche YAP

(Yttrium-Aluminium-Perovskit) Oxidfinger und größere Oberflächenbereiche aus Aluminiumoxid gekennzeichnet ist (Abbildung 52), keine Verformung der Oberfläche aufweisen (Abbildung 61), obwohl sie nach der Vakuumwärmebehandlung nicht geschliffen wurden.

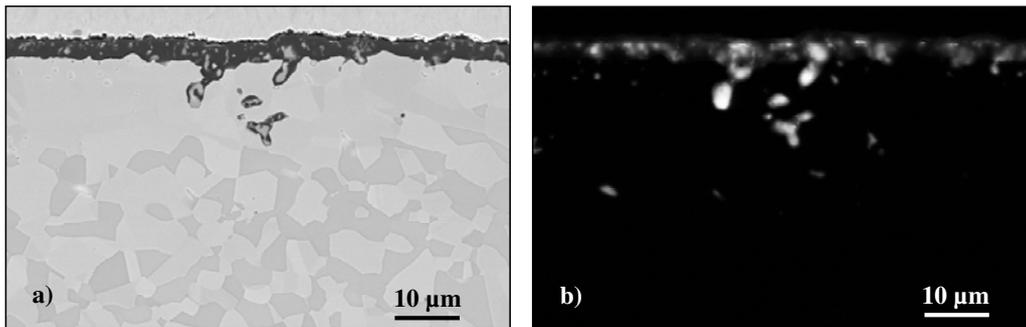


Abbildung 61: a) RE-REM Bild von der freistehenden Schicht der Legierung Low Y (Dicke: 1.5mm) nach Oxidation in Ar-20% O₂ bei 1100°C für 72h und b) zugehöriges Kathodolumineszenzbild

Während der Oxidation wird die während der Wärmebehandlung aufgewachsene äußere Y₂O₃-Schicht der High Y Proben thermodynamisch instabil, reagiert mit Aluminiumoxid und wandelt sich in Yttrium-Aluminium-Perovskit um) (siehe Abbildung 62)..

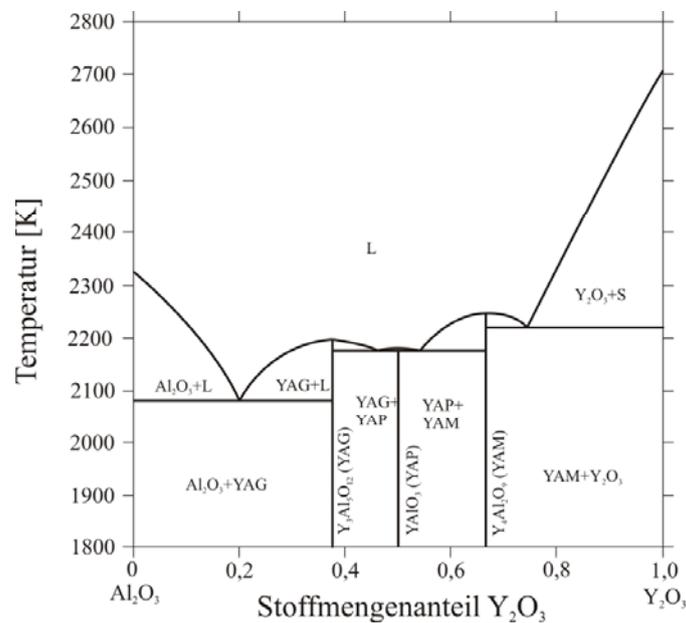


Abbildung 62. Phasendiagramm Y₂O₃-Al₂O₃ [121]

Somit steht die Oberflächenverformung in direktem Zusammenhang mit der Volumenänderung, die durch die Phasenumwandlung Y₂O₃→YAP zustande kommt (25).



Werden die molaren Volumina von Yttriumoxid ($44,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) und YAP ($30,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$) berücksichtigt, so hat das Reaktionsprodukt ein 36% größeres Volumen verglichen mit dem der Edukte [122]. Bei der Umwandlung sind daher erhebliche Druckspannungen zu erwarten, die zur Aufwellung der Oxidschicht führen können.

6.7. Einfluss der Vakuumqualität während der Vakuumwärmebehandlung

Der Herstellungsprozess von Wärmedämmschichten besteht generell aus mehreren Schritten: 1. Bondcoatherstellung durch VPS 2. Vakuumwärmebehandlung, um die mechanischen Eigenschaften der Superlegierung zu optimieren (z.B. für IN738LC 1. 1120°C für 2h gefolgt von 2. 845°C für 24h) und die MCrAlY-Schicht zu verdichten 3. im Falle von EB-PVD-Wärmedämmschichten ist zusätzlich eine Glättung zur Entfernung der Oberflächenrauigkeit nötig gefolgt von 4. Wärmedämmschichtabscheidung durch EB-PVD oder APS.

Um den Einfluss der Vakuumqualität während der Wärmebehandlung auf die Y-Verteilung und folglich den Einbau in die Oxidschicht zu untersuchen, wurden neben den Overlaycoatings auf IN738LC freistehende MCrAlY-Schichten hergestellt. Die eingesetzte NiCoCrAlY Legierung hat ein Y-Gehalt von 0,6Gew.-% (High Y in Tabelle 1), war $200 \mu\text{m}$ dick und wurde einer zweistufigen Vakuumwärmebehandlung (Vakuumdruck $\sim 10^{-5}$ mbar) unterzogen:

1. $1120^\circ\text{C} / 2\text{h}$

2. $845^\circ\text{C} / 24\text{h}$

Das Overlaycoating auf IN738LC wies ebenfalls eine Dicke von $200 \mu\text{m}$ auf und wurde direkt nach der Herstellung derselben Vakuumwärmebehandlung zugeführt, jedoch bei einem schlechterem Vakuum (Vakuumdruck $\sim 10^{-4}$ mbar). Da beide eigentlich unterschiedliche Schichtsysteme dieselben MCrAlY-Schichtdicken aufweisen und damit das Y-Reservoir identisch sein sollte, ist ein Vergleich zwischen den beiden Systemen zulässig.

Der Kathodolumineszenzdetektor wurde eingesetzt, um die Verteilung von yttriumreichen Oxiden zu untersuchen. Auf der freistehenden NiCoCrAlY-Schicht bildete sich direkt an der Oberfläche eine geschlossene Yttriumoxidschicht aus (Abbildung 63). Auch andere Autoren haben beobachtet, dass sich Yttrium als Y_2O_3 während der Wärmebehandlung an der Oberfläche ausscheidet. Dieser Befund erscheint zunächst überraschend, wenn thermodynamische Stabilitäten unterschiedlicher

Oxide berücksichtigt werden und Aluminiumoxid eigentlich unter gegebenem Vakuumdruck stabil ist. Dass sich kein Aluminiumoxid gebildet hat, ist auf die Kinetik des Sauerstofftransports zur Oberfläche zurückzuführen. Nach der kinetischen Gastheorie bestimmt der Sauerstoffpartialdruck die Anzahl der Stöße der Sauerstoffmoleküle mit der Oberfläche (\dot{z} in $\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$), wie mit der Hertz-Langmuir-Gleichung (26) [123] beschrieben:

$$\dot{z} = \frac{\alpha_i \cdot p}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad (26)$$

Dabei ist p der Sauerstoffpartialdruck, T die Temperatur in K, k die Boltzmann-Konstante, m das Molekulargewicht von den Gasspezies und α_i die Verdampfungskonstante. Wird nun α_i zu 1 gesetzt, so kann ein Sauerstofffluss von ca. $10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ berechnet werden. Ein solcher Sauerstofffluss hätte in den ersten 2h eine Sauerstoffübertragung von ca. von ca. $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ zur Folge, verglichen mit $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$, die in der Realität eingebaut wurden. Da die Sauerstoffübertragung in realen Systemen nicht vollständig sein kann und daher $\alpha_i < 1$ ist, scheint die Annahme richtig, dass während der ersten Wärmebehandlungsstufe bei 1120°C der Y-Zufluss zur Oberfläche hin durch Diffusion groß genug war, um den gesamten einfallenden Sauerstoff abzubinden. Nach längeren Zeiten bildet sich eine geschlossene Y_2O_3 -Schicht aus. Während der zweiten Stufe der Wärmebehandlung verlangsamt sich die Yttriumdiffusion durch Temperaturniedrigung auf 845°C . Darüber hinaus ist auch der gelöste Y-Gehalt im oberflächennahen Bereich erheblich reduziert, weil das Yttrium zum großen Teil während der ersten Wärmebehandlungsstufe aufgebraucht wurde. Nun fängt Aluminium an, mit Sauerstoff und zum Teil mit Y_2O_3 zu reagieren und bildet eine wie in Abbildung 63 dargestellt dünne aluminiumreiche Schicht aus.

Bei Betrachtung des Overlaycoatings auf IN738LC, das dieselbe Zusammensetzung wie die freistehende Schicht aufweist, allerdings bei einem höheren Vakuumdruck wärmebehandelt wurde, fällt auf, dass sich Yttrium zwar an der Oberfläche angereichert hat, sich dessen Verteilung jedoch vollkommen von der auf der freistehenden Schicht unterscheidet. Während freistehende Schichten eine geschlossene Yttriumoxidschicht bilden, liegt Yttrium in den konkaven Bereichen des Overlaycoatings in Form diskreter Yttriumaluminatpartikel vor, die sich tief in das Bondcoat ausdehnen. Die gefundenen Unterschiede lassen sich durch das etwas schlechtere Vakuum während der Wärmebehandlung von 10^{-4} mbar begründen. Dadurch sollte nach der kinetischen Gastheorie das Sauerstoffangebot an der Oberfläche steigen, da sich die Zahl der Stöße von Sauerstoffmolekülen mit der Oberfläche im Vergleich zu den Oberflächen der freistehenden Schichten bei

besserem Vakuum um den Faktor zehn vergrößert haben sollte. Das „Überangebot“ von Sauerstoff verhindert letztlich die Entwicklung einer geschlossenen Y_2O_3 -Schicht.

Eine andere mögliche Ursache für die Unterschiede in der Oxidschichtmorphologie bzw. der Phasenzusammensetzung der Y-reichen Ausscheidungen wäre, dass die Overlaycoatings auf dem Substrat eine höhere Sauerstoffkonzentration aufweist im Vergleich zu den freistehenden Schichten. Ein möglicher Grund dafür könnte ein höherer p_{O_2} während der Schichtauftragung mittels VPS sein, wie bereits gezeigt (siehe Abschnitt 6.2). Damit wäre die effektive Y-Konzentration bzw. das Y-Reservoir in der Overlay-Probe kleiner als benötigt für eine selektive Y-Oxidation. Ein Vergleich mit der freistehenden Low-Y-NiCoCrAlY-Schicht (Abbildung 52) lässt jedoch diesen Effekt ausschließen, da die Anzahl und die Größe von Y-reichen Oxiden in der Overlay-Probe mit 0,6 Gew.-% Y deutlich größer ist als bei der freistehenden Schicht mit 0,3 Gew.-% Y.

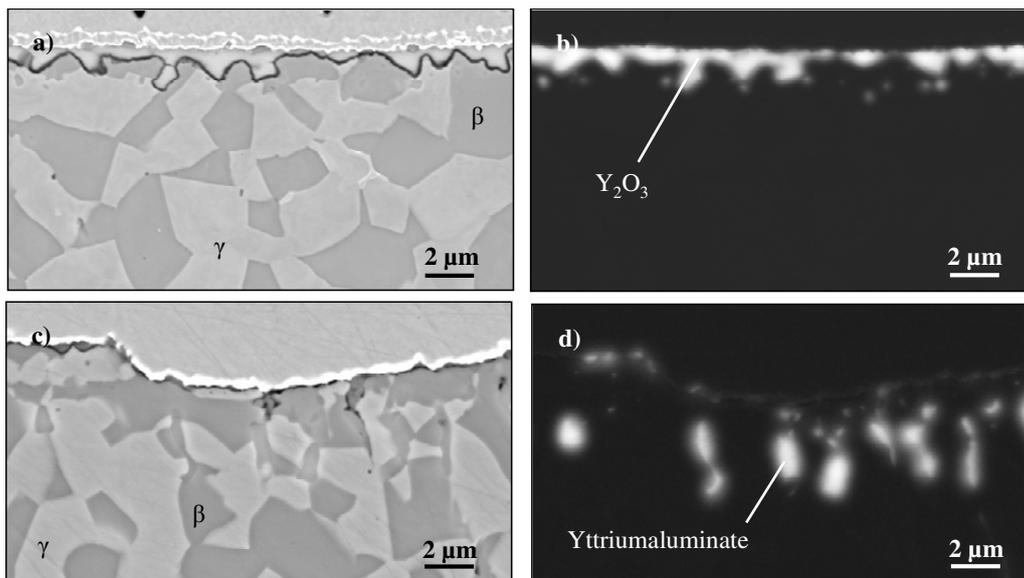


Abbildung 63: a) RE-REM Bild eines Querschliffs der freistehenden High-Y-NiCoCrAlY-Schicht (200 µm dick) nach 2-stufiger Vakuumwärmebehandlung bei 10^{-5} mbar; b) entsprechendes Kathodolumineszenzbild; c) RE-REM-Bild vom Querschliff des Overlaycoating aus High-Y-NiCoCrAlY auf IN738LC nach 2-stufiger Vakuumwärmebehandlung bei 10^{-4} mbar; d) entsprechendes Kathodolumineszenzbild

6.8. Einfluss der Vakuumwärmebehandlungstemperatur auf das Oxidationsverhalten von freistehenden MCrAlY-Schichten

Die bisher gezeigten Ergebnisse deuten darauf hin, dass die einzelnen Herstellungsschritte, sei es die Vakuumwärmebehandlung oder die Oberflächenvorbehandlung, einen erheblichen Einfluss auf

Gehalt und Verteilung der reaktiven Elemente im Bondcoat ausüben. Daher erschien es sinnvoll anzunehmen, dass durch Einsatz genau abgestimmter Wärmebehandlungsprozeduren Einfluss auf das Oxidationsverhalten der untersuchten MCrAlY-Schichten genommen werden kann. Es galt nun zu untersuchen, inwiefern es durch Variation der Wärmebehandlungstemperatur möglich ist, das Oxidationsverhalten der MCrAlY-Legierungen zu beeinflussen.

Dazu wurden in einer Thermowaage Oxidationsversuche mit freistehenden Schichten der Legierungen High Y, Gamma und Beta in Ar-20%O₂ bei 1100°C durchgeführt. Die Dicke der freistehenden Schichten betrug 0,4mm. Vor der Auslagerung wurden die Proben einer Wärmebehandlungsprozedur in Vakuum (~10⁻⁵mbar) unterzogen. Die eine Hälfte der Proben wurde für 2h bei 1100°C wärmebehandelt, die andere Hälfte für 24h bei 900°C. Der Einfluss der Wärmebehandlungstemperatur auf das Oxidationsverhalten sollte dabei aufgezeigt werden.

Die Massenänderungskurven in Abbildung 64 zeigen, dass die Legierungen Gamma und High Y abhängig von der Wärmebehandlungsprozedur unterschiedliche Oxidationsraten aufweisen. Dabei weisen die bei 1100°C wärmebehandelten Proben deutlich größere Oxidationsrate auf als die bei 900°C für 24 h wärmebehandelten.

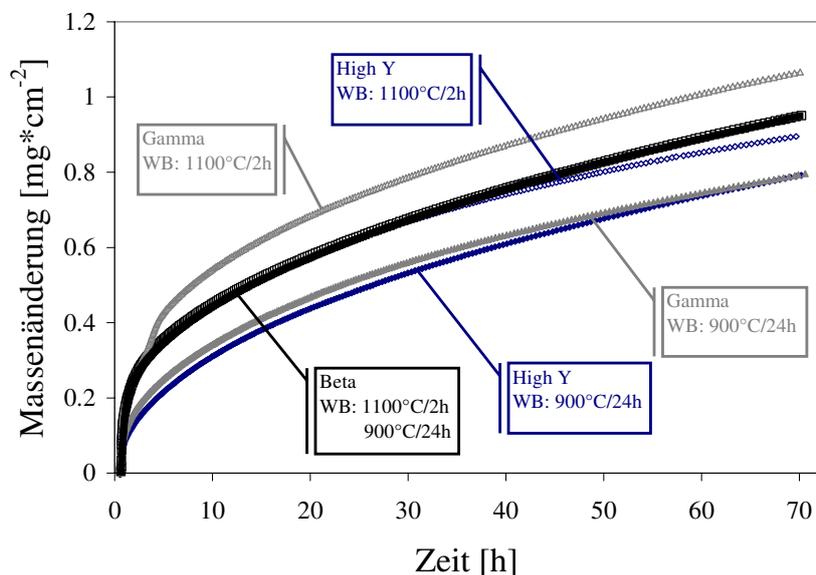


Abbildung 64: Massenänderungskurven für freistehende Schichten unterschiedlicher Legierungen High Y, Gamma und Beta mit einer Dicke von 0,4mm und unterschiedlichen Wärmebehandlungen während der isothermen Oxidation bei 1100°C in einer Thermowaage

Im Gegensatz dazu zeigt die Beta-Legierung keine Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur, wie es aus der Deckungsgleichheit der entsprechenden Kurven deutlich erkennbar ist.

Abbildung 65 zeigt die Querschliffe der freistehenden Schichten der High-Y-Legierung nach 72 h isothermer Oxidation bei 1100°C in Ar-20%O₂. Die bei 900°C wärmebehandelte Probe besitzt neben einer deutlich dünneren Oxidschicht auch eine kleinere innere Oxidationszone. Die Oberfläche der bei 1100°C wärmebehandelten Probe hat sich stark verformt. Die Ursachen für die morphologischen Unterschiede nach isothermer Auslagerung lassen sich mit dem Zustand der Proben nach der Wärmebehandlung beschreiben.

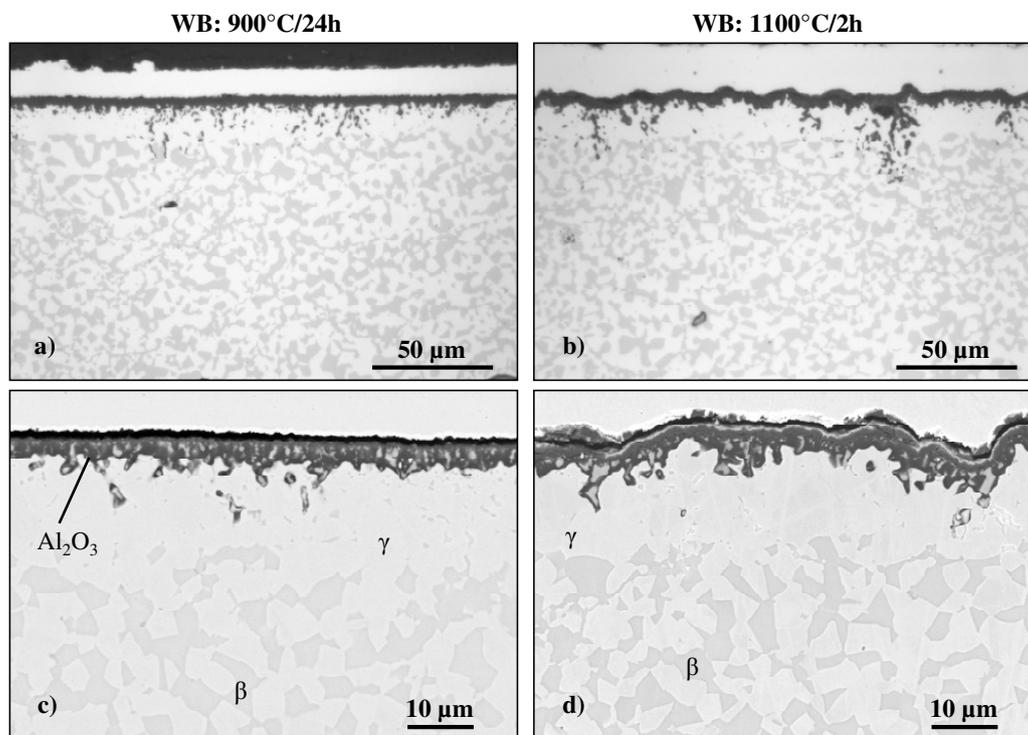


Abbildung 65: a) Metallographischer Querschliff und c) REM-Bild des Querschliffs der freistehenden High-Y-MCrAlY-Schicht wärmebehandelt bei 900°C für 24 h und b) metallographischer Querschliff und d) REM-Bild des Querschliffs der freistehenden Schicht der High-Y-Legierung wärmebehandelt bei 1100°C für 2 h nach 72 h isothermer Oxidation bei 1100°C in Ar-20% O₂

Wie bereits in Kapitel 6.6.1 beschrieben, initiiert die Volumenänderung aufgrund der Phasenumwandlung $Y_2O_3 \rightarrow YAP$ eine mechanische Verformung der Oxidschicht und des darunter liegenden Schichtmaterials durch einsetzende Kriechprozesse.

Die erhöhten Oxidwachstumsraten lassen sich mit einer erhöhten Sauerstoffionenleitfähigkeit der defektbehafteten Yttriumaluminatverbindungen bzw. einem beschleunigtem Sauerstofftransport über durch die Verformung initiierte Mikrorisse in der Aluminiumoxidschicht erklären.

Auf der anderen Seite findet während der Wärmebehandlung bei 900°C keine Anreicherung von Yttrium als Oxid auf der Oberfläche statt, weil die Yttriummobilität bei dieser Temperatur stark eingeschränkt ist. Vielmehr bildet sich eine dünne Aluminiumoxidschicht, die dann während der isothermen Auslagerung bei 1100°C mehr Schutz vor eindringendem Sauerstoff bietet. Ein weiterer Vorteil dieser Wärmebehandlung besteht darin, dass die starke Verformung der Oberfläche gänzlich ausbleibt. Damit ist die Oxidschichtmorphologie sehr ähnlich zu der von den nach der Wärmebehandlung geschliffenen Proben (Vergleiche Abbildung 60 und Abbildung 65 c).

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung der Querschliffe der freistehenden Schichten der Gamma-Legierung (Abbildung 66). Auch hier weist die bei 1100°C wärmebehandelte Probe eine deutlich dickere Oxidschicht als die bei 900°C wärmebehandelte Probe auf. Außerdem ist die innere Oxidationszone durch eine signifikant tiefere Ausdehnung gekennzeichnet. Die Verformung der Oberfläche ist bei beiden Wärmebehandlungstemperaturen nicht erkennbar. Sowohl die gesteigerte Oxidschichtdicke als auch die ausgeprägte Zone der inneren Oxidation finden ihren Ursprung in der nach Wärmebehandlung vorhanden geschlossenen Y_2O_3 -Schicht, die aufgrund ihrer Defektchemie den Eintritt von Sauerstoff in die Legierung erleichtert.

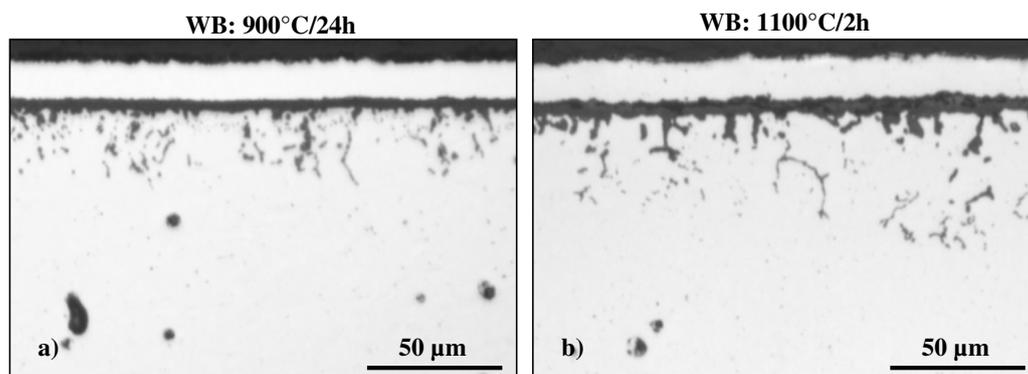


Abbildung 66: Metallographische Querschliffe der freistehenden Gamma-MCrAlY-Schicht a) wärmebehandelt bei 900°C für 24 h und b) wärmebehandelt bei 1100°C für 2 h nach 72 h isothermer Oxidation bei 1100°C in Ar-20%O₂

Die Querschliffe der freistehenden Schichten der Beta-MCrAlY-Schicht in Abbildung 67 beweisen, dass der Oxidationsangriff vor allem über die Korngrenzen stattfindet. Die innere Oxidationszone hat sich tief in das Materialinnere ausgedehnt. Der Grossteil des Massenzuwachses ist der Oxidation

entlang der Korngrenzen zuzuschreiben. Auf β -NiAl sollte sich aufgrund der selektiven Oxidation von Aluminium eine äußere Al_2O_3 -Schicht aufbauen. Wir beobachten allerdings einen verstärkten Oxidationsangriff entlang der Korngrenzen der freistehenden Beta-MCrAlY-Schicht.

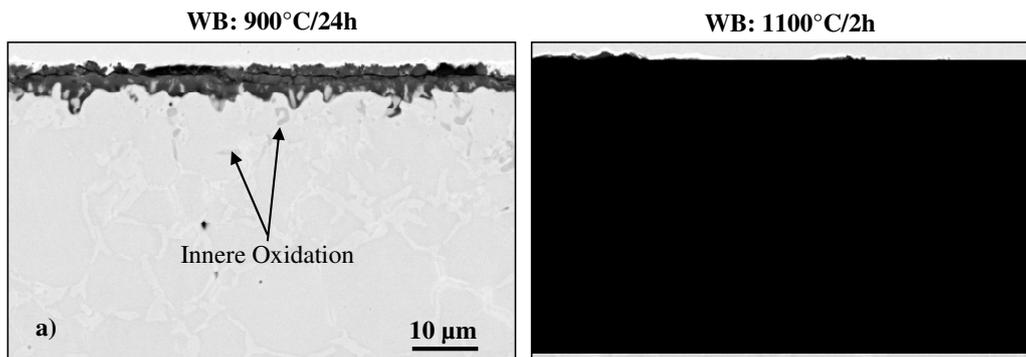


Abbildung 67: REM-Bilder von den Querschliffen der freistehenden Beta-MCrAlY-Schicht nach 72 h isothermer Oxidation bei 1100°C in Ar-20% O₂ a) wärmebehandelt bei 900°C für 24 h und b) wärmebehandelt bei 1100°C für 2 h

Ähnliche Effekte wurden bei Auslagerungsversuchen in Quarzampullen mit z.B. Cu/Cu₂O oder anderen Metall/Oxid-Gemischen beobachtet, mit denen ein niedriger Sauerstoffpartialdruck eingestellt werden kann [124, 125]. Mittels Auger-Elektroen-Spektroskopie wurde dabei nachgewiesen, dass Sauerstoff zunächst entlang der Korngrenzen nach innen eindrang, bevor mit einiger Verzögerung Al_2O_3 ausgeschieden wurde. Nach dem von Grabke [118, 126] vorgeschlagenen Mechanismus findet der Transport von Sauerstoff aufgrund der niedrigen Löslichkeit von Sauerstoff in NiAl hauptsächlich über „Kanäle“ in den Korngrenzen statt, die sich aufgrund der gegenläufigen Diffusion von Aluminium nach außen und der von Nickel nach innen öffnen. Ähnliche Prozesse wurden direkt unter der Metall-Oxid-Grenzfläche beobachtet. Auch hier stellt sich aufgrund des Aluminiumverbrauchs ein Gradient und damit ein Aluminiumfluss nach außen ein, während ein entgegengesetztes Nickelgradient die Diffusion von Nickel nach innen bewirkt, was zu der oft beobachteten Porenbildung führen kann [127]. Die Voraussetzung für die starke intergranulare Oxidation ist allerdings eine nicht schützende Oxidschicht.

Eine andere Erklärung für die stark ausgeprägte intergranulare Oxidation wäre, dass aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit von Yttrium und der ebenfalls gegen Null tendierenden Löslichkeit von Sauerstoff in NiAl [128], die Korngrenzen mit Yttrium in Form der intermetallischen Phase Ni₅Y dekoriert werden. Da sich Sauerstoff aufgrund der Defektstruktur der Korngrenzen größtenteils auf den Korngrenzen löst, wird die intermetallische yttriumreiche Phase bei Anwesenheit von Sauerstoff thermodynamisch instabil. Sie zerfällt und setzt damit Yttrium frei, das mit Sauerstoff zu

Y_2O_3 oder anderen Yttriumaluminaten oxidiert. Diese yttriumreichen Oxide ermöglichen ein beschleunigtes Eindringen von Sauerstoff entlang der Korngrenzen. Der kontinuierliche Zufluss von Yttrium bleibt aufgrund des sich einstellenden Gradienten und seiner geringen Löslichkeit in NiAl erhalten. Diese Oxidationsvorgänge kommen erst dann zum Stillstand, wenn Yttrium verbraucht wurde und keine neuen yttriumreichen Verbindungen an den Korngrenzen gebildet werden.

6.9. Einfluss der Wärmebehandlungstemperatur auf die TGO-Wachstumsrate und –morphologie von co-dotierten MCrAl-Schichten

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Wärmebehandlung erhebliche Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten der MCrAlY-Legierungen hat. Es konnte aufgezeigt werden, dass während der Wärmebehandlung die selektive Oxidation von Yttrium an der Oberfläche gefördert wird, sofern der Yttriumgehalt, die Wärmebehandlungstemperatur und das Vakuum hoch sind. Daraus ergeben sich mehrere Nachteile beim Einsatz solcher Legierungen als Haftvermittlerschichten in Wärmedämmschichtsystemen. Neben den offensichtlichen Verarmungseffekten konnte nachgewiesen werden, dass die mit Y_2O_3 belegten Oberflächen für plastische Deformationen während der Hochtemperaturlagerung anfällig sind. Eine Erhöhung der Yttriumkonzentration in der Legierung, um die Verluste während der Wärmebehandlung auszugleichen ist dabei keine Alternative, weil die Gefahr des „Overdopings“ zunimmt. Außerdem dürfte dadurch das Problem der selektiven Oxidation von Yttrium und der damit verbundenen mechanischen Instabilität der Oberfläche nicht gelöst sein. Das Einstellen gleich bleibender Vakuumparameter während der Wärmebehandlung gestaltet sich in der industriellen Praxis oft als sehr schwierig und eignet sich nur bedingt, das Oxidationsverhalten der MCrAlY-Legierungen zu beeinflussen. Eine mögliche Lösungsalternative bietet der Einsatz mehrerer reaktiver Elemente. Daher war es unerlässlich, eine systematische Untersuchung zum Einfluss der Wärmebehandlungstemperatur auf Systeme mit mehreren reaktiven Elementen durchzuführen.

Das eingesetzte Material war eine Hafnium-modifizierte NiCoCrAl-Schicht (Hf-mod.), wie sie auch bei Wärmedämmschichtproben verwendet wurde (Siehe Tabelle 1). 2 mm dicke Schichten wurden auf Stahlplatten mittels VPS gespritzt. Für die Oxidationsexperimente wurden Proben mit den Dimensionen 10 x 10 x 1.5 mm durch Funkenerosion vorbereitet und anschließend auf 1 μ m poliert. Die freistehenden Schichten wurden unterschiedlichen Wärmebehandlungen im Vakuum unterzogen (Vakuumdruck $\sim 10^{-5}$ mbar)

1. 1100 °C / 2 h

2. 1000°C / 24 h

3. 900 °C / 24 h

Die wärmebehandelten Proben wurden im Anschluss bei 1100°C für 72 h in Luft oxidiert.

Abbildung 68 zeigt ein SNMS-Profil einer freistehenden NiCoCrAl-Schicht nach 2h Vakuumwärmebehandlung bei 1100°C. Direkt an der Oberfläche wird eine Anreicherung von Hafnium und Yttrium beobachtet. Tiefer in der Schicht entspricht die Anreicherung von Hafnium und Yttrium einer inneren Oxidationszone mit einer Tiefe von ca. 15 µm. Die beobachtete Anreicherung von Nickel und Aluminium im oberflächennahen Bereich ist auf die Bildung der β -Phase zurückzuführen, die anscheinend durch Chromverdampfung während der Wärmebehandlung ausgelöst wurde.

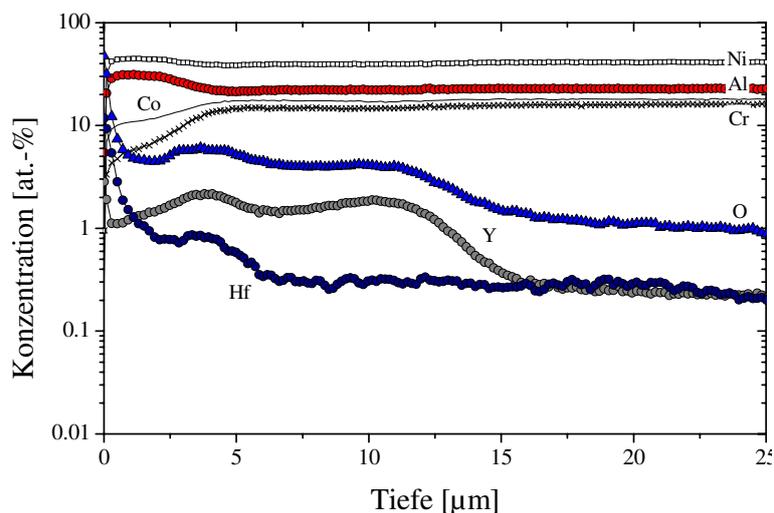


Abbildung 68: SNMS-Tiefenprofil einer freistehenden Hf-mod. MCrAlY-Schicht nach einer Wärmebehandlung von 2h bei 1100°C im Vakuum

Mittels Ramanspektroskopie wurden die auf der Oberfläche gebildeten Oxide identifiziert. In Abbildung 69 wurde die Intensität der Ramanstreuung gegen die Frequenz relativ zur einfallenden Strahlung (Ramanverschiebung in eng. auch Raman shift genannt) aufgetragen. Neben HfO_2 konnte auch Y_2O_3 nachgewiesen werden. Es fällt auf, dass einzelne Peaks im Ramanspektrum leicht verbreitert erscheinen bzw. geringfügig verschoben sind, wenn ein Vergleich mit den Referenzspektren angestellt wird. Dazu tauchen zusätzliche Banden von Hafnium- und/oder Yttriumoxid auf. Diese Beobachtungen lassen sich auf die Substitution durch interstitielle Sauerstoffionen und/oder Sauerstoffleerstellen oder auf den Einbau von Fremdkationen in die

entsprechenden Phasen, z.B. Hafnium in das Kristallgitter von Y_2O_3 , zurückführen. Ähnliche Effekte wurden schon von anderen Autoren beobachtet [129]. Aluminiumoxid konnte auf der Probenoberfläche nach 2h Vakuumwärmebehandlung bei 1100°C mittels des für Cr-Verunreinigungen im Aluminiumoxid charakteristischen Cr^{3+} -Floureszenzsignals nicht nachgewiesen werden.

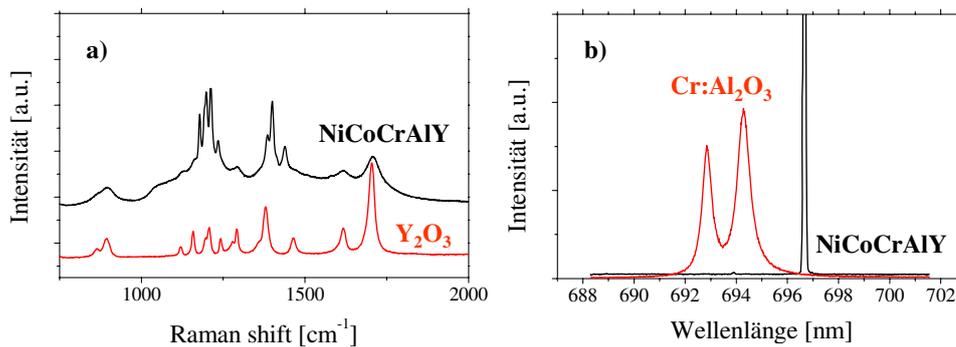


Abbildung 69: a) Ramanspektrum und b) das entsprechende Fluoreszenzspektrum vom Oberflächenoxid auf der freistehenden Hf-mod. MCrAlY-Schicht nach der Wärmebehandlung von 2h bei 1100°C in Vakuum (in rot dargestellt die entsprechenden Referenzspektren für reines Y_2O_3 bzw. $\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$)

Die Bildung von Aluminiumoxid wurde offenbar unterdrückt, obwohl der Sauerstoffpartialdruck ($\sim 10^{-5}$ mbar) in der Vakuumkammer substantiell höher ist als der Dissoziationsdruck von Aluminiumoxid. Diese Beobachtung lässt sich besser durch die Kinetik der ablaufenden Reaktionen als durch thermodynamische Überlegungen erklären. Nach der kinetischen Gastheorie bestimmt der Sauerstoffpartialdruck die Anzahl der Stöße der Sauerstoffmoleküle mit der Oberfläche (\dot{z} in $\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$) (Siehe Gleichung (26)). Daraus folgt, dass die Anzahl der Stöße mit der Oberfläche in einem Vakuum von 10^{-5} mbar bei einem Vergleich mit dem Atmosphärendruck um acht Größenordnungen niedriger ist. Aufgrund ähnlicher Überlegungen wie in Kapitel 6.7 scheint die Anzahl der einfallenden Sauerstoffmoleküle unter den herrschenden Bedingungen so niedrig zu sein, dass der Zufluss von Yttrium und Hafnium zur Oberfläche ausreicht, um die Sauerstoffaktivität auf der Oberfläche und in der Beschichtung unter den Zersetzungsdruck von Al_2O_3 zu reduzieren. Das ist der Grund, warum keine Aluminiumoxidbildung erfolgt und sich nur Yttrium- und Hafniumoxidausscheidungen auf der Oberfläche und im oberflächennahen Bereich bilden.

In Übereinstimmung mit den SNMS-Profilen und den Ramanspektren zeigen auch die REM-Bilder eine Anreicherung von Hafnium und Yttrium auf der Oberfläche (Abbildung 70). Dazu können

auch Yttriumoxidausscheidungen in einer 15 μm tiefen inneren Oxidationszone beobachtet werden. Die Größe der inneren Oxidausscheidungen nimmt mit zunehmender Entfernung von der Materialoberfläche zu. Dieser Effekt ist auf die Verlangsamung der Eindringgeschwindigkeit der Front der inneren Oxidation zurückzuführen, was das Wachstum der Oxidausscheidungen fördert. Die inneren Oxidausscheidungen sind allerdings lateral nicht homogen verteilt.

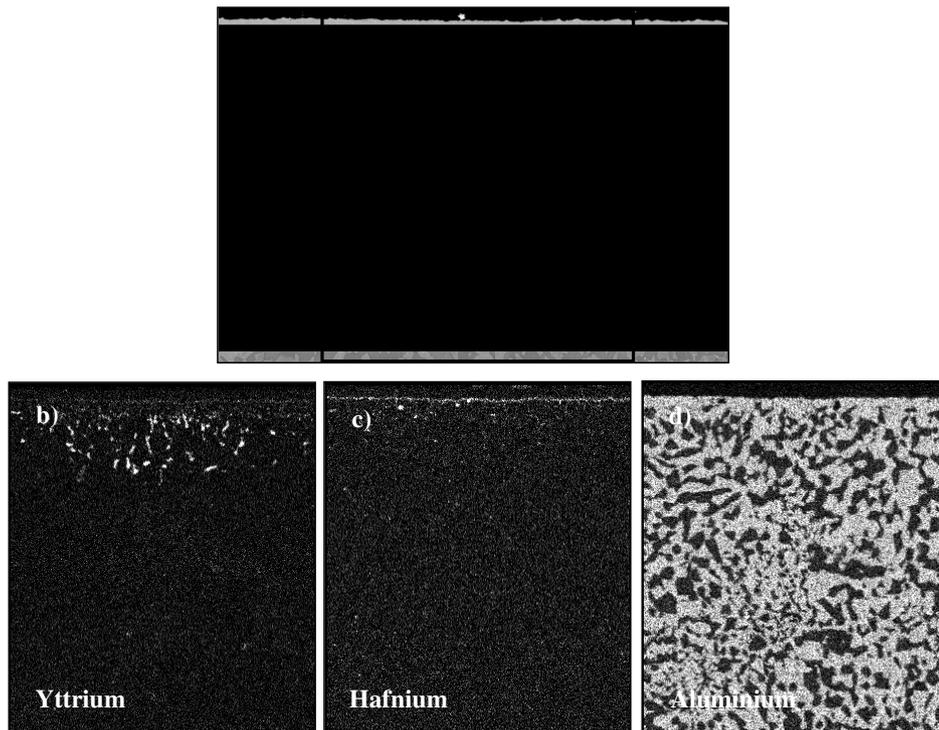


Abbildung 70: a) RE-REM-Bild vom Querschliff der freistehenden Hf-mod. MCrAlY-Schicht nach der Wärmebehandlung von 2 h bei 1100°C im Vakuum und die entsprechenden EDX-Mappings für b) Yttrium, c) Hafnium und d) Aluminium (Schichtdicke 1,5 mm)

Das SNMS-Profil der bei 900°C wärmebehandelten Proben zeigt eine Hafniumanreicherung ähnlich der nach der Wärmebehandlung bei 1100°C (Abbildung 71). Im Gegensatz zu der Wärmebehandlung bei 1100°C zeigt Yttrium bei 900°C keine Tendenz, sich auf der Oberfläche anzureichern. Dies ist ein Hinweis darauf, dass seine Mobilität bei niedrigeren Temperaturen erheblich niedriger ist. Vielmehr wird Yttrium von Sauerstoff als internes Oxid gebunden. Darauf deutet die hohe Yttriumkonzentration (0,6 At.-%) bis zu einer Tiefe von 13 μm hin, wenn sie mit der ursprünglichen Yttriumkonzentration von 0,3 At.-% verglichen wird. Darüber hinaus wurde keine Anreicherung der β -Phase auf der Probenoberfläche nach der Vakuumwärmebehandlung bei

900°C in den SNMS-Profilen beobachtet. Dies lässt sich mit der weniger umfangreichen Chromverdampfung als bei 1100°C begründen.

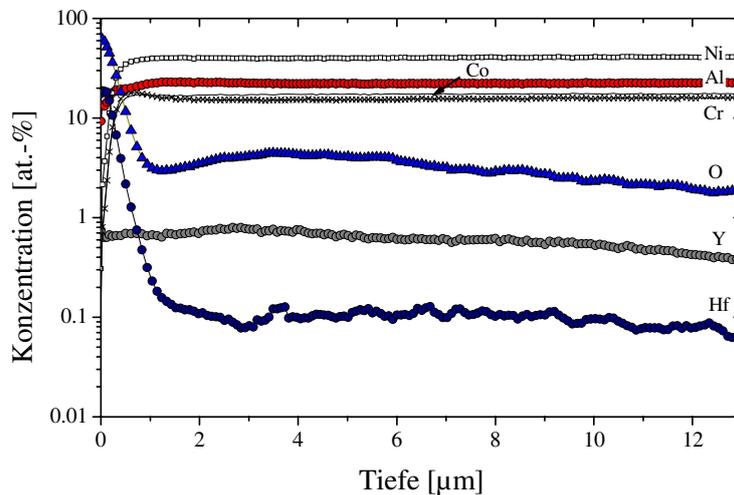


Abbildung 71: SNMS-Tiefenprofil von der freistehenden Hf-mod. MCrAlY-Schicht nach einer Wärmebehandlung von 24 h bei 900°C im Vakuum

Die grundsätzliche Änderung der Oberflächenanreicherung der reaktiven Elemente wurde durch die aufgenommenen Ramanspektren bestätigt (Abbildung 72). Diese lassen auf die Bildung von HfO_2 auf der Oberfläche schließen, während das mit Y_2O_3 verbundene Ramanstreumuster komplett verschwunden ist. Geringfügige Mengen an Aluminiumoxid konnten mittels der Fluoreszenzspektroskopie ebenfalls nachgewiesen werden.

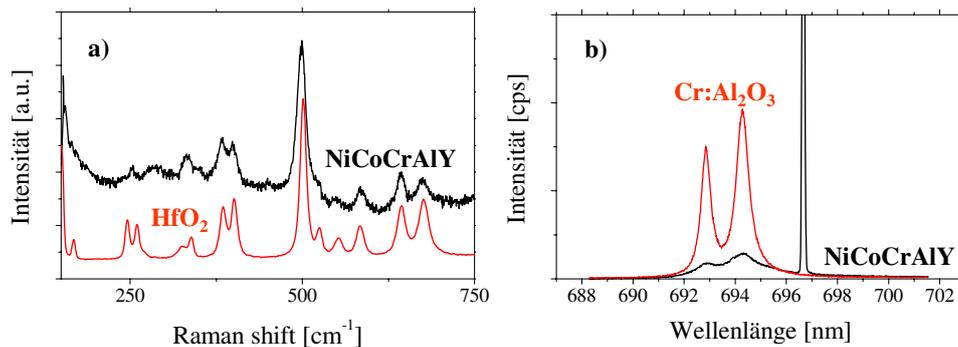


Abbildung 72: a) Ramanspektrum und b) das entsprechende Fluoreszenzspektrum vom Oberflächenoxid auf der freistehenden Hf-mod. MCrAlY-Schicht nach der Wärmebehandlung von 24 h bei 900°C im Vakuum (in rot dargestellt die entsprechenden Referenzspektren für reines HfO_2 bzw. $\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$)

Die EDX-Mappings des entsprechenden Querschliffs zeigen, dass die dunklen Partikel an der Probenoberfläche dem Aluminiumoxid und die hellen dem Hafniumoxid zuzuordnen sind.

Zusätzlich wird eine innere Oxidationszone mit feinen, gleichmäßig verteilten yttriumreichen Oxidausscheidungen sichtbar (Abbildung 73).

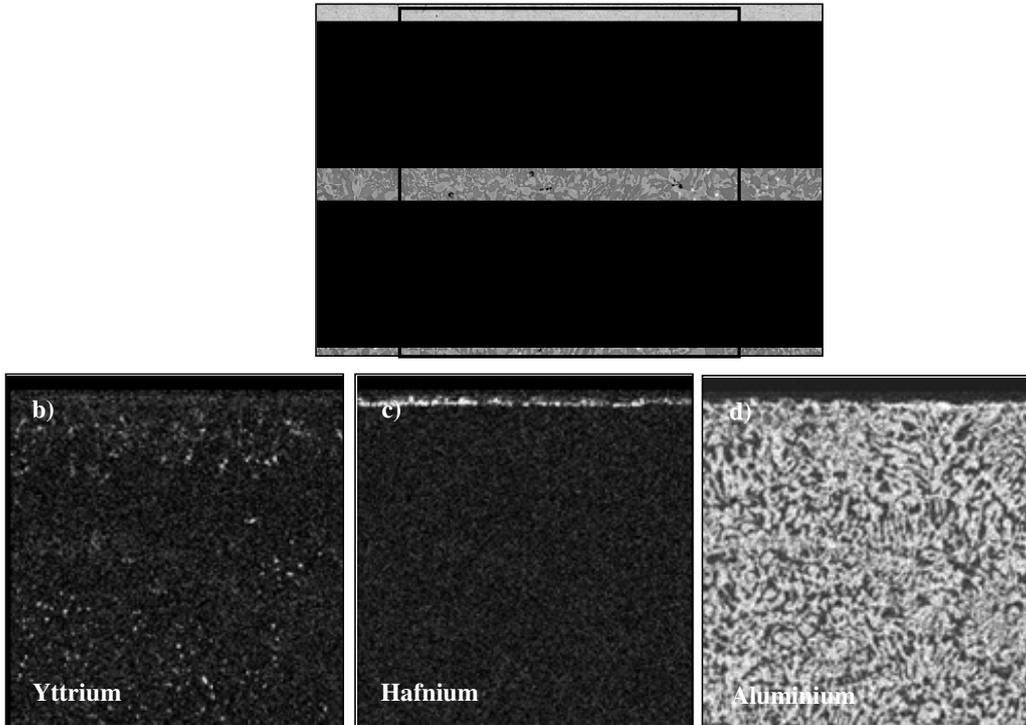


Abbildung 73: a) RE-REM-Bild vom Querschliff der freistehenden Hf-mod. MCrAlY-Schicht nach der Wärmebehandlung von 24 h bei 900°C in Vakuum und die entsprechenden EDX-Mappings für b) Yttrium, c) Hafnium und d) Aluminium (Schichtdicke 1,5 mm)

Auch die bei 1000°C für 24 h wärmebehandelten Proben zeigen eine Anreicherung von Hafnium direkt auf der Oberfläche. Yttrium scheint in einer inneren Oxidationszone, die tief in das Bondcoat reicht, gebunden zu sein (Abbildung 74).

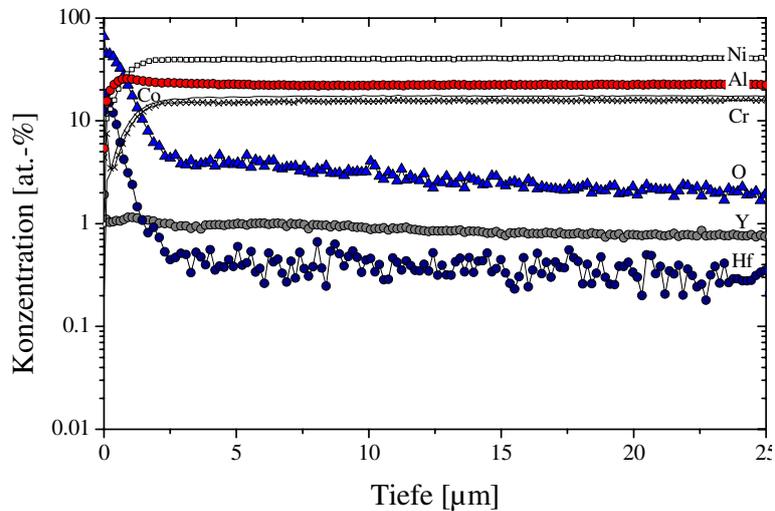


Abbildung 74: SNMS-Tiefenprofil von der freistehenden Hf-mod. MCrAlY-Schicht nach einer Wärmebehandlung von 24h bei 1000°C in Vakuum

Mittels Ramanspektroskopie war es möglich, das Oberflächenoxid als Hafniumoxid zu identifizieren, dennoch konnte auch ein wenig Aluminiumoxid nachgewiesen werden (Abbildung 75).

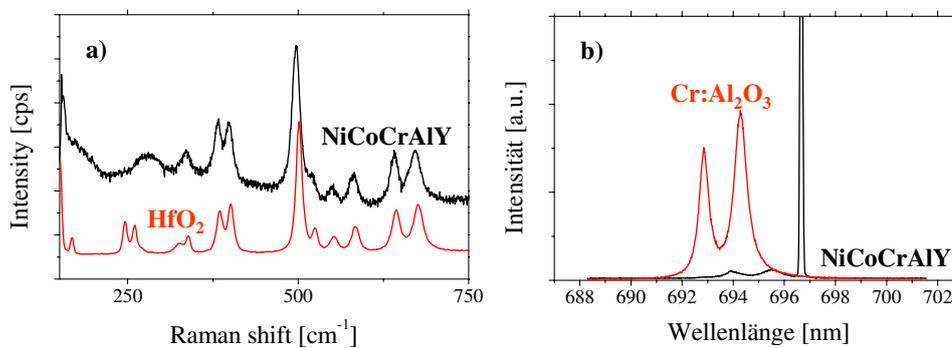


Abbildung 75: a) Ramanspektrum und b) das entsprechende Fluoreszenzspektrum vom Oberflächenoxid auf der freistehenden Hf-mod. MCrAlY-Schicht nach der Wärmebehandlung von 24 h bei 1000°C in Vakuum (in rot dargestellt die entsprechenden Referenzspektren für reines HfO₂ bzw. Cr:Al₂O₃)

Die REM-Bilder bestätigten diesen Befund und zeigten eine tiefe interne Oxidationszone, die sich fast 50 µm in das Bondcoatinnere ausdehnt, und hauptsächlich aus Y/Al-Mischoxiden besteht (Abbildung 76).

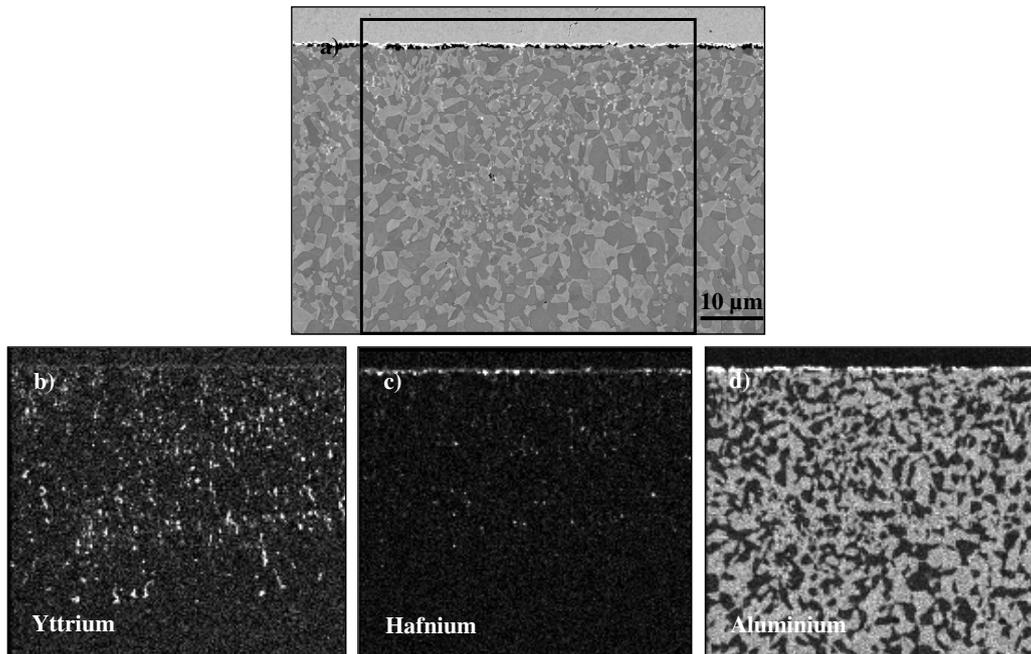


Abbildung 76: a) RE-REM-Bild vom Querschliff der freistehenden Hf-mod. MCrAlY-Schicht nach der Wärmebehandlung von 24 h bei 1000°C im Vakuum und die entsprechenden EDX-Mappings für b) Yttrium, c) Hafnium und d) Aluminium (Schichtdicke 1,5 mm)

Die beobachteten Unterschiede in der Verteilung der reaktiven Elemente nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen können durch folgende in Abbildung 77 schematisch dargestellten Überlegungen begründet werden. Die Ergebnisse zeigen wiederum, dass Hafnium eine deutlich höhere Mobilität als Yttrium aufweist. Die höhere Diffusionsrate beruht auf der höheren Löslichkeit von Hafnium in der Legierungsmatrix. Ein Hinweis darauf findet sich in den binären Phasendiagrammen, die eine höhere Löslichkeit von Hafnium (ca. 1 At.-% bei 1200°C) verglichen mit der von Yttrium (ca. 0,1 At.-% bei 1200°C) in γ -Ni voraussagen [130]. Deswegen diffundiert Hafnium schon bei niedrigen Temperaturen relativ schnell zur Oberfläche und reagiert dort mit Sauerstoff. Die laufende Keimbildung und der Wachstum von HfO_2 -Ausscheidungen auf der Oberfläche münden in einer zunehmenden Abreicherung von Hafnium im Bondcoat. Deswegen sollte die Zufuhr von Hafnium mit der Zeit abnehmen, wodurch eine Steigerung der Sauerstoffaktivität auf der Probenoberfläche hervorgerufen wird. Die Sauerstoffaktivität steigt bis zu jenem Wert an, ab dem die Aluminiumoxidbildung möglich wird.

Ab diesem Zeitpunkt wird die Tiefe der internen Oxidationszone durch den Wettbewerb zwischen der Diffusion von gelöstem Sauerstoff in die Beschichtung hinein und der Gegendiffusion von Yttrium bestimmt. Die relativ geringe Mobilität von Yttrium bei 900°C und 1000°C führt dazu,

dass die Sauerstoffdiffusion hauptsächlich die Tiefe der inneren Oxidationszone bestimmt. Die deutlich höhere Sauerstoffpermeabilität (D_{O/N_O}) (verglichen mit $D_Y N_Y$) begünstigt hohe Keimbildungsraten und folglich feinere Partikelgrößen von inneren Oxidausscheidungen [40]. Dabei beschreiben D_O und D_Y die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff bzw. Yttrium in der Legierung, N_O die Sauerstofflöslichkeit und N_Y den Yttriumgehalt in der Legierung.

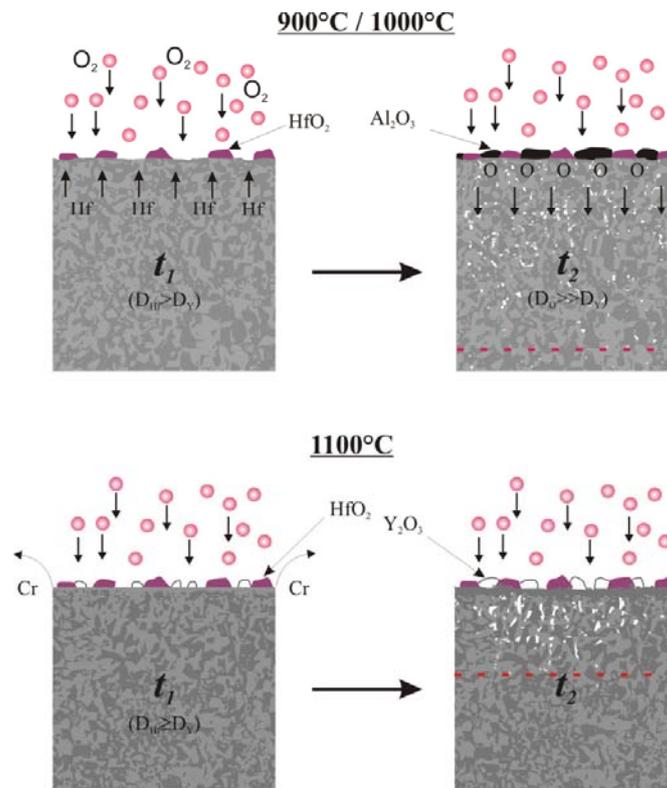


Abbildung 77: Schematische Darstellung der während der Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen wirksamen Mechanismen

Bei 1100°C ist die HfO_2 -Bildung für die rasche Verarmung von Hafnium im oberflächennahen Bereich des Materials verantwortlich. Dennoch findet die Bildung von Aluminiumoxid, im Gegensatz zu den niedrigeren Temperaturen nicht statt, weil die Yttriumdiffusion zur Oberfläche hin bei der höheren Temperatur schnell genug ist, um Y_2O_3 -Ausscheidungen auf der Oberfläche oder im oberflächennahen Bereich zu bilden. Die Y_2O_3 -Bildung senkt die Sauerstoffaktivität unter das Niveau, das notwendig wäre, um Aluminiumoxid zu bilden. Der hohe Wert von $D_Y N_Y$ reduziert die Eindringgeschwindigkeit der voranschreitenden inneren Oxidationsfront deutlich, wodurch auch

die Keimbildungsrate reduziert wird. Die höhere Diffusivität von Yttrium bei 1100°C führt zu einer Vergrößerung von Yttriumoxidausscheidungen.

6.9.1 Einfluss der Wärmebehandlungsparameter auf das Oxidationsverhalten der freistehenden co-dotierten MCrAl-Schichten

Die freistehenden Schichten wurden isotherm für 72 h bei 1100°C an Luft oxidiert. Es konnte beobachtet werden, dass die Oxidwachstumsrate der bei 900°C wärmebehandelten Proben deutlich niedriger ist im Vergleich zu den bei 1100°C wärmebehandelten (Abbildung 78). Die Tiefe der inneren Oxidationszone zeigte ebenfalls beachtliche Unterschiede, z.B. 90 µm nach Wärmebehandlung bei 900°C verglichen mit deutlich mehr als 200 µm nach Wärmebehandlung bei 1100°C.

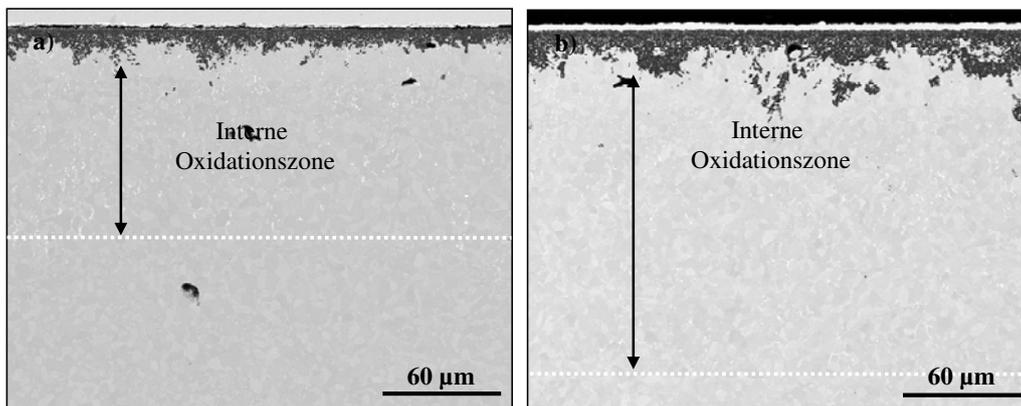


Abbildung 78: RE-REM-Bilder von den Querschliffen nach isothermer Oxidation von 72 h bei 1100°C an Luft a) für Proben wärmebehandelt bei 900°C für 24 h und b) für Proben wärmebehandelt bei 1100°C für 2 h in Vakuum

Das SNMS-Profil für die bei 900°C wärmebehandelte Probe zeigt, dass sich hauptsächlich Hafnium in der Oxidschicht anreicherte, während sich das Yttrium als internes Oxid tiefer im Bondcoat ausschied (Abbildung 79). Die bei 1100°C wärmebehandelten Proben weisen hingegen eine gleichzeitige Anreicherung von Yttrium und Hafnium in der Oxidschicht auf. Die Verteilung von Yttrium und Hafnium in der Oxidschicht scheint den Zustand nach der Wärmebehandlung qualitativ wiederzugeben. Das beschleunigte Oxidwachstum nach einer Wärmebehandlung bei 1100°C ist darauf zurückzuführen, dass sich während der Wärmebehandlung sowohl Y_2O_3 als auch HfO_2 auf der Oberfläche bilden. Diese Ausscheidungen stellen während ihres Einbaus in die Aluminiumoxidschicht in der Anfangsphase der Oxidation die sogenannten Kurzschlusswege für einen schnellen Sauerstofftransport in das Materialinnere bereit. Es ist bekannt, dass Y/Hf-

Mischoxide eine hohe Sauerstoffleitfähigkeit aufgrund der Dotierung mit Ionen mit niedrigerer Valenz vorweisen [131].

Nach einer Wärmebehandlung bei 900°C enthält die oberflächennahe Zone neben HfO₂ auch größere Mengen an Aluminiumoxid. Die entsprechenden REM-Bilder zeigen, dass diese Ausscheidungen einen großen Bereich der Oberfläche abdecken, wodurch das Eindringen von Sauerstoff erschwert und die Bildung von einer schützenden, aluminiumbasierten Oxidschicht während der Oxidation gefördert wird.

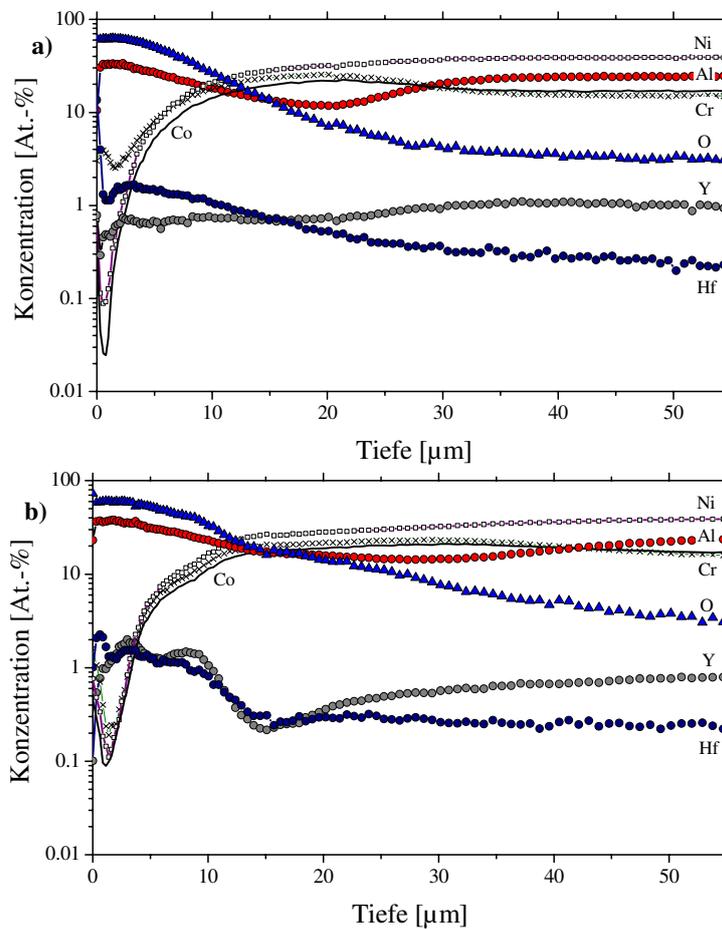


Abbildung 79: SNMS-Tiefenprofile für freistehende MCrAl-Schichten nach isothermer Oxidation von 72 h bei 1100°C an Luft. Proben wurden im Vakuum vor der Oxidation a) bei 900°C für 24 h und b) bei 1100°C für 2 h wärmebehandelt

6.10. Diskussion

Wie bereits beschrieben, steht das Versagen von Wärmedämmschichten in einem direkten Zusammenhang mit dem Wachstum und der Haftung der Oxidschicht während der Auslagerung bei hohen Temperaturen in oxidierenden Atmosphären [24]. Das reaktive Element Yttrium spielt dabei eine herausragende Rolle bei der Verbesserung der Adhäsionseigenschaften von Aluminiumoxidschichten. In der industriellen Praxis hat sich die Beimengung von Yttrium in einer für die Lebensdauer optimalen Konzentration als eine besondere Herausforderung herausgestellt, da Yttrium sehr empfindlich auf kleinste Variationen der Herstellungsparameter reagiert. Eine Schwierigkeit besteht darin, dass Yttrium schon während des Auftragvorgangs durch Vakuumplasmaspritzen mit Restsauerstoff in der Vakuumkammer zu Y_2O_3 reagiert und damit in gebundener Form in Bondcoat vorliegt. Da Yttrium nun in oxidischer Form vorliegt, ist es nicht in der Lage zur Oxid-Bondcoat-Grenzfläche bzw. in die Oxidschicht zu diffundieren, um dort den positiven Einfluss auf die Oxidhaftung auszuüben. Prinzipiell könnten die Y_2O_3 -Teilchen durch Einbettung in die nach innen wachsende Oxidschicht ähnliche Wirkung auf die Oxidhaftung wie metallisches Yttrium entfalten, allerdings nur dann, wenn sie in optimaler Form (Größe) und Verteilung vorliegen, was bei vorliegenden VPS-gespritzten MCrAlY-Schichten nicht der Fall ist. Daher sollte der Vakuumdruck in der Spritzkammer genauestens kontrolliert werden, um eine Lebensdauererniedrigung von Wärmedämmschichtsystemen zu vermeiden. Auch die Vakuumwärmebehandlung, die dem Auftragsprozess durch VPS folgt, wirkt sich negativ auf Yttriumverarmung im Bondcoat aus. Insbesondere wenn die Vakuumwärmebehandlung bei hohen Temperaturen (z.B. 1100°C) und Vakuum durchgeführt wird, wird die selektive Oxidation von Yttrium begünstigt und damit ein starker Yttriumverbrauch ausgelöst. Eine Möglichkeit, die entstehenden Yttriumverluste zu minimieren, könnte darin bestehen, die Vakuumqualität zu reduzieren, wodurch die selektive Oxidation von Yttrium unterdrückt werden kann. Niedrigere Wärmebehandlungstemperaturen hätten denselben Effekt, sind allerdings nicht praktikabel, da ein Lösungsglühungsschritt notwendig ist, um die erforderliche Mikrostruktur im vorliegenden Nickel-Basis-Substrat (IN738LC) einzustellen.

Damit eine EB-PVD-Wärmedämmschicht aufgetragen werden kann, muss der Vakuumwärmebehandlung ein Glättprozess folgen, während dessen die für VPS-gespritzte Oberflächen charakteristische Rauigkeit entfernt wird. Durch die Glättung wird das während der Vakuumwärmebehandlung oberflächennah angereicherte Yttrium entfernt, wodurch das Yttriumreservoir weiter verkleinert wird mit möglicherweise negativen Auswirkungen auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten. Daraus lässt sich die Empfehlung für künftige Herstellungsprozeduren

ableiten, die Glättung vor der Vakuumwärmebehandlung durchzuführen, allerdings unter der Voraussetzung, dass ein Vakuum niedriger Qualität angewendet wird. Ist dies nicht der Fall, besteht die Gefahr, dass 1. das Yttrium während der Vakuumwärmebehandlung selektiv oxidiert und 2. die Bondcoatoberfläche beim nachfolgenden Hochtemperatureinsatz im Wärmedämmschichtsystem aufgrund Phasenumwandlungen eine mechanische Deformation erfährt.

Alles in allem sollte ein gegebenes Wärmedämmschichtsystem die maximale Lebensdauer bei Hochtemperaturlagerung in oxidierenden Atmosphären nur dann erfahren, wenn ein für dieses System abgestimmtes optimales Yttriumreservoir eingestellt wird. Wird der optimale Reservoirbereich verlassen, so ist dies mit Lebensdauereinbußen verbunden. Wenn zu wenig Yttrium vorhanden ist, leidet die Schichthaftung, liegt zu viel Yttrium vor, so werden Overdopingeffekte (Schnelles Oxidwachstum) wirksam. Beides reduziert die Lebensdauer von Wärmedämmschichten. Da Yttrium, wie aus der zuvor beschriebenen Herstellungsparameterstudie hervorgeht, auf Parametervariationen (z.B. Sauerstoffgehalt, Vakuumwärmebehandlung, Glättung etc.) sehr empfindlich reagiert, wäre eine genaueste Kontrolle des Herstellungsprozesses nötig, um ein optimales Yttriumreservoir im Bondcoat einzustellen. Da dies in der Praxis technisch nicht realisierbar ist, sollte nach anderen, neuen Strategien gesucht werden, welche die Lebensdauer von Wärmedämmschichten optimieren. In Kapitel 10 wird eine Möglichkeit diskutiert, eine homogene Yttriumverteilung durch Herstellung ODS-verstärkter MCrAlY-Legierungen einzustellen.

7. Einfluss der Probengeometrie auf das Oxidationsverhalten von MCrAlY Bondcoats

Neben der Yttriumkonzentration in der MCrAlY-Legierung bestimmt auch die Dicke der Beschichtung maßgeblich das Yttriumreservoir. Da die Dicke direkt proportional zum Volumen ist, besteht auch eine Proportionalität zum Yttriumreservoir in der Beschichtung. Um die Auswirkung des Yttriumreservoirs auf die Oxidschichtmorphologie zu untersuchen, wurden freistehende Schichten (High Y) mit den Dicken von 0,4 und 1,5 mm diskontinuierlicher Oxidation bei 1100°C für 430h in Luft zugeführt. Die Proben wurden nach einer zweistufigen Vakuumwärmebehandlung (1. 1120°C/24h + 2. 845°C/24h) auf die für Auslagerungsversuche vorgesehenen Dicken geschliffen.

Die Querschliffe in Abbildung 80 zeigen, dass sich die Oxidschichtdicke auf unterschiedlich dicken freistehenden Schichten kaum unterscheidet. Der Unterschied beruht hauptsächlich auf den unterschiedlichen Tiefen der inneren Oxidationszone. Die innere Oxidationszone auf der dicken Probe misst ca. 60 µm, während sie auf der dünnen Probe 25 µm nicht übersteigt. Das ist allerdings nicht der einzige Unterschied. Vielmehr unterscheiden sich die in der inneren Oxidationszone vorhandenen yttriumreichen Oxide grundlegend. So konnten die Y-reichen Oxide auf der dicken Probe Y_2O_3 zugeordnet werden, während sie auf der dünnen Probe als Yttriumaluminat identifiziert werden konnten. Da Y_2O_3 gegenüber Yttriumaluminaten eine höhere Stabilität aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass die Sauerstoffaktivität in der inneren Oxidationszone der dicken Probe noch nicht ausreicht, damit die Umwandlung zu Yttriumaluminaten stattfinden kann.

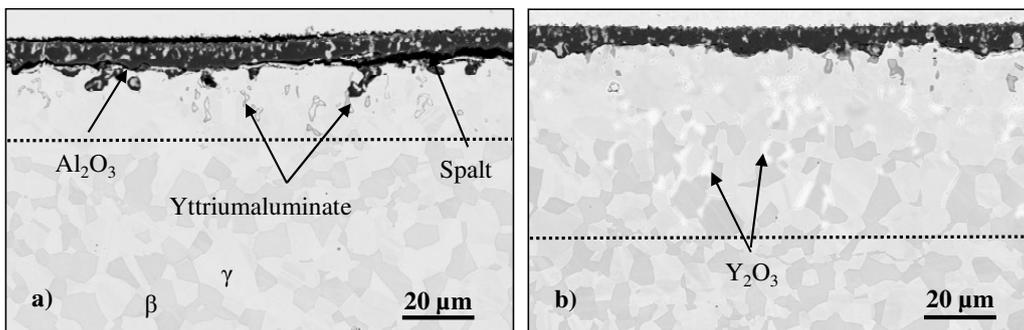


Abbildung 80: REM-Bilder vom Querschliffen der High Y freistehenden Schicht nach diskontinuierlicher Oxidation von 430h bei 1100°C an Luft a) 0,4mm dicke Probe und b) 1,5mm dicke Probe

Der kontinuierliche Zufluss von Yttrium aus dem Inneren der freistehenden Schicht bindet Sauerstoff ab und senkt so seine chemische Aktivität. Bei der dünnen Probe verlangsamt sich der Zufluss von Yttrium aufgrund der schnelleren Verarmung des kleineren Reservoirs, bis er letztlich gänzlich versiegt. Die steigende chemische Aktivität von Sauerstoff begünstigt dann die Reaktion mit Aluminium zu Yttriumaluminaten.

Experimentelle Ergebnisse aus zahlreichen Publikationen deuten darauf hin, dass eine Vielzahl an Parametern die Lebensdauer von Wärmedämmschichten beeinflussen. Einer dieser wichtigen Faktoren ist der Grad der Yttriumverarmung in der MCrAlY-Schicht. Dabei kommt die Yttriumverarmung dadurch zustande, dass während der Oxidation das Yttrium fortwährend in die Aluminiumoxidschicht eingebaut wird. Die Folgen des Yttriumeinbaus sind zum einen eine Erhöhung der Oxidwachstumsrate und zum anderen parallel dazu eine Yttriumverarmung im Bondcoat selbst. Wenn die Yttriumkonzentration unter einen kritischen Wert fällt, geht auch der positive Effekt auf die Haftung verloren, was zum Abplatzen der Oxidschicht und damit zum Versagen der Wärmedämmschicht führen sollte. Dabei hängt die Zeitspanne bis zum Erreichen der kritischen Abreicherung nicht nur von der ursprünglichen Yttriumkonzentration ab, sondern auch von dem Yttriumreservoir, das direkt proportional zur Bondcoatdicke ist.

Daraus sollte für die industrielle Praxis allerdings nicht geschlossen werden, dass dicke Bondcoatschichten bei Anwendung in Wärmedämmschichtsystemen immer Vorteile bringen. Bondcoats mit großen Yttriumreservoirs (hohe Y-Konzentration, große Dicke) weisen ein beschleunigtes Oxidwachstum (Overdoping [132]) auf, was der Haftung von Oxidschichten entgegenwirkt. Das kritische Yttriumreservoir, bei dem die Oxidhaftung aufrechterhalten wird, bedarf deswegen genauer quantitativer Untersuchungen für jedes Schichtsystem. Das Erreichen eines Optimums wird dadurch erschwert, dass Yttrium sehr empfindlich auf kleinste Parameterschwankungen während der Herstellung reagiert.

8. Einfluss der Bondcoatzusammensetzung auf die Entwicklung thermisch induzierter Spannungen im TGO

8.1. Einführung

Weil der Wärmeausdehnungskoeffizient der Aluminiumoxidschicht deutlich kleiner als der des NiCoCrAlY-Bondcoats ist, wird die Oxidschicht während der Abkühlung von den Einsatztemperaturen Druckspannungen erfahren. Die Höhe der entstehenden Spannungen wird von dem Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen der Oxidschicht und dem Bondcoat bzw. dem Grundwerkstoff bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass die Änderung der Zusammensetzung des Bondcoats als Folge der Oxidation auch einen Einfluss auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten und somit die thermische Fehlpassung aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen MCrAlY und Oxidschicht ausübt. Auch die Mehrphasigkeit der MCrAlY-Legierungen sowie Phasenübergänge beim Abkühlen oder Aufheizen beeinflussen den Wärmeausdehnungskoeffizienten und somit die entstehenden Spannungen in den Oxidschichten.

8.2. Modellierung der Gleichgewichtsphasenzusammensetzung der untersuchten MCrAlY-Schichten

Mittels des Softwarepakets ThermoCalc wurden thermodynamische Berechnungen für die Phasengleichgewichte der drei Nickelbasis-MCrAlY-Schichten, Beta, Gamma, und High Y, unternommen (siehe Tabelle 1). Es ist wichtig zu erwähnen, dass die bei den Berechnungen verwendete Datenbank (TTNI7) keine Daten für Yttrium und yttriumhaltige Phasen enthält, so dass eventuell auftretende yttriumhaltige Phasen unberücksichtigt bleiben. Da Yttrium nur in geringen Mengen zugesetzt wurde, sollte die Berechnung nur geringfügig beeinflusst sein. Mehrere Autoren haben bereits gezeigt, dass ThermoCalc eine zuverlässige Vorhersage von Phasengleichgewichten für MCrAlY-Legierungen ermöglicht [133-135]. Dabei war die Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Daten sehr gut.

Entsprechend der durchgeführten Berechnungen ist bei 1100°C nur die β -Phase im Gefüge vorhanden. Bei tieferen Temperaturen enthält die Beta-Legierung in dem untersuchten Temperaturbereich von 500°C bis 1100°C zwei Phasen, γ' und β (Abbildung 81). Ungefähr bei 1000°C fängt die Ausscheidung von der γ' -Phase auf Kosten der β -Phase an. Bei weiterer

Reduktion der Temperatur nehmen die Anteile der β -Phase kontinuierlich ab, während die der γ' -Phase kontinuierlich zunehmen.

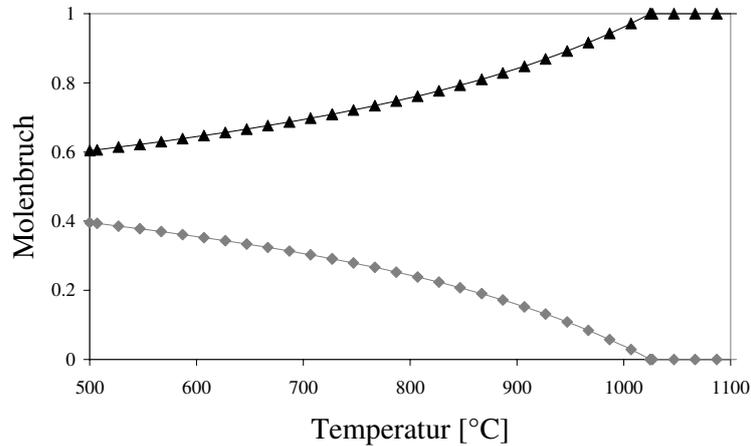


Abbildung 81: Molenbruch der Phasen im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1100°C berechnet mit ThermoCalc für die MCrAlY-Schicht Beta

Die thermodynamische Berechnungen mit ThermoCalc sagen für die Gamma-Legierung im untersuchten Temperaturbereich drei unterschiedliche Phasen voraus, γ , γ' und σ (Abbildung 82) voraus. Bei 1100°C enthält die Legierung nur γ -Ni. Beim Abkühlen nimmt die Löslichkeit von Aluminium in der γ -Phase ab, so dass unter 1000°C die Bildung von γ' -Phase auftritt. Weil durch das Verschwinden der γ -Phase Chrom freigesetzt wird und dessen Löslichkeit in γ' -Ni₃Al sehr gering ist, bildet sich aufgrund der steigenden Chromaktivität unterhalb von 800°C die σ (Co,Cr)-Phase.

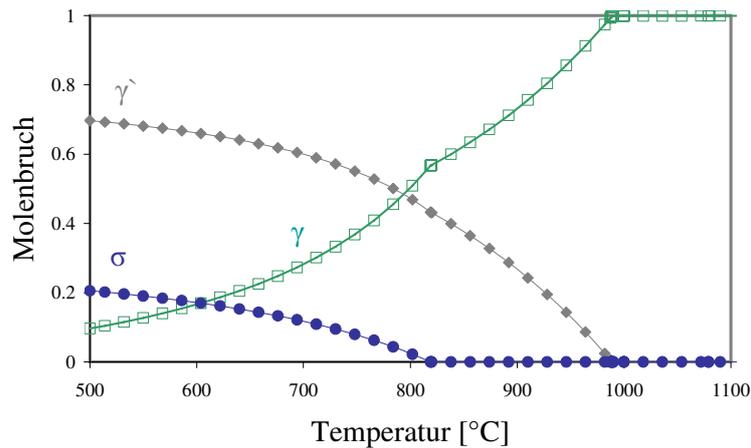


Abbildung 82: Molenbruch der Phasen im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1100°C berechnet mit ThermoCalc für die MCrAlY-Schicht Gamma

Nach thermodynamischen Berechnungen mit ThermoCalc sind in der Legierung High Y vier unterschiedliche Phasen zu erwarten, γ , β , σ und γ' (Abbildung 83). Zwischen 700°C und 820°C findet die Umwandlung von der γ' in die γ -Phase statt. Weil die neu gebildete γ -Phase viel weniger Aluminium enthält, führt dies zum Anstieg der Anteile der β -Phase. Des Weiteren wird die σ -(Cr, Co)-Phase ab $T > 700^\circ\text{C}$ instabil und geht langsam in Lösung (vollständig ab ca. 950°C). Das freigesetzte Chrom wird von der γ -Phase aufgenommen. Da die γ -Phase mit steigenden Temperaturen mehr Aluminium lösen kann, nimmt der Molenbruch von der β -Phase ab, und der der γ -Phase zu.

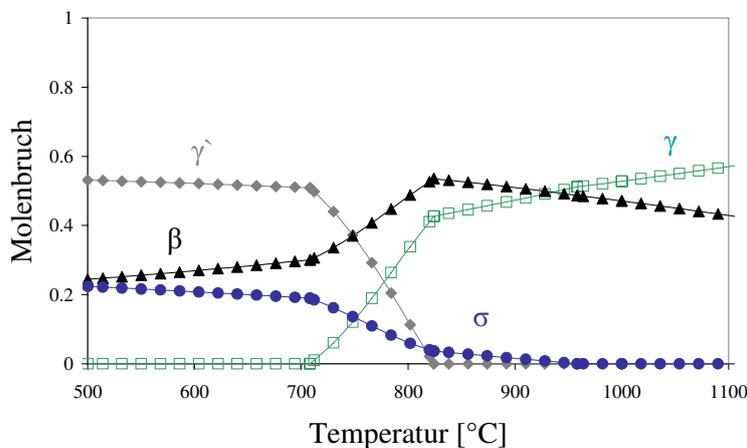


Abbildung 83: Molenbruch der Phasen im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1100°C berechnet mit ThermoCalc für die MCrAlY-Schicht High Y

Die von ThermoCalc vorhergesagten Zusammensetzungen einzelner Phasen über die Temperatur für die Bondcoatvarianten Gamma, Beta und High Y befinden sich im Anhang.

8.3. Korrelation der Phasengleichgewichts mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur

In Abbildung 84 ist ein Vergleich der physikalischen (differentiellen) Wärmeausdehnungskoeffizienten für die γ - und β -Phase dargestellt. Die dargestellten Kurven wurden aus der Dissertation von Vossberg entnommen [136]. Die Legierungen wurden hierzu durch Induktionsvakuum-schmelzverfahren hergestellt, wobei die β -Phase (bezogen auf 1100°C) aus 19,7 Gew.-% Al, 8,7 Gew.-% Cr, 0,4 Gew.-% Y und Nickel als Basis bestand, während die γ -Phase (bezogen auf 1100°C) 6,6 Gew.-% Al, 26,5 Gew.-% Cr, 0,4 Gew.-% Y und den Rest Ni enthält. Der Wärmeausdehnungskoeffizient der Proben wurde mit einem Dilatometer vom Typ Netzsch DIL 402E bis zu einer Temperatur von 1100°C durchgeführt. Die Aufheiz- und Abkühlrate betragen 3K/min.

Es ist ersichtlich, dass diese γ -Phase einen Sprung des Wärmeausdehnungskoeffizienten ab etwa 800°C erfährt (Abbildung 84). Für diesen sprunghaften Anstieg ist eine Phasenumwandlung im Gefüge verantwortlich. Die γ' -Phase geht beim Aufheizen in Lösung.

Die β -Phase zeigt dagegen einen gleichmäßigen Verlauf des Wärmeausdehnungskoeffizienten ohne größere Sprünge.

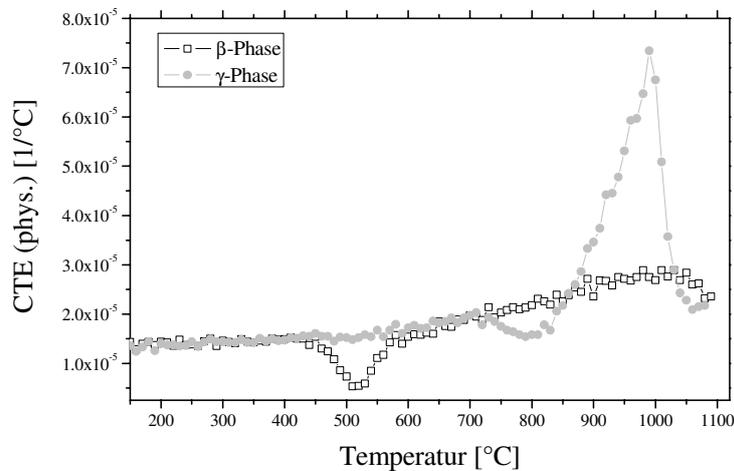


Abbildung 84: Physikalische (differentielle) Wärmeausdehnungskoeffizienten der γ - und β -Phase [136]

Die Legierung High Y zeigt zwischen 650 und 820°C einen deutlichen Anstieg des Wärmeausdehnungskoeffizienten (Abbildung 85). Dieser Peak ist ebenfalls auf die Phasenumwandlung von γ' in γ zurückzuführen.

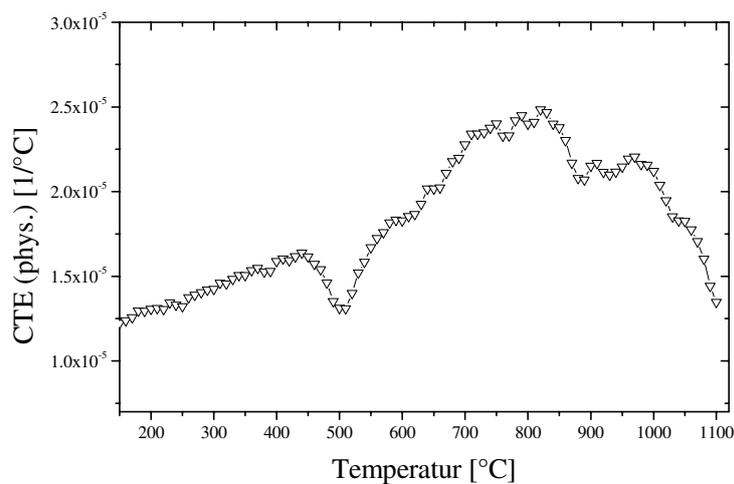


Abbildung 85: Physikalische (differentielle) Wärmeausdehnungskoeffizienten der High Y-Legierung [136]

8.4. Korrelation der gemessenen Spannungen mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten und dem Versagen der Oxidschicht

Abbildung 86 zeigt den Spannungsverlauf aufgetragen über der Zeit für Oxidschichten, die auf unterschiedlichen freistehenden NiCoCrAlY-Schichten während diskontinuierlicher Oxidationsversuche bei 1100°C an Luft gebildet wurden. Eingesetzt wurden Bondcoats, die bei 1100°C nur aus γ -Ni-Phase (Gamma) oder β -NiAl-Phase (Beta) bestehen, bzw. sowohl γ -Ni als auch β -NiAl (High Y) enthalten. Vor der Auslagerung wurden die freistehenden Schichten einer zweistufigen Vakuumwärmebehandlung (1. 1120°C/2 h 2. 845°C/24 h) unterzogen und danach auf die Dicken von 0,4mm und 1,5mm geschliffen. Die Eigenspannungen wurden mittels Piezospektroskopie ermittelt. Dazu wurde der Versuch kurzzeitig unterbrochen und die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt. Trat während des Verbleibs bei Raumtemperatur das Versagen der Oxidschicht durch Abplatzen auf, so wurde der Versuch für die entsprechende Probe beendet.

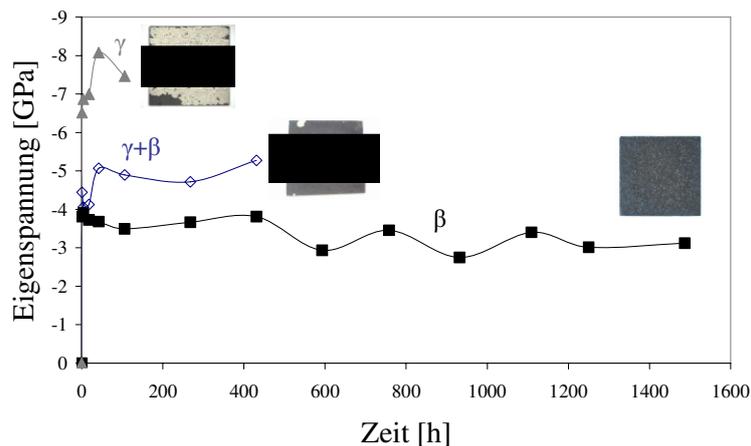


Abbildung 86: Verlauf der Eigenspannungen in Aluminiumoxid aufgetragen über die Zeit für drei unterschiedliche Legierungen während der diskontinuierlichen Oxidation bei 1100°C an Luft (Probendicke: 0,4 mm)

Die Druckspannungen in den Oxidschichten der γ -Phase sind erheblich größer als die in den Oxidschichten der β -Phase, weil die γ -Phase einen viel größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzt als die β -Phase. Die Folge ist die größere thermische Fehlpassung aufgrund des größeren Unterschieds des Wärmeausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu dem von Al_2O_3 . Die Oxidschicht, die auf der bei 1100°C mehrphasigen MCrAlY-Legierung aufgewachsen ist, zeigt dagegen Eigenspannungen, die zwischen den Werten für die beiden bei 1100°C einphasigen Legierungen liegen. Quadackers et al. [137] zeigten, dass die Dehnungen in der Oxidschicht auf der γ -Phase substantiell größer sind als die in der Oxidschicht aufgewachsen auf der β -Phase (Abbildung 87). Dabei wurden die Dehnungen in den Oxidschichten mittels der

Röntgendiffraktometrie ermittelt. Der Befund wurde damit erklärt, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient der γ -Phase deutlich über dem von β -Phase liegt.

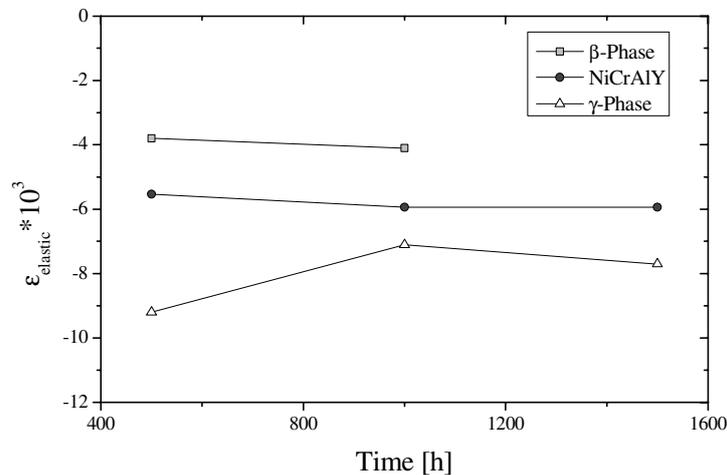


Abbildung 87: Dehnungen in der Oxidschicht auf der Legierung Ni20Cr10AlY, der γ -Phase und β -Phase gemessen bei Raumtemperatur mittels XRD nach thermischer Zyklierung bei 950°C für verschiedene Zeiten [137]

Wie aus den Betrachtungen zum Wärmeausdehnungskoeffizienten erwartet, tritt bei der Legierung aus γ -Phase auch das Abplatzen der Oxidschicht zuerst ein (200h), danach beim mehrphasigen Werkstoff High Y (432 h). Bei der β -Phase waren selbst nach 1512 h keine Anzeichen für ein Versagen erkennbar. Scheinbar erreicht die Oxidschicht auf der γ -Phase schon frühzeitig eine kritische Dehnung, die zu Rissbildung in dem Oxid oder an der Oxid-Bondcoat-Grenzfläche führt und so zur Schädigung bzw. zum Abplatzen der Oxidschicht beiträgt. Offenbar zeigen die Bondcoats mit einem kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten und folglich geringeren Eigenspannungen in der Oxidschicht bei Abkühlung bessere Widerstandsfähigkeit gegen das Abplatzen der Oxidschicht. Die thermisch induzierten Spannungen, die während der thermischen Zyklierung aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Oxids und des Metalls auftreten, sind ein wichtiger Parameter, der die Haftung der Oxidschicht entscheidend beeinflusst.

Festgestellt wurde auch, dass die Substratdicke einen starken Einfluss auf die entstehenden Eigenspannungen ausüben kann. Die gemessenen Eigenspannungen bei dickeren Substraten liegen zum Teil deutlich höher als bei den dünneren (Abbildung 88).

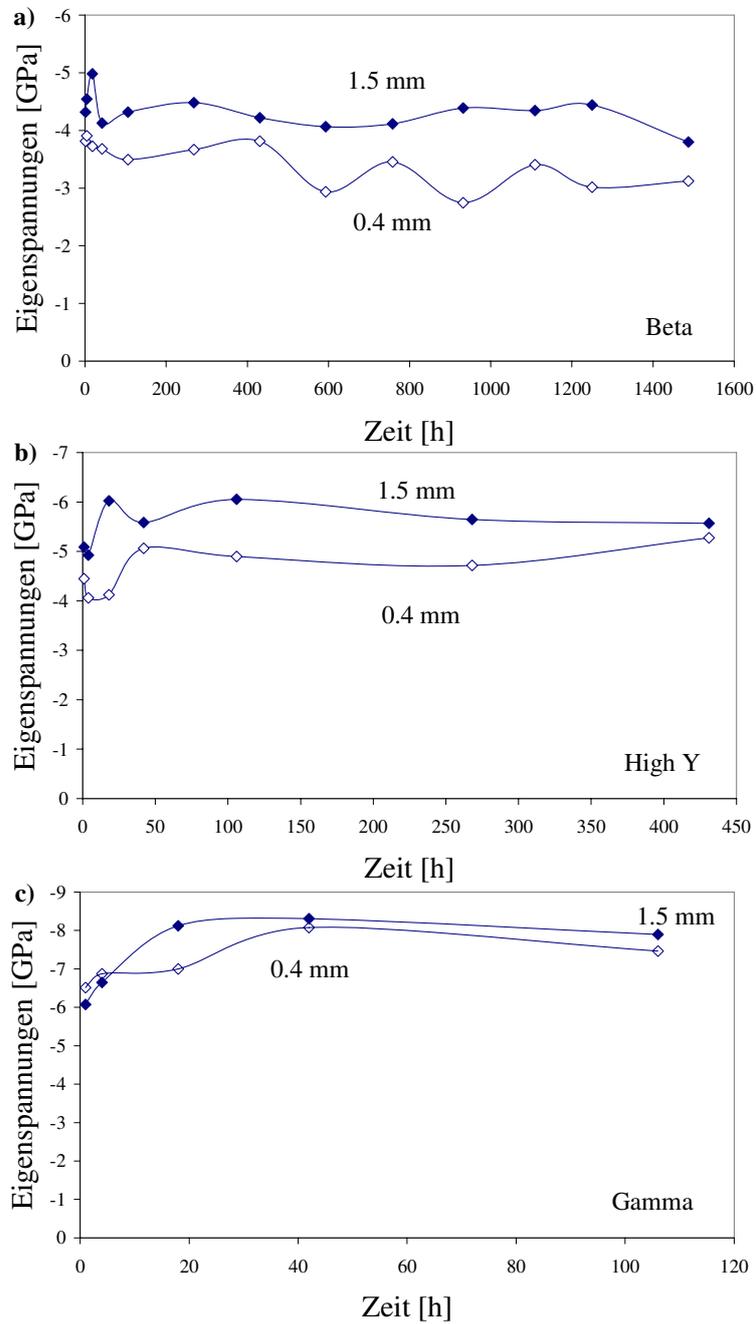


Abbildung 88: Vergleich der Eigenspannungen in Aluminiumoxid für unterschiedliche Probendicken für drei unterschiedliche freistehende MCrAlY-Schichten a) Beta, b) High Y und c) Gamma nach diskontinuierlicher Oxidation bei 1100°C an Luft

Zurückzuführen ist diese Tatsache auf die Spannungsrelaxation durch plastische Verformung des Metalls aufgrund stattfindender Kriechvorgänge. Die Kriecheffekte während der Abkühlung reduzieren die absoluten Werte für die Eigenspannungen in der Oxidschicht.

Durch das Kriechen des Substrats werden die Eigenspannungen in der Oxidschicht abgebaut. Dickere Substrate vollführen aufgrund des gestiegenen Substratdicke-Oxidschichtdicke-Verhältnisses gegenüber der dünnen Oxidschicht die plastische Verformung in diesem Ausmaß nicht, so dass der Spannungsabbau geringer ist. Der Grund hierfür besteht darin, dass die Kriechraten des Substrats mit abnehmender Substratdicke zunehmen [138]. Da die Reduktion der Eigenspannungen in dem Oxid auf dem dicken Substrat weniger ausgeprägt ist als auf den dünnen, scheint es wahrscheinlich, dass das Kriechen des Metalls den Spannungsabbau in der Oxidschicht dominiert.

Um den Einfluss des Substrats auf die sich entwickelnden Eigenspannungen in Al_2O_3 zu untersuchen, wurden dieselben Auslagerungsversuche an Overlaycoatings auf 5mm dicken Substraten aus IN738LC durchgeführt. Auch hier wurden die Eigenspannungen mittels Piezospektroskopie ermittelt. Ein Vergleich der gemessenen Eigenspannung in Al_2O_3 auf freistehenden Schichten und Overlaycoatings zeigt, dass sich bei Overlaycoatings die Eigenspannungen zwischen den einzelnen Bondcoatvarianten nur wenig unterscheiden (Abbildung 89). Offenbar wird das thermomechanische Verhalten des Systems von der thermischen Dehnung des vergleichsweise dicken Substrats dominiert. Dadurch verringern sich die Unterschiede der Eigenspannungen in den Oxidschichten, die sich sonst aus den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Bondcoat und Al_2O_3 ergeben würden.

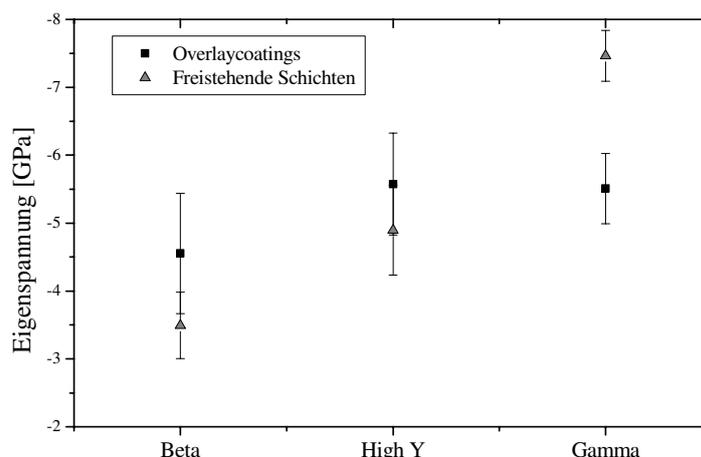


Abbildung 89: Vergleich der Eigenspannungen im Aluminiumoxid auf Overlaycoatings bzw. freistehenden Schichten nach 106h diskontinuierlicher Oxidation bei 1100°C an Luft

Trotzdem scheinen die Eigenspannungen auf Overlaycoatings mit Beta-MCrAlY-Schicht etwas niedriger zu sein als die auf Overlaycoatings mit High-Y- bzw. Gamma-MCrAlY-Schicht. Diese liegen praktisch auf einem Niveau, was sich mit der Tatsache begründen lässt, dass sich das zweiphasige Gefüge des High-Y-Coatings aufgrund der Oxidation auflöst, und nur noch aus γ -Phase besteht.

Mittels Fluoreszenzspektroskopie konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass sich auf der γ -Phase nur α -Al₂O₃ ausbildete, während auf der β -Phase größere Mengen an θ -Al₂O₃ detektiert werden konnten, die während der Fortdauer des Versuchs auch nach 4 h noch nachgewiesen werden konnten (Abbildung 90).

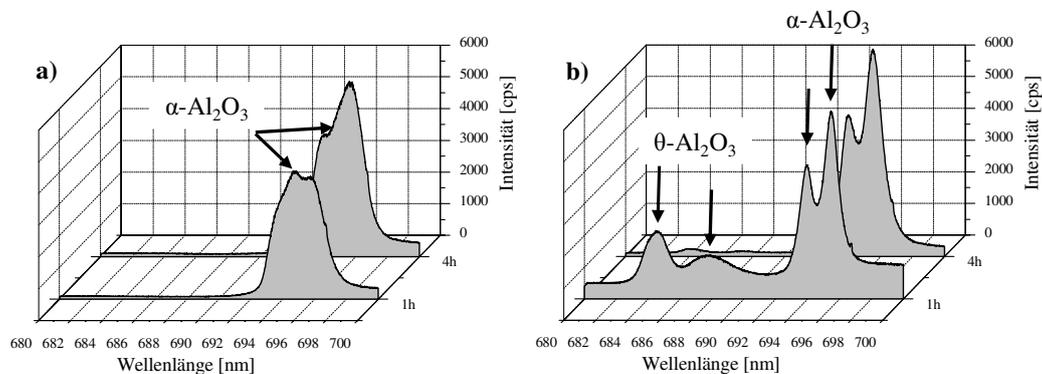


Abbildung 90: Fluoreszenzspektren von Aluminiumoxid auf der Oberfläche von a) Gamma-Legierung und b) Beta-Legierung nach diskontinuierlicher Auslagerung bei 1100°C an Luft

Eine Erklärung ist, dass das in der Anfangsphase der Oxidation gebildete Cr₂O₃ auf der chromreicheren γ -Phase als Nukleus für α -Al₂O₃ fungiert und so die bevorzugte Bildung von α -Al₂O₃ begünstigt wird [139]. Auf der chromärmeren β -Phase fehlen diese Nuklei gänzlich, wodurch sich die Umwandlung in α -Al₂O₃ verzögert. Nach längeren Zeiten findet die Umwandlung θ -Al₂O₃→ α -Al₂O₃ statt. Die damit verbundene Volumenänderung kann die Rissbildung auslösen und damit negative Auswirkungen auf die Haftung der Oxidschicht haben [140-142]. Eine andere Erklärung beruht darauf, dass θ -Al₂O₃ durch Kationendiffusion mit einer epitaktischen Beziehung zum Substrat wächst [143-145]. So existiert eine Bain-Beziehung zwischen der kubischflächenzentrierten Struktur des Sauerstoffuntergitters von θ -Al₂O₃ und des kubischraumzentrierten Gitter des Substrats: (001)_{O-Untergitter}//(001)_{NiAl} und [110]_{O-Untergitter}//[001]/[010]_{NiAl}. Weil die Gitterfehlpassung sehr klein ist (2a_{NiAl}=5,78 Å; und a[θ -Al₂O₃]=5,64 Å; in eine Richtung, Fehlpassung von 2,5%; a_{NiAl}=2,89 Å; und b[θ -Al₂O₃]=2,91 Å, in die andere Richtung, Fehlpassung von 1%), wird θ -Al₂O₃ in den frühen Phasen der Oxidation bevorzugt auf β -NiAl wachsen [146].

9. Effekt der Bondcoatzusammensetzung auf die Lebensdauer von APS-Wärmedämmschichtsystemen

9.1. Einführung

Die APS- und EB-PVD-Wärmedämmschichtsysteme unterscheiden sich untereinander nicht nur hinsichtlich der Morphologie des teilstabilisierten Zirkonoxids, sondern weisen auch erhebliche Unterschiede hinsichtlich der Herstellungsprozedur und der Geometrie der Wärmedämmschicht-Bondcoat-Grenzfläche auf. So wird bei APS-Wärmedämmschichten beispielsweise die Oberfläche des Bondcoats vor der Abscheidung der Wärmedämmschicht keiner Glättung unterzogen, weil die Rauigkeit der gespritzten Oberflächen zur Verbesserung der Haftfestigkeit durch mechanische Verzahnung benötigt wird. Außerdem unterscheiden sich die durch APS oder EB-PVD hergestellten Wärmedämmschichten hinsichtlich der Mikrostruktur, der Morphologie und thermophysikalischen Eigenschaften so stark, dass auch die Versagensmechanismen unterschiedlich sind (siehe Kapitel 2). Daher muss ein Bondcoat, das für ein EB-PVD-Wärmedämmschichtsystem optimiert ist, nicht zwingend für ein APS-Wärmedämmschichtsystem geeignet sein.

Um festzustellen, ob die fünf Bondcoatvarianten ähnliche Tendenzen im Vergleich untereinander (siehe Kapitel 5) für APS-Systeme zeigen, war es notwendig, die Lebensdauer der APS-Wärmedämmschichtsysteme im Rahmen der zyklischen Lebensdaueruntersuchungen bei 1100°C und 1050°C experimentell zu ermitteln. Dazu wurden 20 mm lange Zylinderproben mit einem Durchmesser von 10 mm in einem Ofen aufgeheizt und nach einer Haltezeit von 2 h mittels Pressluft abgekühlt. Die Abkühlphase dauerte insgesamt 15 min. d.h. analog wie für die Untersuchung an EB-PVD-Wärmedämmschichten. Zusätzlich wurden quasiisotherme Lebensdaueruntersuchungen bei 1000°C in Luft durchgeführt.

Die Lebensdauern als Funktion der reziproken Temperatur sind im Arrhenius-Diagramm der Abbildung 91 dargestellt. Die Wärmedämmschichtproben mit aluminiumreichen Beta-Bondcoat erreichten bei allen drei Temperaturen die höchste Lebensdauer. Dagegen wiesen die Wärmedämmschichtproben mit Zirkon-modifiziertem Bondcoat (Zr-mod.) die niedrigsten Lebensdauern auf. Die Lebensdauern der Wärmedämmschichtproben mit yttriumreicher (High Y) bzw. yttriumarmer (Low Y) Bondcoatvariante unterscheiden sich dagegen kaum. Erst bei 1000°C schneidet die yttriumärmere Bondcoatvariante etwas besser ab als die yttriumreichere. Des Weiteren

fällt besonders auf, dass die Wärmedämmschichtproben mit der aluminiumarmen Bondcoatvariante (Gamma) bei 1100°C durch eine niedrige Lebensdauer charakterisiert sind. Die Lebensdauern erfahren allerdings bei einer Temperaturniedrigung eine deutliche Steigerung. So liegt die Lebensdauer der Wärmedämmschichtproben mit Gamma-Bondcoat bei 1050°C auf einem Niveau, das mit dem der Standardbondcoatvarianten (High Y und Low Y) vergleichbar ist. Bei 1000°C hat das Gamma-Bondcoat hinsichtlich der erreichten Lebensdauer der Wärmedämmschichtproben sogar Vorteile gegenüber High-Y bzw. Low-Y-Bondcoats. Die einzelnen Lebensdauerergebnisse werden im Folgenden noch genauer analysiert.

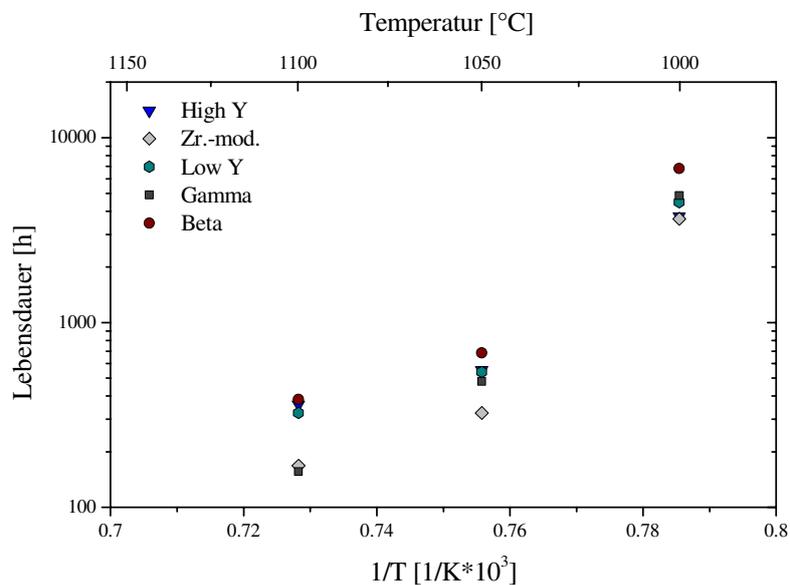


Abbildung 91: Arrhenius-Plot der erreichten Lebensdauern der APS-Wärmedämmschichtproben mit unterschiedlichen Haftvermittlerschichtvarianten während der zyklischen Lebensdauerversuche bei 1100°C und 1050°C sowie quasiisothermer Versuche bei 1000°C an Luft (Mittelwerte aus 3 Proben)

9.2. Einfluss der Rauigkeit auf das Oxidationsverhalten von MCrAlY-Schichten

Damit die Ergebnisse der Lebensdauerversuche richtig gedeutet werden können, ist es zwingend notwendig, zu verstehen, inwieweit geometrische Effekte wie die Rauigkeit das Oxidationsverhalten der MCrAlY-Schichten beeinflussen. Um den Effekt der Rauigkeit auf das Oxidationsverhalten der MCrAlY-Schichten und die sich ausbildende Oxidschichtmorphologie zu untersuchen, wurden freistehende Schichten der High-Y-Bondcoatvariante diskontinuierlich bei 1100°C an Luft oxidiert. Die Dimensionen der Proben betragen 10 mm x 10 mm x 2 mm. Die eine Fläche behält die für den Plasmaspritzprozess charakteristische raue Oberfläche, während die andere

Fläche mit Schleifmittel der Körnung P1200 solange geschliffen wurde, bis die Probe eine Gesamtdicke von 1,5 mm erreicht war.

Die Makrobilder zeigen unterschiedliche Oxidationszustände der beiden Seiten. Die raue Seite zeigt eine typische blaue Färbung, während die geschliffene Seite eine typische graue Färbung aufweist. Die Oxidation erfolgte über 100 h diskontinuierlich bei 1100°C in Luft.

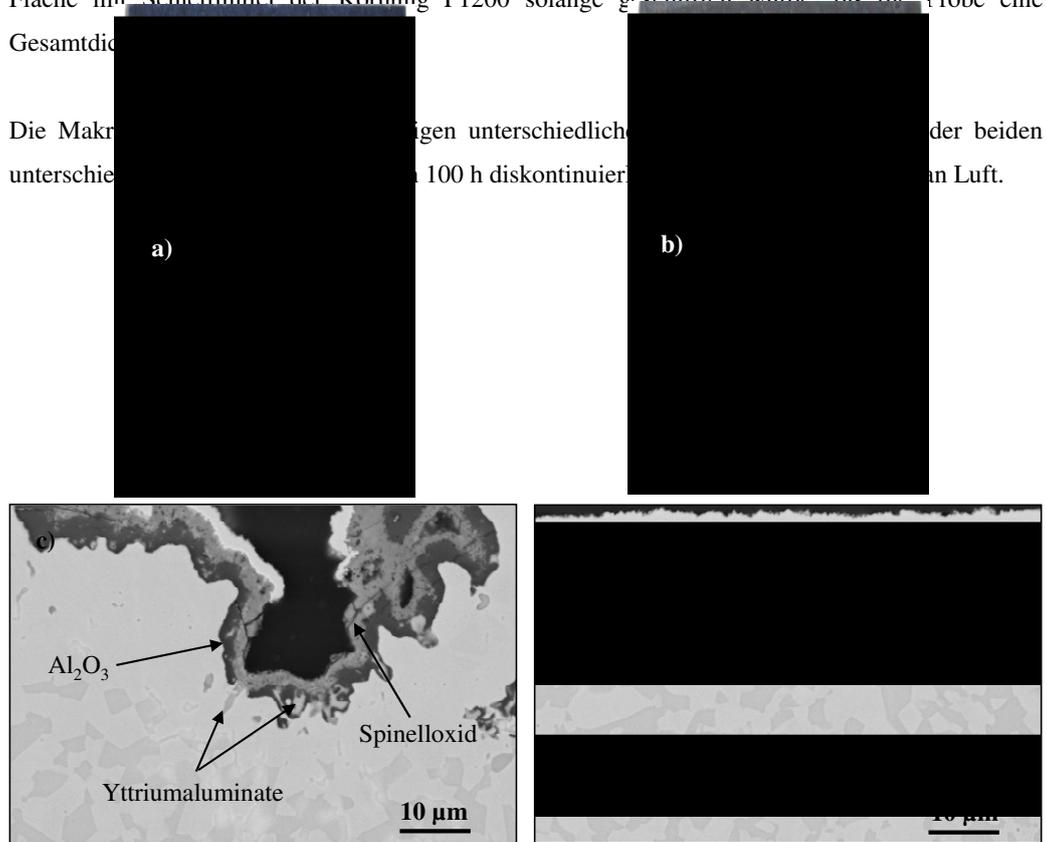


Abbildung 92: Makrobilder von der Oberfläche der freistehenden High Y Schichten a) rauhe Seite, b) glatte Seite; und die entsprechenden REM-Bilder von den Querschliffen c) rauhe Seite; d) glatte Seite nach diskontinuierlichen Oxidationsversuchen von 106h bei 1100°C in Luft (Probendicke: 1.5 mm)

Die raue Seite weist eine für Co-haltige Oxidspinelle typische blaue Färbung auf, während die geschliffene Seite die für Al₂O₃ typische graue Färbung aufweist. Die dazugehörigen Querschliffe bestätigen die Befunde, die durch Inspektion der Makrobilder zustande kamen. So enthält die raue Seite eine mehrlagige Oxidschicht, die aus einer geschlossenen Spinelloxidschicht und einer darunter liegenden ebenfalls geschlossenen Al₂O₃-Schicht besteht. Die raue Seite ist auf konkaven Flächen (Täler) durch eine Anreicherung Y-reicher Oxide gekennzeichnet. Diese Oxidschichtinhomogenitäten sind auf der glatten Seite nicht anzutreffen. Hier fehlen die Oxidspinelle völlig. Eine Al₂O₃-Schicht durchsetzt mit homogen verteilten Yttriumaluminaten ist charakteristisch für die Deckschicht auf der geschliffenen Seite.

Nach 431h diskontinuierlicher Oxidation bei 1100°C an Luft nimmt zwar die Dicke der Al₂O₃-Schicht auf der rauhen Seite zu, die der Spinellschicht verändert sich aber nicht (Abbildung 93).

Zusätzlich dehnt sich die innere Oxidationszone von Yttrium in den konkaven Bereichen tiefer in das Bondcoat aus. Die Y-reichen internen Oxide erscheinen gröber und länglicher als die nach 100h Auslagerung. Ein anderes Bild eröffnet sich auf den konvexen Flächen (Bergen) der freistehenden Schicht. Hier beinhaltet die Oxidschicht keine Y-reichen Oxide.

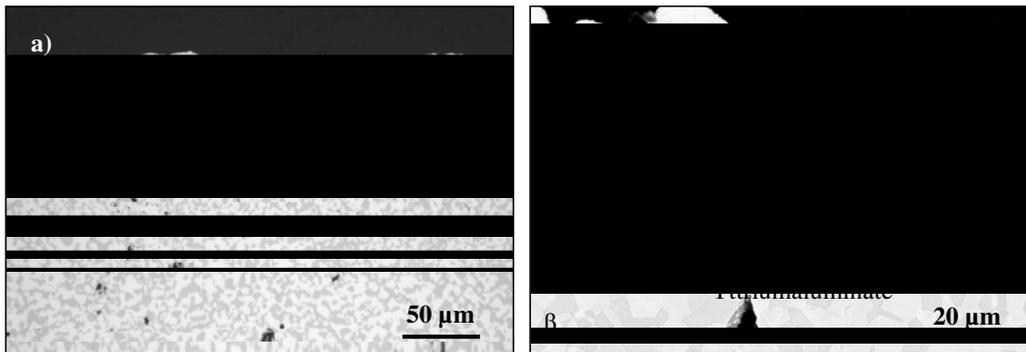


Abbildung 93: a) Metallographischer Querschliff und b) REM-Bild vom Querschliff auf der rauhen Seite der freistehenden High Y Schicht nach diskontinuierlichen Oxidationsversuchen von 431h bei 1100°C in Luft

Die Unterschiede zwischen der rauhen und der glatten Seite bestehen darin, dass die Oxidschicht auf der rauhen Seite eine inhomogene Yttriumverteilung und zusätzlich eine geschlossene Spinelloxidschicht besitzt (siehe dazu Abschnitt 6.3 z.B. Abbildung 49).

Die ermittelten Ergebnisse lassen sich auf die APS-Systeme sehr gut übertragen, da auch in diesen die MCrAlY-Schicht die für plasma-gespritzte Schichten typische Rauigkeit beibehält. So weisen reale APS-Wärmedämmschichtsysteme grundsätzlich eine inhomogene Yttriumverteilung bzw. oft verstärkte Spinellbildung, insbesondere auf den Rauigkeitsbergen des Bondcoats, auf (Abbildung 94).

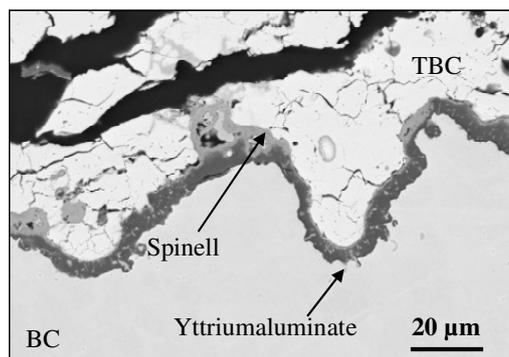


Abbildung 94: REM-Bild des metallographischen Querschliffs einer APS-Wärmedämmschichtprobe

9.3. Co-Doping-Effekte während der Vakuumwärmebehandlung und anschließender Oxidation

Im Vorgängerprojekt (BEO-I) wurde der Einfluss von Co-doping auf die Lebensdauer von APS-Wärmedämmschichten untersucht [147]. Zum Einsatz kam das Hafnium-modifizierte Bondcoat (Hf-mod.), in dem die reaktiven Elemente Hafnium und Yttrium kombiniert wurden. Auf 30mm lange Zylinderproben aus CMSX-4 mit einem Durchmesser von 10mm wurde eine 150µm dicke Hafnium-modifizierte MCrAlY-Schicht (Hf-mod.) mittels VPS aufgetragen. Im Anschluss wurde eine Wärmedämmschicht aus teilstabilisiertem Zirkonoxid mittels APS aufgetragen. Zyklische Oxidationsversuche wurden bei 1100°C, 1050°C und 1000°C durchgeführt. Jeder Zyklus bestand aus 2h bei Maximaltemperatur und 15min Abkühlen auf Raumtemperatur mittels Pressluft.

Die metallographischen Querschliffe zeigten eine stark nach innen wachsende Oxidschicht, die von einer besonders ausgeprägten inneren Oxidation begleitet wird (Abbildung 95). Selbst die Berge der MCrAlY-Bondcoatoberfläche zeichneten sich durch dicke Oxidschichten und starke innere Oxidation aus. Dadurch bestand die Gefahr, dass die Berge mit der Zeit durchoxidieren und dort das Versagen beginnt. Aus diesen Gründen war es notwendig zu untersuchen, inwiefern durch eine geeignete Wärmebehandlungsprozedur die Verteilung der reaktiven Elemente und somit das Oxidationsverhalten des Bondcoats beeinflusst werden kann.

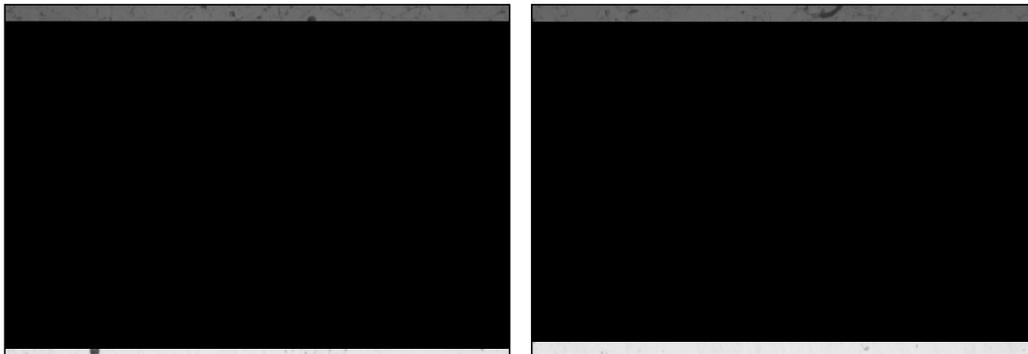


Abbildung 95: Metallographische Querschliffe der APS-Wärmedämmschichtprobe mit Hf-mod. Bondcoat nach 300h zyklischer Oxidation bei 1050°C an Luft

Um den Effekt von Co-Doping mit mehreren Reaktivelementen im Zusammenspiel mit der Rauigkeit auf das Oxidationsverhalten der MCrAlY-Schichten zu untersuchen, wurden freistehende Schichten aus dem Hafnium-modifizieren MCrAlY (Hf-mod.) hergestellt. Die Dimensionen der Proben waren 10 mm x 10 mm x 2 mm. Die eine Fläche behielt die für den Plasmaspritzprozess charakteristische raue Oberfläche, während die andere Fläche mit Schleifmittel

der Körnung P1200 solange geschliffen wurde, bis die Probe eine Gesamtdicke von ca. 1,5 mm erreichte. Die so vorbereiteten freistehenden Schichten wurden unterschiedlichen Wärmebehandlungen in Vakuum unterzogen (Vakuumdruck $\sim 10^{-5}$ mbar)

4. 1100 °C / 2 h
5. 1000 °C / 24 h
6. 900 °C / 24 h

Die wärmebehandelten Proben wurden im Anschluss bei 1100 °C für 72 h an Luft oxidiert. Abbildung 96 zeigt den Querschliff der für 24 h bei 900 °C wärmebehandelten Proben.

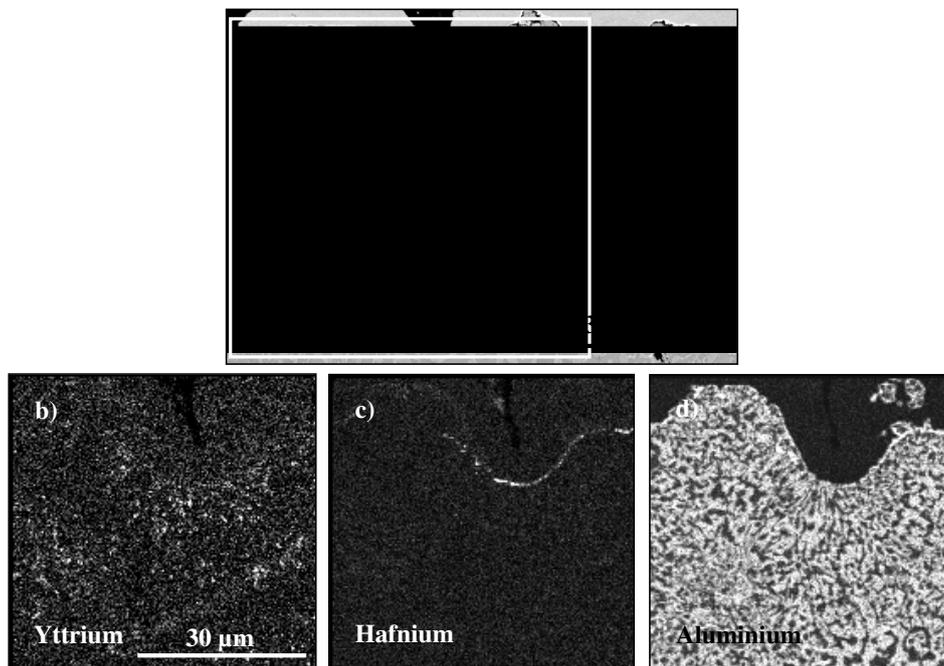


Abbildung 96: Freistehende Hf-mod. MCrAlY-Schicht auf der rauhen Seite nach einer Wärmebehandlung von 24 h bei 900 °C im Vakuum ($\sim 10^{-5}$ mbar) a) REM_Bild vom Querschliff und entsprechenden EDX-Mappings für b) Yttrium, c) Hafnium und d) Aluminium

Es fällt auf, dass sich an der Oberfläche eine dünne Al_2O_3 -Schicht ausgebildet hat, die nur in konkaven Bereichen (Tälern) auch andere Oxide zu enthalten scheint. Die entsprechenden EDX-Mappings für unterschiedliche Elemente beweisen, dass sich während der Wärmebehandlung Hafnium auf der Oberfläche angereichert hat und dies hauptsächlich in deren konkaven Zonen (Abbildung 96). Entsprechend lässt sich das Oxid, das hier zusammen mit Al_2O_3 vorkommt, als HfO_2 identifizieren. Yttrium hingegen scheint von der Wärmebehandlung nahezu nicht beeinflusst worden zu sein. Eine leichte Tendenz von Yttrium, sich in den Tälern anzusammeln, konnte allerdings beobachtet werden.

Eine Erhöhung der Wärmebehandlungstemperatur um 100°C auf 1000°C hat eine deutliche Änderung der Verteilung der reaktiven Elemente wie auch der Morphologie des entstehenden Oxids zur Folge (Abbildung 97).

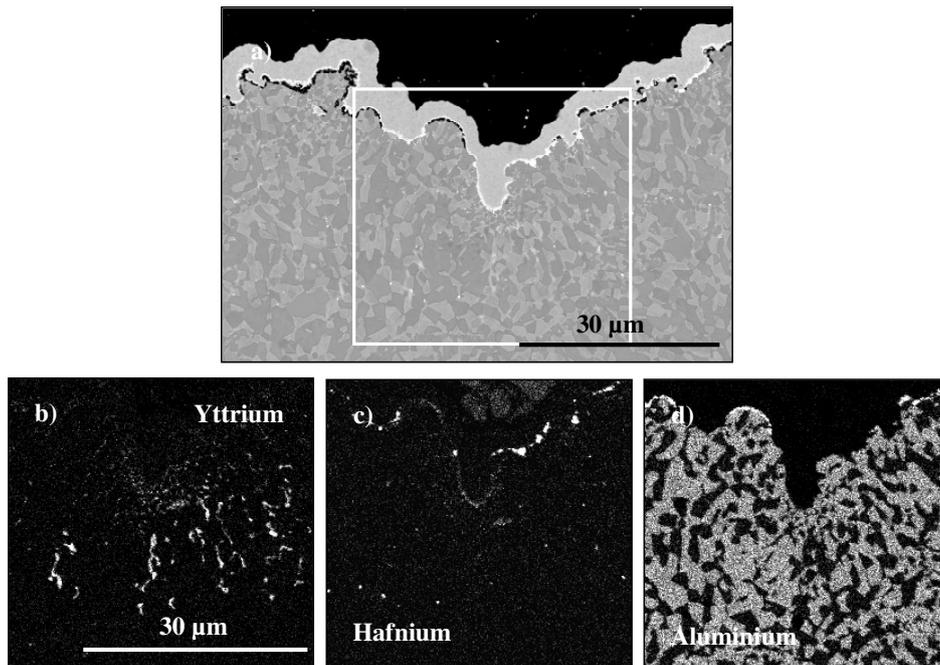


Abbildung 97: Freistehende Hf-mod. MCrAlY-Schicht auf der rauhen Seite nach einer Wärmebehandlung von 24 h bei 1000°C in Vakuum ($\sim 10^{-5}$ mbar) a) REM_Bild vom Querschliff und entsprechende EDX-Mappings für b) Yttrium, c) Hafnium und d) Aluminium

So bildet das Aluminiumoxid „Kappen“ auf den konvexen Oberflächen (Bergen) der freistehenden Schichten. In den konkaven Bereichen fehlt Aluminiumoxid dagegen völlig. Hafnium reichert sich immer noch auf der Oberfläche an, diesmal aber bevorzugt in den oberen der Atmosphäre exponierteren Teilen der Oberfläche. Yttrium sammelt sich in den konkaven Bereichen der Oberfläche, wo es direkt an der Oberfläche oder tiefer im Material intern oxidiert. In den Abschnitten der Oberfläche, wo sich Yttrium oder Hafnium bzw. beide zusammen anreichern, wird die Bildung von Al_2O_3 vollständig unterbunden.

Eine weitere Anhebung der Temperatur auf 1100°C bewirkt das vollständige Verschwinden von Aluminiumoxid von der Oberfläche der freistehenden Schicht (Abbildung 98). Das zur Oberfläche diffundierte Hafnium scheint relativ regelmäßig auf der Oberfläche verteilt zu sein. Das Yttrium

bildet in den konkaven Abschnitten der Oberfläche bevorzugt innere Oxide. Die innere Oxidationszone reicht ca. 15 μm tief in das Metallinnere hinein.

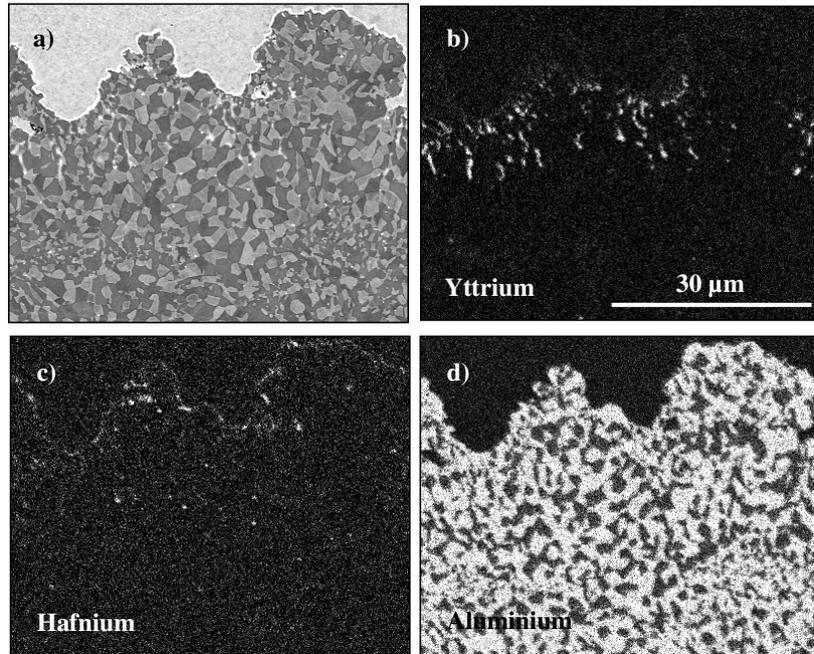


Abbildung 98: Freistehende Hf-mod. MCrAlY-Schicht auf der rauhen Seite nach einer Wärmebehandlung von 2 h bei 1100°C im Vakuum ($\sim 10^{-5}$ mbar) a) REM-Bild vom Querschliff und entsprechenden EDX-Mappings für b) Yttrium, c) Hafnium und d) Aluminium

Die Auswirkungen der Wärmebehandlungstemperatur in Kombination mit der Rauigkeit auf die Verteilung der reaktiven Elemente bzw. der auf der Oberfläche entstehenden Oxide während der Vakuumwärmebehandlung lassen sich durch folgende Überlegungen beschreiben. Bei 900°C ist die Yttriumdiffusion zu langsam und die von Hafnium gerade noch ausreichend um an den konkaven Abschnitten der Oberfläche HfO_2 Ausscheidungen zu bilden. Die Folge dieses Verhaltens ist die Ausbildung einer nahezu geschlossenen Aluminiumoxidschicht, die in den konkaven Bereichen der Oberfläche von einzelnen HfO_2 -Partikeln unterbrochen wird.

Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 1000°C wird die Mobilität von Yttrium und Hafnium deutlich gesteigert. Yttrium bildet in den konkaven Oberflächenteilen Agglomerate aus Y-reichen Oxidausscheidungen. Auch Hafnium reichert sich in Form von HfO_2 auf der Oberfläche an. Ausgenommen von der Anreicherung der reaktiven Elemente sind die äußersten Kuppen der rauhen Oberfläche. Nur diese Bereiche der Oberfläche sind auch vom Aluminiumoxid bedeckt. In den konkaven Abschnitten der Oberfläche findet die Al_2O_3 -Bildung nicht statt, weil aufgrund der

Anreicherung der reaktiven Elemente und Bildung entsprechender Oxide die Sauerstoffaktivität durch Abbinden von Sauerstoff lokal so stark gesenkt wird, dass Al_2O_3 -Bildung unmöglich wird. Wird die Temperatur weiter auf 1100°C gesteigert, so nimmt auch die Beweglichkeit der reaktiven Elemente drastisch zu. Die gesamte Oberfläche wird mit reaktiven Elementen gesättigt, die mit Sauerstoff zu den entsprechenden Oxiden reagieren. Die dadurch deutlich verminderte chemische Aktivität von Sauerstoff im oberflächennahen Bereich der Legierung erreicht zu keinem Zeitpunkt das Niveau, das nötig wäre, um Aluminium zu oxidieren. Die Folge ist eine von Aluminiumoxid freie Oberfläche (Abbildung 98).

Werden die so wärmebehandelten Proben in der Luft ausgelagert, so fällt auf, dass die Oxidwachstumsrate der bei 1100°C wärmebehandelten Probe deutlich größer ist, als die der z.B. bei 1000°C wärmebehandelten Probe (Abbildung 99). Die auch als gute Sauerstoffionenleiter bekannte Y/Hf-Mischoxide ermöglichen das schnelle Eindringen von Sauerstoff in das Materialinnere und beschleunigen somit die Oxidation. Die bei 1000°C wärmebehandelte Probe besitzt nach der Wärmebehandlung zumindest bereichsweise auf den konvexen Abschnitten der Oberfläche eine schützende Aluminiumoxidschicht. Dies verlangsamt die Oxidationsgeschwindigkeit signifikant.

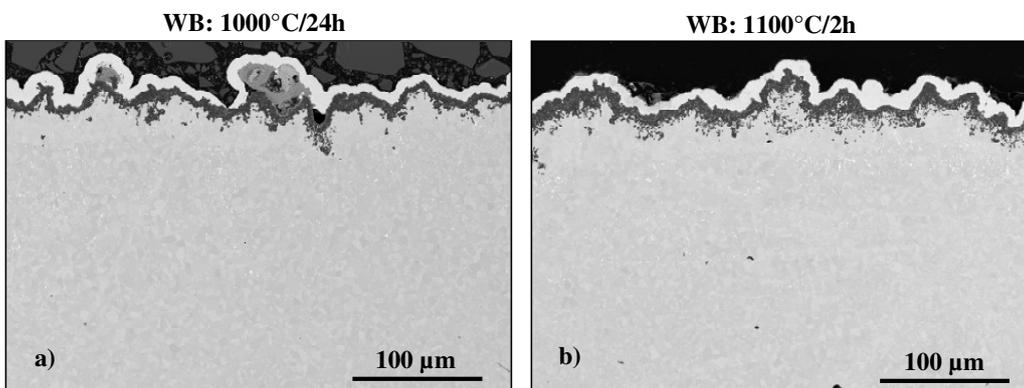


Abbildung 99: REM-Bilder vom Querschnitt der freistehenden Hf-mod. MCrAlY-Schicht nach 72h isothermer Oxidation bei 1100°C in Luft a) vakuumwärmebehandelt bei 1100°C für 2h und b) vakuumwärmebehandelt bei 1000°C für 24h

9.4. Charakterisierung der APS-Wärmedämmschichtproben im Ausgangszustand

In Abbildung 100 sind die metallographischen Querschliffe der Anlieferungszustände von Proben mit unterschiedlichen Bondcoatvarianten dargestellt.

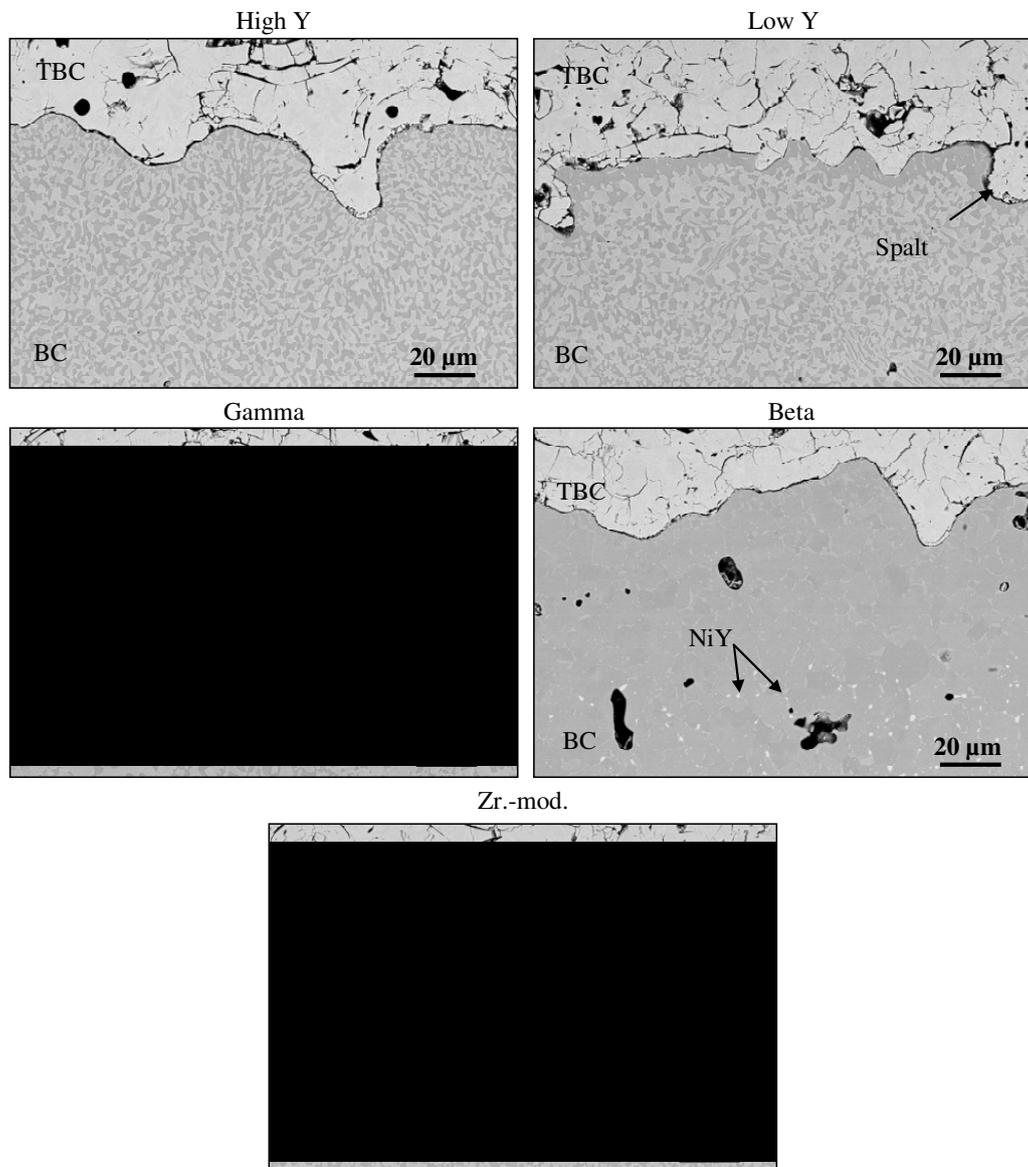


Abbildung 100: Querschliffe der Anlieferungszustände der APS-Wärmedämmschichten mit unterschiedlichen Haftvermittlerschichten

Die Grenzflächen zwischen der Haftvermittler- und der Wärmedämmschicht weisen eine für gespritzte BC-Oberflächen typische Rauigkeit auf. Die Gefüge der Haftvermittlerschichten sind durch eine homogene Verteilung der Phasen charakterisiert. Eine Ausnahme bildet die Beta-Haftvermittlerschicht, bei der die intermetallische Phase NiY ab einer Tiefe von ca. 50µm auftritt. Die Low-Y-Wärmedämmschichtproben weisen eine Anreicherung der β -Phase im

grenzflächenahen Bereich der Bondcoat-Oberfläche auf. Diese kann auf die Chromverdampfung während der Vakuumwärmebehandlung zurückgeführt werden.

Bei Wärmedämmschichtproben mit High-Y-Bondcoat fällt auf, dass sich eine nahezu geschlossene Y_2O_3 -Schicht an der Bondcoat-Oberfläche während der Vakuumwärmebehandlung ausgebildet hat (Abbildung 101). Im Gegensatz finden sich bei den Wärmedämmschichtproben mit Low-Y-Bondcoat keine Hinweise auf eine Yttrium-Anreicherung an der Bondcoat-Wärmedämmschicht-Grenzfläche (Abbildung 102).



Abbildung 101: Metallographische Querschliffe der APS-Wärmedämmschichtproben mit High-Y-Bondcoat im Anlieferungszustand

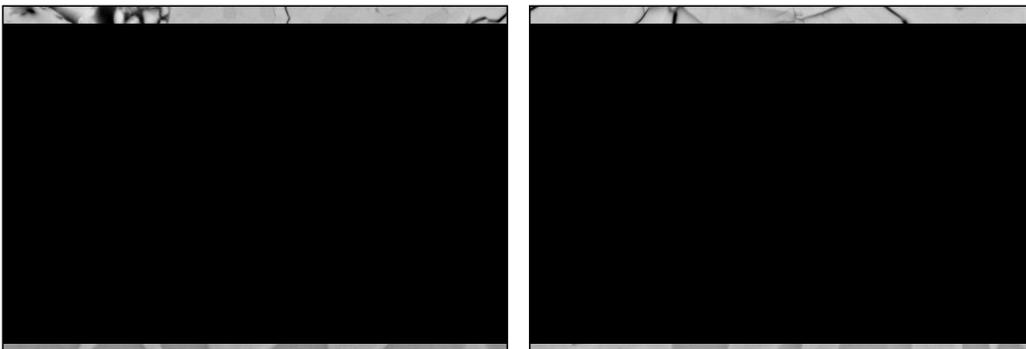


Abbildung 102: Metallographische Querschliffe der APS-Wärmedämmschichtproben mit Low-Y-Bondcoat im Anlieferungszustand

Auch für die Bondcoats Gamma, Beta und Zr-mod. reichert sich Yttrium an der Bondcoat-Wärmedämmschicht-Grenzfläche an, wie aus den Kathodolumineszenzbildern in Abbildung 103 erkennbar ist.

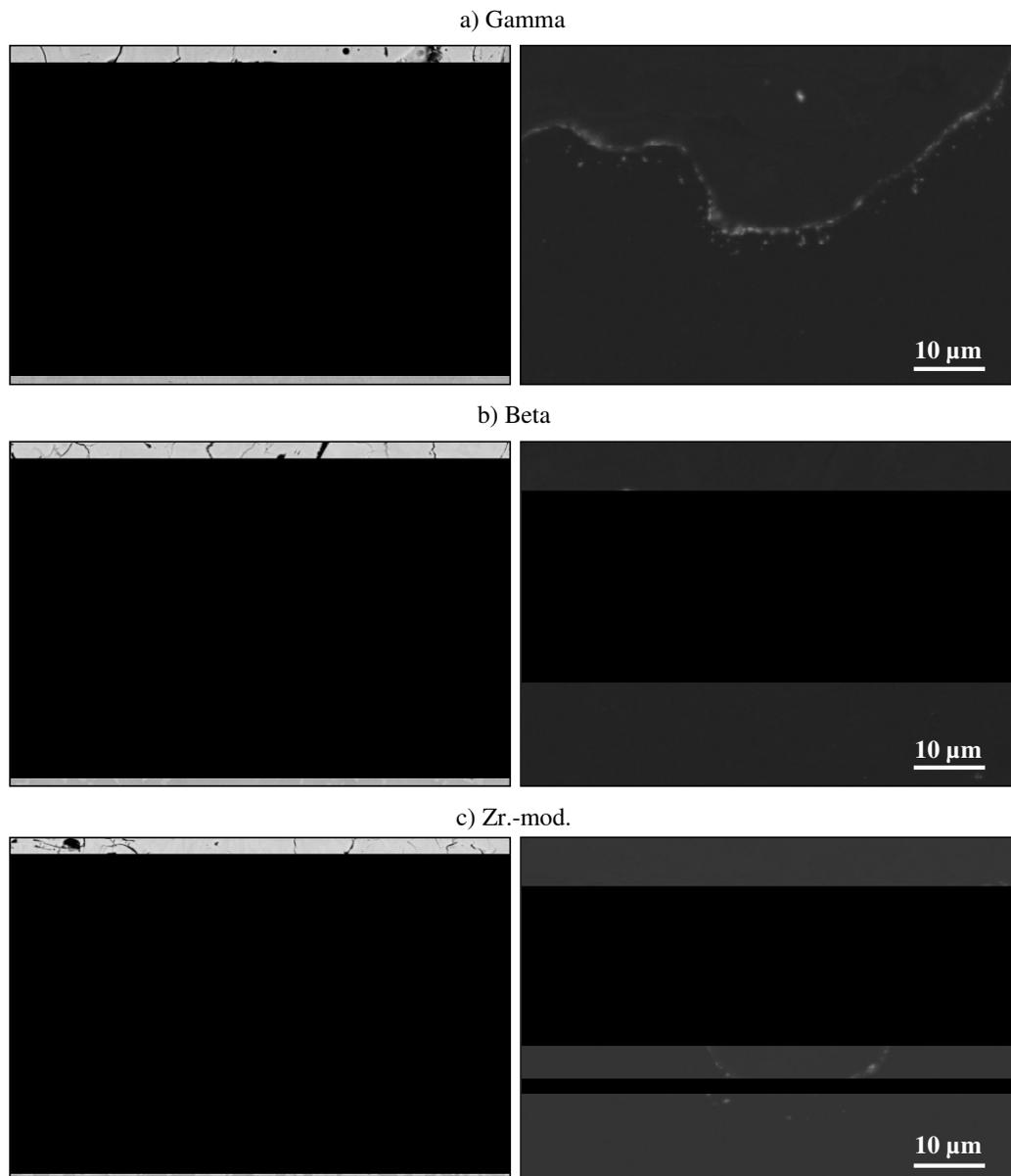


Abbildung 103: REM- und Kathodolumineszenz-Bilder von metallographische Querschliffen der APS-Wärmedämmschichtproben mit a) Gamma-Bondcoat; b) Beta-Bondcoat und c) Zr.-mod.-Bondcoat im Anlieferungszustand

Bei Zr-mod. Bondcoat scheint die Anreicherung von Yttrium weniger ausgeprägt zu sein. Das Zirkonium im Bondcoat scheint die Bildung von Yttriumaluminaten an der Oberfläche zu unterdrücken. Zudem scheint Zr in Form sehr feiner gleichmäßig verteilter Ausscheidungen intern oxidiert zu sein.

9.5. Einfluss des Yttriumgehalts

Ein Vergleich der erreichten Lebensdauern beweist, dass die APS-Wärmedämmschichtproben mit yttriumreicherem Bondcoat keinen Unterschied zum yttriumärmeren Bondcoat hinsichtlich der erreichten Lebensdauern aufweisen (Abbildung 104). Die Streuung der Lebensdauern ist ebenfalls gering.

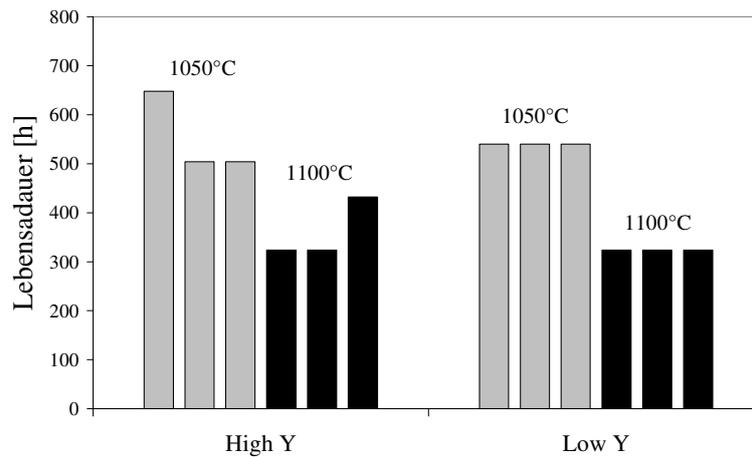


Abbildung 104: Lebensdauerdiagramm der Proben mit unterschiedlichem Yttriumgehalt während zyklischer Auslagerung bei 1100°C und 1050°C an Luft

Betrachtet man die Querschliffe der bei 1100°C zyklisch ausgelagerten Proben, so fällt auf, dass die Oxidschichten in beiden Fällen ähnliche Dicken aufweisen, morphologisch aber erhebliche Unterschiede auftreten (Abbildung 105). Das yttriumreiche Bondcoat (High Y) enthält in den Tälern zahlreiche yttriumreiche Oxidausscheidungen. Die Yttriumanreicherung in den Tälern ist geometrisch begründet und lässt sich, wie in Abschnitt 6.3 erläutert, auf den steileren Yttriumkonzentrationsgradienten in den konkaven Bereichen der Grenzfläche zurückführen. Das yttriumärmere Bondcoat besitzt dagegen eine „reine“ Aluminiumoxidschicht ohne Einschluss yttriumreicher Oxidphasen. Das kleinere Yttriumreservoir und aufgrund der Herstellungsprozedur nur in geringen Mengen verfügbare „freie“ Yttrium erklären den Befund.

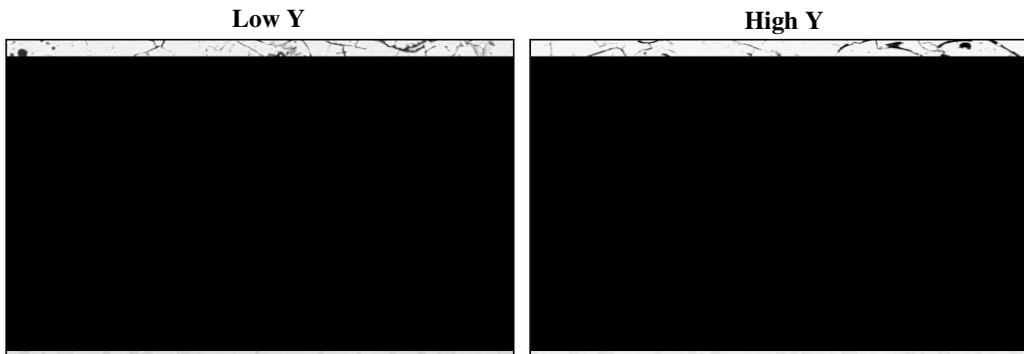


Abbildung 105: Rückstreuelektronenbild von APS-Wärmedämmschichtproben mit a) yttriumärmeren Bondcoat (0,3 Gew.-% Y) und b) yttriumreicheren Bondcoat (0,6 Gew.-% Y) nach zyklischer Auslagerung von 100 h bei 1100°C an Luft

Ein weiteres Merkmal des Wärmedämmschichtsystems mit yttriumreichem Bondcoat (High Y) ist die Spaltbildung zwischen der Wärmedämmschicht und der Oxidschicht, die bereits nach 100 h zyklischer Oxidation bei 1100°C an Luft weit fortgeschritten ist und sich sowohl über die „Täler“ als auch über die „Kuppen“ erstreckt (Abbildung 106).

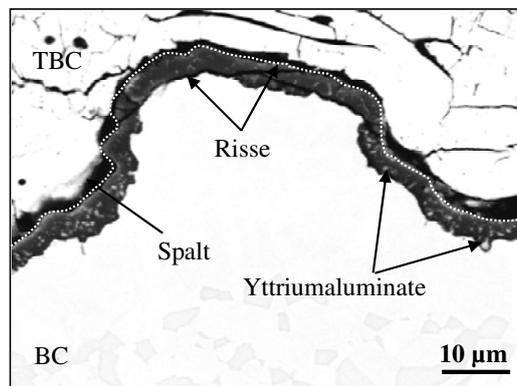


Abbildung 106: Rückstreuelektronenbild von der APS-Wärmedämmschichtprobe mit yttriumreicheren Bondcoat (0,6 Gew.-% Y) nach zyklischer Auslagerung von 100 h bei 1100°C an Luft

Des Weiteren tritt auch Rissbildung an der Oxid-Bondcoat-Grenzfläche auf. Diese Risse pflanzen sich zum Teil bis in die Wärmedämmschicht fort. Eine genauere Analyse der Oxid-Wärmedämmschicht-Grenzfläche zeigt, dass die Konturen der Oberflächen von Oxid und Wärmedämmschicht nicht nahtlos ineinander gefügt werden können. Diese Fehlpassung deutet darauf hin, dass der Verbund Oxid-Bondcoat eine Deformation erfahren hat. Damit diese Beobachtungen erklärt werden können, muss in Erinnerung gerufen werden, dass die nach der Wärmebehandlung vorhandene Y_2O_3 -Schicht sich während der Oxidation in Yttrium-Aluminium-Perovskit umwandelt. Die mit der Umwandlung verbundene Volumenänderung führt zu einer

Deformation der Oberfläche. Die verstärkte Spaltbildung könnte zudem ihren Ursprung in der schlechteren Benetzbarkeit von Y_2O_3 mit der Schmelze aus teilstabilisiertem ZrO_2 während der Auftragung der Wärmedämmschicht durch atmosphärisches Plasmaspritzen haben. Die schlechte Adhäsion keramischer Beschichtungen auf keramischen Substraten ist der Hauptgrund, warum solche Verbunde in der Praxis kaum Anwendung finden [148, 149]. Alternativ könnte der Spalt durch Auflösung der während der Wärmebehandlung gebildeten Y_2O_3 -Schicht in ZrO_2 entstanden sein [150].

Die Wärmedämmschicht mit dem yttriumärmeren Bondcoat ist charakterisiert durch das Fehlen jeglicher Spaltbildung und Verformung nach 100 h zyklischer Oxidation bei $1100^\circ C$ an Luft. Verständlich wird das vor dem Hintergrund, dass sich während der Wärmebehandlung für dieses Bondcoat kein Y_2O_3 auf der Oberfläche ausbildete.

Ein ähnliches Bild entsteht bei der Betrachtung der Querschliffe der bei $1050^\circ C$ an Luft für 100 h zyklisch oxidierten Proben (Abbildung 107).

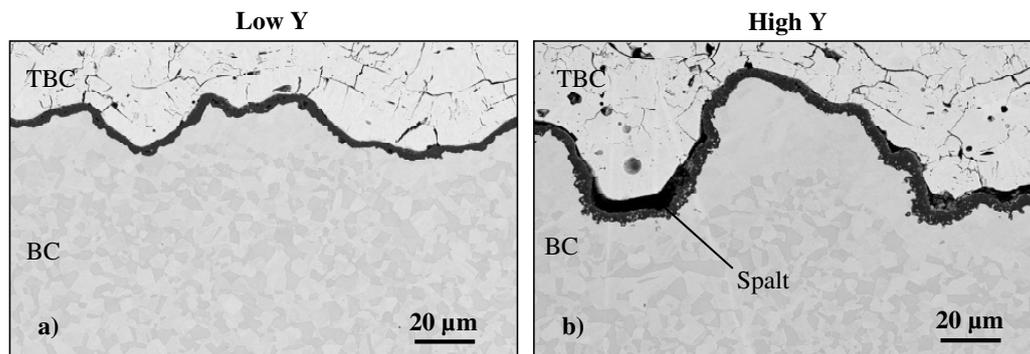


Abbildung 107: Rückstreuelektronenbild von APS-Wärmedämmschichtproben mit a) yttriumärmeren Bondcoat (0,3 Gew.-% Y) und b) yttriumreicheren Bondcoat (0,6 Gew.-% Y) nach zyklischer Auslagerung von 100 h bei $1050^\circ C$ an Luft

Auch hier zeigt die Wärmedämmschichtprobe mit yttriumreicheren Bondcoat eine Yttriumanreicherung in den Tälern, verstärkte Spaltbildung zwischen Wärmedämmschicht und Oxid begleitet von einer leichten Deformation der Bondcoat/Oxid-Oberfläche.

In Abbildung 108 sind die die metallographischen Bilder eines Querschliffs der versagten APS-Wärmedämmschichtproben zusammengestellt. Sie zeigen den typischen Rissverlauf während der zyklischen Oxidationsversuche. Es ist erkennbar, dass die Ablösung zum einen Teil durch die

Wärmedämmschicht und zum anderen Teil durch die Oxidschicht erfolgt. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten von anderen Autoren [151].

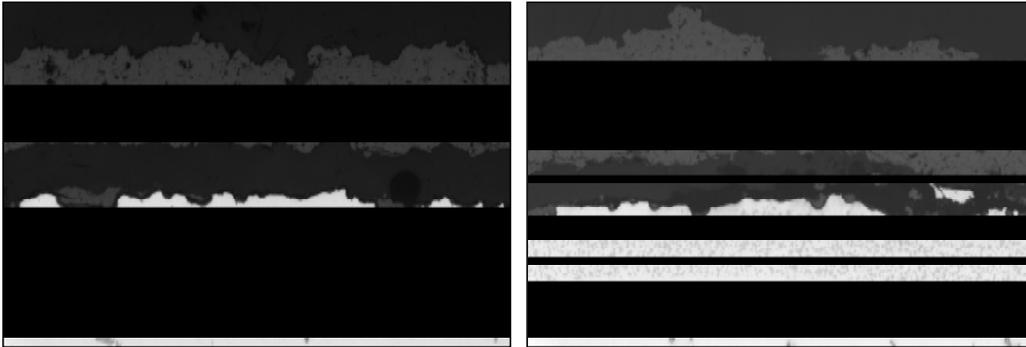


Abbildung 108: Metallographische Bilder vom Versagen der APS-Wärmedämmschichten nach zyklischer Oxidation bei 1050°C an Luft a) High-Y-Bondcoat (504 h) und b) Low-Y-Bondcoat (540 h)

9.6. Einfluss des Aluminiumgehaltes

Wie aus dem Lebensdauerdiagramm in Abbildung 109 hervorgeht, zeigen die Wärmedämmschichtproben mit aluminiumreicherem Bondcoat aus der β -Phase deutlich höhere Lebensdauern sowohl bei 1100°C als auch bei 1050°C im Vergleich zum aluminiumärmeren Bondcoat aus der γ -Phase. Die Streuung bei den ermittelten Lebensdauern ist in beiden Fällen sehr niedrig. Ein Vergleich mit den High Y und Low Y Bondcoatvarianten zeigt, dass das Gamma Bondcoat hinsichtlich der erreichten Lebensdauern unterlegen ist, während das Beta Bondcoat leichte Vorteile insbesondere bei 1050°C aufweist.

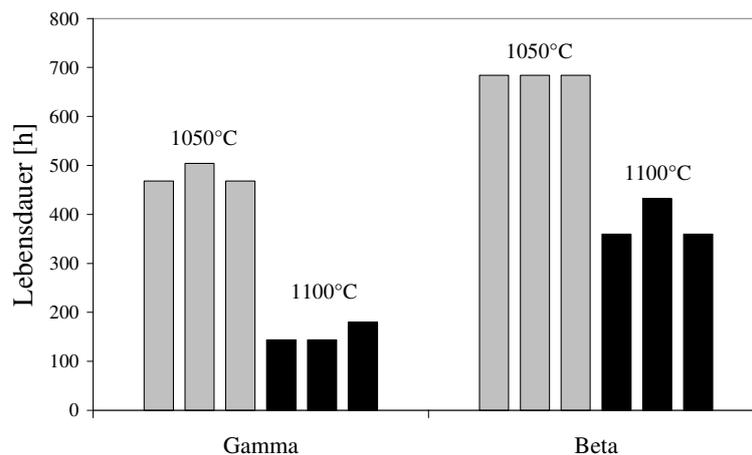


Abbildung 109: Lebensdauerdiagramm der Proben mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt während zyklischer Auslagerung bei 1100°C und 1050°C an Luft

Bei Betrachtung der Querschliffe fällt auf, dass im Falle des aluminiumreicheren Bondcoats die innere Oxidation von Yttrium in den Tälern entlang der Korngrenzen stattfindet (Abbildung 110). Diese Tatsache lässt sich mit der sehr niedrigen Sauerstoff- und Yttriumlöslichkeit in β -NiAl begründen. Ein weiteres auffälliges Merkmal ist, dass sich ein Porensaum in der Oxidschicht unmittelbar unter der Wärmedämmschicht ausgebildet hat. Der Grund hierfür ist, dass die frühe Phase der Oxidation mit der Bildung transienter Oxide wie θ - Al_2O_3 oder Oxide anderer in höherer Konzentration als Al vorliegender Elemente (wie Ni, Co, Cr) einhergeht. Die Umwandlung in α - Al_2O_3 aus diesen transienten Oxiden ist mit einer Volumenänderung verbunden, was letztlich zur Defektbildung, z.B. durch Porenbildung, führen kann.

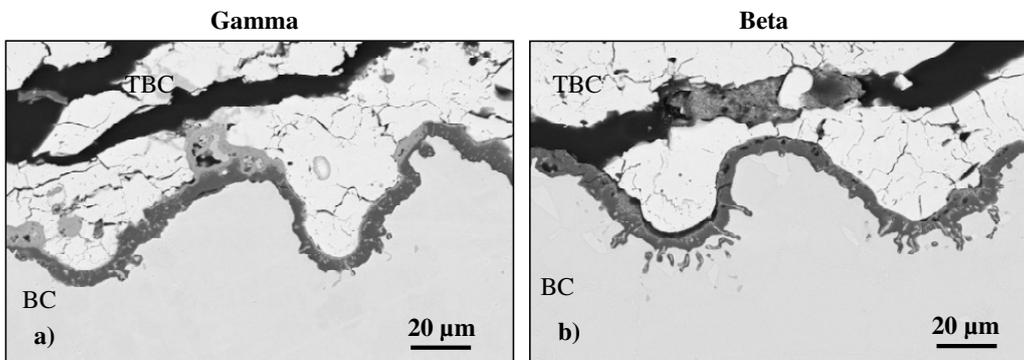


Abbildung 110: Rückstreuelektronenbild von Wärmedämmschichtproben mit a) aluminiumärmeren Bondcoat (6 Gew.-% Al) und b) aluminiumreicheren Bondcoat (19 Gew.-% Al) nach zyklischer Auslagerung von 100 h bei 1100°C an Luft

Die Wärmedämmschichtproben mit dem aluminiumärmeren Bondcoat zeigen ebenfalls eine geometrisch bedingte Yttriumanreicherung in den Tälern, bilden allerdings eine heterogene Oxidschicht bestehend aus zwei Lagen mit unterschiedlichen Oxidphasen (Abbildung 111). Diese mehrlagige Oxidstruktur besteht aus einer Lage mit α - Al_2O_3 und einer Lage aus Spinellphase vom Typ NiCr_2O_4 . Diese Spinelle stellen vom mechanischen Gesichtspunkt her betrachtet Schwachstellen dar, wo Risse bevorzugt entstehen und sich besonders „leicht“ verbreiten können. Dies wird vom Versagensbild in Abbildung 111 bestätigt.

Neben der offensichtlichen Oxidspinellbildung könnte auch der deutlich höhere Wärmeausdehnungskoeffizient der γ -Phase eine Ursache für die im Vergleich zu Wärmedämmschichtsystem mit β -NiAl geringere Lebensdauer sein. Ein höherer Wärmeausdehnungskoeffizient sollte dazu führen, dass die in das System eingebrachten thermisch induzierten Spannungen bei Temperaturwechseln höher ausfallen.

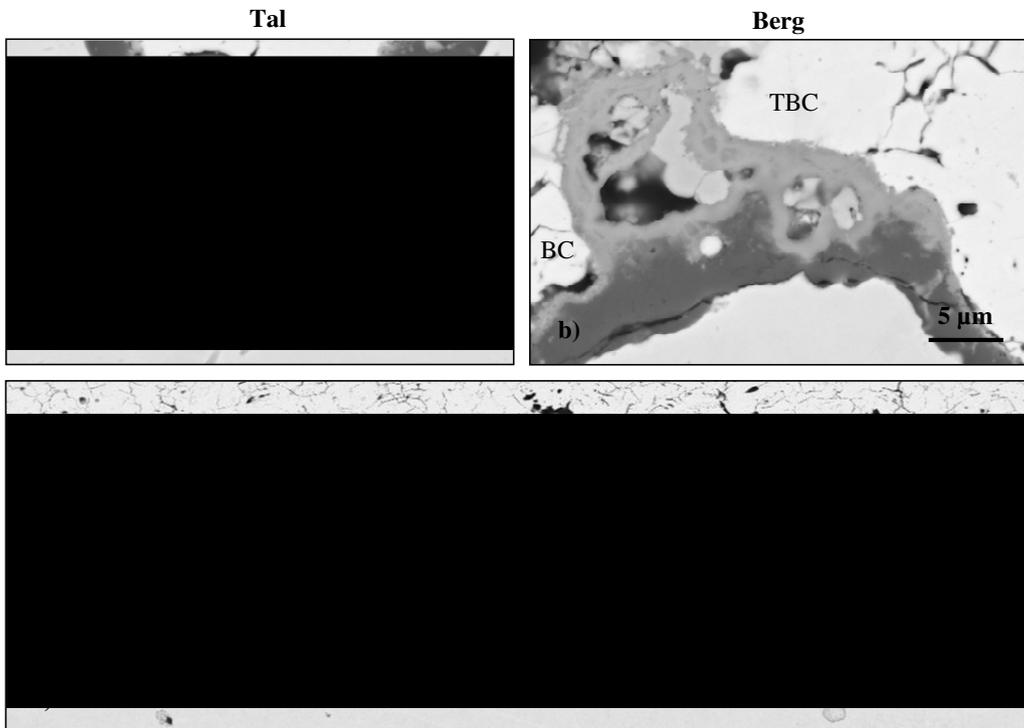


Abbildung 111: Rückstreuelektronenbild von Wärmedämmschichtproben mit aluminiumärmeren Bondcoat (6Gew.-% Al) a) im Tal, b) am Berg und c) das Versagen

Die Oxidschichtmorphologien der Wärmedämmschichtproben, die bei 1050°C in Luft zyklisch ausgelagert wurden, unterscheiden sich nur geringfügig von den bei 1100°C ausgelagerten Wärmedämmschichtproben (Abbildung 112). Auf dem aluminiumärmeren Bondcoat findet trotz Temperaturniedrigung die Bildung von nicht schützenden Oxidspinellen auf den Bergen statt, die das Versagen beschleunigen. Die Oxidschicht ist in den Tälern aufgrund der Yttriumanreicherung lokal verdickt. Das aluminiumreichere Bondcoat zeigt ähnlich wie bei 1100°C neben einer Yttriumanreicherung in den Tälern einen verstärkten Oxidationsangriff entlang der Korngrenzen.

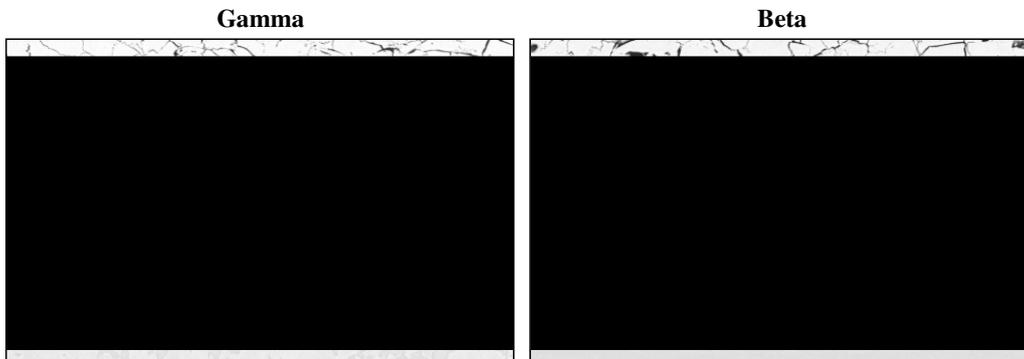


Abbildung 112: Rückstreuelektronenbild von APS-Wärmedämmschichtproben mit a) aluminiumärmerem Bondcoat (6 Gew.-% Al) und b) aluminiumreicherem Bondcoat (19 Gew.-% Al) nach zyklischer Auslagerung von 100 h bei 1050°C an Luft

Abbildung 113 zeigt das typische Versagen der APS-Wärmedämmschichtproben mit den Bondcoatvarianten Gamma und Beta. Die Ablösung der Wärmedämmschicht ist durch die Bildung eines Delaminationsrisses, der sowohl durch die Wärmedämmschicht als auch die Oxidschicht verläuft, gekennzeichnet. Typischerweise tritt der durch die Oxidschicht verlaufende Riss auf den Bergen der rauen MCrAlY-Oberfläche auf, während der durch die Wärmedämmschicht verlaufende Riss die Wärmedämmschichtbereiche zwischen den Bergen der MCrAlY-Oberfläche durchschreitet. Damit unterscheidet sich das Versagensbild von dem der High-Y- und Low-Y-Bondcoatvarianten nicht.

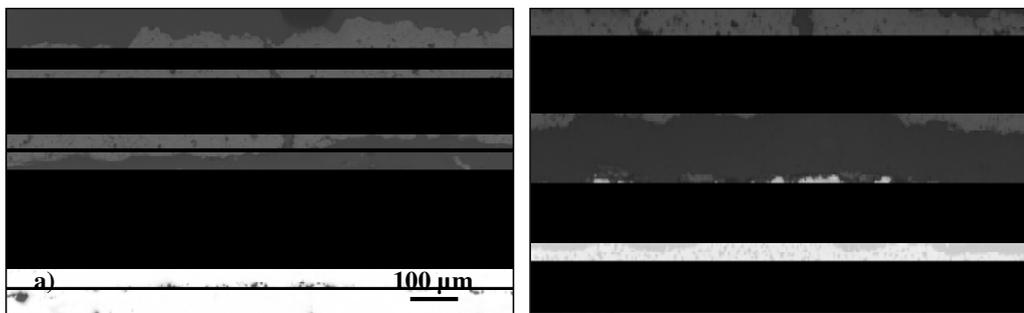


Abbildung 113: Metallographische Bilder vom Versagen der APS-Wärmedämmschichten nach zyklischer Oxidation bei 1050°C an Luft a) Gamma-Bondcoat (504 h) und b) Beta-Bondcoat (684 h)

9.7. Einfluss von „Co-doping“

Die zyklischen Lebensdauerversuche bei 1100°C in Luft ergaben, dass die Wärmedämmschichten mit dem Bondcoat mit Zusätzen von sowohl Zr als auch Y, eine sehr kurze Lebensdauer von knapp 200 h aufwiesen (Abbildung 114). Durch eine Temperaturreduktion um 50°C stieg die Lebensdauer auf ca. 330h. Die ermittelten Lebensdauern zeichnen sich durch geringe Streuung aus.

Werden die ermittelten Lebensdauern mit den der anderen Bondcoatvarianten verglichen, so fällt auf, dass die Wärmedämmschichten mit Zr-mod. Bondcoat grundsätzlich die niedrigsten Lebensdauern aufweisen.

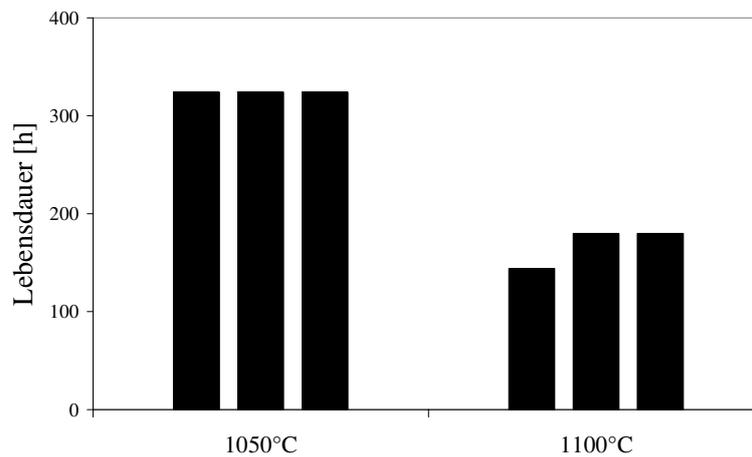


Abbildung 114: Lebensdauerdiagramm der APS-Proben mit Bondcoat mit Kombination von zwei reaktiven Elementen 0,6 Gew.-% Y und 0,6 Gew.-% Zr während zyklischer Auslagerung bei 1100°C und 1050°C an Luft

Die entsprechenden Querschliffe zeigen sowohl für 1100°C als auch für 1050°C eine stark nach innen wachsende Oxidschicht, die von einer besonders ausgeprägten inneren Oxidation begleitet wird (Abbildung 115).

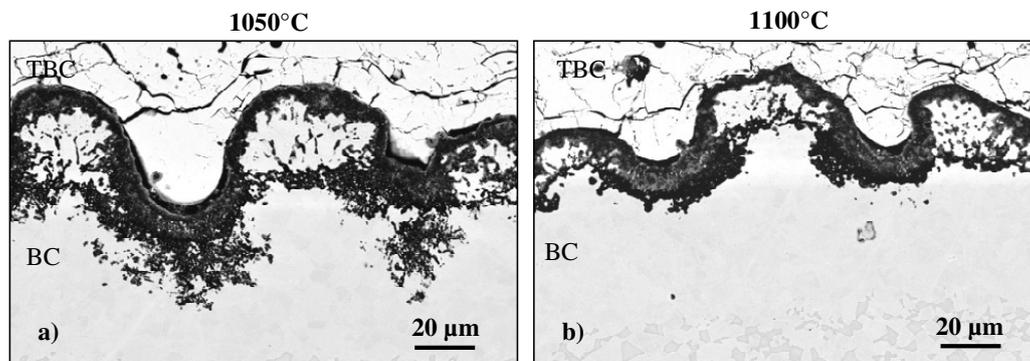


Abbildung 115: Rückstreuelektronenbild von Wärmedämmschichtproben mit Bondcoat dotiert mit Yttrium (0,6 Gew.-%) und Zirkonium (0,6 Gew.-%) nach 100h zyklischer Oxidation in Luft a) bei 1050°C und b) bei 1100°C

Die Berge des MCrAlY-Bondcoats wurden vom Aluminiumoxid völlig umschlossen und vom Rest der metallischen Schicht getrennt. Sobald die Aluminiumkonzentration den kritischen Wert für die Al_2O_3 -Bildung unterschreitet, wird das eingeschlossene Material durchoxidiert mit negativen Folgen für die Lebensdauer. Dicke Oxidschichten mit viel gespeicherter Dehnungsenergie kombiniert mit einem mechanisch „schwachen“ Oxid sind ideal für Rissentstehung und -fortschritt.

Während der zyklischen Auslagerung bei 1050°C dehnt sich die innere Oxidationszone viel tiefer in das Metal aus, als dies bei einer Auslagerung bei 1100°C der Fall ist. Bei 1100°C ist die Mobilität der RE-Atome höher als bei 1050°C, wodurch die Tiefe der inneren Oxidationszone eingeschränkt wird. Der konkurrierende Fluss von gelöstem Sauerstoff von der Oberfläche in das Metall hinein ist dann bestimmend für die Ausdehnung der inneren Oxidationszone. Der Sauerstoff diffundiert aufgrund der hohen Defektdichte der Y-dotierten Zr-Oxide (Sauerstoffleerstellen) schnell nach innen. Der Sauerstoff ist dabei so schnell, dass die reaktiven Elemente abgebunden werden, ohne die Gelegenheit zu haben, weiter zu vergrößern. Es entsteht eine ausgeprägte innere Oxidationszone mit vielen fein verteilten Oxidausscheidungen.

In Abbildung 116 ist der typische Versagensverlauf der APS-Wärmedämmschichten mit Zr-mod. Bondcoat dargestellt. Ähnlich wie bei anderen Bondcoatvarianten ist Ablösung der Wärmedämmschicht durch einen Rissverlauf durch die Oxid- und Wärmedämmschicht charakterisiert. Der einzige Unterschied besteht darin, dass Risse teilweise durch die durchoxidierten Berge der MCrAlY-Oberfläche laufen.

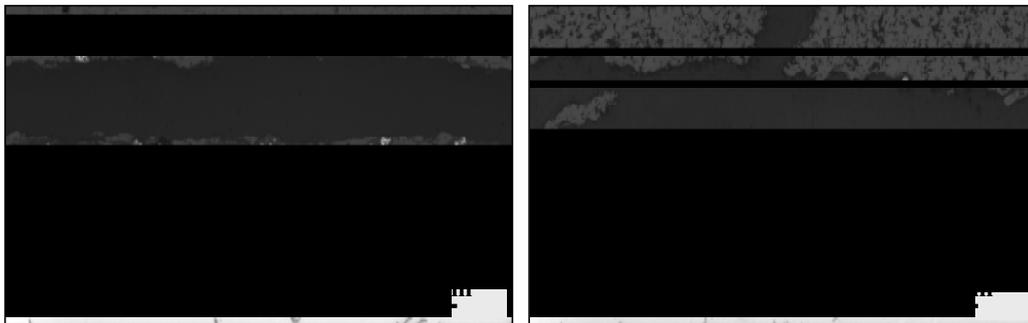


Abbildung 116: Metallographische Bilder vom Versagen der APS-Wärmedämmschichten mit Zr-mod. Bondcoat nach zyklischer Oxidation bei 1050°C an Luft (Lebensdauer 324h)

9.8. Quasiisotherme Oxidationsversuche bei 1000°C an Luft

Zusätzlich wurden quasiisotherme Lebensdauerversuche bei 1000°C in Luft durchgeführt. Hierbei wurden die Proben alle 168 h aus dem Ofen genommen, gewogen und einer optischen Kontrolle unterzogen. In Abbildung 117 sind die erreichten Lebensdauern der APS-Wärmedämmschichten mit unterschiedlichen Bondcoatvarianten in einem Diagramm zusammengestellt. Die längste Lebensdauer weisen die Proben mit Beta-Bondcoat auf gefolgt von den Proben mit Gamma-Bondcoat. Die Lebensdauern der Proben mit Gamma-Bondcoat sind durch eine erhebliche Streuung

charakterisiert und variieren zwischen 4300 und 5300h. Die niedrigsten Lebensdauern von ca. 3600h erreichten die Wärmedämmschichtproben mit High-Y bzw. Zr-mod. Bondcoat. Dagegen zeigen die Wärmedämmschichten mit Low-Y-Bondcoat eine höhere Lebensdauer von ca. 4400h.

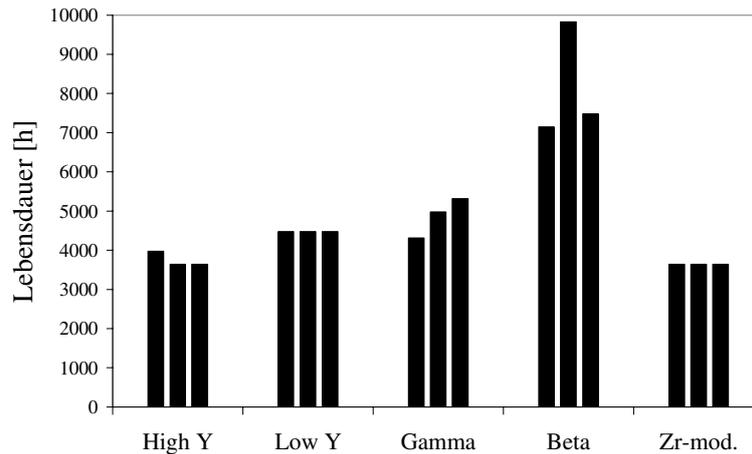


Abbildung 117: Lebensdauern der APS-Wärmedämmschichtproben mit unterschiedlichen Bondcoatvarianten nach quasiisothermer Auslagerung bei 1000°C an Luft

Damit bestätigen die Ergebnisse der quasiisothermen Versuche weitgehend die Tendenz der zyklischen Oxidationsversuche, dass die APS-Wärmedämmschichtproben mit Beta-Bondcoat die höchsten Lebensdauern erreichen. Außerdem haben sich die Laufzeiten der APS-Wärmedämmschichten mit Gamma-Bondcoat im Vergleich zu anderen Varianten deutlich erhöht. Dies lässt sich wahrscheinlich auf verminderte Bildung von Spinellphasen bei 1000°C zurückführen. Zudem ist auffällig, dass die Wärmedämmschichten mit Zr-mod. Bondcoat nicht die stark verminderten Lebensdauern im Vergleich mit den anderen Bondcoatvarianten aufweisen.

10. Diskussion der Versagensmechanismen der unterschiedlichen Wärmedämmschichtsysteme

Obwohl sich der Versagensablauf und -ursachen von EB-PVD- und APS-Wärmedämmschichtsystemen grundsätzlich unterscheiden, durchläuft das Versagen für beide Systeme eine Sequenz aus Rissbildung, -fortschritt und dem Zusammenwachsen der Risse.

Bei EB-PVD-Wärmedämmschichten bilden sich kleine Risse und Trennungen an Fehlstellen in der thermisch aufgewachsenen Oxidschicht und/oder an der Oxid-Bondcoat-Grenzfläche. Ist die Oxidschicht defektbehaftet und besitzt die Oxid-Bondcoat-Grenzfläche eine wellige Morphologie, so findet die Rissbildung an der Oxid-Wärmedämmschicht-Grenzfläche statt. Wenn die Risse erst einmal entstanden sind, breiten sie sich aus und wachsen mit der Zeit zusammen. Das Versagen tritt dann ein, wenn die Trennung eine genügend große Fläche eingenommen hat, damit großflächiges Abplatzen, die Delamination, erfolgen kann (Abbildung 118).

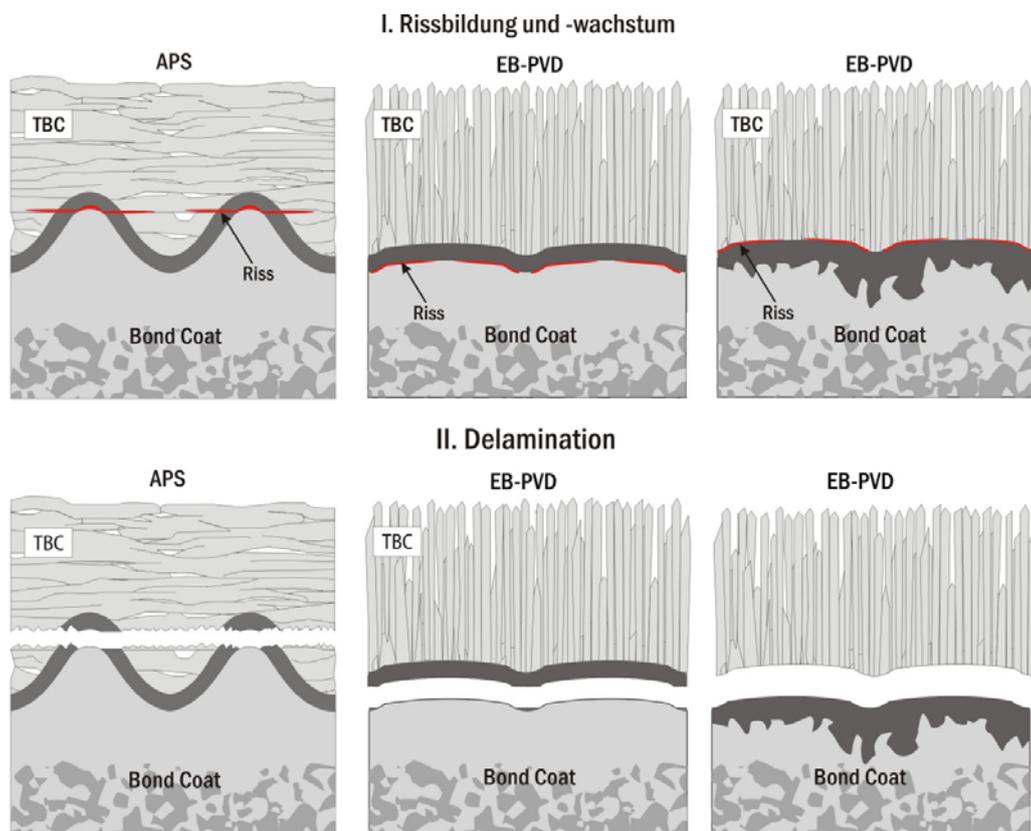


Abbildung 118: Versagensmechanismen der unterschiedlichen Wärmedämmschichtsysteme

Bei APS-Wärmedämmschichten scheint das Versagen von drei unterschiedlichen Mechanismen bestimmt zu werden:

- I. Bondcoat/Oxid-Trennungen auf den Bergregionen des welligen Bondcoats: Aufgrund der geometrischen Gegebenheiten der welligen Bondcoatoberfläche sind auf den konvexen Bereichen an der Oxid-Bondcoat-Grenzfläche bei Abkühlen auf die Raumtemperatur Zugspannungen normal zur Oberfläche zu erwarten [152, 153]. Mit Oxidwachstum nehmen diese Spannungen zu und lösen frühe Rissbildung an der Oxid-Bondcoat-Grenzfläche aus [154].
- II. Risswachstum durch die Oxidschicht: FEM-Simulationen der sich entwickelnden Spannungen in der Oxidschicht eines APS-Wärmedämmschichtsystems haben gezeigt, dass an den Flanken der Rauigkeitsberge mit zunehmendem TGO-Wachstum große Bereiche mit Zugspannungen in der TGO auftreten. Ein auf dem Berg der Bondcoatoberfläche entstehende Riss sollte, sobald er diesen Bereich der Oxidschicht erreicht, in die Oxidschicht eintreten [155]
- III. Rissbildung in der Wärmedämmschicht: aufgrund des Oxidwachstums werden in der Wärmedämmschicht zwischen den Bergen der Bondcoatoberfläche Zugspannungen senkrecht zum Substrat hervorgerufen. Diese Spannungen lösen die Rissbildung in der Wärmedämmschicht aus [4, 156].

Damit lässt sich die Zeit bis zum Versagen der Wärmedämmschicht als Summe der Dauer der einzelnen Ereignisse beschreiben (27):

$$t_{\text{Versagen}} = t_{\text{Riss,Oxid/BC}} + t_{\text{Riss,Oxid}} + t_{\text{Riss,TBC}} \quad (27)$$

Ob sich der Riss an der Oxid-Bondcoat-Grenzfläche bildet, und wie schnell der initiierte Riss voranschreitet, wird von der Haftfestigkeit der Grenzfläche Oxid/Bondcoat bestimmt. Dagegen hängt die Risswachstumsphase durch die Oxidschicht in erster Linie von den mechanischen Eigenschaften der Oxidschicht (Bruchzähigkeit, Steifigkeit usw.) und der Spannungsmechanik (Rauheit, Unterschiede der Wärmeausdehnungskoeffizienten) ab. Sobald der wachsende Riss die Grenzfläche zur Wärmedämmschicht überwunden hat, ist sein Wachstum direkt mit der defektbehafteten Mikrostruktur der Wärmedämmschicht verknüpft. Diese beeinflusst maßgeblich die mechanischen Eigenschaften der keramischen Deckschicht wie Bruchzähigkeit oder Steifigkeit und bestimmt so das Risswachstum.

Werden die Ergebnisse der Lebensdauerexperimente der APS-Wärmedämmschichtproben mit denen von EB-PVD-Wärmedämmschichtproben verglichen, so lassen sich folgende Aussagen treffen (Abbildung 119 und Abbildung 120):

- Die Lebensdauer der APS-Wärmedämmschichten ist bei den untersuchten Chargen häufig geringer als die der EB-PVD-Wärmedämmschichten
- Die Streuung der Lebensdauer für APS-Wärmedämmschichten ist erheblich geringer als bei den EB-PVD-Wärmedämmschichten.

Die grundsätzlich niedrigere Lebensdauer der APS-Wärmedämmschichtproben während der zyklischen Lebensdauerexperimente lässt sich folgendermaßen begründen:

- I.* Verlauf der mikrostrukturellen Defekte zwischen den Lamellen parallel zur Grenzfläche Bondcoat/Wärmedämmschicht
- II.* Raue Grenzfläche zwischen Bondcoat und Wärmedämmschicht verursacht Normalspannungen senkrecht zur Grenzfläche auf den Bergen, die so genannten „out-of-plane“ Spannungen, die das Versagen auslösen.
- III.* Geringere Toleranz der APS-Wärmedämmschicht gegenüber den sich entwickelnden thermischen Dehnungen
- IV.* Morphologisch sehr „dichte“ APS-Wärmedämmschicht
- V.* Nicht optimiertes Rauheitsprofil des Bondcoats.

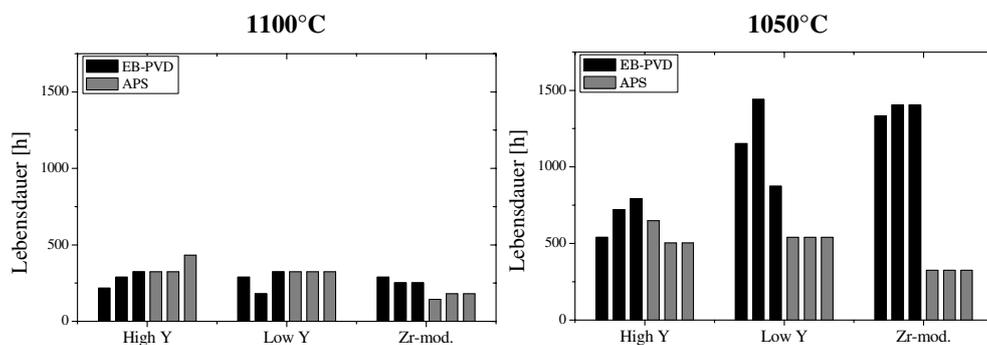


Abbildung 119: Vergleich der Lebensdauern der Haftvermittlerschichten Low Y, High Y und HighY+Zr in den EB-PVD- und APS-Wärmedämmschichtsystemen während der zyklischen Lebensdauerexperimente bei 1100°C und 1050°C in Luft

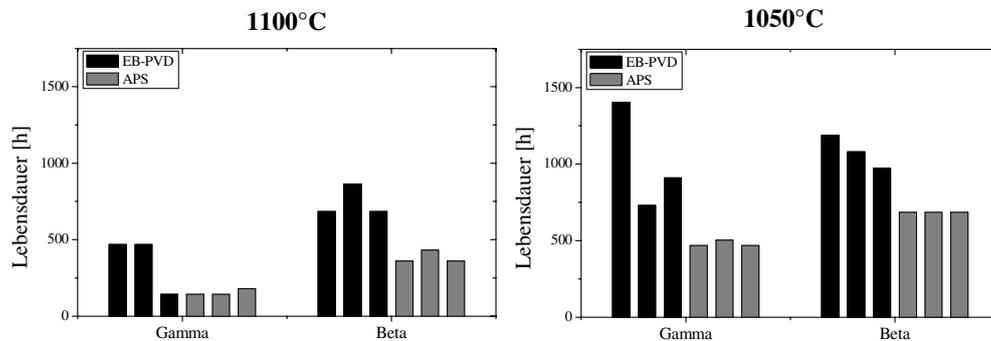


Abbildung 120: Vergleich der Lebensdauern der Haftvermittlerschichten Gamma und Beta in den EB-PVD- und APS-Wärmedämmschichtsystemen während der zyklischen Lebensdauerversuche bei 1100°C und 1050°C in Luft

EB-PVD-Wärmedämmschichten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden fünf unterschiedliche MCrAlY-Legierungstypen als Haftvermittlerschichten (Bondcoats) in einem EB-PVD-Wärmedämmschichtsystem den Lebensdauertests bei Hochtemperatur unterzogen. Ziel war es ein Lebensdauerranking zu erstellen. Es konnte festgestellt werden, dass der Yttriumgehalt in dem MCrAlY-Bondcoat offenbar keinen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer der Wärmedämmschichten ausübt. Sowohl die yttriumärmere als auch die yttriumreichere Bondcoatvariante weisen nicht nur vergleichbare Lebensdauern, sondern auch überraschenderweise ähnliche Oxidschichtmorphologien auf, die frei vom Einschluss jeglicher yttriumreicher Phasen sind. Ein wichtiges Ergebnis der Grundlagenversuche an den freistehenden Schichten, dass Yttrium während des Herstellungsprozesses „verloren geht“, könnte die Erklärung für diese Beobachtung liefern. Zum einen wird Yttrium während der Auftragung mittels VPS durch Restsauerstoff in der Vakuumkammer teilweise als Oxid gebunden. Zum anderen verarmt Yttrium während der anschließenden Wärmebehandlung. Dabei hängt der Grad der Verarmung vom Yttrium-Reservoir (Y-Gehalt, Schichtdicke), aber auch von Wärmebehandlungsparametern wie Vakuumqualität oder Temperatur ab. Hoher Y-Gehalt in der Schicht gepaart mit hoher Vakuumqualität und Wärmebehandlungstemperatur fördert die selektive Oxidation von Yttrium und löst aufgrund der einsetzenden Oxidschichtbildungsprozesse eine starke Y-Verarmung aus. Die im Anschluss an die Wärmebehandlung durchgeführte Glättung entfernt zudem das an der Oberfläche angereicherte Yttrium. Hinzu kommt die Abreicherung von Yttrium als Folge der Interdiffusion mit dem Grundwerkstoff. Ein erheblicher Beitrag zur starken Verarmung von Yttrium im yttriumreicheren Bondcoat beruht auf der Reaktion von Yttrium mit

den Sandstrahlpartikeln (Korund) an der Grundwerkstoff-Bondcoat-Grenzfläche zu thermodynamisch stabileren Yttriumaluminatverbindungen.

Da sich auf den unterschiedlichen Phasen einer MCrAlY-Schicht im Anfangsstadium verschiedene Oxidmodifikationen bilden, deren Umwandlung mit einer Volumenreduzierung und Rissbildung einhergehen kann, wurde ein Versuch unternommen, durch den Einsatz einphasiger aus reinem γ -Ni(Co,Cr,Al) bzw. β -NiAl bestehenden Bondcoats die Lebensdauer von Wärmedämmschichten günstig zu beeinflussen. Bei zyklischen Oxidationsversuchen bei 1100°C konnte zwar die Haftvermittlerschicht aus β -NiAl eine deutlich höhere Lebensdauer als die mehrphasige MCrAlY erzielen, die Vorteile verschwanden allerdings, sobald Lebensdauerexperimente bei niedrigerer Temperatur (1050°C) durchgeführt wurden. Die vier MCrAlY-Varianten zeichneten sich durch eine „reine“ Al₂O₃-Schicht mit einer glatten Grenzfläche zwischen der Haftvermittler- und Oxidschicht aus. Die Risse, die ihren Ausgang an den Defektstellen fanden, breiteten sich dann entlang der BC-Oxidschicht-Grenzfläche aus, wuchsen zusammen und sofern sie eine kritische Länge eingenommen hatten, führten sie zur Abplatzung der Wärmedämmschicht. Damit dieses klassische Versagensbild vermieden werden kann, sind folgende Anforderungen an die während des Betriebs thermisch aufwachsende Oxidschicht zu stellen:

1. Rauhe Grenzfläche zwischen der Haftvermittler- und Oxidschicht
2. Oxidschicht mit Defekten (Ausscheidungen, Poren)

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurde der yttriumreichen mehrphasigen Bondcoatvariante Zirkonium beigemischt. Aus früheren Versuchen mit FeCrAl-Legierungen war es bekannt, dass bei Zugabe von Zirkonium und Yttrium beide Elemente dazu neigen, während der Hochtemperaturlagerung als kleine Y-dotierte ZrO₂-Partikel intern zu oxidieren, die dann später in die Al₂O₃-Schicht eingebaut werden. Die statistische Verteilung solcher Y-Zr-Mischoxide sowie deren Eignung als schnelle Sauerstoffionenleiter führen dazu, dass die Oxidschicht lokal schneller wächst, was letztlich eine raue Grenzfläche zwischen der Oxidschicht und der Haftvermittlerschicht bewirkt. Das schnelle Wachstum verbunden mit dem Einschluss einer Metallmatrix und nachfolgender Spinellbildung sowie dem Einbau von Y-dotierten Zr-Oxiden, sollten die Oxidschicht mit Fehlstellen versehen, an denen ein sich durch die Oxidschicht ausbreitender Riss gestoppt werden sollte. Tatsächlich gelang es durch Zulegieren von Zirkonium, das Versagen an die Grenzfläche zwischen Wärmedämm- und Oxidschicht zu verschieben. Bei 1100°C führte dies bedingt durch das rasche Oxidwachstum allerdings nicht zu einer Lebensdauerverbesserung im

Vergleich zur zirkoniumfreien Variante. Bei 1050°C ergab sich eine Lebensdauerverbesserung um den Faktor zwei, bei 1000°C sogar um den Faktor vier. Die Ursachen für das bessere Abschneiden der zirkoniummodifizierten Haftvermittlerschicht bei niedrigen Temperaturen beruhen auf der langsameren Oxidwachstumskinetik und der dadurch geringeren in der Oxidschicht gespeicherten thermischen Dehnungsenergie.

APS-Wärmedämmschichten

Zuletzt wurden zyklische Lebensdauerexperimente für die fünf Bondcoatmodifikationen als Haftvermittlerschicht in einem APS-Wärmedämmschichtsystem durchgeführt. Die Unterschiede hinsichtlich der erreichten Lebensdauer sind geringer im Vergleich zu den entsprechenden EB-PVD-Wärmedämmschichtproben, was darauf hinweist, dass die Eigenschaften der Wärmedämmschicht nun eine gewichtigere Rolle einnehmen. Verständlich wird dieser Sachverhalt, wenn der Versagensverlauf in einem APS-Wärmedämmschichtsystem veranschaulicht wird. Das Versagen wird in den konvexen Regionen der MCrAlY-Oberfläche durch Rissbildung an der Oxid-Metall-Grenzfläche durch die geometrisch bedingten zur Grenzfläche normalen Zugspannungen eingeleitet. Sobald der Riss bei weiterem Fortschreiten entlang der Grenzfläche in Richtung der konkaven Oberflächenregion das Druckspannungsfeld erreicht, so verlässt er die Grenzfläche und durchschreitet das Oxid. Die Fortpflanzung der Risse in der Wärmedämmschicht hängt sehr kritisch von deren Mikrostruktur ab. Die relativ niedrigen Porositäten der untersuchten Wärmedämmschichten sowie die relativ große Bondcoatrauigkeit wirken sich damit eher negativ auf die Absolutwerte der Wärmedämmschichtlebensdauer aus.

Ein Zusammenschluss vieler Risse mündet im Versagen durch das Abplatzen der Wärmedämmschicht. Da das Risswachstum hauptsächlich in der Wärmedämmschicht stattfindet, ist auch der Einfluss der Haftvermittlerschicht auf die erreichten Lebensdauern verglichen mit den EB-PVD-Wärmedämmschichten eher gering. Ein Grund hierfür besteht darin, dass auf den Bergen der MCrAlY-Oberfläche unabhängig von der Zusammensetzung geometrisch bedingt das Oxid ähnlich ist.

Die zyklischen Lebensdauerexperimente sowohl bei 1100°C als auch bei 1050°C belegten, dass die Haftvermittlerschichten mit reiner β -NiAl in dem APS-Wärmedämmschichtsystem reproduzierbar die höchste Lebensdauer zeigten. Dies hängt möglicherweise mit dem niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten von β -NiAl zusammen. Der Yttriumgehalt der MCrAlY-Legierung hingegen spielte keine Rolle. Die Haftvermittlerschichten aus γ -(Ni,Co,Cr) bzw. zirkonium-

modifizierten Haftvermittlerschichten wiesen die geringsten Lebensdauer auf, weil sie in den konvexen Regionen der MCrAlY-Oberflächen viele Oxidspinelle bildeten, die nur einen geringen Widerstand gegen Rissentstehung und -ausbreitung boten. Besonders auffällig ist das starke Abfallen der Lebensdauer von APS-Wärmedämmschichten mit Zirkonium dotiertem Bondcoat, wenn ein Vergleich mit einer EB-PVD-Wärmedämmschicht angestellt wird. Beim APS-System führt die stark nach innen wachsende Oxidschicht in den Tälern zum Einschluss großer Materialmatrixbereiche in den Bergregionen, die mit der Zeit durchoxidieren und die mechanische Integrität der Oxidschicht schwächen. Das schnelle Risswachstum beschleunigt das Versagen. Im Falle des EB-PVD-Systems wird die Oberfläche vor der Abscheidung der keramischen Deckschicht geglättet, wodurch die Oberflächenrauigkeit entfernt wird. Die nach innen wachsende Oxidschicht hat dann einen positiven Effekt, weil die Oxid-Bondcoat-Grenzfläche eine Welligkeit erhält, so dass die Rissausbreitung entlang der Grenzfläche erschwert bzw. unmöglich wird. Das Versagen verschiebt sich in Richtung der Oxid-Wärmedämmschicht-Grenzfläche, wo letztlich mehr Energie absorbiert werden kann, bevor das Versagen eintritt, als bei einem Versagen an der Oxid-Bondcoat-Grenzfläche (Abbildung 121).

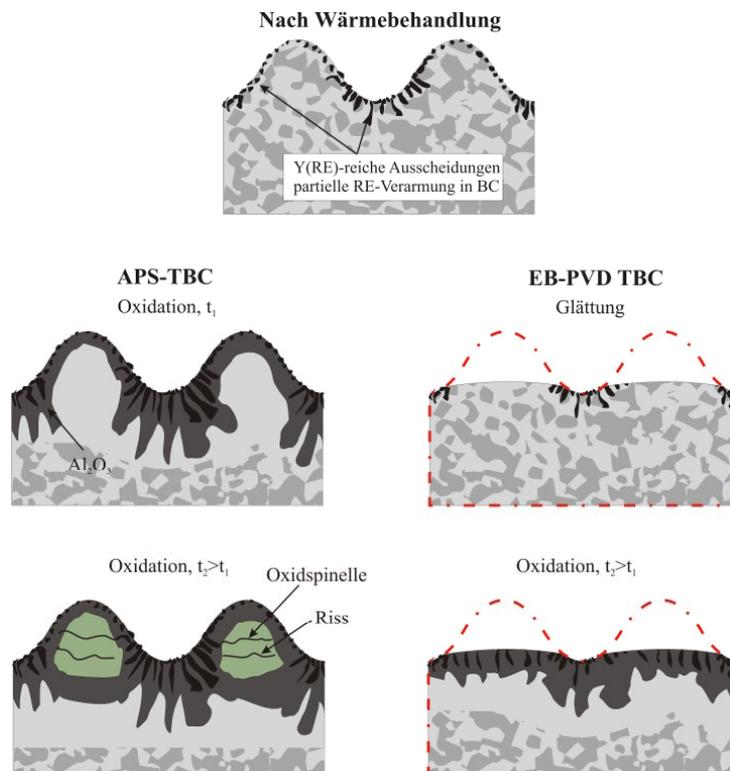


Abbildung 121: Oxidwachstumsmechanismus der Legierung HighY+Zr im Einsatz als Haftvermittlerschicht in APS- bzw. EB-PVD-Wärmedämmschichtsystemen

Bei APS-Systemen erfolgt die Yttriumanreicherung in der Oxidschicht aufgrund der rauen Oberflächenmorphologie per Definition inhomogen. So ist eine ausgeprägte Yttriumanreicherungszone für die konkaven Regionen der MCrAlY-Haftvermittlerschicht charakteristisch. Dagegen besitzt die Aluminiumoxidschicht in den konvexen Bereichen der Oberfläche eine Oxidschichtmorphologie ohne Y-Pegs, die generell als anfälliger für Ablösungsprozesse erachtet wurden, im Vergleich zu Oxidschichten mit einem großem Anteil von Y-Pegs, wie sie in den konkaven Regionen beobachtet werden. Eine bloße Erhöhung des Yttriumgehaltes in der Haftvermittlerschicht kann die Lebensdauer wahrscheinlich nicht verbessern, weil dann „Overdoping“-Effekte wirksam werden, die das Oxidwachstum erheblich beschleunigen, wodurch die kritische Oxidschichtdicke, bei der das Versagen erfolgt, früher erreicht wird. Da Yttrium für eine Verbesserung der Oxidhaftung zwingend erforderlich ist, sollte eine zu entwickelnde Methode sicherstellen, dass Yttrium gleichmäßiger in die Oxidschicht eingebaut wird. Eine Möglichkeit könnte darin bestehen, dass das Yttrium in Form diskreter Oxidteilchen schon während der Herstellung gleichmäßig im Bondcoat verteilt wird (wie bei ODS-Legierungen [41, 61]). Während der anschließenden Oxidation werden die entsprechenden Y_2O_3 -Teilchen durch Einbettung in die Oxidschicht eingebaut und können so den positiven Effekt auf die Haftung entfalten (siehe dazu auch Kapitel 6.2). Durch einen gleichmäßigen Einbau von Yttrium in die Oxidschicht könnte eine Anreicherung von Yttrium in den konkaven Bereichen der Bondcoatoberfläche vermieden werden. Dies hätte zur Folge, dass die Oxidschicht in diesen Bereichen nicht beschleunigt wächst und somit die für das Versagen entscheidende Spannungsumkehr in der Wärmedämmschicht hinausgezögert werden könnte (siehe oben). Ein weiterer Vorteil der Dispersion harter Teilchen wie Y_2O_3 könnte sich aus der Änderung des thermomechanischen Verhaltens von Bondcoat ergeben. In der Literatur [157] wird berichtet, dass bei Präsenz von fein dispergierten Oxidteilchen im Bondcoat die Kriechfestigkeit deutlich zunimmt, während der Wärmeausdehnungskoeffizient abnimmt. Ajdelsztajn et al. [158] haben Kriechversuche für konventionelle und ODS-verstärkte MCrAlY-Legierungen durchgeführt und anschließend unter Zuhilfenahme des folgenden Potenzansatzes für das Kriechverhalten bei hohen Temperaturen die Spannungsexponenten ermittelt (28):

$$\dot{\epsilon} = A' \cdot \frac{DGb}{kT} \cdot \left(\frac{b}{d}\right)^p \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (28)$$

wo $\dot{\epsilon}$ die Kriechrate, A' und p Konstanten, D der Diffusionskoeffizient, k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, b der Burgersvektor, d die durchschnittliche Korngröße, σ die Fließspannung und G der dynamische Schubmodul sind. Während die konventionelle MCrAlY-

Legierung einen Spannungsexponenten von zwei (superplastisches Verhalten charakterisiert durch Korngrenzgleiten) aufwies, zeigte die oxiddispersionsverfestigte MCrAlY-Legierung einen deutlich höheren Spannungskoeffizienten von ungefähr acht. Anschließende zyklische Oxidationsversuche mit entsprechenden Wärmedämmschichtproben zeigten, dass die Wärmedämmschichtproben mit oxiddispersionsverfestigten Bondcoat eine gegenüber Wärmedämmschichtproben mit konventionellem Bondcoat um 220% gestiegene Lebensdauer aufwiesen. Daher scheint der oben beschriebene Ansatz zur Lebensdauererweiterung erfolgversprechend.

Weitere Verbesserungspotentiale beruhen im Wesentlichen auf der Änderung der Defektstruktur der APS-Wärmedämmschicht (Porosität, Dichte, Einbringen von Defekte senkrecht zur Oberfläche statt parallel zur Oberfläche), wodurch sich die für Risswachstum entscheidenden mechanischen Eigenschaften (z.B. Steifigkeit, Risszähigkeit) beeinflussen lassen sollten. In geringerem Umfang könnte die Lebensdauer durch eine Steigerung der Haftfestigkeit der Oxid-Metall-Grenzfläche, oder der Bildung eines Oxids, das größeren Widerstand gegen Risswachstum bietet, verbessert werden. Ein weiterer wichtiger Beitrag zur Lebensdauererweiterung der APS-Wärmedämmschichten könnte sich aus der Beeinflussung des Oxidwachstums in den Tälern der gespritzten MCrAlY-Schichtoberflächen ergeben. Eine Vielzahl der thermomechanischen Modelle deutet darauf hin, dass es ab einer gewissen Oxiddicke zu einer Spannungsumkehr von Druck auf Zug in der Wärmedämmschicht zwischen den Bergen der BC-Oberfläche kommt. Diese Spannungsumkehr ist für die Rissbildung in der Wärmedämmschicht verantwortlich. Wäre es möglich den Zeitpunkt der Spannungsumkehr durch Veränderung des Oxidwachstums hinauszuzögern, könnte auch die Lebensdauer von APS-Wärmedämmschichten verlängert werden.

11. Einfluss unterschiedlicher Atmosphären auf Wachstum und Morphologie von TGO auf MCrAlY-Bondcoats

11.1. Einführung

Viele industrielle Anwendungen (Kohle- und Ölvergasungsprozesse, Brennstoffzellen, gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren oder Wirbelschichtfeuerung etc.), die in Atmosphären mit niedrigem p_{O_2} ablaufen, lösen einen korrosiven Angriff auf die metallischen Komponenten entsprechender Industrieanlagen aus. Insbesondere aufgrund der möglichen Engpässe hinsichtlich der künftigen Gasversorgung rückt die Kohlevergasung in den Mittelpunkt des Interesses der Gaskraftwerksbauer und -betreiber. Deswegen besteht ein großer Bedarf an Erkenntnissen, inwiefern die Zusammensetzung der Atmosphäre die Oxidationsrate und Oxidmikrostruktur beeinflusst und damit die Lebensdauer. Für chromoxidbildende Legierungen wurden schon sehr umfangreiche Studien zum Einfluss von Wasserdampf bzw. Wasserstoff auf Oxidation durchgeführt. Sie haben gezeigt, dass Oxidwachstumsraten in wasserdampf- und wasserstoff/wasserdampfhaltigen Atmosphären deutlich größer sein können als in trockener Luft [159]. Legierungen, die dort schützende Cr_2O_3 -Schichten ausbildeten, bildeten in wasserdampfhaltigen Atmosphären nicht schützende, schnell wachsende Oxide der anderen Legierungselemente, die letztlich zu Breakaway-Oxidation führten. Die Erklärungen sind vielfältig und reichen von der Unterstützung von Sauerstofftransport durch dissoziative Gastransportprozesse, über verbesserte Plastizität der Oxidschicht, Einbau von Wasserstoff als OH^- und H^+ in das Oxidgitter, Bildung flüchtiger Eisen- und Chromhydroxide, beschleunigte Oberflächenreaktionen bis hin zu erhöhten Wachstumsspannungen und resultierenden Rissbildungen [160-164].

Die Literatur zum Einfluss von Wasserdampf auf die aluminiumoxidbildenden Legierungen ist hingegen nur spärlich. Erschwerend kommt hinzu, dass die Angaben über den Einfluss von Wasserdampf oft widersprüchlich sind. So klaffen auch Vorstellungen über wirksame Mechanismen weit auseinander. Im Folgenden soll eine kurze Übersicht gegeben werden.

Die meisten Veröffentlichungen über die Oxidation von aluminiumoxidbildenden Legierungen und Schichten handeln von Auslagerungen an Luft und befassen sich nicht mit den Einflüssen der Gaszusammensetzung. Dennoch beschreiben einige Autoren den Einfluss von Wasserdampf auf das Oxidationsverhalten. Kvernes et al. berichten, dass Wasserdampf in feuchter Luft (zwischen 0,03 bis 2,3 Vol. % H_2O) nur einen geringen Einfluss auf die Oxidation von FeCrAl-Legierungen im

Temperaturbereich zwischen 680°C und 980°C ausübt [165]. Buscail et al. stellen in ihrer Publikation fest, dass der Wasserdampf in Atmosphären aus feuchtem Sauerstoff ($15000 < p_{\text{H}_2\text{O}} < 3,500 \text{ Pa.}$) die Oxidation von FeCrAl bei 1000°C nur in den Anfangsphasen verlangsamt [166]. Al-Badairy et al. berichten, dass selbst wenn Wasserdampf in feuchter Luft mit 2.5 Vol.-% H₂O anfänglich die Oxidwachstumsrate bei 1300°C kurzfristig erhöht, sich sowohl die Morphologie und als auch die Zusammensetzung der Oxidschichten nur wenig von den in den trockenen Atmosphären unterscheiden. Daher kann der Wasserdampf nur einen eingeschränkten Einfluss auf die wirksamen „Break-away“ Mechanismen von FeCrAl-Legierungen haben [167]. Im Rahmen ihrer Arbeit zum Einfluss von Wasserdampf in feuchter Luft auf die Oxidation von FeCrAl bei 900°C kamen Boualam et al. zu dem Schluss, dass Wasserdampf in den meisten Fällen die Oxidationsrate erhöht [168]. Vereinzelt wurde allerdings auch der umgekehrte Effekt beobachtet. Janakiraman et al. haben gezeigt, dass im Falle von Diffusionsaluminidschichten auf Nickelbasislegierungen der Wasserdampf (feuchte Luft mit $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,1 \text{ atm}$) die Abplatzung der Oxidschichten fördert, was zu einer kürzeren Lebensdauer bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1100°C führte [169]. Sie führten dies auf die Schwächung der Bindung zwischen der Legierung und der Aluminiumoxidschicht zurück. Onal et al. berichten für mehrere Legierungen, dass Wasserdampf (feuchte Luft mit $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,1$ und $0,3 \text{ atm}$) die Rissbildung und das Abplatzen der Oxidschichten unterstützt [170]. Wasserdampf bewirke zusätzlich eine zeitlich ausgedehnte Phase der transienten Oxidation, bevor sich eine geschlossene $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht bildete. Einerseits sollte der Wasserdampf die Belastbarkeit der Oxid-Legierung-Grenzfläche stark beeinträchtigen, andererseits würde Wasser die Transportvorgänge durch die Oxidschicht aufgrund der Bildung von Hydroxidionen und Protonen ändern. Bachorczyk et al. schreiben in ihrer Veröffentlichung, dass Wasserdampf (Luft mit 60Vol.-% H₂O) keinen Einfluss auf die isotherme Oxidation von FeCrAl bei 1200°C hat, jedoch ein starker Einfluss bei zyklischer Oxidation auftrat [171]. Sie begründeten dies mit der verminderten Haftung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pint et al. suggerieren in ihren Arbeiten zu Wasserdampfeffekten während der Oxidation, dass der Wasserdampf (feuchte Luft mit 10 bzw. 50Vol.-% H₂O) für aluminiumoxidbildende Legierungen nur einen kleinen Einfluss auf die Oxidwachstumsrate ausübt. Demnach beruhen die beobachteten Unterschiede hauptsächlich auf der länger gewordenen transienten Oxidationsphase [172, 173]. Leyens et al. beobachteten dagegen höhere Oxidationsraten für MCrAlY-Legierungen, wenn diese in H₂/H₂O-Atmosphären ausgelagert wurden. Die Oxidationsatmosphären aus trockener Luft ergaben niedrigere Oxidwachstumsraten [174]. Nijdam et al. untersuchten den Einfluss von p_{O_2} auf die Mikrostruktur des entstehenden Oxids während der frühen Phase der Oxidation für die Legierung Ni-21Co-18Cr-22Al-0.2Y. Sie fanden, dass bei niedrigem p_{O_2} die Bildung der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht gefördert und die Entstehung von

NiAl_2O_4 unterdrückt wurde [108]. Zusätzlich wurde die Bildung von $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ verhindert. Maris-Sida et al. beobachteten, dass die Entwicklung einer kontinuierlichen und gut haftenden Al_2O_3 -Schicht auf Nickelbasislegierungen bzw. PtAl-Diffusionschichten während Oxidation in feuchter Luft bei 1100°C verhindert wird. Darüber hinaus dauert die transiente Oxidationsphase länger als die in trockener Luft [175]. Smialek führt das frühe Versagen von Al_2O_3 -Schichten in feuchten Atmosphären auf Wasserstoffversprödung der Schicht-Oxid-Grenzfläche zurück. Demnach ermöglichen Risse in der Oxidschicht den Zugang der feuchten Atmosphäre zu der Schicht-Oxid-Grenzfläche. Lokale elektrochemische Zellen produzieren Hydroxidionen, die mit Aluminium reagieren können. Der dabei entstehende Wasserstoff diffundiert zur Schicht-Oxid-Grenzfläche und löst die oben erwähnte Wasserstoffversprödung aus [176]. Toscano et al. fanden in ihrer Arbeit, dass die Lebensdauern der in Ar-4% H_2 -2% H_2O bei 1100°C ausgelagerten Wärmedämmschichtproben deutlich länger waren als die Lebensdauern der Wärmedämmschichtproben, die an Luft oxidiert wurden [177]. Sie führten ihren Befund auf das langsamere Oxidwachstumskinetik in reduzierenden Atmosphären zurück, wodurch die kritische Oxidschichtdicke später erreicht werden sollte.

Um den Einfluss der Zusammensetzung der Gasatmosphäre auf die Oxidation von MCrAlY-Legierungen zu untersuchen, wurden in einer Thermowaage Oxidationsversuche mit freistehenden Schichten der Legierungen High Y, Gamma und Beta (vgl. Tabelle 1) in unterschiedlichen Atmosphären (Ar-20% O_2 , Ar-4% H_2 -2% H_2O , Ar-7% H_2O und Ar-0,1% H_2 -7% H_2O) bei 1100°C durchgeführt. Die Dicke der Schichten betrug 0,4mm. Vor der Auslagerung wurden die Proben einer Wärmebehandlungsprozedur unterzogen. Die eine Hälfte der Proben wurde für 2h bei 1100°C im Vakuum ($\sim 10^{-5}$ mbar) wärmebehandelt, die andere Hälfte für 24 h bei 900°C , damit ein eventueller Einfluss der Wärmebehandlung aufgezeigt werden kann.

11.2. Oxidation der High-Y-Schicht in Ar-7% H_2O , Ar-0.1% H_2 -7% H_2O und Ar-20% O_2

Die Massenänderungskurve für die freistehende Schicht der Legierung High Y zeigt eine erheblich größere Oxidationsrate während isothermer Oxidation für 72 h bei 1100°C in Ar-7% H_2O im Vergleich zu den Proben, die in Ar-20% O_2 ausgelagert wurden (Vakuumwärmebehandlung $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$) (Abbildung 122). Die dazugehörigen Querschliffe bestätigen diesen Befund. Sowohl die Schichtdicke als auch die Tiefe der internen Oxidationszone sind erheblich größer als bei Proben, die in Ar-20% O_2 oxidiert wurden (Abbildung 123). Zunächst erscheint dies überraschend, wenn man bedenkt, dass der Sauerstoffpartialdruck in Ar-20% O_2 fast fünf Größenordnungen höher

ausfällt als der in Ar-7% H_2O . Selbst wenn wir die Zahl der sauerstofftragenden Moleküle im Gas der beiden Atmosphären vergleichen, so liegt das Verhältnis mehr als 2:1 zugunsten von Ar-20% O_2 und trotzdem ist die Dicke der thermisch aufgewachsenen Oxidschicht deutlich kleiner.

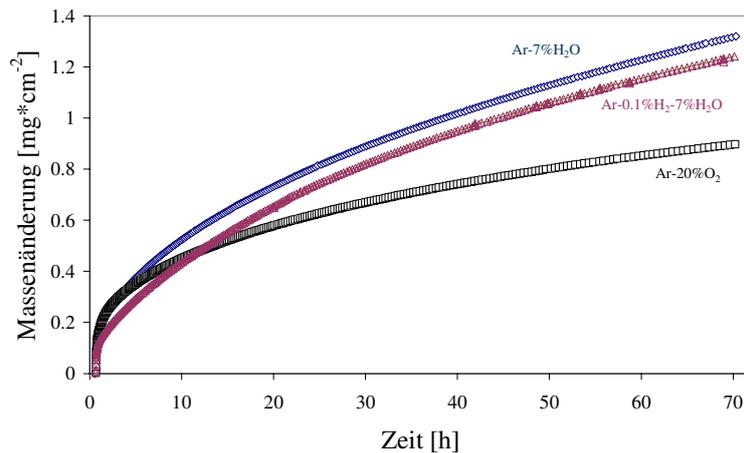


Abbildung 122: Massenänderung aufgetragen über der Zeit für freistehende High-Y-Schicht ausgelagert bei 1100°C für 72 h in Ar-20% O_2 bzw. Ar-7% H_2O und Ar-0.1% H_2 -7% H_2O

Wie bereits beschrieben, wurden in verschiedenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen mehrere Mechanismen vorgeschlagen, um die unterschiedlichen Effekte von Wasserdampf zu erklären, wie z.B. Bildung und Abdampfen von Chrom- und Aluminiumhydroxiden, Verlängerung der Dauer der Phase der transienten Oxidation, verstärkte Rissbildung, Einbau von Protonen oder OH^- -Ionen in die Oxidschicht usw.

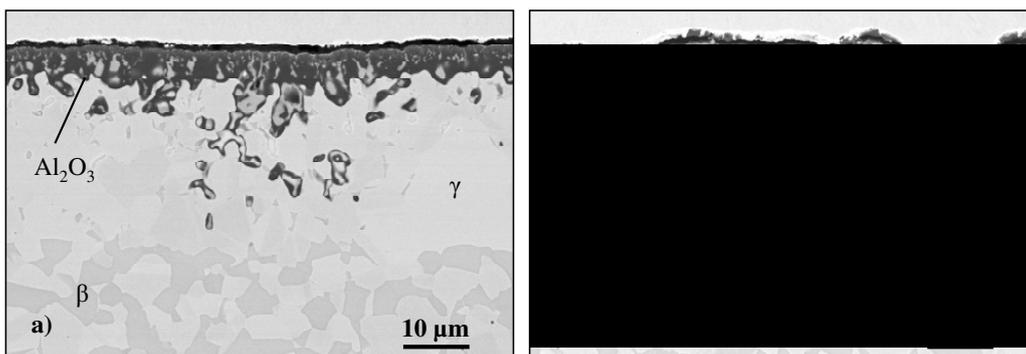
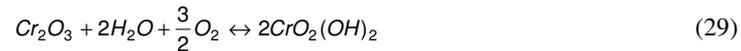


Abbildung 123: REM-Bilder eines Querschliffs der freistehenden Schicht der Legierung High Y nach 72h Auslagerung bei 1100°C in Thermowaage a) Ar-7% H_2O und b) Ar-20% O_2 (Probendicke: 0.4mm)

Das Abdampfen der in Frage kommenden Aluminiumhydroxidphase erscheint unwahrscheinlich zumindest bei der Temperatur von 1100°C, weil die entsprechenden Dampfdrücke sehr niedrig sind

[178, 179]. Das Abdampfen von Chrom(oxy)hydroxiden kann ebenfalls aufgrund folgender Überlegungen ausgeschlossen werden. Das Abdampfen von Chrom(oxy)hydroxiden ($\text{CrO}_2(\text{OH})_2$) erfolgt nach folgender chemischer Gleichung (29):



Daraus folgt für den Dampfdruck von Chrom(oxy)hydroxiden (30):

$$p(\text{CrO}_2(\text{OH})_2) \sim p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (p_{\text{O}_2})^{3/4} \quad (30)$$

Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck wie in wasserdampfhaltigen Atmosphären vorliegend sollte der Dampfdruck von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ daher gering sein. Als Erklärung scheidet auch der Mechanismus der Verlängerung der transienten Oxidationsphase aus, weil sie bei 1100°C nur für sehr kurze Zeit existent ist. Verstärkte Rissbildung als mögliche Ursache für das rasche Wachstum der Oxidschicht konnte in den Querschliffen nicht nachgewiesen werden. Es muss somit ein vollkommen anderer Mechanismus zugrunde liegen. Essuman et. al haben einen neuen Ansatz für das Verhalten von chromoxidbildenden Legierungen in wasserdampfhaltigen Gasen basierend auf der klassischen Oxidationstheorie entwickelt [160]. Nach Wagner lässt sich die Mindestkonzentration von einem metallischen Legierungselement, die zum Übergang von der inneren zu äußerer Oxidation notwendig ist, wie folgt ermitteln (31):

$$N_M > \left[\frac{\pi \cdot g^*}{2\nu} N_O^{(S)} \frac{D_O V_m}{D_M V_{ox}} \right]^{1/2} \quad (31)$$

mit D_O und D_M als Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff bzw. schichtbildendem metallischem Legierungselement in der Legierung, $N_O^{(S)}$ Sauerstofflöslichkeit in der Legierung, V_m und V_{ox} das Molvolumen von Metall bzw. Oxid und g^* kritischer Wert für den Anteil von Oxid, ab dem der Übergang von der internen zu der externen Oxidschichtbildung stattfinden soll (mit $g=f(V_{ox}/V_m)$). Daraus kann man folgern, dass innere Oxidation begünstigt wird, wenn eines der folgenden Kriterien erfüllt ist:

1. Hohe Sauerstofflöslichkeit N_O in der Legierung
2. Großer Diffusionskoeffizient von Sauerstoff (D_O) in der Legierung
3. Kleiner Diffusionskoeffizient des schichtbildenden Legierungselements (D_M) in der Legierung.

Aufgrund der Beobachtung der verstärkten inneren Oxidation von Y in Ar-7% H_2O , obwohl der Sauerstoffpartialdruck niedriger ist als in Ar-20% O_2 , scheint die Annahme vernünftig, dass Wasserdampf und/oder Wasserstoff einen der zuvor angeführten Faktoren beeinflusst. Die einzelnen Kriterien werden im Folgenden diskutiert.

Das erste Kriterium verlangt eine Erhöhung der Löslichkeit von Sauerstoff in der Legierung. In der Literatur finden sich keine Hinweise dass Wasserstoff die Löslichkeit von Sauerstoff erhöht oder den Lösungsprozess unterstützt. Eine interessante Überlegung findet sich aber in der Arbeit von Essuman et al. [180]. Die Autoren berichten, dass aufgrund der schnellen Diffusion von Wasserstoff das H-O- H_2O Gleichgewicht derart gestört wird, dass metastabil hohe Sauerstoffkonzentrationen auf der Oberfläche entstehen, die letztlich einen größeren Sauerstofffluss auslösen. Andere Autoren konnten experimentell nachweisen, dass die Dissoziationswahrscheinlichkeit für Wassermoleküle auf metallischen Oberflächen deutlich größer ist als die von Sauerstoffmolekülen [181, 182]. Dies hätte zur Folge, dass Sauerstoff aus dem Wasserdampf viel schneller für Korrosionsvorgänge bereitgestellt wird, als in reinen Sauerstoffatmosphären.

Die zweite Möglichkeit zur Steigerung der Oxidwachstumsraten beruht auf der Annahme, dass der in der freistehenden Schicht gelöste Wasserstoff die Diffusion von Sauerstoff erhöht. So ergaben numerische Simulationen zu den Wechselwirkungskräften für die in Metall gelösten Wasserstoff und Sauerstoffatome, dass abhängig von der Position im Gitter und Entfernungen der beiden Atomsorten untereinander „Anziehung“ oder „Abstoßung“ überwiegt [183]. Die interatomaren Wechselwirkungen beeinflussen nicht nur die Anordnung und den Energiezustand der beteiligten Atome, sondern könnten auch die Aktivierungsenergie für die Diffusion stark verändern. Zusätzlich gibt es in der Literatur Hinweise darauf, dass die in Lösung auf interstitiellen Gitterplätzen befindlichen Wasserstoff- und Sauerstoffatome aufgrund der Wechselwirkungen im Gitter „OH-Cluster“ bilden, die dann gemeinsam durch das Gitter diffundieren [184]. Von austenitischen Stählen ist es bekannt, dass die Diffusion von Kohlenstoff mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt zunimmt [185]. Erklärt wurde das Phänomen mit der Weitung des Wirtsgitters durch den interstitiell gelösten Kohlenstoff. Alle Ergebnisse dieser Beobachtungen sprechen dafür, dass es durchaus möglich ist, dass gelöster Wasserstoff, sei es durch Verzerrung (Aufweitung) des Gitters oder Wechselwirkungen mit Sauerstoff, die Diffusion von Sauerstoff steigern kann.

Das dritte Kriterium setzt voraus, dass der Diffusionskoeffizient von Aluminium oder Yttrium durch Wasserstoff beeinflusst wird. Damit dies der Fall ist, wäre eine Wechselwirkung zwischen Metallatomen und gelöstem Wasserstoff erforderlich. In der Literatur sind keine Hinweise auf die Beeinflussung der Diffusion von Aluminium durch Wasserstoff vorhanden.

Um den Effekt von Wasserstoff zu klären, wurde ein zusätzlicher Versuch für 72 h bei 1100°C in Ar-7% H_2O -Atmosphäre durchgeführt, der zusätzlich 1000 ppm Wasserstoff beigemischt wurde, was zu einer Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks um ca. vier Größenordnungen führte (Tabelle 2). Dadurch reduzierte sich jedoch die effektive Massenzunahme nur unwesentlich. Obwohl hinsichtlich der Massenänderung keine größeren Änderungen gefunden wurden, ergeben sich in Bezug auf die Oxidschichtmorphologie erhebliche Unterschiede (Abbildung 124). Aluminiumoxidanteile in der Oxidschicht haben sich deutlich zugunsten der Y-reichen Oxidanteile verschoben. Auch scheint die Wasserstoffzugabe die innere Oxidation von Yttrium zu begünstigen.

Atmosphäre	pO_2	pH_2	pH_2O
Ar-20% O_2	2.00E-01	0.00E+00	0.00E+00
Ar-7% H_2O	4.51E-06	9.70E-06	7.00E-02
Ar-0.1% H_2 -7% H_2O	4.24E-10	1.00E-03	7.00E-02
Ar-4% H_2 -2% H_2O	2.16E-14	4.00E-02	2.00E-02

Tabelle 2: Gleichgewichtspartialdrücke der wichtigsten Gasspezies für gegebene Gaszusammensetzungen bei 1100°C in bar berechnet mit FactSage

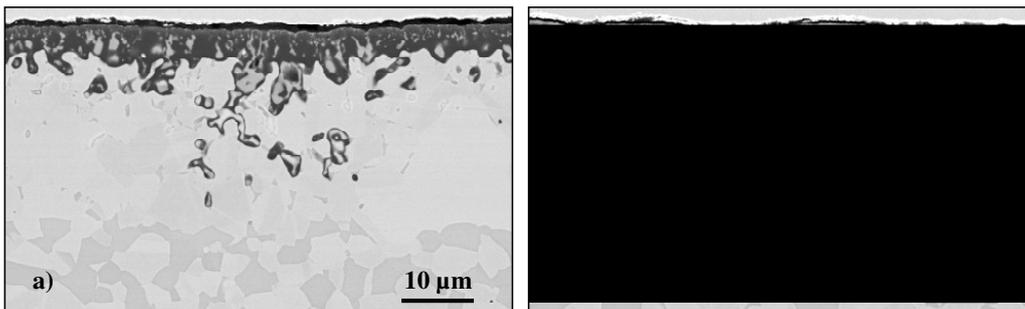


Abbildung 124: REM-Bilder vom Querschnitt der freistehenden Schicht der Legierung High Y nach 72 h isothermer Oxidation bei 1100°C in der Thermowaage a) Ar-7% H_2O und b) Ar-0,1% H_2 -7% H_2O (Probendicke: 0.4mm)

Während der Auslagerung in wasserstoff- und wasserdampfhaltigen Atmosphären werden zwei kritische Faktoren beeinflusst, die das Oxidationsverhalten der entsprechenden Legierungen maßgeblich bestimmen:

1. Oxidationsrate von Aluminium: Es ist allgemein anerkannt, dass die Wachstumsraten von kompakten Al_2O_3 -Schichten empfindlich auf p_{O_2} reagieren und durch dessen Erniedrigung erheblich gesenkt werden können [186]. Die Zugabe von Wasserstoff bewirkt eine Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase, was die Oxidwachstumsrate von Al_2O_3 verringert.
2. Innere Oxidation von Yttrium: Da Wasserstoff offenbar die Löslichkeit bzw. die Diffusion von Sauerstoff fördert, sollte durch die Zugabe von Wasserstoff in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre die Ausbildung einer inneren Oxidationszone mit den thermodynamisch sehr stabilen yttriumreichen Oxiden unterstützt werden.

Daraus ist es ersichtlich, dass der Einfluss von Wasserstoff auf Oxidationsprozesse in Atmosphären, in denen kein freier Sauerstoff vorhanden ist, unterschiedlich sein kann. Auf der einen Seite sollte er über die Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks die Wachstumsrate von Al_2O_3 herabsetzen, auf der anderen Seite verstärkt Wasserstoff die innere Oxidation von Yttrium. Welcher der beiden gleichzeitig stattfindenden Prozesse die Oxidationsrate dominiert, hängt in erster Linie von der Gaszusammensetzung (z.B. Verhältnis $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) ab. In der Ar-0,1% H_2 -7% H_2O -Atmosphäre wird so z.B. die Reduktion der Massenzunahme aufgrund der niedrigeren Wachstumsrate von Al_2O_3 durch Zunahme der inneren Oxidation kompensiert.

11.3. Oxidation in Ar-4% H_2 -2% H_2O

Werden die freistehenden Schichten Gamma, Beta und High Y für 72 h bei 1100°C in Ar-4% H_2 -2% H_2O ausgelagert, so fällt auf, dass die Oxidationsrate für die freistehenden Schichten High Y und Gamma praktisch unabhängig von der Wärmeverbehandlung ist (Abbildung 125). Die Legierung Beta zeigt ein anderes Verhalten. Eine höhere Wärmebehandlungstemperatur bewirkt hier eine höhere Oxidationsrate während der darauf folgenden Auslagerung bei 1100°C in Ar-4% H_2 -2% H_2O .

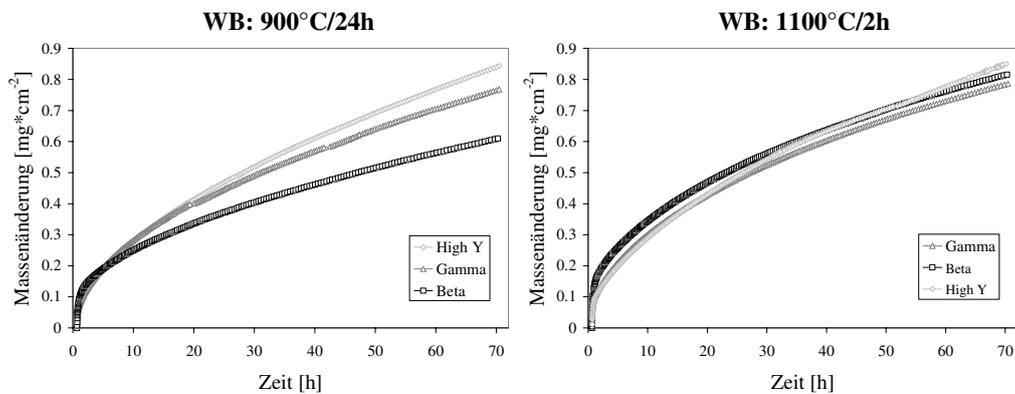


Abbildung 125: Vergleich der Massenänderung der freistehenden Schichten der Legierungen High Y, Gamma und Beta nach 72h Auslagerung bei 1100°C in Ar-4% H₂-2% H₂O sortiert nach Wärmebehandlungsprozedur (Probendicke 0,4 mm)

In Abbildung 126 sind die Makrobilder der dazugehörigen Proben zusammengestellt.

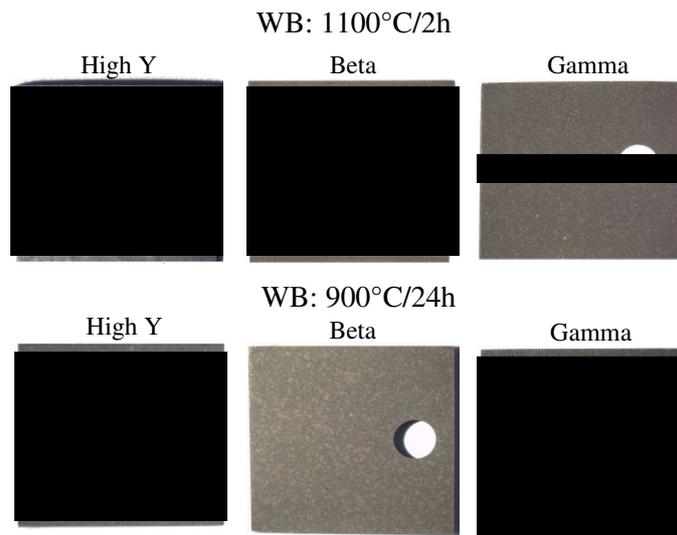


Abbildung 126: Makrobilder von der Oberfläche der freistehenden Schichten Legierungen High Y, Gamma und Beta nach 72 h Auslagerung bei 1100°C in Ar-4% H₂-2% H₂O sortiert nach Wärmebehandlungsprozedur

Es ist erkennbar, dass die Proben der Legierungen High Y und Gamma eine deutliche Verformung der Oberfläche aufweisen, mit Ausnahme der Gamma Probe, die bei 1100°C wärmebehandelt wurde. Anscheinend haben sich während der Auslagerung im Materialinneren Poren mit einem hohem Gasdruck gebildet, der ausreicht, das Metall zu verformen. Die Makrobilder der Proben der Beta-Legierung liefern keine sichtbaren Anzeichen für die Deformation als Folge der Porenbildung im Materialinneren.

Wird der Massenzuwachs der Proben während der Auslagerung in Ar-4%H₂-2%H₂O mit dem in Ar-20%O₂ verglichen, so sind Unterschiede bei den Proben der Legierungen High Y und Gamma, die bei 900°C wärmebehandelt wurden, praktisch nicht vorhanden (Abbildung 127).

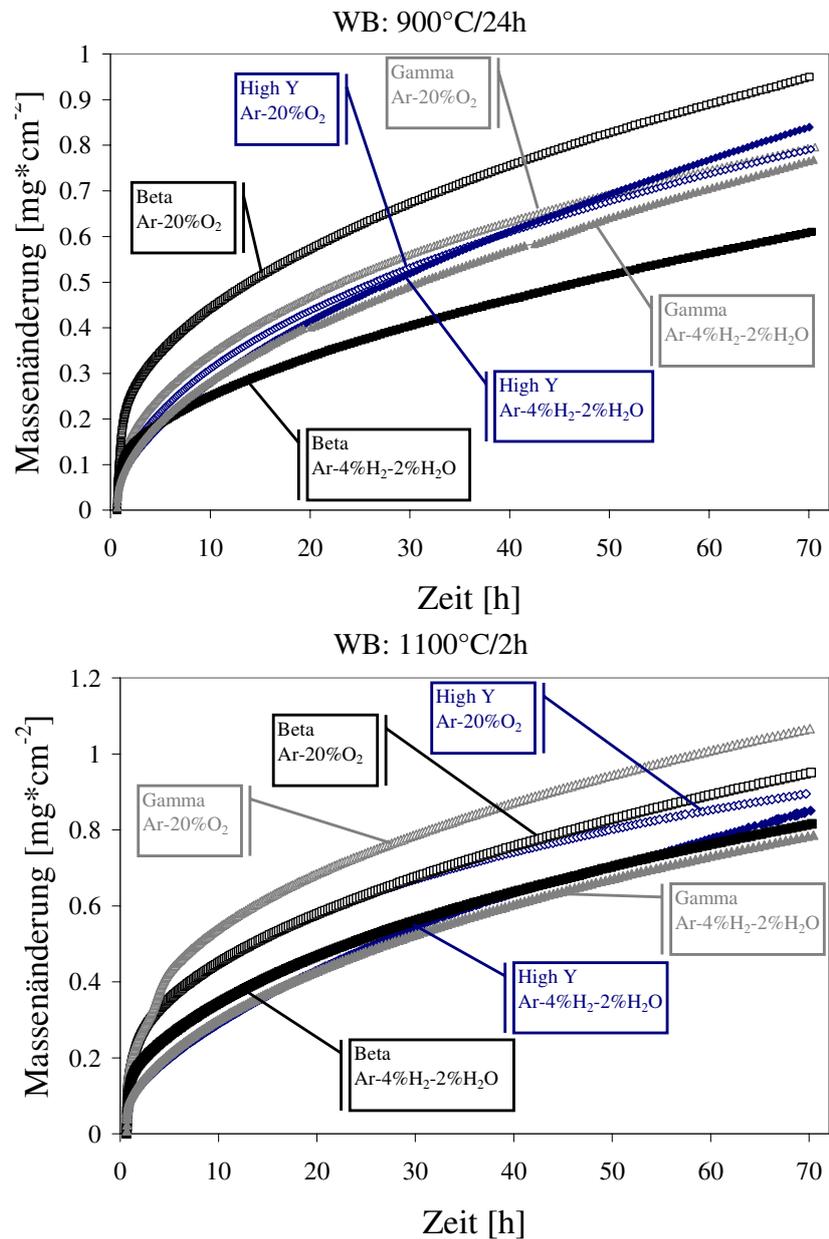


Abbildung 127: Vergleich der Massenänderung der freistehenden Schichten der drei Legierungen in den beiden Atmosphären Ar-4%H₂-2%H₂O und Ar-20%O₂ sortiert nach Wärmebehandlungsprozedur (Probendicken: 0,4 mm)

Von diesem Verhalten weicht die freistehende Schicht Beta ab. Hier zeigen die bei 900°C wärmebehandelten Proben einen signifikant größeren Massenzuwachs während der Auslagerung in Ar-20%O₂ als in Ar-4%H₂-2%H₂O. Wurden die Proben einer Wärmebehandlungsprozedur bei 1100°C unterzogen, so war die Massenzunahme während der Auslagerung in Ar-20%O₂ für alle drei Legierungen größer als die während der Auslagerung in Ar-4%H₂-2%H₂O. Der kleinste Unterschied ergab sich bei der freistehenden MCrAlY-Schicht High Y, der größte bei der freistehenden MCrAlY-Schicht Gamma. Bei der freistehenden MCrAlY-Schicht Beta ist der Unterschied zwischen den beiden Atmosphären erheblich geringer für die Wärmebehandlungsprozedur bei 1100°C als für die bei 900°C.

11.3.1 Beta-Schicht

In Abbildung 128 sind Querschliffe der freistehenden Schichten der Legierung Beta nach 72 h Oxidation bei 1100°C in Ar-20%O₂ und Ar-4%H₂-2%H₂O zusammengefasst.

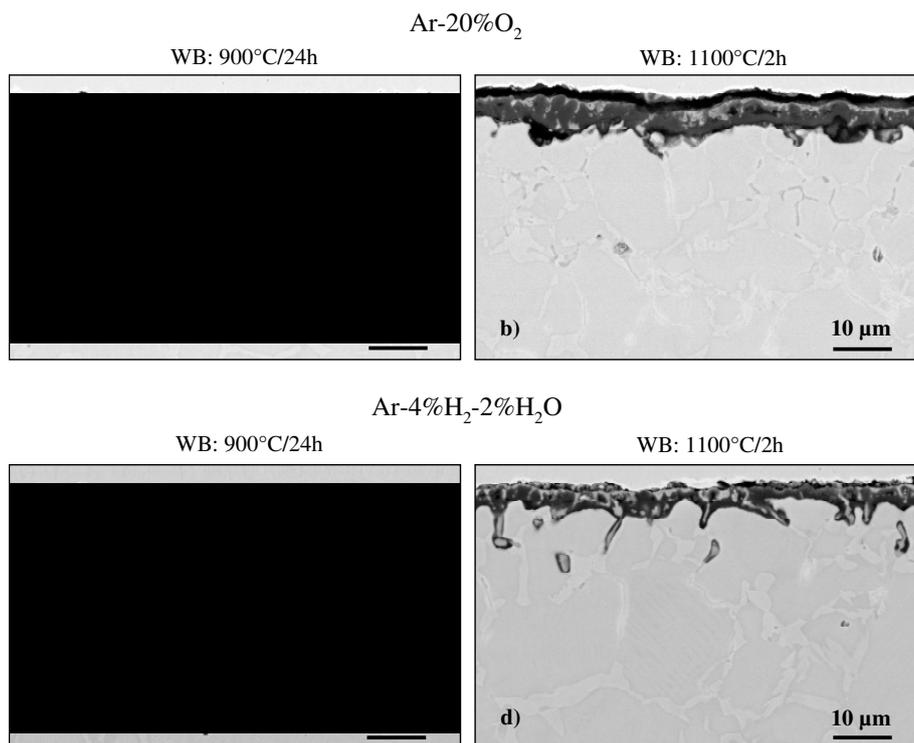


Abbildung 128: REM-Bilder der Querschliffe der freistehenden Schichten der Legierung Beta ausgelagert für 72h bei 1100°C in unterschiedlichen Atmosphären in einer Thermowaage a) wärmebehandelt bei 900°C für 24h ausgelagert in Ar-20%O₂ b) wärmebehandelt bei 1100°C für 2h ausgelagert in Ar-20%O₂ c) wärmebehandelt bei 900°C für 24h ausgelagert in Ar-4%H₂-2%H₂O d) wärmebehandelt bei 1100°C für 2h ausgelagert in Ar-4%H₂-2%H₂O (Probendicken: 0,4mm)

Es wird deutlich, dass sich durch Auslagerung in Ar-4% H_2 -2% H_2O die Oxidschichtdicke im Vergleich zu Ar-20% O_2 deutlich reduziert. Besonders stark ist der Effekt für die bei 900°C wärmebehandelten Proben.

Das während der Wärmebehandlung gebildete Aluminiumoxid bietet eine viel bessere Barriere gegen Sauerstofftransport als Y_2O_3 , das sich vorrangig auf der Oberfläche während der Wärmebehandlung bei 1100°C bildete (Vergleiche Abschnitt 6.5 Abbildung 55). Dafür scheint die Tendenz zur inneren Oxidation von Aluminiumoxid deutlicher ausgeprägt zu sein.

11.3.2 Gamma-Schicht

Wie bereits beschrieben, führt die Auslagerung der bei 900°C wärmebehandelten Proben in Ar-4% H_2 -2% H_2O zu keiner nennenswerten Reduktion der Oxidationsrate im Vergleich zu einer Auslagerung in Ar- O_2 . Morphologisch sind allerdings gewisse Unterschiede erkennbar (Abbildung 129).

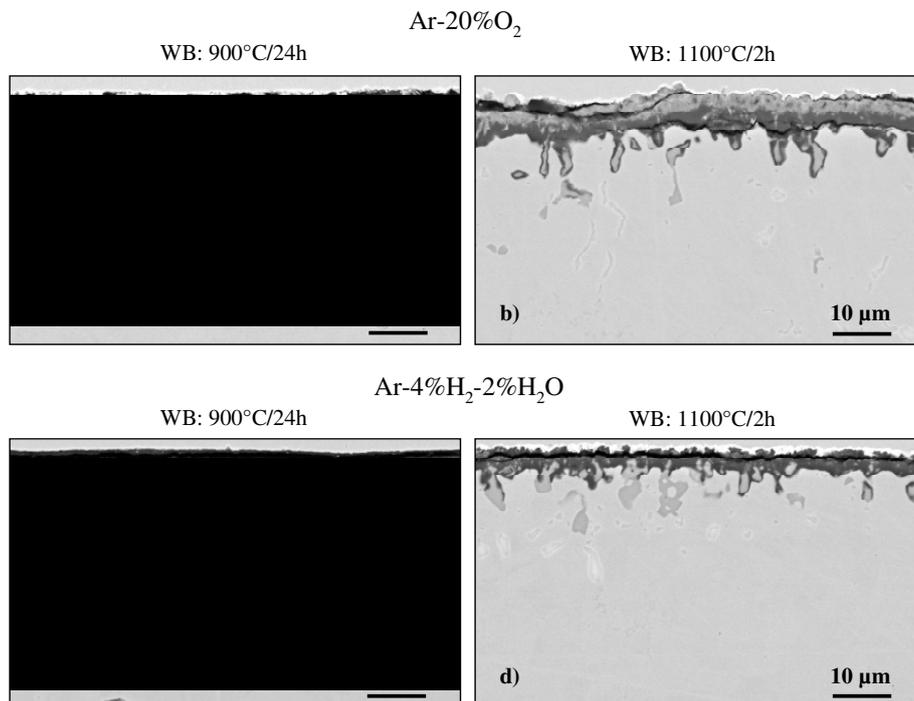


Abbildung 129: REM-Bilder der Querschliffe der freistehenden Schichten der Legierung Gamma ausgelagert für 72h bei 1100°C in unterschiedlichen Atmosphären in einer Thermowaage a) wärmebehandelt bei 900°C für 24h ausgelagert in Ar-20% O_2 b) wärmebehandelt bei 1100°C für 2h ausgelagert in Ar-20% O_2 c) wärmebehandelt bei 900°C für 24h ausgelagert in Ar-4% H_2 -2% H_2O d) wärmebehandelt bei 1100°C für 2h ausgelagert in Ar-4% H_2 -2% H_2O (Probendicken: 0,4mm)

So sind die Y-reichen Ausscheidungen in der Oxidschicht der in Ar-4%H₂-2%H₂O ausgelagerten Proben größer und reichen tiefer in das Material hinein als bei den in Ar-20%O₂ ausgelagerten Proben. Die bei 1100°C wärmebehandelten Proben zeigen in Ar-4%H₂-2%H₂O eine deutlich geringere Massenzunahme als die Proben, die in Ar-20%O₂ ausgelagert wurden. Das kann auf das völlige Fehlen von Spinellphasen zurückgeführt werden. Niedriger Sauerstoffpartialdruck unterdrückt die Bildung anderer weniger stabiler Oxide und fördert somit die selektive Oxidation von Aluminium, wie auch von anderen Autoren herausgefunden wurde [108]. Die Y-reichen Oxidausscheidungen in der Oxidschicht der Probe, die in Ar-4%H₂-2%H₂O ausgelagert wurde, sind größer als bei den in Ar-20%O₂ ausgelagerten Proben.

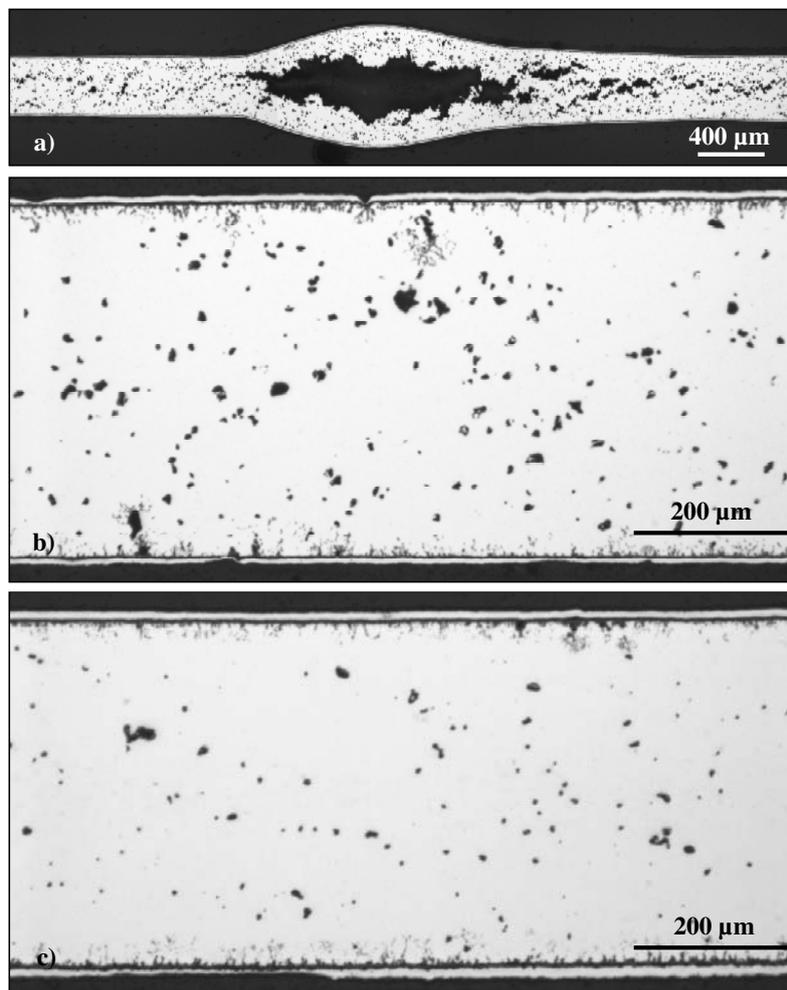


Abbildung 130 Metallographische Querschliffe der freistehenden Schichten der Legierung Gamma ausgelagert für 72 h bei 1100°C in Ar-4%H₂-2%H₂O in einer Thermowaage a) wärmebehandelt für 24 h bei 900°C und b) wärmebehandelt für 2 h bei 1100°C und c) wärmebehandelt für 2 h bei 1100°C und ausgelagert für 72 h bei 1100°C in Ar-20%O₂

Ebenso sind auch die Y-reichen Oxidpartikel in der inneren Oxidationszone deutlich größer im Vergleich zu Proben nach Auslagerung in Ar-20%O₂. Es ist auch bemerkenswert, dass die bei 900°C wärmebehandelte Probe Gasblasen im Materialinneren entwickelt (Abbildung 130), die zur Deformation der Oberfläche führen. Die bei 1100°C wärmebehandelte Probe zeigt zwar eine verstärkte Poren- und Blasenbildung, aber keine bleibende makroskopische Verformung der Proben.

11.3.3 High Y-Schicht

Der Massenzuwachs für die bei 900°C wärmebehandelten freistehenden Schichten scheint von der Zusammensetzung der Atmosphäre kaum beeinflusst zu werden. Die Oxidschichten zeigen aber deutliche morphologische Unterschiede abhängig davon, ob die Auslagerung in Ar-20%O₂ oder in Ar-4%H₂-2%H₂O stattfand (Abbildung 131).

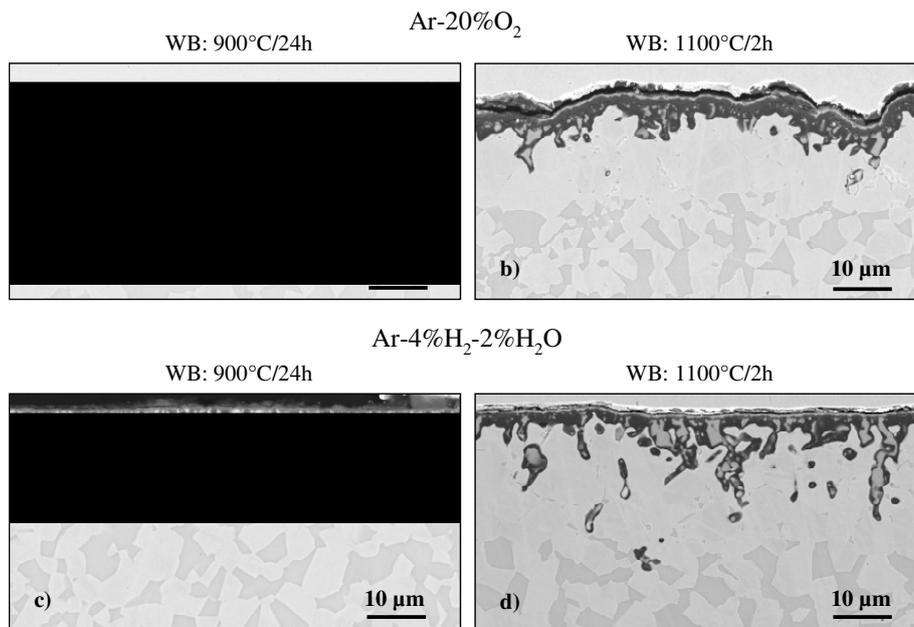


Abbildung 131: REM-Bilder der Querschliffe der freistehenden Schichten der Legierung High Y ausgelagert für 72h bei 1100°C in unterschiedlichen Atmosphären in einer Thermowaage a) wärmebehandelt bei 900°C für 24 h ausgelagert in Ar-20%O₂ b) wärmebehandelt bei 1100°C für 2 h ausgelagert in Ar-20%O₂ c) wärmebehandelt bei 900°C für 24 h ausgelagert in Ar-4%H₂-2%H₂O d) wärmebehandelt bei 1100°C für 2 h ausgelagert in Ar-4%H₂-2%H₂O (Probendicken: 0,4 mm)

In der Oxidschicht der in Ar-20%O₂ ausgelagerten Probe sind die Y-reichen Ausscheidungen sehr fein verteilt, wobei die innere Oxidationszone nicht stark ausgeprägt ist. Dem gegenüber stehen zahlreiche sehr grobkörnige Yttriumaluminatausscheidungen in der Oxidschicht der in Ar-4%H₂-2%H₂O ausgelagerten Proben. Die Aluminiumoxidschicht erscheint ebenfalls deutlich dünner als

die auf den in Ar-20%O₂ ausgelagerten Proben. Die Abnahme der Wachstumsrate von Aluminiumoxid wird durch verstärkte innere Oxidation von Yttrium und den nachfolgenden Einbau in die Oxidschicht kompensiert.

Wenn die freistehenden Schichten einer Wärmebehandlung bei 1100°C ausgesetzt worden waren, war die Massenänderung bei Auslagerung in Ar-20%O₂ größer als bei Auslagerung in Ar-4%H₂-2%H₂O. In Ar-4%H₂-2%H₂O ist die Aluminiumoxidschicht dünner, wobei sich die innere Oxidationszone stark ausgedehnt hat. Die yttriumreichen Oxidausscheidungen sind grob und sehr stark in die Länge gezogen.

Mögliche Erklärungen für diese phänomenologischen Unterschiede werden im Folgenden diskutiert. Während einer Vakuumwärmebehandlung bei 900°C bildet sich auf der Oberfläche Aluminiumoxid aus. Der Fluss von Sauerstoff in Richtung der Grenzfläche von Metall wird durch den Potentialgradienten zwischen Gasatmosphäre und Grenzfläche Metall/Oxid bestimmt (32).

$$J_o = -D_o \cdot \frac{d\mu_o}{dx} \quad (32)$$

Mit $d\mu_o = RTd \ln p_{O_2}$ unter der Annahme, dass D_o keine Abhängigkeit von p_{O_2} zeigt [187], folgt (33):

$$J_o = \frac{D_o RT}{X} (\ln p''_{O_2} - \ln p'_{O_2}) \quad (33)$$

Dabei beschreibt p''_{O_2} die Sauerstoffaktivität in der Atmosphäre und p'_{O_2} die Sauerstoffaktivität an der Oxid-Metall-Grenzfläche, T die temperatur, X die Oxiddicke und μ das chemische Potential. Für Atmosphären mit hohem p''_{O_2} ist der Sauerstofffluss durch die Oxidschicht größer, weil das Gefälle der Sauerstoffaktivität zwischen der Oxidoberfläche und der Grenzfläche zum Metall steiler ist. Da dies der Fall ist, so werden die Y-reichen Ausscheidungen aufgrund der höheren Oxidwachstumsrate sehr schnell in die Oxidschicht eingebaut, ohne die Möglichkeit zu haben, weiter zu wachsen. In Atmosphären mit niedrigem p''_{O_2} ist der Sauerstofffluss kleiner, so dass die Diffusion von Yttrium zu den bereits vorhandenen Ausscheidungen ausreichend schnell erfolgt, dass die Nukleation neuer Partikel verhindert wird. Die Y-reichen Ausscheidungen werden gröber.

Zusätzlich sollte man in Erinnerung behalten, dass die Wärmebehandlung bei 1100°C die Bildung von einer Y_2O_3 -Schicht direkt an der Oberfläche verursacht, die sich später in Yttrium-Aluminium-Perovskit (YAP) umwandelt (Siehe Kapitel 6). Die Perovskitverbindungen sind allgemein als sehr gute Sauerstoffionenleiter bekannt. Der schnelle Sauerstofftransport hat eine tiefere Ausdehnung der inneren Oxidationszone zur Folge. In Atmosphären mit niedrigem p_{O_2} sind die Löslichkeit und Diffusion von Sauerstoff in Metall durch Wasserstoffeffekte noch beschleunigt. Der schnelle Transport von Sauerstoff führt dazu, dass sich längliche Y-reiche Oxidausscheidungen bilden. Der Unterschied zu den bei 900°C wärmebehandelten Proben ergibt sich daraus, dass die während der Wärmebehandlung entstehende dünne Al_2O_3 -Schicht den Sauerstofftransport stärker hemmt als die Y-reiche Schicht.

Es muss erwähnt werden, dass sich während der Auslagerung in Ar-4% H_2 -2% H_2O Gasblasen im Material gebildet haben. Der Gasdruck war so hoch, dass sich das Metall stark verformt hat und große Ausbeulungen aufweist (Abbildung 132).

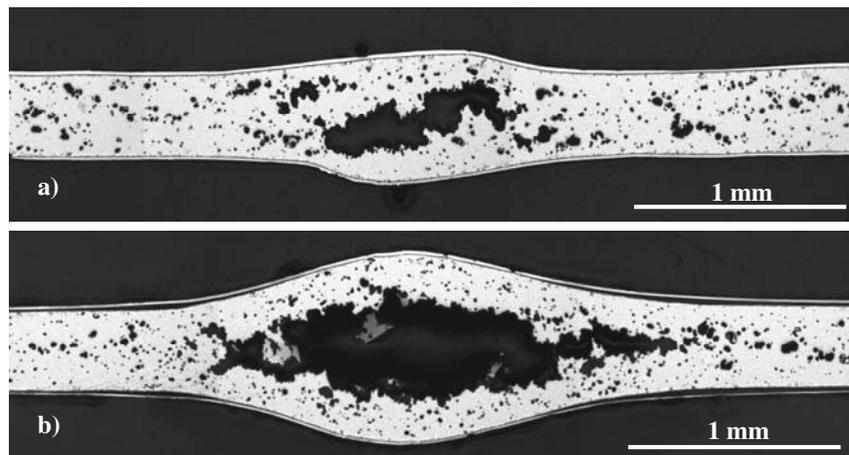


Abbildung 132: Metallographische Querschliffe der freistehenden Schichten der Legierung High Y ausgelagert für 72h bei 1100°C in Ar-4% H_2 -2% H_2O in einer Thermowaage a) wärmebehandelt bei 1100°C für 2h b) nach Wärmebehandlung bei 900°C für 24h

Eine nähere Untersuchung der Poren ergab, dass die Porenoberfläche oxidfrei blieb, was darauf hindeutet, dass Wasserdampf für die Blasenbildung nicht verantwortlich war (Abbildung 133).

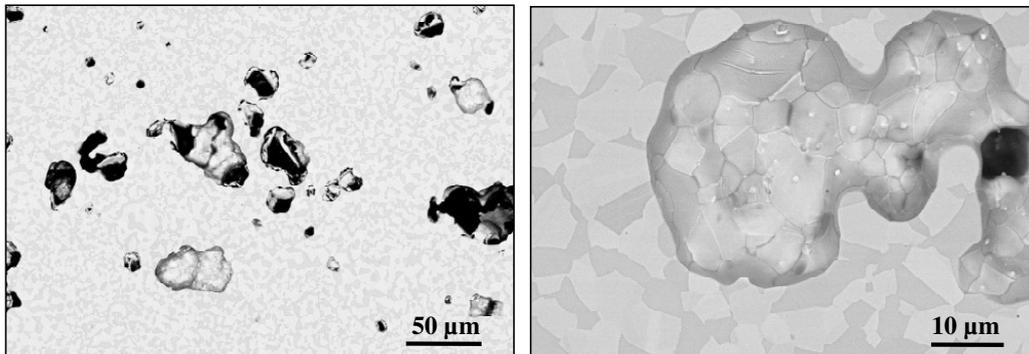


Abbildung 133: REM-Bilder des Querschliffs der freistehenden Schicht der Legierung High Y ausgelagert für 72h bei 1100°C in Ar-4%H₂-2%H₂O in einer Thermowaage nach Wärmebehandlung bei 1100°C für 2h

11.3.4 Blasenbildung in wasserstoffhaltigen Atmosphären

Grundsätzlich sind drei Mechanismen, die für die Blasenbildung in Ar-4%H₂-2%H₂O verantwortlich sein können, denkbar (Vgl. Abbildung 134):

- I. **Wasserstoffrekombination an internen Defektstellen:** Die Absorption von Wasserstoff in Metallen kann während einer Vielzahl von technischen Prozessen erfolgen, wie Gießen, Schmieden, Wärmebehandlungen, Schweißen oder während des Betriebseinsatzes [188-190]. Wird der externe Wasserstoffdruck nach Absorption reduziert, so ist die Diffusion von Wasserstoff aus dem Metall heraus nötig, damit das thermodynamische Gleichgewicht wieder erreicht werden kann. Die Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff in Metall hat eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Wird die Temperatur rapide abgesenkt, kann unter Umständen die Diffusion aus dem Metall nicht schnell genug erfolgen, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, was zu einer Übersättigung des Metallgitters mit Wasserstoff führen kann [191]. Lokale Gleichgewichte stellen sich im Metallgitter durch Rekombination zu molekularem Wasserstoff an internen Defektstellen ein. Auch chemische Reaktionen an der Metalloberfläche (z.B. Korrosion) können zu einer Übersättigung des Metallgitters mit Wasserstoff führen, weil der effektive Wasserstoffpartialdruck um ein Vielfaches größer sein kann als der Gleichgewichtsdruck [192]. Die entstehende Übersättigung ruft im Anschluss die Ausscheidung von molekularem Wasserstoff im Metall sowie die Bildung von Blasen hervor.

II. Wasserdampfentwicklung durch Reduktion innerer Oxide: damit sich diese Form des Wasserstoffangriffs entwickeln kann, müssen folgende zwei Bedingungen erfüllt sein: 1. das Metall muss mit Sauerstoff nicht lösliche Oxide bilden und 2. Wasserstoff muss in der Lage sein, solche Oxide nach folgender chemischer Gleichung zu reduzieren (34):



und als Folge hohe Wasserdampfdrücke aufbauen. Die erste Bedingung ist keine notwendige. In Legierungen mit hoher Sauerstofflöslichkeit, z.B. Kupferlegierungen wurde nachgewiesen, dass atomarer Wasserstoff mit dem in Kupfer gelösten Sauerstoff reagieren kann, um Wasserdampf zu bilden (Wasserstoffkrankheit) [193, 194].

III. Methanentwicklung aufgrund der Auflösung von Carbiden: In Stählen kann eine Reaktion zwischen Wasserstoff und Carbiden stattfinden, was zu einer Bildung von Methan führt (35):



Da Methan in Stahl nicht löslich ist, baut er in den Fehlstellen hohe Drücke auf, die schließlich zu Werkstofftrennungen und Verformungsbrüchen führen (Druckwasserstoffangriff) [195]. Die Anfälligkeit für den Wasserstoffangriff wird hauptsächlich vom Typ der Karbidphasen beeinflusst. Das Zulegieren mit effektiven karbidbildenden Elementen in ausreichender Menge, um den gesamten Kohlenstoff in Karbidphasen zu binden, hat sich als effektives Mittel erwiesen, den Wasserstoffangriff zu unterdrücken. So wurden druckwasserstoffbeständige Stähle, deren Widerstandsfähigkeit gegen Entkohlung durch Zulegieren von Chrom und Molybdän erheblich zunimmt, entwickelt. Die wesentlich gesteigerte Beständigkeit beruht auf der Bildung der im Vergleich zu Eisencarbid (Fe_3C) thermodynamisch stabileren Carbide der Form $M_{23}C_6$ und M_7C_3 .

Die Wasserstoffrekombination (I.) erscheint als der wahrscheinlichste Mechanismus, der für die Schädigung der in Ar-4% H_2 -2% H_2O ausgelagerten Proben verantwortlich ist, und zwar aufgrund folgender Überlegungen.

Die Wasserdampfbildung durch Reaktion des eindiffundierenden Wasserstoffs mit Sauerstoff der während der Herstellung intern oxidierten Partikel in der Legierung kann ausgeschlossen werden, weil:

1. die Blasenoberfläche nicht oxidiert ist, obwohl der Sauerstoffpartialdruck im Wasserdampf dazu ausreichen würde
2. nach dem Spritzen des Materials im Materialinneren sehr stabile Oxide Al_2O_3 , Y_2O_3 und verschiedene Yttriumaluminat (YAG, YAP) vorhanden sind.

Die Methanbildung erscheint ebenfalls unwahrscheinlich vor dem Hintergrund, dass

1. nur wenig Kohlenstoff in den Legierungen vorhanden ist (chemische Analysen ergaben Kohlenstoffgehalte im Bereich zwischen 30-50ppm) und
2. die Schichten teilweise hohe Cr-Gehalte aufweisen und somit stabile M_{23}C_6 -Karbide bilden können.

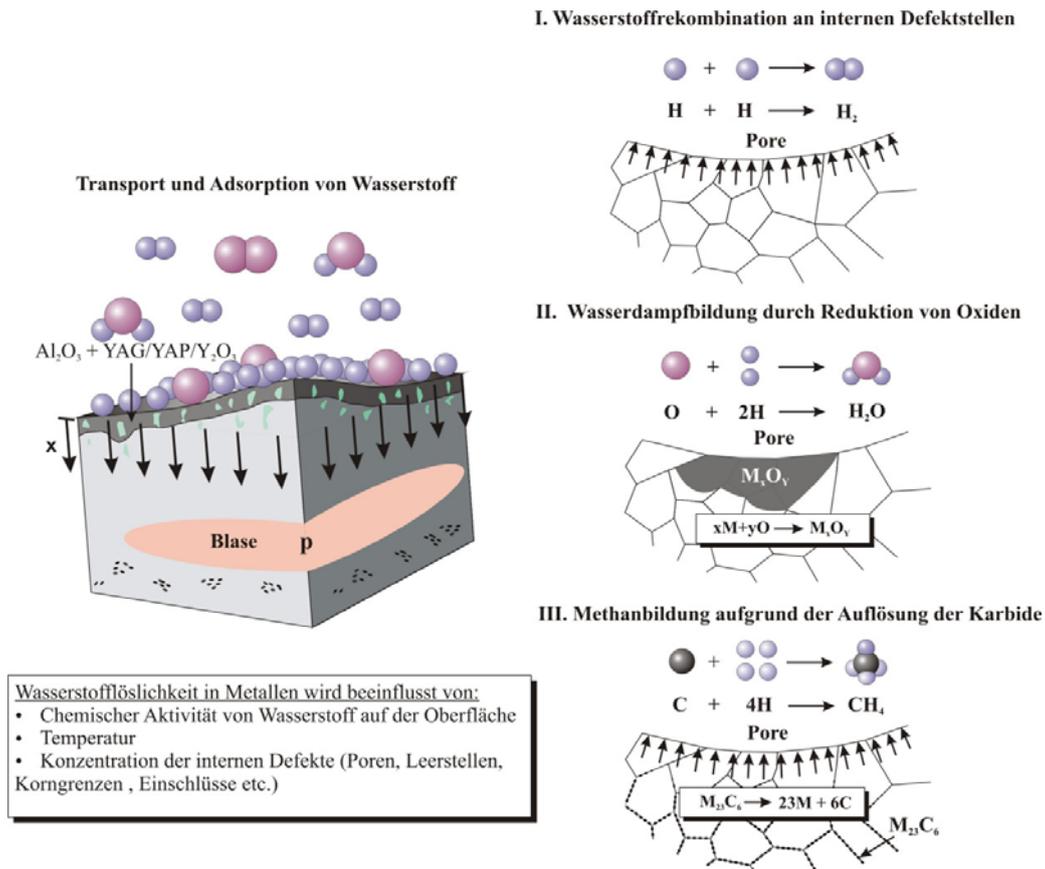


Abbildung 134: Mögliche Mechanismen hinter der Blasenbildung in Ar-4% H_2 -2% H_2O

11.3.5 Druckaufbau im Material aufgrund der Wasserstoffrekombination

Der Prozess der Wasserstoffrekombination an internen Defektstellen (Poren, Leerstellen, usw.) beinhaltet fünf unterschiedliche Schritte:

I. Adsorption von Wasserstoff auf der Metalloberfläche:

Der molekulare Wasserstoff ist zu groß, um in die Metalloberfläche einzudringen und muss deswegen vorher in zwei einzelne Atome dissoziieren (36):



mit einer Dissoziationsenthalpie von $430 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Das Gleichgewicht der stark endothermen Reaktion liegt weit auf der Seite des molekularen Wasserstoffs. Die Reaktion besitzt bei Raumtemperatur die Gleichgewichtskonstante K (37)[196]:

$$K = p^2_H / p_{H_2} = 1.6 \cdot 10^{-71} \quad (37)$$

Dass Wasserstoff trotz der hohen Dissoziationsenthalpie und des minimalen Dissoziationsgrads von $1.6 \cdot 10^{-71}$ in ausreichendem Maße angeboten wird, ist in der Tatsache begründet, dass die Lösung ihren Ausgang nicht vom freien sondern vom oberflächlich gebundenen, atomaren Wasserstoff nimmt. Es sind zwei Wege bekannt, auf denen die Dissoziation von Wasserstoff erfolgen kann, elektrochemisch oder durch Chemisorption.

Trifft ein Wasserstoffmolekül auf die Metalloberfläche, so gerät es in das Kräftefeld der schwachen Van-der-Waals-Kräfte und wird zur Oberfläche hin angezogen (Physisorption). Aufgrund der Einwirkung dieser Kräfte befindet sich das Wasserstoffmolekül in einem polarisierten Zustand. Um als Molekül noch näher an die Oberfläche heranzukommen, wären sehr große Kräfte nötig. Genau an der Stelle überschreitet die Enthalpie der **Chemisorption** (abhängig vom Metall im Bereich zwischen 500 und $600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) die Dissoziationsenthalpie für den molekularen Wasserstoff ($430 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), der nun in zwei individuelle Atome gespalten wird [192].

Auch durch Korrosionsvorgänge (**elektrochemische Spaltung**) kommt es zur Entstehung von atomarem Wasserstoff nach der Reaktion (38) [192]:



Der meiste Wasserstoff rekombiniert zu diatomarem gasförmigem Wasserstoff, ein Teil allerdings dringt in die Metalloberfläche ein und geht in Lösung. Die Löslichkeit von Wasserstoff in Metall wird von dem Sieverts'schen Gesetz bestimmt. Nach dem Sieverts'schen Gesetz für die Wechselwirkung zwischen Metall und Wasserstoff ergibt sich die Gleichgewichtslöslichkeit von Wasserstoff im Metall aus der folgenden Gleichung (39) [197]:

$$C_H = A \cdot (p_{H_2})^{0.5} \quad (39)$$

mit der Sauerstofflöslichkeit C_H , Sieverts-Konstante A , allgemeinen Gaskonstante R , Temperatur T und Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} . Die Sieverts-Konstante kann dabei folgendermaßen beschrieben werden [197] (40):

$$A = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H_H}{RT}\right) \quad (40)$$

mit ΔS als Lösungsentropie und ΔH_H als Lösungswärme. Der gelöste Wasserstoff belegt vorzugsweise Zwischengitterplätze des Metallgitters. In realen fehlerbehafteten Metallgittern existieren jedoch neben der interstitiellen Löslichkeit auch andere Lösungszustände, woraus sich deutlich größere Löslichkeiten ergeben können, als vom Sieverts'schen Gesetz vorausgesagt. So kann sich Wasserstoff auch in Gitter- oder Gefügefehlerstellen, wie Mikroporen, Leerstellen, Versetzungen, Einschlüssen usw., aufhalten [198-200].

II. Diffusion von Wasserstoffatomen/Protonen von der Oberfläche in das Materialinnere

Der gelöste Wasserstoff diffundiert als interstitielles Atom/Proton über die Zwischengitterplätze (Tetraeder oder Oktaederplätze) im Wirtsgitter ins Materialinnere [201].

III. Übergang aus dem Lösungszustand in den chemisorbierten Zustand auf der Porenoberfläche

Der gelöste Wasserstoff auf einer interstitiellen Position im Metallgitter hat eine andere potentielle Energie als der gelöste Wasserstoff in einem Defekt. Aufgrund dieser Potentialdifferenz besteht eine Triebkraft für den gelösten Wasserstoff den energiereicheren

Lösungszustand gegen den energieärmeren chemisorbierten Zustand in einem Defekt (z.B. Pore) zu tauschen [202].

IV. Rekombination zu Wasserstoff

Rekombiniert Wasserstoff an Fehlstellen im Metall, so baut der molekulare Wasserstoff aufgrund des ganz auf der Seite des Moleküls liegenden Gleichgewichts hohe Drücke auf. Die Rekombination läuft schneller und viel häufiger ab als Dissoziation, für die große Energiemengen aufgewandt werden müssen. Dadurch steigt die Verweildauer von Wasserstoff an Defektstellen im Vergleich zu den normalen interstitiellen Positionen im Gitter. Mit der Zeit stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen gelöstem Wasserstoff im Metallgitter, adsorbiertem Wasserstoff auf der Metalloberfläche und molekularem Wasserstoff in der Blase ein (41).

$$\mu_{H,Oberfläche} = \mu_{H,gelöst} = \mu_{H,interneOberfläche} = \mu_{H_2,Blase} \quad (41)$$

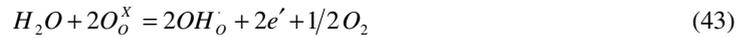
Der augenscheinliche Widerspruch der Diffusion von Wasserstoff gegen den chemischen Potentialgradienten, aus der Gasphase mit niedriger Wasserstoffaktivität (ca. 0,04 bar) in die unter hohem Druck entstehenden Gasblasen mit hoher Wasserstoffaktivität, kann mit der Thermodynamik nur dann in Einklang gebracht werden, wenn die Wasserstoffaktivität auf der Metalloberfläche erheblich größer ist als die in der Gasphase. Die erhöhte Wasserstoffaktivität auf der Oberfläche ist nur dann möglich, wenn Wasserstoff aufgrund der Reaktion von Aluminium aus der Legierung mit Wasserdampf oder anderen OH-Spezies entsprechend der Gleichung gespalten wird (42):



Die effektive Aktivität des atomaren Wasserstoffs ist dann um das Vielfache größer als die Gleichgewichtsaktivität, was zu einer Übersättigung des Metallgitters führt.

Die nächste Frage nach den Wegen, auf denen Wassermoleküle oder andere OH-Verbindungen die Metall-Oxid-Grenzfläche erreichen, muss allerdings noch beantwortet werden. Denn nach der gängigen Theorie können Protonen aufgrund der geringen Größe reguläre oder interstitielle Gitterplätze in Oxiden nicht besetzen und sind immer in eine Elektronenwolke des Sauerstoffions eingebettet. Die Protonen sind also immer an ein Sauerstoffion gebunden und erzeugen ein

Hydroxiddefekt im Gitter mit der effektiven Ladung +1. Die Lösung von Protonen aus dem Wasserdampf im Oxid lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben [203] (43):



Das aufgenommen Proton wird zwischen den benachbarten Sauerstoffionen ausgetauscht, also zwischen einem Hydroxidion und einem benachbarten Sauerstoffion. Damit Protonen solche Sprünge vollführen können, muss es zu einer strukturellen Reorganisation im Gitter kommen, normalerweise durch Rotation des Hydroxidions. Dieser Transportmechanismus wird auch als Grotthus-Mechanismus bezeichnet und ist allgemein für den Wasserstofftransport in Oxiden akzeptiert [204, 205].

Obwohl H_3O^+ oder OH^+ als interstitielle Ionen aufgrund des kleineren Radius durchaus größere Mobilität haben können als O^{2-} , insbesondere bei Oxiden mit offenen Anionenuntergittern (z.B. Y_2O_3 [206]), konnte deren Beteiligung an den Wasserstofftransportprozessen nicht bewiesen werden. Für viele kristalline Metalloxide (TiO_2 [207], ZnO [208], Yb-dotiertes $SrCeO_3$ [209], $BaCeO_3$ [210]) konnte allerdings nachgewiesen werden, dass nur der Transport der „freien“ Protonen nach dem Grotthus-Mechanismus von Bedeutung ist. In reinem Aluminiumoxid muss deshalb der Transport von H_2O oder anderen OH-Spezies ausgeschlossen werden. Prinzipiell wäre diese Annahme richtig, wenn die Untersuchung der Oxidschichtmorphologie ergeben hätte, dass die Oxidschicht kein reines Aluminiumoxid enthält, sondern von vielen yttriumhaltigen Oxiden durchsetzt ist, die in ihrer Entwicklung viele Phasentransformationen ($Y_2O_3 \rightarrow YAP \rightarrow YAG$) durchgemacht haben. Diese Phasentransformationen ziehen nicht nur eine deutliche Volumenänderung nach sich [211], die zur Mikrorissbildung führen kann, sondern bringen Defekte in Form von Leerstellen in das Oxidgitter hinein. Dieses Oxid ist daher nicht „gasdicht“, sondern bietet viele Zugangswege für Gasspezies aus der Atmosphäre.

Eine weitere Beobachtung aus den durchgeführten Experimenten bestand darin, dass die Legierung Beta offenbar keine Blasenbildung aufweist, im Gegensatz zu den Legierungen High Y und Gamma. Bevor wir auf die werkstoffspezifischen Unterschiede der unterschiedlichen Legierungen eingehen, muss in Erinnerung gerufen werden, dass die Legierung Beta bei $1100^\circ C$ nur aus β -NiAl besteht, die Legierung Gamma und High Y aus γ -Ni bzw. γ -Ni und β -NiAl.

γ -Ni und β -NiAl unterscheiden sich deutlich hinsichtlich der Löslichkeit von Wasserstoff. Während γ -Ni bei 1100°C eine Löslichkeit von ca. 8.7×10^{-3} Wasserstoffatome pro Metallatom [212] aufweist, löst β -NiAl nur 1.19×10^{-4} Wasserstoffatome pro Metallatom [213].

Zur Diffusion nutzt der gelöste Wasserstoff, je nach Werkstoff Tetraeder- und Oktaederplätze im Wirtsgitter. Im krz-Gitter werden die Tetraederplätze verwendet, während im kfz-Gitter die Oktaederplätze bevorzugt werden. Der Vergleich der Wasserstoffdiffusion in krz- und kfz-Metallen zeigt generell höhere Werte und niedrigere Aktivierungsenthalpien für den Diffusionskoeffizienten in Metallen mit kubischraumzentriertem Gitter. Diese Tatsache wurde von Völkl et al. anhand von Diffusionsversuchen an Pd_{0.47}Cu_{0.53} nachgewiesen [214]. Sie konnten in dieser Legierung die Diffusion in der abgeschreckten metastabilen kfz-Phase über einen weiten Temperaturbereich messen, was einen Vergleich mit der stabilen krz Phase ermöglichte. Die Ergebnisse wiesen darauf hin, dass die Größe des Diffusionskoeffizienten direkt von der Gitterstruktur abhängt. Diese systematischen Unterschiede für die Wasserstoffdiffusion in krz und kfz Gitter sind den unterschiedlichen Entfernungen zwischen den einzelnen Wasserstoffaufenthaltsplätzen zuzurechnen. Diese Entfernungen sind in krz-Metallen kleiner (Tetraederplätze) als in kfz-Metallen (Oktaederplätze). Diese Tatsache verursacht letztlich niedrigere Aktivierungsenergien bzw. erhöht die Wahrscheinlichkeit für Tunneleffekte in krz-Gittern [201, 214].

γ -Ni besitzt die kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur, während β -NiAl die kubische B2 (CsCl)-Gitterstruktur hat. Die B2 Kristallgitter von β -NiAl enthält drei verschiedenen Zwischengitterplätze, an denen sich Wasserstoff aufhalten kann [213]. Das sind zum einen ein tetraedrischer Zwischengitterplatz und zwei unterschiedliche oktaedrische Zwischengitterplätze. Unter Berücksichtigung dieser oben beschriebenen Theorie müsste der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in β -NiAl aufgrund der vorhandenen tetraedrischen Zwischengitterplätze erheblich größer sein als der in γ -Ni. Aufgrund größerer Mobilität müsste die Verweildauer von Wasserstoff im β -NiAl-Gitter niedriger sein, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination abnehmen sollte.

Zuletzt entscheiden auch mechanische Eigenschaften der Werkstoffe, ob eine Schädigung auftritt. Es ist zu erwarten, dass sich entsprechend der mechanischen Werkstoffeigenschaften auch die kritischen Wasserstoffkonzentrationen im Material, die zur Auslösung der Porenbildung benötigt werden, für β -NiAl und γ -Ni stark variieren.

11.3.6 Diskussion

Damit die beobachtete wasserstoffinduzierte Schädigung auftreten kann, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Hohe Löslichkeit von Wasserstoff im Metall: der sich entwickelnde Gasdruck ist eine Funktion des im Gitter gelösten Wasserstoffs.
- Geringe Festigkeitswerte von Metall bei hohen Temperaturen: ob es zur Schädigung durch Blasenbildung kommt, wird auch von den mechanischen Kennwerten des Werkstoff (Streckgrenze R_e , Zugfestigkeit R_m , Zähigkeit usw.) bestimmt.
- Niedriger Diffusionskoeffizient von gelöstem Wasserstoff im Metall
- Hohe Wasserstoffaktivität an der Metalloberfläche aufgrund der Oxidationsreaktion: die Menge des gelösten Wasserstoffs hängt nicht nur vom Werkstoff sondern auch von der Wasserstoffaktivität auf der Oberfläche ab aufgrund der stattfindenden Korrosionsvorgänge

Geeignete Maßnahmen gegen die Schädigung wären die Auswahl eines Materials mit geringerer Wasserstofflöslichkeit, höheren Festigkeitskennwerten und Wasserstoffdiffusionskoeffizienten oder der Einsatz eines Beschichtungsverfahrens, bei dem weniger Defekte in das Material eingebracht werden. Eine geeignete Maßnahme wäre auch die Reduktion des Yttriumreservoirs in der Haftvermittlerschicht, weil Al_2O_3 seine guten Barriereigenschaften gegen Wasserstoff durch Einbau yttriumreicher Oxidphasen verliert. Diese bringen aufgrund der Umwandlungsreaktionen zahlreiche Defekte (Risse, Poren, Leerstellen usw.) in die Oxidschicht ein, die das Eindringen von Wasser oder anderen OH-Verbindungen zu der Oxid-Metall-Grenzfläche ermöglichen. Dort angelangt, reagieren diese Spezies mit dem Aluminium aus der Legierung zu Al_2O_3 und setzen dabei Wasserstoff frei, der lokal eine chemische Aktivität erreicht, die die Gleichgewichtsaktivität der Gasphase um viele Größenordnungen übersteigen kann.

Um diese Annahmen zu bestätigen, wurden freistehende MCrAlY-Schichten mittels Vakuumplasmaspritzens hergestellt, wobei der Sauerstoffpartialdruck in der Vakuumkammer gezielt so variiert wurde, dass Schichten mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten entstanden. Bei hohem Sauerstoffpartialdruck in der VPS-Kammer enthielt auch die entsprechende freistehende Schicht einen höheren Sauerstoffgehalt, während bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck Schichten mit niedrigem Sauerstoffgehalt hergestellt wurden. Diese unterschiedliche Behandlung sollte sicherstellen, dass die Beschichtung mit hohem Sauerstoffgehalt die reaktiven Elemente nur in Form stabiler Oxidverbindungen enthält, die weitestgehend immobil sind, während die Beschichtung mit niedrigem Sauerstoffgehalt „freie“ reaktive Elemente besitzt, die in die thermisch

aufwachsende Oxidschicht während der Auslagerung eingebaut werden. Das eingesetzte Material war eine NiCoCrAl-Schicht mit nomineller Zusammensetzung (in Gew.-%) 20 Kobalt, 17 Chrom, 0,28 Silizium, 0,6 Yttrium und 0,3 Hafnium. 2 mm dicke Schichten wurden auf Stahlplatten mittels VPS gespritzt. Für die Oxidationsexperimente wurden Proben mit den Dimensionen 10 x 10 x 1,5 mm durch Funkenerosion vorbereitet und anschließend auf eine Dicke von 0,4 mm geschliffen. Diese Proben wurden im Anschluss bei 1100°C in Ar-4% H_2 -2% H_2O für 72h oxidiert. Die Makroaufnahmen in Abbildung 135 zeigen, dass die freistehenden Schichten gespritzt in einer



Abbildung 135: Metallographische Querschliffe der freistehenden MCrAlY-Schichten nach Auslagerung bei 1100°C für 72h in Ar-4% H_2 -2% H_2O a) Schicht mit niedrigem Sauerstoffgehalt und b) Schicht mit hohem Sauerstoffgehalt

Die einzelnen freistehenden Schichten weisen erhebliche Unterschiede hinsichtlich der Oxidschichtmorphologie auf. Die Oxidschicht auf der Probe mit hohem Sauerstoffgehalt ist sehr dünn, wobei die reaktiven Elemente nur sporadisch eingebaut werden. Die freistehende Schicht mit geringem Sauerstoffgehalt ist dagegen charakterisiert durch eine stark nach innen wachsende Oxidschicht begleitet von starker innerer Oxidation, wie bereits in Abschnitt 6.2 gezeigt wurde (Abbildung 136). Das schnelle Oxidwachstum ist darauf zurückzuführen, dass reaktive Elemente im großen Umfang in die Oxidschicht eingebaut werden, so schnelle Diffusionswege für Sauerstoff bereitstellen und den Oxidationsangriff stark beschleunigen.

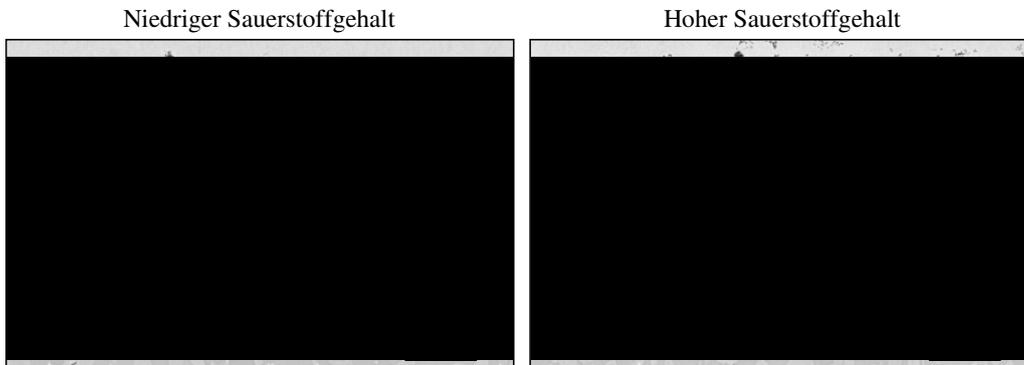


Abbildung 136: REM-Aufnahmen von metallographische Querschliffe der freistehenden MCrAlY-Schichten nach Auslagerung bei 1100°C für 72 h in Ar-4% H_2 -2% H_2O a) Schicht mit niedrigem Sauerstoffgehalt und b) Schicht mit hohem Sauerstoffgehalt

Offenbar bietet die „reiner“ Al_2O_3 -Schicht einen viel besseren Schutz gegen einen Wasserstoffangriff, als die von vielen RE-reichen Oxiden durchsetzte Oxidschicht. Offensichtlich ermöglicht die inhomogene Oxidschicht der Proben mit niedrigem Sauerstoffgehalt in dem Coating das Eindringen von Wasserdampf durch die Oxidschicht an die Oxid-Metall-Grenzfläche, wo infolge der Oxidation von Al lokal eine hohe Wasserstoffaktivität entsteht. Diese führt zu einer Übersättigung des Metallgitters mit Wasserstoff, was sich in Druckaufbau an Defektstellen als Folge der Wasserstoffrekombination äußert.

Dieses Ergebnis könnte wichtige Implikationen beim Einsatz von MCrAlY's als Overlay-Coatings oder als Bondcoats für Wärmedämmschichten auf Turbinenschaufeln haben. Denn setzt sich der momentane Trend der Energiewirtschaft in Richtung Kohlevergasung fort, so müssten die Gasturbinen künftig bei höheren Wasserstoff und Wasserdampfgehalten betrieben werden. Bedenkt man, dass die Hersteller von Wärmedämmschichten aufgrund der Kenntnis, dass Yttrium während der Herstellung verloren geht, bestrebt sind, MCrAlY-Bondcoats mit höheren Y-Gehalten aufzutragen, könnte dieser Befund schwerwiegende Konsequenzen für die Lebensdauer der Wärmedämmschichten haben. Hohe Yttriumgehalte führen zum massiven Einbau von Yttrium in die Oxidschicht, wodurch diese für Wasserstoff durchlässiger wird. Der Druckaufbau durch Rekombination von Wasserstoff an Defektstellen im Bondcoat sollte zu einer massiven Deformation der MCrAlY-Schicht und damit in letzter Konsequenz zu einer Verkürzung der Lebensdauer der Wärmedämmschicht führen.

12. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss fünf unterschiedlicher MCrAlY-Haftvermittlerschichten (Bondcoats) die Lebensdauer von EB-PVD-Wärmedämmschichtsystemen bei zyklischer Temperaturbelastung untersucht. Anhand der ermittelten Lebensdauerergebnisse lässt sich für EB-PVD-Wärmedämmschichtproben aussagen, dass offenbar eine reine, fehlerfreie Oxidschicht mit einer glatten Grenzfläche Oxid/Haftvermittlerschicht die Lebensdauer bei zyklischer Oxidation nicht unbedingt erhöht. Der an Defektstellen entstehende Riss erfährt nur wenig Widerstand bei seinem Wachstum entlang einer glatten Oxid-Metall-Grenzfläche. Durch eine Zugabe von Zirkonium zum MCrAlY-Bondcoat ließ sich das Versagen auf die Oxid-Wärmedämmschicht-Grenzfläche verschieben, wodurch offenbar mehr thermische Dehnungsenergie in das System eingeleitet werden kann, bevor ein Versagen erfolgt. Die Verschiebung des Versagensortes wurde durch eine Änderung der Oxidschichtmorphologie möglich, die im Wesentlichen auf der Einstellung einer „unebenen“ Oxid-Metall-Grenzfläche und Ausbildung einer defektbehafteten Oxidschicht beruht. Weitere Verbesserungspotentiale ergeben sich daher in erster Linie aus der Einstellung eines optimalen Y/Zr-Reservoirs.

Wie auch aus der Literatur bekannt, wurde im Rahmen der Lebensdauerexperimente eine erhebliche Streuung der ermittelten Lebensdauern festgestellt. Ein wichtiges Ergebnis bestand darin, dass nur geringe Unterschiede zwischen den Oxidschichten der Haftvermittlerschichten mit unterschiedlichen Yttriumgehalten beobachtet werden konnten. Die Ergebnisse deuteten an, dass insbesondere die reaktiven Elemente wie z.B. Y, deren Zugabe zur Verbesserung der Oxidschichthaftung benötigt wird, besonders empfindlich auf kleinste Schwankungen während des Herstellungsprozesses reagieren. Dies machte eine genauere systematische Untersuchung über den Einfluss einzelner Herstellungsschritte auf das Oxidationsverhalten der Bondcoats notwendig.

Ein besonders drastisches Beispiel für den Einfluss kleinster Variationen der Herstellungsparameter auf das Oxidationsverhalten von MCrAlY-Legierungen ergibt sich für den Fall geringfügig höherer Sauerstoffgehalte in der Spritzkammer einer VPS-Anlage. Die reaktiven Elemente, die sich durch eine starke Sauerstoffaffinität auszeichnen, reagieren mit dem Sauerstoff in der Spritzkammer und liegen dann in der Haftvermittlerschicht in Form von thermodynamisch sehr stabilen Oxiden vor. Da sie chemisch gebunden sind, können sie nicht ihren positiven Effekt auf die Oxidschichthaftung entfalten. Die Adhäsion der Oxidschicht nimmt ab, wodurch das Versagen der Haftvermittlerschicht schneller eingeleitet wird. Daher muss der Sauerstoffgehalt in der Spritzkammer als ein besonders

kritischer Faktor angesehen werden, der einen starken Einfluss auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten ausüben kann.

Eine weitere besonders wichtige Beobachtung, besteht darin, dass das für die Verbesserung der Haftung der thermisch aufgewachsenen Oxidschicht unerlässliche Yttrium, während der Wärmebehandlung nach dem Spritzprozess stark verarmt. Der Grad der Verarmung hängt sowohl vom Yttriumreservoir (Yttriumgehalt, Probendicke) in der Beschichtung als auch von den Wärmebehandlungsparametern, wie Vakuumqualität und Wärmebehandlungstemperatur ab. So wird die selektive Oxidation von Yttrium durch ein hohes Vakuum und hohe Temperatur während der ersten Wärmebehandlungsstufe gefördert. Sofern der Yttriumgehalt, die Vakuumqualität und die Wärmebehandlungstemperatur hoch sind, bildet sich auf der Oberfläche eine geschlossene Y_2O_3 -Schicht. Während der nachfolgenden Hochtemperaturauslagerung neigen solche Oberflächen zur mechanischen Verformung aufgrund zusätzlicher Wachstumsspannungen in der Al_2O_3 -Schicht normal zur Grenzfläche mit dem Metall. Die Verformung tritt nicht ein, wenn die MCrAlY-Oberfläche nach der Wärmebehandlung poliert wurde, was typischerweise bei EB-PVD-Wärmedämmschichten geschieht. Der positive Effekt auf die Lebensdauer bleibt allerdings aus, da Yttrium schon während der Wärmebehandlung größtenteils verbraucht wurde. Die Abhilfe könnte durch einen höheren Vakuumdruck oder eventuell niedrigere Wärmebehandlungstemperaturen geschaffen werden, was der Yttriumverarmung entgegenwirken und sich somit als vorteilhaft in Bezug auf das Oxidationsverhalten von MCrAlY-Bondcoats und folglich die Lebensdauer von Wärmedämmschichten erweisen sollte.

Weitere Untersuchungen an freistehenden MCrAlY-Schichten haben ergeben, dass auch geometrische Effekte eine erhebliche Rolle hinsichtlich der Oxidwachstumsraten und -haftung spielen. So bestimmt z.B. auch die Dicke der Beschichtung neben dem Yttriumgehalt das Yttriumreservoir in der Haftvermittlerschicht. Je größer das Reservoir, desto mehr yttriumreiche Oxide können in die Oxidschicht eingebaut werden und umso größer ist auch die Oxidwachstumsrate. Die Y-Pegs werden aufgrund ihrer mechanischen Verklammerungseffekte meistens als vorteilhaft für die Oxidschichtadhäsion angesehen. Ihre Vorteile werden jedoch oft durch das schnellere Oxidwachstum kompensiert. Werden solche RE-reichen Ausscheidungen sehr grob, so können sie aufgrund der Unterschiede der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Al_2O_3 und Y-reichen Oxiden sogar Orte erhöhter Spannungskonzentrationen sein, an denen Risse unter Umständen initiiert werden können.

Raue MCrAlY-Oberflächen, wie sie typischerweise in APS-Systemen vorliegen, gehen mit einer inhomogenen Yttriumanreicherung in der Oxidschicht einher. Während in den konkaven Regionen der MCrAlY-Haftvermittlerschicht die Yttriumanreicherung (in Form von Yttriumaluminaten)) stark ausgeprägt ist, bleiben die konvexen Regionen weitgehend von Yttriumeinbau ausgeschlossen. Die Triebkraft für die Anreicherung an der Oberfläche ergibt sich aus dem steileren Konzentrationsgradienten in den konkaven Oberflächenbereichen. Die nahezu reine Al-Oxidschicht ohne Y-Pegs, die in den konvexen Bereichen der Oberfläche vorherrscht, bietet weniger Widerstand gegen Ablösung vom Metallsubstrat. Das Versagen fängt hier an, auch weil dies Orte sind, an denen geometrisch bedingt Zugspannungen senkrecht zur Oberfläche auftreten. Eine weitere Implikation bei rauen Bondcoatoberflächen entsteht aus der Beobachtung, dass die Rauigkeit in der Anfangsphase der Oxidation die Bildung nicht schützender Oxide anderer Legierungselemente fördert. Das große Oberflächen-Volumen-Verhältnis in den konvexen Bereichen führt dazu, dass das Angebot an Aluminium anfänglich nicht ausreicht, um eine geschlossene Al_2O_3 -Schicht zu bilden. Oxidspinelle, die mechanisch als Schwachpunkte im Verbund beachtet werden müssen, sind Orte, wo Rissentstehung und -fortschritt bevorzugt auftreten, wodurch das Versagen beschleunigt wird.

Für die mehrphasige yttriumreiche ($\gamma+\beta$)-Haftvermittlerschicht, sowie Haftvermittlerschichten aus β -NiAl und γ -Ni(Co,Cr,Al) konnte eine Korrelation zwischen dem physikalischen Wärmeausdehnungskoeffizienten und der Phasenentwicklung in einem Temperaturbereich zwischen 500°C und 1100°C hergestellt werden. Im Rahmen der diskontinuierlichen Lebensdaueruntersuchungen an entsprechenden freistehenden MCrAlY-Schichten bei 1100°C an Luft konnte ein direkter Bezug zwischen dem Wärmeausdehnungskoeffizienten der Haftvermittlerschicht und der mittels Piezospektroskopie ermittelten Eigenspannungen in der thermisch aufgewachsenen Oxidschicht gefunden werden. Die freistehende Schicht mit den höchsten Eigenspannungen wies dabei die kürzeste Zeit bis zum Abplatzen der Aluminiumoxidschicht auf, während die mit dem niedrigsten Eigenspannungen entsprechend die längste Zeit bis zum Abplatzen der Oxidschicht bei gegebener Temperatur zeigte.

Analog zu den EB-PVD-Systemen wurde die Lebensdauer von APS-Wärmedämmschichten während thermischer Zyklierungsversuche ermittelt. Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass eine defektbehaftete Oxidschicht verbunden mit einem schnellen Oxidwachstum insbesondere in den konvexen Oberflächenregionen die Laufzeiten offenbar deutlich verkürzt. Poren oder Oxidspinelle schwächen die mechanische Integrität der Oxidschicht, wodurch die Rissentstehung

bzw. der schnelle Fortschritt bereits entstandener Risse ermöglicht wird. Der Einsatz eines Bondcoats aus β -NiAl hat sich als besonders vorteilhaft für die Lebensdauer von APS-Wärmedämmschichtsystemen erwiesen. Die Verlängerung der Lebensdauer im Vergleich zu Standardbondcoats beruht höchstwahrscheinlich auf einem niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten von β -NiAl, wodurch die bei Temperaturwechseln in das System eingeleiteten thermischen Dehnungen deutlich niedriger sind verglichen mit den der anderen Bondcoatvarianten. Die geringeren Triebkräfte, die die Rissbildung auslösen und den Rissfortschritt vorantreiben, führen dazu, dass das Versagen im Vergleich zu Standardbondcoatvarianten verzögert auftritt. Die Potentiale zur weiteren Lebensdauerverbesserung von APS-Wärmedämmschichten ergeben sich in erster Linie aus der Einstellung einer optimalen Grenzflächenrauigkeit zwischen der Wärmedämm- und Haftvermittlerschicht und/oder der Einstellung einer Wärmedämmschichtmorphologie mit vielen Defekten senkrecht zur Rissausbreitungsrichtung, aber auch aus Ausbildung von Oxidschichten mit einer niedrigen Defektdichte, niedriger Wachstumsrate und einer besonders starker Oxid-Bondcoat-Grenzfläche.

Weitere Versuche an den freistehenden Schichten sollten aufzeigen, wie sich wasserdampfhaltige oder sogar reduzierende Atmosphären auf Wasserstoff/Wasserdampf-Basis auf das Oxidationsverhalten der MCrAlY-Legierungen auswirken. In Wasserdampfatmosphären erhöht offenbar der durch Dissoziation entstehende Wasserstoff die Massenzunahme, indem er die Löslichkeit bzw. Diffusion von Sauerstoff in der Legierung steigert. Ähnliches wird auch in den stark reduzierenden Atmosphären wie z.B. Ar-4% H_2 -2% H_2O beobachtet. Hier wächst Al_2O_3 aufgrund des geringeren Sauerstoffangebots zwar langsamer, die innere Oxidation von Yttrium ist aufgrund der Wasserstoffeffekte dafür umso mehr ausgeprägt. Eine weitere bemerkenswerte Beobachtung besteht darin, dass in den Wasserdampfatmosphären, denen noch Wasserstoff zugegeben wurde, die freistehenden MCrAlY-Schichten zu Blasenbildung im Materialinneren tendieren. Allem Anschein nach, ist die Rekombination von gelöstem Wasserstoff an den Defektstellen im Material für den Druckaufbau in den Blasen verantwortlich. Damit die entsprechende wasserstoffinduzierte Schädigung auftreten kann, müssen allerdings folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Hohe Löslichkeit von Wasserstoff im Coating
- Geringe Festigkeitswerte des Coatings bei hohen Temperaturen
- Niedriger Diffusionskoeffizient von gelöstem Wasserstoff
- Hohe Wasserstoffaktivität an der Metalloberfläche aufgrund der Korrosionsreaktion.

Geeignete Maßnahmen gegen die Schädigung wären die Auswahl eines Materials mit geringerer Wasserstofflöslichkeit, höheren Festigkeitskennwerten und Wasserstoffdiffusionskoeffizienten oder

der Einsatz eines Beschichtungsverfahrens, bei dem weniger Defekte in das Material eingebracht werden. Eine geeignete Maßnahme wäre auch die Reduktion des Yttriumreservoirs in der Haftvermittlerschicht, weil Al_2O_3 seine guten Barriereigenschaften gegen Wasserstoff durch Einbau großer Anteile yttriumreicher Oxidphasen verliert. Diese bringen aufgrund der zahlreichen Umwandlungsreaktionen zahlreiche Defekte (Risse, Poren, Leerstellen usw.) in die Oxidschicht ein, die das Eindringen von Wasser oder anderen OH-Verbindungen zu der Oxid-Metall-Grenzfläche ermöglichen. Dort angelangt, reagieren diese Spezies mit dem Aluminium aus der Beschichtung zu Al_2O_3 und setzen dabei Wasserstoff frei, der lokal eine chemische Aktivität erreicht, die die der Gasphase um viele Größenordnungen übersteigen kann. Die Yttriumkonzentration kann allerdings nicht beliebig gesenkt werden, weil sonst die Oxidschichthaftung verringert wird.

13. Literaturverzeichnis

1. IEA, World Energy Outlook 2004, International Energy Agency, Paris, France.
2. E. Jochem, P. Radgen, C. Schmid, W. Mannsbart, W. Pffafenberger, W. Schulz, A. Voss, M. Blesl, U. Fahl, J. Zschernig, J. Sager, H. Fahlenkamp, D. Hölder, C. Dötsch, *Studie: Pluralistische Wärmeversorgung*. 2000, Frankfurt: Arbeitsgemeinschaft Fernwärme,
3. C. Lechner, J. Seume, *Stationäre Gasturbinen*, VDI-Buch. 2003, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 978-3-540-42831-2
4. N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications, *Science* 296(5566), (2002), pp. 280-284
5. M. Peters, C. Leyens, U. Schulz, W.A. Kaysser, EB-PVD Thermal Barrier Coatings for Aeroengines and Gas Turbines, *Advanced Engineering Materials* 3(4), (2001), pp. 193-204
6. D.R. Clarke, C.G. Levi, Materials design for the next generation thermal barrier coatings *Annual Review of Materials Research* 33(1), (2003), pp. 383-417
7. B. Gleeson, Thermal Barrier Coatings for Aeroengine Applications, *Journal of Propulsion and Power* 22(2), (2006), pp. 375-383
8. M. Konter, M. Thumann, Materials and manufacturing of advanced industrial gas turbine components, *Journal of Materials Processing Technology* 117(3), (2001), pp. 386-390
9. G. Kool, Current and future materials in advanced gas turbine engines, *Journal of Thermal Spray Technology* 5(1), (1996), pp. 31-34
10. J. Nicholls, Designing oxidation-resistant coatings, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 52(1), (2000), pp. 28-35
11. J.R. Nicholls, N.J. Simms, W.Y. Chan, H.E. Evans, Smart overlay coatings -- concept and practice, *Surface and Coatings Technology* 149(2-3), (2002), pp. 236-244
12. D. Clemens, Einfluß von Silicium und Titan auf das Oxidationsverhalten von MCrAlY-Legierungen, (1997), RWTH Aachen, Aachen
13. U. Täck, The Influence of Cobalt and Rhenium on the Behaviour of MCrAlY Coatings, (2004), Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg
14. W. Beele, N. Czech, W.J. Quadackers, W. Stamm, Long-term oxidation tests on a Re-containing MCrAlY coating, *Surface and Coatings Technology* 94-95, (1997), pp. 41-45
15. S. Bose, *High Temperature Coatings*. 2007: Elsevier Science & Technology Books, 0750682523
16. R. Miller, Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions, *Journal of Thermal Spray Technology* 6(1), (1997), pp. 35-42
17. U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher, C. Leyens, Review on Advanced EB-PVD Ceramic Topcoats for TBC Applications, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 1(4), (2004), pp. 302-315
18. R.G. Wellman, J.R. Nicholls, A review of the erosion of thermal barrier coatings, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40(16), (2007), pp. R293-R305
19. J.H. Zaat, A Quarter of a Century of Plasma Spraying, *Annual Review of Materials Science* 13(1), (1983), pp. 9-42
20. J.R. Nicholls, M.J. Deakin, D.S. Rickerby, A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings, *Wear* 233-235, (1999), pp. 352-361
21. U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.-M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, M. Caliez, Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings, *Aerospace Science and Technology* 7(1), (2003), pp. 73-80

22. M. Peters, K. Fritscher, G. Staniek, W.A. Kaysser, U. Schulz, Design and Properties of Thermal Barrier Coatings for advanced turbine engines, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 28(8), (1997), pp. 357-362
23. T.E. Strangman, Thermal barrier coatings for turbine airfoils, *Thin Solid Films* 127(1-2), (1985), pp. 93-106
24. A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, *Progress in Materials Science* 46(5), (2001), pp. 505-553
25. H. Hindam, D.P. Whittle, Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys, *Oxidation of Metals* 18(5), (1982), pp. 245-284
26. J.A. Nesbitt, R.W. Heckel, Diffusional transport during the cyclic oxidation of $\gamma+\beta$, Ni-Cr-Al(Y, Zr) alloys, *Oxidation of Metals* 29(1), (1988), pp. 75-102
27. E.A.G. Shillington, D.R. Clarke, Spalling failure of a thermal barrier coating associated with aluminum depletion in the bond-coat, *Acta Materialia* 47(4), (1999), pp. 1297-1305
28. R. Pendse, J. Stringer, The influence of alloy microstructure on the oxide peg morphologies in a Co-10% Cr-11%Al alloy with and without reactive element additions, *Oxidation of Metals* 23(1), (1985), pp. 1-16
29. J.D. Kuenzly, D.L. Douglass, The oxidation mechanism of Ni₃Al containing yttrium, *Oxidation of Metals* 8(3), (1974), pp. 139-178
30. P. Bednarz, Finite Element Simulation of Stress Evolution in Thermal Barrier Coating Systems Dissertation, (2006), RWTH Aachen, Aachen
31. D.R. Mumm, A.G. Evans, I.T. Spitsberg, Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system, *Acta Materialia* 49(12), (2001), pp. 2329-2340
32. V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings: Part I: an experimental assessment, *Acta Materialia* 52(17), (2004), pp. 5115-5127
33. V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings: Part II: characterization of surface undulations and bond coat swelling, *Acta Materialia* 52(17), (2004), pp. 5129-5141
34. V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, Surface rumpling of a (Ni, Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation, *Acta Materialia* 48(13), (2000), pp. 3283-3293
35. A.F. Renteria, B. Saruhan, U. Schulz, H.J. Raetzer-Scheibe, J. Haug, A. Wiedenmann, Effect of morphology on thermal conductivity of EB-PVD PYSZ TBCs, *Surface and Coatings Technology* 201(6), (2006), pp. 2611-2620
36. T. Strangman, D. Raybould, A. Jameel, W. Baker, Damage mechanisms, life prediction, and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils, *Surface and Coatings Technology* In Press, Corrected Proof, pp.
37. A.G. Evans, N.A. Fleck, S. Faulhaber, N. Vermaak, M. Maloney, R. Darolia, Scaling laws governing the erosion and impact resistance of thermal barrier coatings, *Wear* 260(7-8), (2006), pp. 886-894
38. E. Lugscheider, I. Kvernes, *Oxidation/degradation of MCrAlY Coatings*, 1988. p. 241-247.
39. R. Anton, Untersuchungen zu den Versagensmechanismen von Wärmedämmschicht-Systemen im Temperaturbereich von 900°C bis 1050°C bei zyklischer Temperaturbelastung, Dissertation, (2002), RWTH Aachen, Aachen
40. N. Birks, G.H. Meier, F. Pettit, *High-Temperature Oxidation of Metals (second edition)*. 2006, New York: Cambridge University Press, 978-0-521-48042-0
41. W.J. Quadackers, Growth mechanisms of oxide scales on ODS alloys in the temperature range 1000-1100°C, *Werkstoffe und Korrosion* 41(12), (1990), pp. 659-668
42. R. Bürgel, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. 2001, Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg Technik,

43. J. Hecht, G.W. Goward, R.C. Elam, High Temperature NiCoCrAlY Coatings, 3,928,026, 1975, 3,928,026
44. L. Singheiser, Untersuchungen zur Reduktion der Hochtemperaturkorrosion metallischer Werkstoffe durch legierungstechnische Massnahmen und Beschichtungen, (1991), Friedrich-Alexander-Universitaet, Erlangen-Nuernberg
45. B. Pant, V. Arya, B. Mann, Development of Low-Oxide MCrAlY Coatings for Gas Turbine Applications, *Journal of Thermal Spray Technology* 16(2), (2007), pp. 275-280
46. A. Scrivani, U. Bardi, L. Carrafiello, A. Lavacchi, F. Niccolai, G. Rizzi, A comparative study of high velocity oxygen fuel, vacuum plasma spray, and axial plasma spray for the deposition of CoNiCrAlY bond coat alloy, *Journal of Thermal Spray Technology* 12(4), (2003), pp. 504-507
47. J. Smeggil, A. Funkenbusch, N. Bornstein, A relationship between indigenous impurity elements and protective oxide scale adherence characteristics, *Metallurgical and Materials Transactions A* 17(6), (1986), pp. 923-932
48. J.G. Smeggil, N.S. Bornstein, M.A. DeCrescente, The importance of interfacial chemistry in protective oxide scale adherence, *Oxidation of Metals* 30(3), (1988), pp. 259-266
49. J. Smialek, Adherent Al₂O₃ scales formed on undoped nicrai alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* 18(1), (1987), pp. 164-167
50. J. Smialek, Effect of sulfur removal on Al₂O₃ scale adhesion, *Metallurgical and Materials Transactions A* 22(3), (1991), pp. 739-752
51. J. Smialek, B. Tubbs, Effect of sulfur removal on scale adhesion to PWA 1480, *Metallurgical and Materials Transactions A* 26(2), (1995), pp. 427-435
52. D.R. Sigler, Aluminum oxide adherence on Fe-Cr-Al alloys modified with group IIIB, IVB, VB, and VIB elements, *Oxidation of Metals* 32(5), (1989), pp. 337-355
53. E. Schumann, J. C. Yang, M. Rühle, M.J. Graham, Segregation studies of oxidized Y and Zr doped NiAl, *Materials and Corrosion* 46(4), (1995), pp. 218-222
54. H.J. Grabke, G. Kurbatov, H.J. Schmutzler, Segregation beneath oxide scales, *Oxidation of Metals* 43(1), (1995), pp. 97-114
55. J.L. Smialek, J. Doychak, D.J. Gaydos, Oxidation behavior of FeAl+Hf, Zr, B, *Oxidation of Metals* 34(3), (1990), pp. 259-275
56. J.L. Smialek, D.T. Jayne, J.C. Schaeffer, W.H. Murphy, Effects of hydrogen annealing, sulfur segregation and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys: a review, *Thin Solid Films* 253(1-2), (1994), pp. 285-292
57. J.L. Smialek, B.A. Pint, Optimizing Scale Adhesion on Single Crystal Superalloys, *Materials Science Forum* 369-372, (2001), pp. 459-466
58. A.M. Huntz, G.B. Abderrazik, G. Moulin, E.W.A. Young, J.H.W. De Wit, Yttrium influence on the alumina growth mechanism on an FeCr₂₃Al₅ alloy, *Applied Surface Science* 28(4), (1987), pp. 345-366
59. V.K. Tolpygo, H.J. Grabke, The Effect of Impurities on the Alumina Scale Growth: An Alternative View, *Scripta Materialia* 38(1), (1997), pp. 123-129
60. V. Kochubey, D. Naumenko, E. Wessel, J. Le Coze, L. Singheiser, H. Al-Badairy, G.J. Tatlock, W.J. Quadackers, Evidence for Cr-carbide formation at the scale/metal interface during oxidation of FeCrAl alloys, *Materials Letters* 60(13-14), (2006), pp. 1654-1658
61. W.J. Quadackers, H. Holzbrecher, K.G. Briefs, H. Beske, Differences in growth mechanisms of oxide scales formed on ODS and conventional wrought alloys, *Oxidation of Metals* 32(1), (1989), pp. 67-88
62. B.A. Pint, J.R. Martin, L.W. Hobbs, 18O/SIMS characterization of the growth mechanism of doped and undoped α -Al₂O₃, *Oxidation of Metals* 39(3), (1993), pp. 167-195
63. K.P.R. Reddy, J.L. Smialek, A.R. Cooper, 18O Tracer studies of Al₂O₃ scale formation on NiCrAl alloys, *Oxidation of Metals* 17(5), (1982), pp. 429-449

64. R. Prescott, D.F. Mitchell, M.J. Graham, J. Doychak, Oxidation mechanisms of β -NiAl + Zr determined by SIMS, *Corrosion Science* 37(9), (1995), pp. 1341-1364
65. R.A. Versaci, D. Clemens, W.J. Quadackers, R. Hussey, Distribution and transport of yttrium in alumina scales on iron-base ODS alloys, *Solid State Ionics* 59(3-4), (1993), pp. 235-242
66. B.A. Pint, P.F. Tortorelli, I.G. Wright, The Oxidation behavior of ODS iron aluminides, *Materials and Corrosion* 47(12), (1996), pp. 663-674
67. B.A. Pint, I.G. Wright, W.Y. Lee, Y. Zhang, K. Pruner, K.B. Alexander, Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion, *Materials Science and Engineering A* 245(2), (1998), pp. 201-211
68. F.A. Golightly, F.H. Stott, G.C. Wood, The Relationship Between Oxide Grain Morphology and Growth Mechanisms for Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Al-Y Alloys, *Journal of The Electrochemical Society* 126(6), (1979), pp. 1035-1042
69. A.B. Anderson, S.P. Mehandru, J.L. Smialek, Dopant Effect of Yttrium and the Growth and Adherence of Alumina on Nickel-Aluminum Alloys, *Journal of The Electrochemical Society* 132(7), (1985), pp. 1695-1701
70. I.J. Bennett, W.G. Sloof, Modelling the influence of reactive elements on the work of adhesion between a thermally grown oxide and a bond coat alloy, *Materials and Corrosion* 57(3), (2006), pp. 223-229
71. I.J. Bennett, J.M. Kranenburg, W.G. Sloof, Modeling the Influence of Reactive Elements on the Work of Adhesion between Oxides and Metal Alloys, *Journal of the American Ceramic Society* 88(8), (2005), pp. 2209-2216
72. B. Pint, On the formation of interfacial and internal voids in α -Al₂O₃ scales, *Oxidation of Metals* 48(3), (1997), pp. 303-328
73. P.Y. Hou, Beyond the Sulfur Effect, *Oxidation of Metals* 52(3), (1999), pp. 337-351
74. I.M. Allam, D.P. Whittle, J. Stringer, The oxidation behavior of CoCrAl systems containing active element additions, *Oxidation of Metals* 12(1), (1978), pp. 35-66
75. T.A. Ramanarayanan, R. Ayer, R. Petkovic-Luton, D.P. Leta, The influence of yttrium on oxide scale growth and adherence, *Oxidation of Metals* 29(5), (1988), pp. 445-472
76. T.A. Ramanarayanan, M. Raghavan, R. Petkovic-Luton, Metallic yttrium additions to high temperature alloys: Influence on Al₂O₃ scale properties, *Oxidation of Metals* 22(3), (1984), pp. 83-100
77. P.Y. Hou, J. Stringer, Oxide scale adhesion and impurity segregation at the scale/metal interface, *Oxidation of Metals* 38(5), (1992), pp. 323-345
78. S. Taniguchi, T. Shibata, Cyclic oxidation behavior of Ni3Al-0.1B base alloys containing a Ti, Zr, or Hf addition, *Oxidation of Metals* 25(3), (1986), pp. 201-216
79. H.M. Hindam, W.W. Smeltzer, Growth and Microstructure of α -Al₂O₃ on Ni-Al Alloys: Internal Precipitation and Transition to External Scale, *Journal of The Electrochemical Society* 127(7), (1980), pp. 1622-1630
80. C.A. Barrett, A.S. Khan, C.E. Lowell, The Effect of Zirconium on the Cyclic Oxidation of NiCrAl Alloys, *Journal of The Electrochemical Society* 128(1), (1981), pp. 25-32
81. J. Tien, F. Pettit, Mechanism of oxide adherence on Fe-25Cr-4Al (Y or Sc) alloys, *Metallurgical and Materials Transactions B* 3(6), (1972), pp. 1587-1599
82. A. Andoh, S. Taniguchi, T. Shibata, High-temperature oxidation of Al-deposited stainless-steel foils, *Oxidation of Metals* 46(5), (1996), pp. 481-502
83. C. Giggins, B. Kear, F. Pettit, J. Tien, Factors affecting adhesion of oxide scales on alloys, *Metallurgical and Materials Transactions B* 5(7), (1974), pp. 1685-1688
84. J. Cho, M.P. Harmer, H.M. Chan, J.M. Rickman, A.M. Thompson, Effect of Yttrium and Lanthanum on the Tensile Creep Behavior of Aluminum Oxide, 80(4), (1997), pp. 1013-1017

85. D.P. Whittle, J. Stringer, Improvements in High Temperature Oxidation Resistance by Additions of Reactive Elements or Oxide Dispersions, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (1934-1990) 295(1413), (1980), pp. 309-329
86. S. Nufer, W. Kurtz, M. Rühle, Segregation of Yttrium at Grain Boundaries in α -Al₂O₃, *MRS Proceedings* 654, (2001), pp. AA3.17.1-AA3.17.6
87. S.J. Bull, Modeling of Residual Stress in Oxide Scales, *Oxidation of Metals* 49(1), (1998), pp. 1-17
88. W. Christi, A. Rahmel, M. Schütze, Behavior of oxide scales on 2.25Cr-1Mo steel during thermal cycling. I. Scales formed in oxygen and air, *Oxidation of Metals* 31(1), (1989), pp. 1-34
89. N.B. Pilling, R.E. Bedworth, The Oxidation of Metals at High Temperatures, *Journal of the Institute of Metals* 29, (1923), pp. 529-582
90. D.R. Askeland, P.P. Phulé, *The Science and Engineering of Materials*. 2002: Thomson-Engineering; 4th edition (December 12, 2002) 0534953735
91. B. Panicaud, J.L. Grosseau-Poussard, J.F. Dinhut, On the growth strain origin and stress evolution prediction during oxidation of metals, *Applied Surface Science* 252(16), (2006), pp. 5700-5713
92. F. Rhines, J. Wolf, The role of oxide microstructure and growth stresses in the high-temperature scaling of nickel, *Metallurgical and Materials Transactions B* 1(6), (1970), pp. 1701-1710
93. F. Ernst, Metal-oxide interfaces, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 14(3), (1995), pp. 97-156
94. W.H. Gitzel, *Alumina as a ceramic material*. 1970, Westerville, Ohio: John Wiley & Sons, Pages: 262,
95. A. Petzold, J. Ulbricht, *Aluminiumoxid, Rohstoff-Werkstoff-Werkstoffkomponente*. 1991, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
96. D.R. Clarke, Stress generation during high-temperature oxidation of metallic alloys, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6, (2002), pp. 237-244
97. U. Schulz, M. Menzebach, C. Leyens, Y.Q. Yang, Influence of substrate material on oxidation behavior and cyclic lifetime of EB-PVD TBC systems, *Surface and Coatings Technology* 146-147, (2001), pp. 117-123
98. E. Wessel, V. Kochubey, D. Naumenko, L. Niewolak, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Effect of Zr addition on the microstructure of the alumina scales on FeCrAlY-alloys, *Scripta Materialia* 51(10), (2004), pp. 987-992
99. A. Rahmel, V. Kolarik, *Metallography, Electron Microprobe and X-Ray Structure Analysis*, in *EFC Workshop Methods and Testing in High Temperature Corrosion*, 1994, Frankfurt, Germany, The Institute of Materials
100. W.J. Quadackers, H. Viehhaus, *The Application of Surface Analysis Techniques in High temperature Corrosion Research*, in *EFC Workshop Methods and Testing in High Temperature Corrosion*, 1994, Frankfurt, Germany, The Institute of Materials
101. Q. Ma, D.R. Clarke, Stress Measurement in Single-Crystal and Polycrystalline Ceramics Using Their Optical Fluorescence, *Journal of the American Ceramic Society* 76(6), (1993), pp. 1433-1440
102. M. Göbel, G. Borchardt, S. Weber, S. Scherrer, SNMS depth profiling in oxide scales on Fe-20Cr-5Al alloys, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 358(1), (1997), pp. 131-134
103. D.M. Lipkin, D.R. Clarke, Sample-probe interactions in spectroscopy: Sampling microscopic property gradients, *Journal of Applied Physics* 77(5), (1995), pp. 1855-1863
104. D.M. Lipkin, D.R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe, Stress development in alumina scales formed upon oxidation of (111) NiAl single crystals, *Corrosion Science* 39(2), (1997), pp. 231-242

105. J.A. Nychka, D.R. Clarke, Damage quantification in TBCs by photo-stimulated luminescence spectroscopy, *Surface and Coatings Technology* 146-147, (2001), pp. 110-116
106. W. Braue, K. Fritscher, U. Schulz, C. Leyens, R. Wirth, Nucleation and Growth of Oxide Constituents on NiCoCrAlY Bond Coats during the Different Stages of EB-PVD TBC Deposition and Upon Thermal Loading, *Materials Science Forum* 461-464, (2004), pp. 899-906
107. W. Braue, P. Mechnich, K. Fritscher, L. Niewolak, Compatibility of mixed zone constituents (YAG, YAP, YCrO₃) with a chromia-enriched TGO phase during the late stage of TBC lifetime, *Surface and Coatings Technology* 202(4-7), (2007), pp. 670-675
108. T. Nijdam, G. Marijnissen, E. Vergeldt, A. Kloosterman, W. Sloof, Development of a Pre-Oxidation Treatment to Improve the Adhesion between Thermal Barrier Coatings and NiCoCrAlY Bond Coatings, *Oxidation of Metals* 66(5), (2006), pp. 269-294
109. H. Lau, C. Leyens, U. Schulz, C. Friedrich, Influence of bondcoat pre-treatment and surface topology on the lifetime of EB-PVD TBCs, *Surface and Coatings Technology* 165(3), (2003), pp. 217-223
110. N. Yanar, F. Pettit, G. Meier, Failure characteristics during cyclic oxidation of yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings deposited via electron beam physical vapor deposition on platinum aluminide and on NiCoCrAlY bond coats with processing modifications for improved performances, *Metallurgical and Materials Transactions A* 37(5), (2006), pp. 1563-1580
111. I.T. Spitsberg, D.R. Mumm, A.G. Evans, On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coatings, *Materials Science and Engineering A* 394(1-2), (2005), pp. 176-191
112. M. Hänsel, W.J. Quadackers, L. Singheiser, H. Nickel, *Korrosions- und Kompatibilitätsstudien an Cr-Basislegierungen für den intermetallischen Interkonnektor der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, Berichte des Forschungszentrum Jülich. 1998, Jülich, Germany, ISSN 0944-2952
113. U.v.d. Crone, M. Hänsel, W.J. Quadackers, R. Vaßen, Oxidation behavior of mechanically alloyed chromium based alloys, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 358(1), (1997), pp. 230-232
114. A.Gil, H.J. Penkalla, M. Hänsel, J. Norton, W. Köck, W.J. Quadackers, *The Oxidation Behaviour of Cr Based ODS Alloys in H₂/H₂O at 1000°C*, in *IX Conference on Electron Microscopy of Solids*, 1996, Krakow-Zakopane, Poland
115. J. Liu, J.W. Byeon, Y.H. Sohn, Effects of phase constituents/microstructure of thermally grown oxide on the failure of EB-PVD thermal barrier coating with NiCoCrAlY bond coat, *Surface and Coatings Technology* 200(20-21), (2006), pp. 5869-5876
116. E. M. Meier Jackson, N.M. Yanar, M.C. Maris-Jakubowski, K. Onal-Hance, G.H. Meier, F.S. Pettit, Effect of surface preparation on the durability of NiCoCrAlY coatings for oxidation protection and bond coats for thermal barrier coatings, 59(6), (2008), pp. 494-500
117. S. Perusin, D. Monceau, E. Andrieu, Investigations on the Diffusion of Oxygen in Nickel at 1000°C by SIMS Analysis, *Journal of The Electrochemical Society* 152(12), (2005), pp. E390-E397
118. H.J. Grabke, Oxidation of NiAl and FeAl, *Intermetallics* 1, (1999), pp. 115-1158
119. J.P. Pfeifer, H. Holzbrecher, W.J. Quadackers, U. Breuer, W. Speier, Quantitative analysis of oxide films on ODS-alloys using MCs⁺-SIMS and e-beam SNMS, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 346(1), (1993), pp. 186-191
120. M.M. Kuklja, Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12(13), (2000), pp. 2953-2967
121. O. Fabrichnaya, H.J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky, The assessment of thermodynamic parameters in the Al₂O₃-Y₂O₃ system and phase relations in the Y-Al-O system, *Scandinavian Journal of Metallurgy* 30(3), (2001), pp. 175-183

122. A. Gil, E. Wessel, R. Vassen, D. Naumenko, J. Toscano, M. Subanovic, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Y-distribution in plasma sprayed MCrAlY coatings studied by SEM with a cathodoluminescence detector and Raman spectroscopy*, 2008, **To be submitted**.
123. H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Metals* 3. Edition ed. 1995: Springer Verlag Berlin Heidelberg New York,
124. M.W. Brumm, H.J. Grabke, B. Wagemann, The oxidation of NiAl-III. Internal and intergranular oxidation, *Corrosion Science* 36(1), (1994), pp. 37-53
125. H.J. Grabke, G.H. Meier, Accelerated oxidation, internal oxidation, intergranular oxidation, and peening of intermetallic compounds, *Oxidation of Metals* 44(1), (1995), pp. 147-176
126. A. Katsman, H.J. Grabke, L. Levin, Penetration of oxygen along grain boundaries during oxidation of alloys and intermetallics, *Oxidation of Metals* 46(3), (1996), pp. 313-331
127. M.W. Brumm, H.J. Grabke, Oxidation behaviour of NiAl-II. Cavity formation beneath the oxide scale on NiAl of different stoichiometries, *Corrosion Science* 34(4), (1993), pp. 547-553
128. I. Rommerskirchen, V. Kolarik, Oxidation of β -NiAl, undoped and doped with Ce, Y, Hf, *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* 47(11), (1996), pp. 625-630
129. M. Yashima, H. Takahashi, K. Ohtake, T. Hirose, M. Kakihana, H. Arashi, Y. Ikuma, Y. Suzuki, M. Yoshimura, Formation of metastable forms by quenching of the $\text{HfO}_2\text{---RO}_{1.5}$ melts (R = Gd, Y and Yb), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57(3), (1996), pp. 289-295
130. *ASM Binary Alloy Phase Diagrams*. 1996: ASM International,
131. M.F. Trubelja, V.S. Stubican, *Ionic Conductivity of the Fluorite-Type Hafnia- R_2O_3 Solid Solutions*, 1991. p. 2489-2494.
132. B.A. Pint, K.B. Alexander, Grain Boundary Segregation of Cation Dopants in α - Al_2O_3 Scales, *Journal of The Electrochemical Society* 145(6), (1998), pp. 1819-1829
133. J. Toscano, A. Gil, T. Huttel, E. Wessel, D. Naumenko, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Temperature dependence of phase relationships in different types of MCrAlY-coatings, *Surface and Coatings Technology* 202(4-7), (2007), pp. 603-607
134. D.R.G. Achar, R. Munoz-Arroyo, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Modelling of phase equilibria in MCrAlY coating systems, *Surface & Coatings Technology* 187, (2004), pp. 272– 283
135. J. Toscano, Influence of Composition and Processing on the Oxidation Behavior of MCrAlY-coatings for TBC Applications, PhD Thesis, (2008), RWTH Aachen, Aachen
136. V. Vosberg, *Korrelation zwischen Spannung und Haftung von Oxidschichten auf Si- und Ti-haltigen NiCrAlY-Legierungen*. 1998, Jülich: Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3584
137. W.J. Quadackers, A.K. Tyagi, D. Clemens, R. Anton, L. Singheiser, Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III, *The Significance of Bond Coat Oxidation for the Life of TBC Coatings*, in *TMS Annual Meeting in San Diego, California*, 1999, The Minerals, Metals & Materials Society
138. J. Froitzheim, Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), PhD Thesis, (2008), RWTH Aachen, Aachen
139. R. Klumpes, C.H.M. Marée, E. Schramm, J.H.W. de Wit, The influence of chromium on the Oxidation of β -NiAl at 1000°C, *Materials and Corrosion* 47(11), (1996), pp. 619-624
140. D. Clemens, F. Tietz, R. Munoz-Arroyo, R. Anton, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Influence of Composition and Phase Distribution on the Oxidation Behaviour of NiCoCrAlY Alloys, *Materials Science Forum* 369–372, (2001), pp. 165-172
141. W.J. Quadackers, V. Shemet, D. Sebold, R. Anton, E. Wessel, L. Singheiser, Oxidation characteristics of a platinized MCrAlY bond coat for TBC systems during cyclic oxidation at 1000 °C, *Surface and Coatings Technology* 199(1), (2005), pp. 77-82

142. X. Zhao, T. Hashimoto, P. Xiao, Effect of the top coat on the phase transformation of thermally grown oxide in thermal barrier coatings, *Scripta Materialia* 55(11), (2006), pp. 1051-1054
143. G.C. Rybicki, J.L. Smialek, Effect of the θ - α -Al₂O₃ transformation on the oxidation behavior of β -NiAl + Zr, *Oxidation of Metals* 31(3), (1989), pp. 275-304
144. N. Frémy, V. Maurice, P. Marcus, X-ray photoelectron spectroscopy study of thin oxide layers formed on (001)-oriented β -NiAl single-crystal surfaces, *Surface and Interface Analysis* 34(1), (2002), pp. 519-523
145. N. Fremy, V. Maurice, P. Marcus, Initial Stages of Growth of Alumina on NiAl(001) at 1025 K, *Journal of the American Ceramic Society* 86(4), (2003), pp. 669-75
146. R.-P. Blum, D. Ahlbehrendt, H. Niehus, Growth of Al₂O₃ stripes in NiAl(001), *Surface Science* 396(1-3), (1998), pp. 176-188
147. H. Echsler, V. Shemet, M. Schütze, L. Singheiser, W. Quadackers, Cracking in and around the thermally grown oxide in thermal barrier coatings: A comparison of isothermal and cyclic oxidation, *Journal of Materials Science* 41(4), (2006), pp. 1047-1058
148. K. Kishitake, H. Era, F. Otsubo, T. Sonoda, Improvement of the adhesion of a ceramic coating on a ceramic substrate, *Journal of Thermal Spray Technology* 7(1), (1998), pp. 64-70
149. K. Kishitake, H. Era, F. Otsubo, T. Sonoda, Ceramic coating on ceramic with metallic bond coating, *Journal of Thermal Spray Technology* 6(3), (1997), pp. 368-372
150. H.G. Scott, Phase relationships in the yttria-rich part of the yttria-zirconia system, *Journal of Materials Science* 12(2), (1977), pp. 311-316
151. O. Trunova, Effect of Thermal and Mechanical Loadings on the Degradation and Failure Modes of APS TBCs, PhD Thesis, (2006), RWTH Aachen, Aachen
152. T. Xu, M.Y. He, A.G. Evans, A Numerical Assessment of the Propagation and Coalescence of Delamination Cracks in Thermal Barrier Systems, *Interface Science* 11(3), (2003), pp. 349-358
153. M.Y. He, D.R. Mumm, A.G. Evans, Criteria for the delamination of thermal barrier coatings: with application to thermal gradients, *Surface and Coatings Technology* 185(2-3), (2004), pp. 184-193
154. O. Trunova, T. Beck, R. Herzog, R.W. Steinbrech, L. Singheiser, Damage Mechanisms and Lifetime Behavior of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbines - Part I: Experiments, *Surface and Coatings Technology* In Press, Accepted Manuscript, pp.
155. R. Herzog, P. Bednarz, E. Trunova, V. Shemet, R.W. Steinbrech, F. Schubert, L. Singheiser, Simulation of stress development and crack formation in APS-TBCs for cyclic oxidation loading and comparison with experimental observations, *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 27(3), (2006), pp. 103-114
156. M.Y. He, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, Simulation of stresses and delamination in a plasma-sprayed thermal barrier system upon thermal cycling, *Materials Science and Engineering A* 345(1-2), (2003), pp. 172-178
157. T.A. Taylor, D.F. Bettridge, Development of alloyed and dispersion-strengthened MCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology* 86-87(Part 1), (1996), pp. 9-14
158. L. Ajdelsztajn, D. Hulbert, A. Mukherjee, J.M. Schoenung, Creep deformation mechanism of cryomilled NiCrAlY bond coat material, *Surface and Coatings Technology* 201(24), (2007), pp. 9462-9467
159. J. Zurek, D.J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H.J. Penkalla, L. Niewolak, W.J. Quadackers, Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low-pO₂ gases, *Materials Science and Engineering: A* 477(1-2), (2008), pp. 259-270

160. E. Essuman, G.H. Meier, J. Zurek, M. Hansel, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Enhanced internal oxidation as trigger for breakaway oxidation of Fe-Cr alloys in gases containing water vapor, *Scripta Materialia* 57(9), (2007), pp. 845-848
161. H. Asteman, J.E. Svensson, M. Norell, L.G. Johansson, Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High-Temperature Oxidation of 304L; Effect of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation, *Oxidation of Metals* 54(1), (2000), pp. 11-26
162. J. Ehlers, D.J. Young, E.J. Smaardijk, A.K. Tyagi, H.J. Penkalla, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments, *Corrosion Science* 48(11), (2006), pp. 3428-3454
163. A. Galerie, Y. Wouters, M. Caillet, The Kinetic Behaviour of Metals in Water Vapour at High Temperatures: Can General Rules Be Proposed?, *Materials Science Forum* 369-372, (2001), pp. 231-238
164. A. Rahmel, J. Tobolski, Einfluss von Wasserdampf und Kohlendioxyd auf die Oxydation von Eisen in Sauerstoff bei hohen Temperaturen, *Corrosion Science* 5(5), (1965), pp. 333-346
165. I. Kvernes, M. Oliveira, P. Kofstad, High temperature oxidation of Fe-13Cr-xAl alloys in air/H₂O vapour mixtures, *Corrosion Science* 17(3), (1977), pp. 237-252
166. H. Buscail, S. Heinze, P. Dufour, J. Larpin, Water-vapor-effect on the oxidation of Fe-21.5 wt.%Cr-5.6 wt.%Al at 1000°C, *Oxidation of Metals* 47(5), (1997), pp. 445-464
167. H. Al-Badairy, G.J. Tatlock, The influence of the moisture content of the atmosphere on alumina scale formation and growth during high temperature oxidation of PM2000, *Materials at High Temperatures* 17(1), (2000), pp. 133-137
168. M. Boualam, G. Beranger, M. Lambertin, Oxidation of an alumina-forming alloy: Morphological and structural study, *Microscopy of Oxidation 2*, (1993), pp. 243-252
169. R. Janakiraman, G.H. Meier, F.S. Pettit, The Effect of Water Vapor on the Oxidation of Alloys that Develop Alumina Scales for Protection, *Metallurgical and Materials Transactions A* 30, (1999), pp. 2905-2913
170. K. Onal, M.C. Maris-Sida, G.H. Meier, F.S. Pettit, Water vapour effects on the cyclic oxidation resistance of alumina forming alloys, *Materials at High Temperatures* 20(3), (2003), pp. 327-337
171. R. Bachorzcyk, R. Fordham, Long-term, cyclic oxidation behaviour of alumina- and chromia- forming alloys, *Defect and Diffusion Forum* 237-240, (2005), pp. 1107-1112
172. B.A. Pint, J.A. Haynes, Y. Zhang, K.L. More, I.G. Wright, The effect of water vapor on the oxidation behavior of Ni-Pt-Al coatings and alloys, *Surface and Coatings Technology* 201(7), (2006), pp. 3852-3856
173. B.A. Pint, K.L. More, P.F. Tortorelli, *The Effect of Water Vapor on Oxidation Performance of Alloys Used in Recuperators*, *International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition*, 2002, ASME Paper #2002-GT-30543, Amsterdam, Netherlands.
174. C. Leyens, K. Fritscher, R. Gehrling, M. Peters, W.A. Kaysser, Oxide scale formation on an MCrAlY coating in various H₂-H₂O atmospheres, *Surface and Coatings Technology* 82(1-2), (1996), pp. 133-144
175. M. Maris-Sida, G. Meier, F. Pettit, Some water vapor effects during the oxidation of alloys that are α -Al₂O₃ formers, *Metallurgical and Materials Transactions A* 34(11), (2003), pp. 2609-2619
176. J. Smialek, Moisture-induced delayed spallation and interfacial hydrogen embrittlement of alumina scales, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 58(1), (2006), pp. 29-35
177. J. Toscano, D. Naumenko, A. Gil, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Parameters affecting TGO growth rate and the lifetime of TBC systems with MCrAlY-bondcoats, *Materials and Corrosion* 59(6), (2008), pp. 501-507

178. N. Jacobson, D. Myers, E. Opila, E. Copland, Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66(2-4), (2005), pp. 471-478
179. E.J. Opila, D.L. Myers, Alumina Volatility in Water Vapor at Elevated Temperatures, *Journal of the American Ceramic Society* 87(9), (2004), pp. 1701-1705
180. E. Essuman, G. Meier, J. Żurek, M. Hänsel, W. Quadackers, The Effect of Water Vapor on Selective Oxidation of Fe–Cr Alloys, *Oxidation of Metals* 69(3-4), (2008), pp. 143-162
181. S. Kato, R. Suzuki, Y. Kawamoto, H. Uchida, Reactivities of H₂, O₂ and H₂O with the Cr surface between 77 K and 298 K, *Journal of Alloys and Compounds* 413(1-2), (2006), pp. 214-217
182. Y. Tani, R. Yamakawa, M. Terashima, H. Uchida, S. Kato, Y. Matsumura, M. Sato, H.H. Uchida, V.A. Yartys, J.P. Maehlen, *Reactivities of H₂, O₂ and H₂O with a Clean Surface of Yttrium*, in *International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC*, 2007, Istanbul, Turkey
183. M.S. Blanter, E.B. Granovskiy, L.B. Magalas, Hydrogen interaction with dissolved atoms in metal solid solutions, *Journal of Alloys and Compounds* 404-406, (2005), pp. 230-234
184. C.A. Wert, R.C. Frank, *Trapping of Interstitials in Metals*, 1983. p. 139-172.
185. J. Agren, A revised expression for the diffusivity of carbon in binary Fe---C austenite, *Scripta Metallurgica* 20(11), (1986), pp. 1507-1510
186. D. Naumenko, Effects of Metallurgical Chemistry and Service Conditions on the Oxidation Limited Life Time of FeCrAl-based Components, PhD Thesis, (2002), RWTH Aachen, Aachen
187. M. Gall, A.M. Huntz, B. Lesage, C. Monty, J. Bernardini, Self-diffusion in α -Al₂O₃ and growth rate of alumina scales formed by oxidation: effect of Y₂O₃ doping, *Journal of Materials Science* 30(1), (1995), pp. 201-211
188. J.M. Hodge, M.A. Orehsoki, J.E. Steiner, Effect of hydrogen content on susceptibility to flaking *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers* 230, (1964), pp. 1182-1193
189. R.J. Fruehan, A review of hydrogen flaking and its prevention, *Iron & Steelmaker* 24(8), (1997), pp. 61-69
190. G Ananta Nagu, Amarnath, T.K.G. Namboodhiri, Effect of heat treatments on the hydrogen embrittlement susceptibility of API X-65 grade line-pipe steel, *Bulletin of Materials Science* 26(4), (2003), pp. 435–439
191. A.A. Pisarev, Interaction of hydrogen with defects in metals, *Atomic Energy* 62(2), (1987), pp. 131-142
192. T.J. Carter, L.A. Cornish, Hydrogen in metals, *Engineering Failure Analysis* 8(2), (2001), pp. 113-121
193. D.G. Butomo, N.I. Zedin, O.S. Mnushkin, Effect of oxygen on the susceptibility of copper to "hydrogen sickness", *Metal Science and Heat Treatment* 10(3), (1968), pp. 184-185
194. V.A. Dymchenko, A.P. Popovich, "Hydrogen sickness" of sintered copper, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 22(5), (1983), pp. 347-349
195. G. Heinke, H. Wagner, Werkstoffschädigung durch Wasserstoff, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 27(6), (1996), pp. 259-266
196. E. Kunze, *Korrosion und Korrosionsschutz*, Band 1: Einführung und wissenschaftliche Grundlagen 2001, Weinheim: Wiley-VCH 978-3-527-29994-2
197. M. Steinbrück, Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures, *Journal of Nuclear Materials* 334(1), (2004), pp. 58-64
198. A. Pundt, R. Kirchheim, Hydrogen in metals: Microstructural Aspects, *Annual Rev. Mater. Res.* 36, (2006), pp. 555–608
199. S.M. Myers, M.I. Baskes, H.K. Birnbaum, J.W. Corbett, G.G. DeLeo, S.K. Estreicher, E.E. Haller, P. Jena, N.M. Johnson, R. Kirchheim, S.J. Pearton, M.J. Stavola, Hydrogen

- interactions with defects in crystalline solids, *Reviews of Modern Physics* 64(2), (1992), pp. 559
200. E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, *Korrosionsschadenkunde*. 1998: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 3-540-64750-3
201. Y. Fukai, H. Sugimoto, Diffusion of hydrogen in metals, *Advances in Physics* 34(2), (1985), pp. 263 - 326
202. A. Taha, P. Sofronis, A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement, *Engineering Fracture Mechanics* 68(6), (2001), pp. 803-837
203. T. Norby, P. Kofstad, Proton and native-ion conductivities in Y_2O_3 at high temperatures, *Solid State Ionics* 20(3), (1986), pp. 169-184
204. K.D. Kreuer, Proton Conductivity: Materials and Applications, *Chem. Mater.* 8(3), (1996), pp. 610-641
205. R. Oesten, R. Huggins, Proton conduction in oxides: A review, *Ionics* 1(5), (1995), pp. 427-437
206. T. Norby, P. Kofstad, Electrical Conductivity and Defect Structure of Y_2O_3 as a Function of Water Vapor Pressure, *Journal of the American Ceramic Society* 67(12), (1984), pp. 786-792
207. J.V. Cathcart, R.A. Perkins, J.B. Bates, L.C. Manley, Tritium diffusion in rutile TiO_2 , *Journal of Applied Physics* 50(6), (1979), pp. 4110-4119
208. D.G. Thomas, J.J. Lander, Hydrogen as a Donor in Zinc Oxide, *The Journal of Chemical Physics* 25(6), (1956), pp. 1136-1142
209. H. Iwahara, H. Uchida, J. Kondo, Galvanic cell-type humidity sensor using high temperature-type proton conductive solid electrolyte, *Journal of Applied Electrochemistry* 13(3), (1983), pp. 365-370
210. K.D. Kreuer, E. Schonherr, J. Maier, Proton and oxygen diffusion in $BaCeO_3$ based compounds: A combined thermal gravimetric analysis and conductivity study, *Solid State Ionics* 70-71(Part 1), (1994), pp. 278-284
211. R.S. Hay, Kinetics and Deformation during the Reaction of Yttrium-Aluminum Perovskite and Alumina to Yttrium-Aluminum Garnet, *Journal of the American Ceramic Society* 77(6), (1994), pp. 1473-1485
212. Y. Ebisuzaki, W.J. Kass, M. O'Keefe, Diffusion and Solubility of Hydrogen in Single Crystals of Nickel and Nickel-Vanadium Alloy, *The Journal of Chemical Physics* 46(4), (1967), pp. 1378-1381
213. Z.R. Xu, R.B. McLellan, The solubility of hydrogen in NiAl, *Acta Materialia* 46(8), (1998), pp. 2877-2880
214. J. Vökl, H. Wipf, Diffusion of hydrogen in metals, *Hyperfine Interactions* 8(4), (1981), pp. 631-637

14. Anhang

Kröger-Vink-Notation

Zur Beschreibung von Punktdefekten in den Kristallen wird meistens die von F.A. Kröger und H.J. Vink eingeführte Notation verwendet. Damit lässt sich die elektrische Ladung und Position von Gitterfehlern in Kristallen darstellen. Für die Aufstellung der Reaktionsgleichungen für sämtliche mögliche Defektreaktionen müssen folgende Grundsätze beachtet werden¹:

- Elektroneutralität: der gesamte Körper muss elektrisch neutral bleiben
- Massenerhaltung: die gesamte Masse der an der Reaktion beteiligten Atome/Ionen bleibt konstant
- Platzverhältnis: Die Anzahl der Kationenplätzen (K) einer Verbindung K_xA_y muss im richtigen Verhältnis zur Anzahl der Anionenplätze (A) stehen

Syntax



M bezeichnet die Spezies. Spezies können sein:

- Atome – zum Beispiel Si, Ni, O, Cl
- Freie Gitterpositionen – V
- Elektronen – e
- Löcher – h

S bezeichnet die Gitterposition, welche die Spezies besetzt. C bezeichnet die elektrische Ladung relativ zur Ladung des dort normalerweise vorhandenen Ions. Zur Kennzeichnung, dass kein Ladungsunterschied zwischen ersetztem und ersetzendem Ion besteht, wird das Symbol „x“ verwendet. Ein einzelnes Symbol „•“ wird verwendet, um eine einfach positive Ladung zu kennzeichnen. Zwei Symbole „••“ kennzeichnen eine doppelt positive Ladung. Negative, relative Ladungen werden mit dem Symbol „-“ gekennzeichnet.

¹ Ceramics II: Skript zur Vorlesung von Prof.L.J. Gauckler und Prof. K. Conder, ETH Zürich

Symbol	Bedeutung
K_K^x, A_A^x	Kation (K) oder Anion (A) auf eigenem Gitterplatz, d.h. gegenüber dem idealen Gitter neutral (x)
$V_K^{''}$	Kationenleerstelle mit der gegenüber dem idealen Gitter effektiven Ladung 2- (").
V_A^{\cdot}	Anionenleerstelle mit der gegenüber dem idealen Gitter effektiven Ladung 1+ (·)
$K_i^{''''}$	Interstitielles Kation, effektive Ladung 4+ ('''')
$A_i^{''}$	Interstitielles Anion, effektive Ladung 4- ('')
Y_{Zr}^{\cdot}	Substituiertes Yttrium-Kation (3+) auf Zirkonplatz (4+) mit der effektiven Ladung 1- (·)
S_O^x	Schwefel-Anion (2-) auf Sauerstoffplatz (2-) mit der effektiven Ladung 0 (x)
$(Ce_{Ce}^{\cdot} V_O^{''})^{\cdot}$	Assoziierter Defekt (einfach reduziertes Cer-kation (3+) auf Ce^{4+} Platz assoziiert mit einer Sauerstoffleerstelle ($V_O^{''}$) auf O^{2-} Platz). Der gesamte Defekt hat die Ladung 1+ (·).
e^{\cdot}	Elektron
h^{\cdot}	Loch

Tabelle 3: Symbole der Kröger-Vink-Notation¹

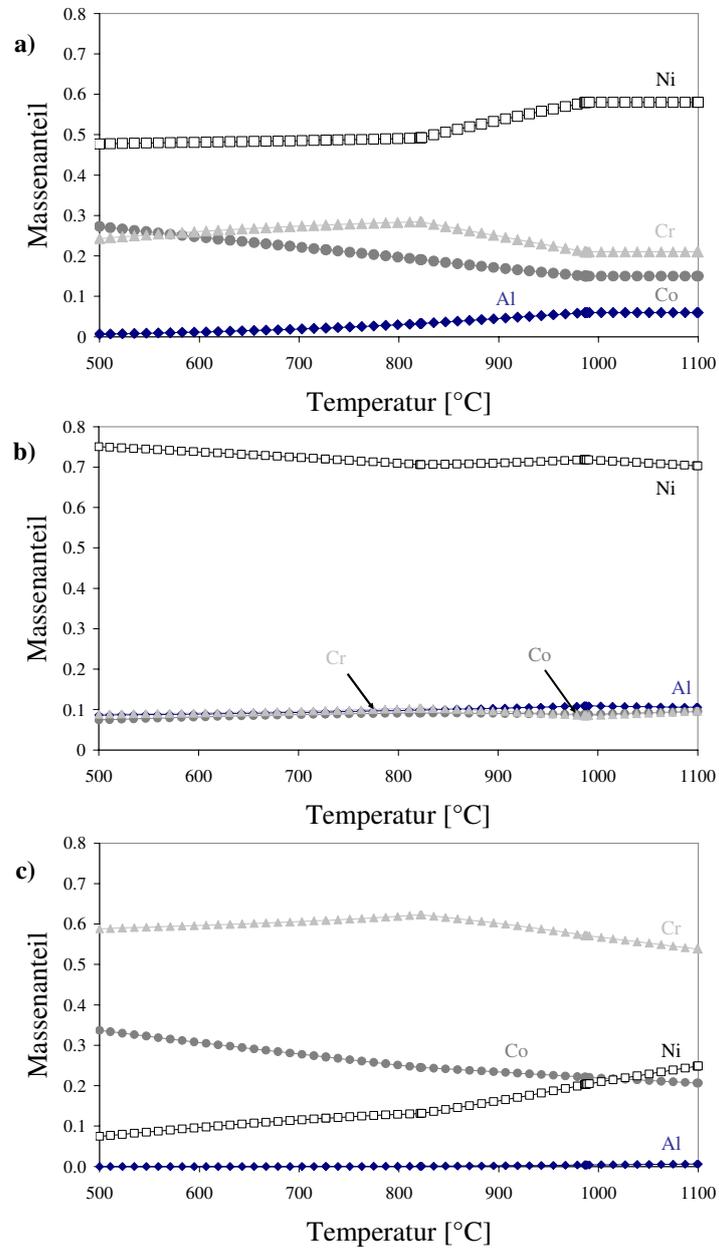


Abbildung 137: Mit ThermoCalc berechnete Zusammensetzungen der auftretenden Phasen in der Gamma-MCrAlY-Schicht aufgetragen über die Temperatur a) γ -Phase b) γ' -Phase und c) σ -Phase

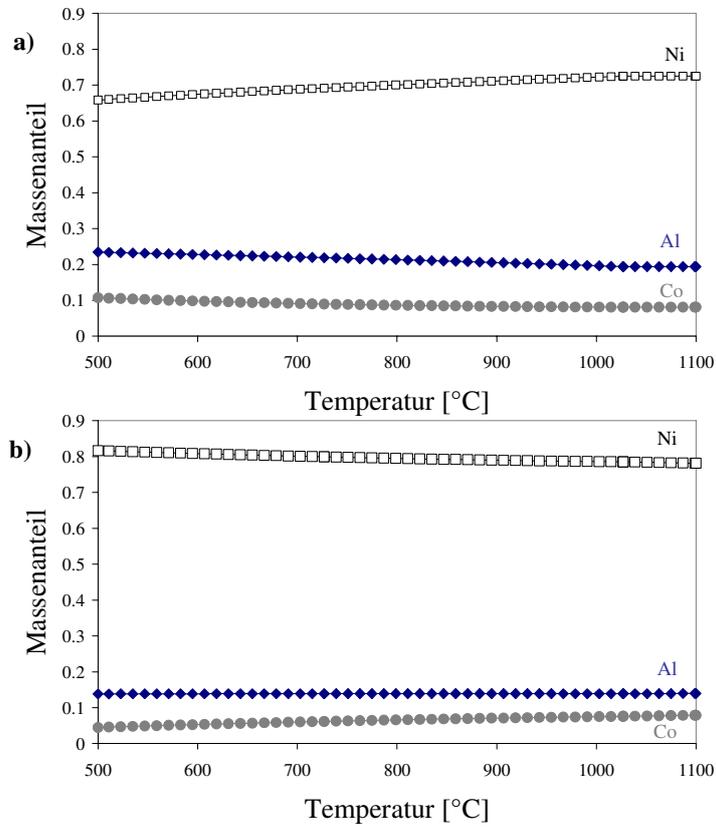


Abbildung 138: Mit ThermoCalc berechnete Zusammensetzungen der auftretenden Phasen in der Beta-MCrAlY-Schicht aufgetragen über die Temperatur a) β -Phase und b) γ' -Phase

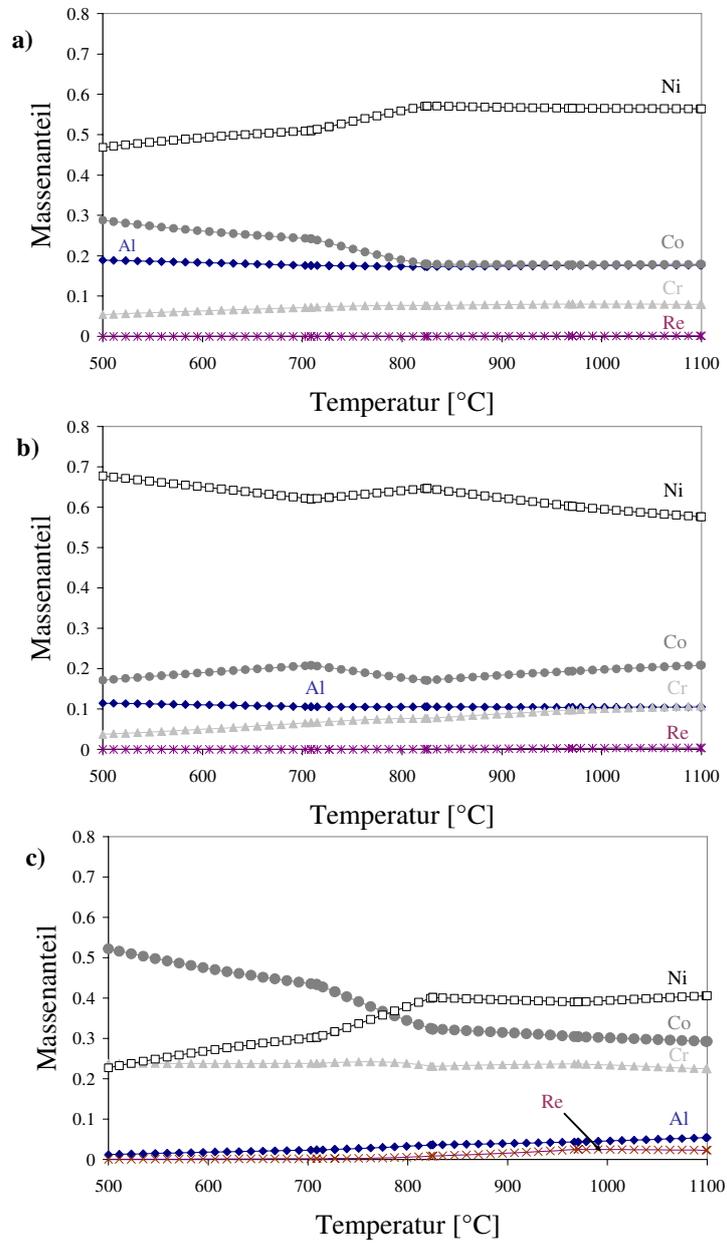


Abbildung 139: Mit ThermoCalc berechnete Zusammensetzungen der auftretenden Phasen in der High-Y-MCrAlY-Schicht aufgetragen über die Temperatur a) β -Phase b) γ' -Phase und c) γ -Phase

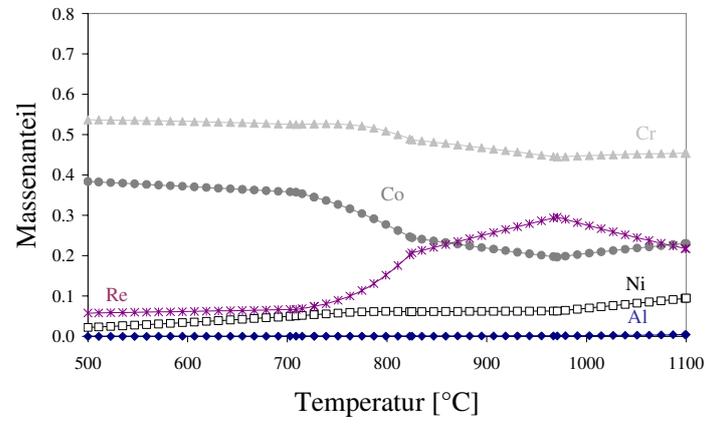


Abbildung 140: Mit ThermoCalc berechnete Zusammensetzung der σ -Phase in der High-Y-MCrAlY-Schicht aufgetragen über die Temperatur

Danksagung

Mein Dank gilt meinem Doktorvater Prof. L. Singheiser für die Möglichkeit der Durchführung meiner Doktorarbeit am IEF-2. Besonders möchte ich mich bei meinen Betreuern Dr. W.J. Quadackers und Dr. D. Naumenko für die Betreuung meiner Arbeit bedanken. Sie standen als Ansprechpartner immer zur Verfügung und haben durch ihren überaus freundlichen und hilfsbereiten Umgang zu einem sehr angenehmen Arbeitsklima beigetragen.

Ich möchte mich auch bei Heiko Cosler und Andrea Kick für die Durchführung der Versuche bedanken, bei Jörg Bartsch und Volker Gutzeit für Unterstützung bei der metallographischen Präparation der Proben und Aufnahmen am Lichtmikroskop, bei Egbert Wessel, Doris Sebold und Andreas Everwand für REM-Untersuchungen, bei Marliese Felden für die Makroaufnahmen von Proben, bei Leszek Niewolak für SNMS-Messungen, bei Paul Joecken für die Unterstützung bei der Lösung der Hardware- und Softwareprobleme. Ohne sie wäre meine Arbeit unmöglich gewesen.

Besonders möchte ich mich bei meinem Zimmerkollegen Javier Pirón Abellán für einen netten Empfang und zahlreiche wissenschaftliche und nicht-wissenschaftlichen Diskussionen, die das Arbeiten sehr angenehm machten.

Außerdem möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bei Jan Froitzheim, Juan Toscano, Thomas Hüttel, Joanna Zurek, Pawel Huczowski, Vadim Kochubey, Anton Chyrkin, Christian Weber, Dirk Porbatzki, Marc Möllenhoff, Holger Oleschko, Anna Ellett, Corinne Larance, Vitali Postolenko, Michael Rieß, Michael Stemmler, Gerald Pintsuk, Rachid Chouadi, Tomasz Olszewski, Dominic Schlehuber, Arleta Waindich, Tobias Melchior, Sven Loevenich bedanken.

Last but not least möchte ich mich besonders bei meiner Familie bedanken, die für mich immer da war, mich während meiner Studien- und Doktorandenzeit in jeglicher Hinsicht unterstützt hat. Ohne sie wäre ich sicherlich nicht in der Position, in der ich jetzt bin.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT**
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen**
von D. Klemp, B. Mittermaier (2009), ca. 230 Seiten, erscheint in Kürze
ISBN: 978-3-89336-546-3
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten erscheint in Kürze
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitrì (2009), IV, 128 Seiten
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohle-befeuerten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
von T. Kirchartz (2009), IV, 198 Seiten
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI Seiten
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4

41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7

42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1

Autor

Marko Subanovic studierte Maschinenbau an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) in Aachen. Von 2005 bis 2008 arbeitete er als Doktorand in der Abteilung „Hochtemperaturkorrosion und -korrosionsschutz“ unter Leitung von Herrn Dr. Quadackers am Institut für Energieforschung, IEF-2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften des Forschungszentrums Jülich. Der Inhalt dieses Buches wurde als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften bei der Fakultät für Maschinewesen der RWTH Aachen eingereicht und genehmigt.

Kurzfassung

Die Haftung des thermisch aufgewachsenen Oxids auf metallischen Haftvermittlerschichten (auch Bondcoat genannt) beeinflusst entscheidend die Lebensdauer von den auf die Gasturbinenschaufeln aufgetragenen Wärmedämmschichten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der unterschiedlichen Bondcoatzusammensetzungen, der Herstellungsparameter sowie der Atmosphäre auf das Oxidationsverhalten des Bondcoats und damit die Lebensdauer von Wärmedämmschichten untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Lebensdauer sehr empfindlich auf Variationen im Herstellungsprozess reagiert. Mögliche Implikationen für den Einsatz von MCrAlY-Schichten in H_2/H_2O -haltigen Atmosphären von Wasserstoffbetriebenen Gasturbinen mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck werden aufgezeigt und diskutiert.

Institut

Die Forschungsschwerpunkte des IEF-2 sind die Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen für effiziente Gas- und Dampfkraftwerke, für Hochtemperaturbrennstoffzellen und für thermisch hochbelastete Komponenten in Kernfusionsanlagen. Einen weiteren Forschungsschwerpunkt bilden Gastrennmembranen zur Abscheidung von CO_2 bei zukünftigen neuen Kraftwerkskonzepten. Die wissenschaftlichen Kompetenzen des Instituts umfassen Gefügeuntersuchungen, Oberflächenanalyseverfahren, und die physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften sowie das Hochtemperaturkorrosionsverhalten von metallischen und keramischen Werkstoffen, welche als Strukturmaterialien oder als Beschichtungssysteme eingesetzt werden.