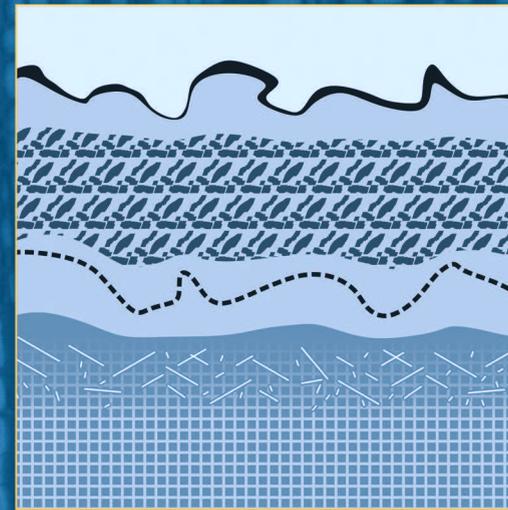


Alterung von Vakuum-plasmagespritzten MCrAlY-Schutzschichten und ihre Wechselwirkung mit Nickel- und Cobalt-basierten γ/γ' -Superlegierungen

Philipp J. Terberger



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

**Alterung von Vakuum-plasmagespritzten
MCrAlY-Schutzschichten und ihre Wechsel-
wirkung mit Nickel- und Cobalt-basierten
 γ/γ' -Superlegierungen**

Philipp J. Terberger

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

Band / Volume 301

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-113-2

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
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 301

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2015)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-113-2

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

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

γ/γ' -Einkristall-Superlegierungen mit plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen werden für Laufschaufeln in Gasturbinen verwendet, wenn die Schaufeln hoher Temperatur und hoher mechanischer Beanspruchung ausgesetzt sind. Teil des Wärmedämmschichtsystems ist ein Bondcoat (BC), der vor Oxidation schützt und eine gute Anbindung der wärmedämmenden Keramik-Schicht gewährleistet. Als BC werden oft MCrAlY-Legierungen (M=Ni,Co) verwendet, die eine schützende Al_2O_3 -Schicht ausbilden.

In dieser Arbeit werden vier verschiedene Vakuum-plasmagespritzte MCrAlY-BCs mit und ohne Re nach Auslagerungen von bis zu 1000 Std. bei 1044 °C in Luft untersucht. Als Substrat dient zum einen die Ni-basierte Superlegierung ERBO1, zum anderen die neuartige Co-basierte γ/γ' -Superlegierung ERBOCo-1. Außerdem wird die ternäre γ/γ' -Legierung Co-9Al-9W (in At.%) mit BC für bis zu 500 Std. bei 900 °C ausgelagert. Für die Co-basierten Substrate ist wenig über die Wechselwirkung mit BCs bekannt. Primär auf der Basis von REM/EDX und XRD werden Oxidation und Al-Verarmung der BCs sowie die Interdiffusion von BCs und Substrat analysiert.

Die Wirkung von Y und Hf auf die Mikrostruktur der Oxidschicht wird diskutiert. Oxidations-Ratenkonstanten zeigen, dass Hf die Oxidation verstärkt, während sie durch Re geringer wird. Es wird der Einfluss der BC-Legierungselemente auf die BC-Mikrostruktur beschrieben. Co verhindert z.B. die Entstehung der γ' -Phase, Re verlangsamt Diffusionsprozesse und führt zur Ausscheidung von Sprödphasen. Die Wahl des Substrats hat keinen messbaren Einfluss auf die Oxidation.

Qualitative und quantitative Analysen der Interdiffusionszone (IDZ) zeigen, dass die Wahl der Oberflächen-Vorbehandlung des Substrats (Sandstrahlen oder Schleifen) einen großen Einfluss auf die Interdiffusion mit dem BC hat. Schleifen resultiert in einer dünneren IDZ und weniger spröden topologisch dicht gepackten (TCP) Phasen. Die Ursache dafür ist die Rekristallisation des Einkristall-Substrats. Untersuchungen über den Einfluss der Kristallorientierung des Substrats auf die Interdiffusion zeigen keine Korrelation. IDZ-Mikrostruktur und -Dicke werden aber von der Wahl des BCs beeinflusst.

Co-9Al-9W zeigt bessere Kompatibilität mit einem CoNiCrAlY-BC als mit einem NiCoCrAlY-BC, was auf die Cr-Aktivität zurückgeführt wird. Es entstehen μ -Phase und σ -Phase in der IDZ. Außerdem wird die Reaktion von Y und Hf im BC mit Al_2O_3 -Strahlgut an der Substratoberfläche analysiert.

ERBOCo-1 zeigt besonders gute Ergebnisse mit MCrAlY-BCs. Es entstehen keine oder nur wenige TCP-Phasen. Parabolische Ratenkonstanten für das IDZ-Wachstum ähneln denen für ERBO1. Diffusion von Substrat-Elementen in den oberen Teil des BCs wird festgestellt.

Abstract

γ/γ' single crystal superalloys with plasma-sprayed thermal barrier coating systems are used as turbine rotor blades in gas turbines if the blades are exposed to high temperatures and high mechanical loads. A bond coat (BC) is part of the thermal barrier coating system. It protects the substrate from oxidation and ensures good bonding of the ceramic coating that serves as a thermal insulator. MCrAlY (M=Ni,Co) alloys are commonly used as BCs. They form a protective Al_2O_3 layer.

This study investigates four different vacuum plasma-sprayed MCrAlY BCs with and without Re after thermal treatment of up to 1000 h at 1044 °C in air. The employed substrates are the Ni-based superalloy ERBO1 and the novel Co-based γ/γ' superalloy ERBOCo-1. Additionally, the ternary γ/γ' alloy Co-9Al-9W (in at.%) was aged with a BC for up to 500 h at 900 °C. Up to now little is known about the interaction of the Co-based substrates and the BCs. Oxidation and Al depletion of the BC as well as the interdiffusion of BCs and substrates are analysed primarily on the basis of SEM/EDX and XRD.

The effect of Y and Hf on the microstructure of the oxide scale is discussed. Rate constants show that Hf results in higher oxidation rates while Re slows down the oxidation. The influence of the alloying elements on the BC microstructure is described. For example, Co prevents the formation of γ' phase, Re slows down diffusion and results in the formation of brittle phases. The choice of substrate material has no measurable influence on the oxidation.

Qualitative and quantitative analysis of the interdiffusion zone (IDZ) shows that the choice of substrate surface pre-treatment (grit blasting or grinding) has a major influence on the interdiffusion behaviour with the BC. Grinding results in a thinner IDZ and fewer topologically closed packed (TCP) phases. The reason for this is the recrystallisation of the single crystal substrate. A study of the influence of the substrate crystal orientation on the interdiffusion shows no correlation. However, microstructure and thickness of the IDZ are influenced by the choice of BC.

Co-9Al-9W shows a better compatibility with a CoNiCrAlY BC compared to a NiCo-CrAlY BC. This is attributed to the Cr activity. μ phase and σ phase form in the IDZ. The reaction of Y and Hf with Al_2O_3 grit on the substrate surface is analysed.

ERBOCo-1 shows particularly good results with MCrAlY BCs. No or few TCP phases form. Parabolic rate constants of the IDZ growth are similar to those for ERBO1. Diffusion of substrate elements to the outer part of the BCs was found.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung und Zielsetzung | 1 |
| 2 | Grundlagen und Stand der Technik | 5 |
| 2.1 | Gasturbinen | 5 |
| 2.2 | Superlegierungen | 6 |
| 2.3 | Bondcoat | 12 |
| 2.3.1 | Bondcoats und ihre Oxidation | 13 |
| 2.3.2 | Phasen im Bondcoat und Verarmung des Al-Reservoirs | 16 |
| 2.3.3 | Einfluss von Rhenium | 17 |
| 2.4 | Wärmedämmschicht | 17 |
| 2.5 | Interdiffusion von Metallen | 18 |
| 2.5.1 | Allgemeine Prinzipien und mathematische Beschreibung | 18 |
| 2.5.2 | Interdiffusion zwischen Superlegierungen und Bondcoats | 21 |
| 2.5.3 | Entstehung von Sprödphasen | 23 |
| 3 | Experimente und Methoden | 25 |
| 3.1 | Herstellung der Superlegierungs-Proben | 25 |
| 3.2 | Herstellung der Bondcoats | 26 |
| 3.3 | Verwendete Bondcoat-Legierungen | 29 |
| 3.4 | Wärmebehandlungen | 30 |
| 3.5 | Methoden zur Probencharakterisierung | 36 |
| 3.5.1 | Konfokales Lasermikroskop | 36 |
| 3.5.2 | Rasterelektronenmikroskop | 36 |
| 3.5.3 | Röntgenbeugung | 38 |
| 3.5.4 | Bildanalyse | 38 |
| 3.5.5 | ICP-OES | 41 |
| 3.5.6 | Transmissions-Elektronenmikroskop | 41 |
| 3.6 | Thermodynamische Simulationen | 41 |
| 3.6.1 | CALPHAD | 41 |
| 3.6.2 | ThermoCalc und verwendete Datenbanken | 42 |

| | |
|---|------------|
| 4 Ergebnisse und Diskussion Teil 1: Mikrostruktur und Oxidation verschiedener MCrAlY-Bondcoats | 43 |
| 4.1 „As sprayed“-Zustand | 43 |
| 4.2 Anbindungsgeglühter Zustand und erste Auslagerung | 46 |
| 4.3 Oxidation bei 1044 °C | 56 |
| 4.3.1 Mikrostruktur und Wachstum der TGO | 56 |
| 4.3.2 TGO-Dicke und Verarmungszone | 65 |
| 5 Ergebnisse und Diskussion Teil 2: Interdiffusion zwischen einer Ni-basierten Superlegierung (ERBO1) und verschiedenen Bondcoats | 71 |
| 5.1 Entwicklung der Mikrostruktur der Interdiffusionszone | 73 |
| 5.2 Entwicklung der Dicke der Interdiffusionszone | 82 |
| 5.3 TCP-Phasen-Zone | 87 |
| 6 Ergebnisse und Diskussion Teil 3: Interdiffusion zwischen Co-basierten Superlegierungen (ERBOCo-9W und ERBOCo-1) und verschiedenen Bondcoats | 93 |
| 6.1 Die ternäre Legierung ERBOCo-9W | 93 |
| 6.1.1 Alterung von ERBOCo-9W bei 900 °C | 94 |
| 6.1.2 Entwicklung von Mikrostruktur und Dicke der Interdiffusionszone | 95 |
| 6.1.3 Identifikation von W-reichen Phasen | 99 |
| 6.1.4 Oxide an der Substrat-Bondcoat-Grenzfläche | 107 |
| 6.2 Die multinäre Legierung ERBOCo-1 | 110 |
| 6.2.1 Entwicklung von Mikrostruktur und Dicke der Interdiffusionszone | 111 |
| 6.2.2 W-reiche Phasen im Vergleich mit beschichtetem ERBOCo-9W . . | 116 |
| 7 Ergebnisse und Diskussion Teil 4: Vergleich zwischen Co-basierten und Ni-basierten Superlegierungen | 119 |
| 8 Zusammenfassung und Ausblick | 125 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------|--|
| APS | atmosphärisches Plasmaspritzen |
| At.% | Atomprozent |
| bas. | basiert |
| BC | Bondcoat, Haftvermittlerschicht |
| bcc | kubisch flächenzentriert (engl. body centered cubic) |
| bzw. | beziehungsweise |
| ca. | circa |
| CALPHAD | CALculation of PHase Diagrams |
| CVD | chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition) |
| d.h. | das heißt |
| EB-PVD | Elektronenstrahlverdampfung (engl. electron-beam physical vapour deposition) |
| EDX | energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy) |
| engl. | englisch |
| FIB | fokussierter Ionenstrahl (engl. focused ion beam) |
| fcc | kubisch flächenzentriert (engl. face centered cubic) |
| Gew.% | Gewichtsprozent |
| HVOF | Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (engl. high velocity oxy-fuel spray) |
| ICP-OES | optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry) |
| IDZ | Interdiffusionszone zwischen Bondcoat und Substrat |
| KL | Kathodolumineszenz |
| Min. | Minute(n) |
| Mol% | Molprozent |

| | |
|-------------|--|
| nipm | Normalliter pro Minute |
| RE | Rückstreuelektronen |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| SE | Sekundärelektronen |
| Std. | Stunde(n) |
| TCP | topologisch dicht gepackt (engl. topologically closed packed) |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| TGO | thermisch gewachsene Oxidschicht (engl. thermally grown oxide) |
| u.a. | unter anderem |
| VPS | Vakuum-Plasmaspritzen |
| VZ | Verarmungszone |
| WDS | Wärmedämmschicht |
| XRD | Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction) |
| YAG | Yttrium-Aluminium-Granat |
| YAM | monoklines Yttrium-Aluminium |
| YAP | Yttrium-Aluminium-Perovskit |
| YSZ | Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid |
| z.B. | zum Beispiel |

Symbolverzeichnis

| | |
|----------------|---|
| <i>a</i> | Aktivität |
| <i>B</i> | Beweglichkeit |
| <i>c</i> | molarer Anteil einer Atomsorte |
| <i>C</i> | Teilchenkonzentration |
| <i>d</i> | Gitterebenenabstand |
| $d_{10,50,90}$ | maximaler Partikeldurchmesser der kumulierten kleinsten 10, 50, 90 Volumen-% |

| | |
|--------------------|--|
| ΔG^0 | Änderung der freien Bildungsenthalpie |
| $\Delta V/\bar{V}$ | relative Raumauffüllung |
| D | Diffusionskoeffizient |
| D_{TGO} | temperaturunabhängiger Faktor der Ratenkonstante der TGO-Entstehung |
| F_{TGO} | Aktivierungsenergie des TGO-Wachstums |
| G | Gibbs-Energie |
| J | Teilchenfluss |
| k | Ratenkonstante |
| k_B | Boltzmann-Konstante |
| k_p | parabolische Ratenkonstante |
| λ | Wellenlänge |
| μ | chemisches Potential |
| μ^0 | chemisches Potential unter Standardbedingungen |
| N | Teilchenzahl |
| \bar{N} | durchschnittliche Anzahl Valenzelektronen |
| p | Druck |
| p_{O_2} | Sauerstoffpartialdruck |
| R | allgemeine Gaskonstante |
| R_a | arithmetisches Mittel der Oberflächenrauigkeit |
| t | Zeit |
| θ | Einstrahlwinkel |
| T | Temperatur |
| T_1 | Gas-Temperatur vor Eintritt in den Kompressor der Verbrennungskraftmaschine |
| T_2 | Gas-Temperatur nach dem Verdichten im Kompressor der Verbrennungskraftmaschine |
| η | Wirkungsgrad |
| V | Atomvolumen |
| x_{IDZ} | IDZ-Schichtdicke |
| x_{TGO} | TGO-Schichtdicke |

1 Einleitung und Zielsetzung

Gasturbinen finden Einsatz als Antrieb für Flugzeuge und zur Stromerzeugung in Gaskraftwerken. Es ist erstrebenswert, die Effizienz von Gasturbinen zu erhöhen. Dadurch können Treibstoffverbrauch, Abgasemission und Kosten reduziert werden. Dies erhält einen besonderen Stellenwert dadurch, dass Flugverkehr und Energieverbrauch stetig anwachsen, während der Vorrat an fossilen Brennstoffen begrenzt ist.

Eine Möglichkeit zur Effizienzsteigerung ist, die Gasturbine bei einer höheren Temperatur zu betreiben. Daher wird die Betriebstemperatur seit dem ersten erfolgreichen Einsatz als Flugzeugtriebwerk im Jahr 1939 kontinuierlich angehoben. Infolgedessen werden die Werkstoffe im Bereich der Brennkammer, in der die Temperatur ihr Maximum erreicht, besonders beansprucht. Eine große Herausforderung ist dabei die Entwicklung von Werkstoffen für die Laufschaufeln der Turbine. Diese sind nicht nur der hohen Temperatur und der aggressiven Atmosphäre des Verbrennungsgases ausgesetzt, sondern werden gleichzeitig mechanisch hoch beansprucht.

Eigens für den Einsatz in Turbinenschaufeln wurden Nickel-basierte Einkristall-Superlegierungen entwickelt. Sie zeichnen sich durch ein zweiphasiges Gefüge aus, das noch bei Temperaturen in der Nähe des Materialschmelzpunktes für eine hohe mechanische Stabilität sorgt.

Diese Eigenschaften lassen sich jedoch nicht gleichzeitig mit ausreichend hoher Oxidations- und Korrosionsresistenz verwirklichen. Darum wird die Superlegierung mit einer dafür optimierten metallischen Schutzschicht versehen. Auf diese wird wiederum eine keramische Wärmedämmschicht aufgebracht. Sie verringert die Temperatur, der die Superlegierung im Einsatz ausgesetzt ist. Die metallische Schutzschicht dient auch als Haftvermittler zur besseren Anbindung der keramischen Schicht. Daher wird für sie meist der englische Begriff „Bondcoat“ (BC) verwendet. Analog wird die Keramik-Schicht als „Topcoat“ bezeichnet. Der Aufbau eines Wärmedämmschicht-Systems aus Superlegierung, BC und Topcoat ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt.

Eine wichtige Gruppe von BC-Werkstoffen sind MCrAlY-Legierungen. Das „M“ steht für die Elemente Nickel und/oder Cobalt, die durch Chrom, Aluminium und Yttrium ergänzt werden. Der Schutzmechanismus von MCrAlY-BCs besteht darin, dass Aluminium an der Oberfläche oxidiert und eine dichte Al_2O_3 -Schicht ausbildet. Diese verlangsamt die weitere Oxidation.

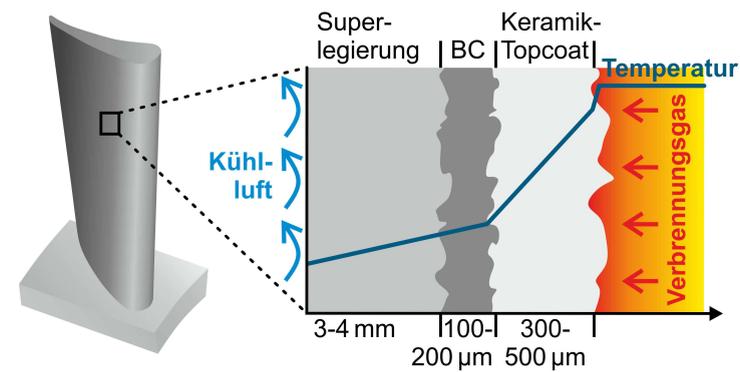


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau eines Wärmedämmschicht-Systems mit typischen Wandstärken für die Superlegierung sowie typischen Schichtdicken für Bondcoat und Topcoat.

Auch mit keramischer Wärmedämmschicht ist die Betriebstemperatur von Superlegierung und BC beachtlich. Im Hochtemperatureinsatz altern diese Werkstoffe auf vielfältige Weise. Einige Alterungsprozesse, die in der Mikrostruktur erkennbar sind, werden im Folgenden anhand von Abbildung 1.2 aufgeführt.

Da die keramische Wärmedämmschicht sauerstoffdurchlässig ist, oxidiert die Oberfläche des BCs. Dabei entsteht eine thermisch gewachsene Oxidschicht (thermally grown oxide, TGO). Beim Aufwärmen und Abkühlen der Wärmedämmschichtsysteme kommt es durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Keramikschicht, TGO und BC zu Spannungen, die zur Schädigung des Wärmedämmschichtsystems führen können. Im BC unter der TGO verarmt das Aluminium-Reservoir und die Dicke der sogenannten Verarmungszone (VZ) nimmt zu. Ist das Al-Reservoir aufgebraucht, so

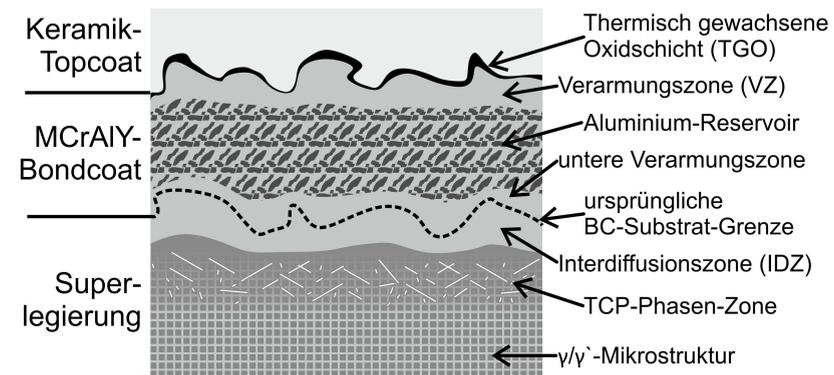


Abbildung 1.2: Struktur eines Wärmedämmschicht-Systems nach Alterung durch Hochtemperatureinsatz. Die an Bondcoat und Superlegierungssubstrat erkennbaren charakteristischen Bereiche sind bezeichnet.

ist es möglich, dass neben Al_2O_3 Mischoxide wie z.B. Spinelle entstehen. Diese wachsen deutlich schneller als Al_2O_3 , was zu Spannungen in der TGO führen kann. Rissentstehung und Abplatzen der Wärmedämmschicht werden dadurch begünstigt.

Es findet Wechselwirkung von BC und Superlegierung in Form von Interdiffusion statt. Auch dadurch wird das Aluminium-Reservoir verbraucht, was zu einer unteren VZ führen kann. Die Interdiffusion kann schädlich für die Superlegierung sein. Dessen Mikrostruktur besteht aus würfelförmigen γ' -Ausscheidungen in einer γ -Matrix. Dieses Gefüge ist der Grund für die hohe mechanische Stabilität des Werkstoffs. Durch Interdiffusion kann das zweiphasige Gefüge zerstört werden. Es entsteht eine Interdiffusionszone mit anderer Phasenzusammensetzung. Außerdem können Sprödphasen, sogenannte TCP-Phasen entstehen. TCP steht für „topologically closed packed“. Durch ihre oft nadelförmige Morphologie können sie unter mechanischer Belastung zu Rissentstehung führen.

Einige der beschriebenen Alterungsprozesse des BC-Substrat-Gefüges können direkt die Schädigung der Turbinenschaufel bewirken. Andere können einen indirekten Einfluss darauf haben. Alle stehen während des Hochtemperatureinsatzes in ständiger Wechselwirkung.

Ziel dieser Arbeit ist, die Alterung von MCrAlY-BCs in der Wechselwirkung mit dem Superlegierungs-Substrat zu beobachten, zu beschreiben und zu erklären. Exemplarisch werden vier MCrAlY-Legierungen mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen untersucht. Dabei steht besonders die Interdiffusion zwischen Superlegierung und Bondcoat im Vordergrund. Als Grundlage der Arbeit dient die Nickel-basierte Einkristall-Superlegierung ERBO1. Sie gleicht in ihrer chemischen Zusammensetzung der populären Superlegierung der zweiten Generation CMSX-4.

Mit dem Aufkommen von Cobalt-basierten γ/γ' -Superlegierungen gilt es herauszufinden, inwiefern sich die in Abbildung 1.2 aufgeführten Alterungsprozesse bei solchen Substraten verändern. Auch dieser Frage wird in der Arbeit nachgegangen.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt. Kapitel 2 befasst sich mit den für das Thema der Arbeit relevanten Grundlagen in Hinblick auf die Literatur. Es dient als Einführung in die Thematik.

Kapitel 3 beschreibt die in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffe (Superlegierungen und MCrAlY-BCs), ihre Herstellung und die damit durchgeführten Experimente. Außerdem werden die Methoden erläutert, die bei der Probencharakterisierung zur Anwendung kommen. Dazu gehören auch thermodynamische Simulationen.

Kapitel 4 befasst sich mit den untersuchten MCrAlY-BCs. Es werden die Mikrostrukturen im Ausgangszustand sowie in verschiedenen Alterungsintervallen analysiert. Außerdem wird die Oxidation der Legierungen bei 1044 °C an Luft untersucht.

Thema von Kapitel 5 ist die qualitative und quantitative Beschreibung der Interdiffusion zwischen MCrAlY-BCs und ERBO1, wobei Interdiffusionszone und TCP-Phase-Zone

diskutiert werden.

Anschließend werden in Kapitel 6 zwei verschiedene Cobalt-basierte Superlegierungen als Substrate verwendet. Abschnitt 6.1 beschreibt die ternäre Legierung ERBOCo-9W, Abschnitt 6.2 die multinäre Legierung ERBOCo-1 hinsichtlich ihrer Interdiffusion mit zwei verschiedenen BCs.

In Kapitel 7 werden die untersuchten Cobalt- und Nickel-basierten Superlegierungen miteinander hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit den MCrAlY-BCs verglichen. Es werden Unterschiede und Gemeinsamkeiten herausgestellt. Den Abschluss dieser Arbeit bildet Kapitel 8 mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick.

Insbesondere bei der Lektüre der Diskussions-Kapitel ist es empfehlenswert, die Tabellen 3.1 (Seite 26) und 3.3 (Seite 30) mit den chemischen Zusammensetzungen von Superlegierungen respektive BCs sowie Tabelle 2.1 (Seite 8) mit den auftretenden Phasen bei Bedarf zu konsultieren. Chemische Elemente werden in den üblichen Abkürzungen verwendet ohne diese explizit einzuführen.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Gasturbinen

Diese Arbeit befasst sich mit Werkstoffen, die primär in Gasturbinen verwendet werden. Die üblicherweise als Gasturbine bezeichnete Verbrennungskraftmaschine besteht aus drei Bereichen. Die allgemeine Funktionsweise wird im Folgenden anhand von Abbildung 2.1 erläutert. Auf der in Abbildung 2.1 linken Seite wird Luft eingesogen und verdichtet. Der Bereich, in dem dies geschieht, wird Kompressor genannt. Die verdichtete Luft erreicht die Brennkammer, wo ein Brennstoff eingeleitet und gezündet wird. So erreicht das Gas Temperaturen von mehr als 1400 °C [1]. Das Gas expandiert in den dritten Bereich, die eigentliche Turbine, wo es Arbeit an einer Kombination aus Lauf- und Leitschaufeln verrichtet, die über eine rotierende Welle den Kompressor antreiben. In Flugzeugturbinen wird durch Expansion des Gases beim Verlassen der Turbine an der Düse sowie durch Antrieb des sogenannten Fans ein Vorschub geleistet. In Gaskraftwerken kann das heiße Abgas über einen Wärmetauscher eine Dampfturbine antreiben. Parallel wird über die Welle der Turbine ein Generator angetrieben, der elektrische Energie erzeugt [1, 2].

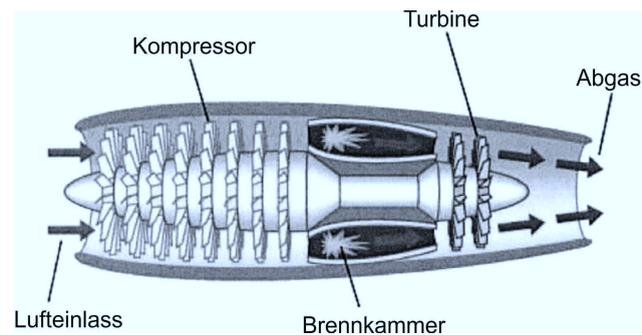


Abbildung 2.1: Der schematische Aufbau einer Gasturbine. Entnommen aus Referenz [3].

Der Gasturbine liegt der thermodynamische Joule-Prozess zugrunde. Dieser besteht aus den folgenden vier Schritten: Als erstes wird das Prozessgas im Kompressor adiabatisch verdichtet. Dabei steigen Druck und Temperatur. Als zweites wird das Gas in der Brennkammer isobar erhitzt, d.h. Temperatur und Volumen des Gases steigen an. Es

folgt als drittes ein weiterer adiabatischer Schritt, die Expansion in der Turbine unter Abgabe von Arbeit, wobei Druck und Temperatur sinken. Der vierte Schritt, der den Kreisprozess schließt, und die Temperatur isobar auf die Eingangstemperatur reduziert, erfolgt außerhalb der Turbine durch Austausch des Prozessgases oder durch einen Wärmetauscher. Der Wirkungsgrad η kann aus den Gas-Temperaturen T_1 vor Eintritt in den Kompressor und T_2 nach dem Verdichten im Kompressor berechnet werden [4]:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (2.1)$$

Je größer also die Temperaturänderung beim Verdichten des Gases ist, umso effizienter arbeitet die Turbine. Dies kann durch stärkeres Verdichten des Gases erreicht werden. Steigt T_2 , so steigt allerdings auch die Temperatur T_3 in der Brennkammer. Da dies die höchste in der Turbine auftretende Temperatur ist, ist der limitierende Faktor die Hochtemperaturstabilität der dort verwendeten Werkstoffe. Im idealen Carnot-Kreisprozess wird der Wirkungsgrad analog Gleichung 2.1 mit dem Verhältnis von minimaler zu maximaler Temperatur berechnet. Gleichung 2.1 zeigt rechts, wie der Wirkungsgrad aus dem Druck p_3 in der Brennkammer und dem Druck p_4 nach Expansion berechnet wird. Dabei ist κ der Isentropenexponent, der für Luft bei ca. 1,4 liegt [1].

Zum ersten Mal kam eine Turbine 1939 als Strahltriebwerk eines Flugzeugs zum Einsatz [5]. Turbinenschaufeln wurden damals aus Stahl hergestellt, was zu kurzen Lebensdauern führte. Aus diesem Grund wurden bereits in den 1940er Jahren Ni-, Co- und Ti-haltige Legierungen in der Brennkammer sowie für Lauf- und Leitschaufeln verbaut. Aus dieser Entwicklung entstanden Superlegierungen. So werden hochtemperaturstabile Materialien genannt, deren Einsatztemperatur nahe an ihrem Schmelzpunkt liegt, während sie starker mechanischer Beanspruchung und einer korrosiver Atmosphäre ausgesetzt sind [1]. Superlegierungen werden im folgenden Kapitel beschrieben.

Neben dem Einsatz von verbesserten Werkstoffen konnte die Temperatur in der Brennkammer durch innere Kühlung der Turbinenschaufeln angehoben werden. Dies wiederum ermöglichte den Einsatz von Wärmedämmschichten (WDS), die in Kapitel 2.4 diskutiert werden.

2.2 Superlegierungen

Superlegierungen sind der Werkstoff der Wahl für den Einsatz in Brennkammern von Turbinen. Es gibt viele weitere Anwendungen im Gas- und Dampfturbinenbau, im Motorenbau, für Raumfahrt, Kernkraftwerke sowie medizinische, chemische und petrochemische Anwendungen [6, 7]. Superlegierungen zeichnen sich allgemein dadurch aus, dass ihre Einsatztemperatur besonders hoch und nahe ihres Schmelzpunktes liegt. Als quantitative Kriterien wurden eine Einsatztemperatur von mindestens dem 0,6-fachen der

Schmelztemperatur [1] sowie mindestens 540 °C vorgeschlagen [6]. Korrosionsresistenz sowie mechanische Stabilität werden von Superlegierungen erwartet.

Es existieren Ni-, Fe- und Co-basierte Superlegierungen, wobei historisch die ersten Fe-Ni-basierten Superlegierungen eine Weiterentwicklung von Stählen darstellen [6]. Als Superlegierungen für Turbinenschaufeln haben sich Ni-bas. Werkstoffe weitestgehend durchgesetzt. Dafür gibt es verschiedene Gründe. So liegt z.B. Ni bis zum Schmelzpunkt ausschließlich in der kubisch flächenzentrierten (fcc) γ -Phase vor. Diese Phase zeichnet sich durch hohe Zähigkeit und Duktilität aus, beides wichtige Eigenschaften für Turbinenschaufeln. Auch für Fe und Co existiert die γ -Phase als Hochtemperaturphase, jedoch erst nach Phasenumwandlungen für Fe bei 911 °C [8], für Co bei 422 °C [9]. Die Phasenstabilität kann durch Legieren erhöht werden. Die meisten Fe- und Co-bas. Superlegierungen enthalten daher auch Ni. Primär werden jedoch Legierungen anstelle von Reinetallen verwendet, um weitere Eigenschaften wie mechanische Stabilität und Korrosionsresistenz zu optimieren.

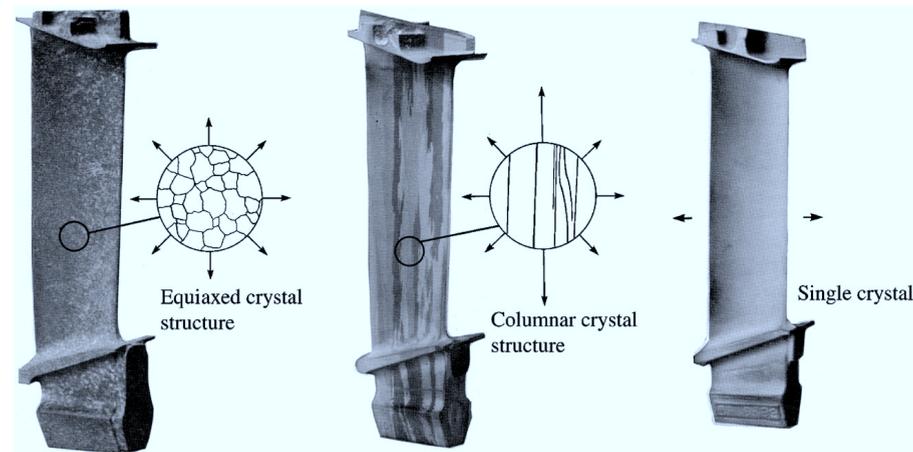


Abbildung 2.2: Turbinenschaufeln, a) mit äquiaxialer Kristallstruktur, b) mit kolumnarer Kristallstruktur und c) als Einkristall. Entnommen aus Referenz [1].

Die ersten Superlegierungen waren polykristalline Knetlegierungen, jedoch ist ihre Einsatztemperatur auf ca. 800 °C beschränkt [6]. Daher werden für Turbinenschaufeln in Brennkammern üblicherweise in Vakuum gegossene Legierungen eingesetzt. Dabei ist es erstrebenswert, Korngrenzen im Material zu reduzieren. Korngrenzen, die nicht parallel zur Belastungsrichtung liegen, tragen wesentlich zur Verringerung der Kriechfestigkeit der Turbinenschaufel bei [5]. Daher wurde neben der polykristallinen Erstarrung zunächst die gerichtete und schließlich die einkristalline Erstarrung entwickelt. Damit war zudem eine Erhöhung der Einsatztemperatur möglich. Beispiele für die verschiedenen Mikrostrukturen sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Von links nach rechts sind eine po-

lykristalline, eine gerichtet erstarrte und eine einkristalline Turbinenschaufel zu sehen. Hier bedeutet einkristallin nicht, dass das Material einphasig ist, sondern dass keine Korngrenzen existieren.

Die wichtigste Art der Ni-bas. Superlegierungen sind sogenannte ausscheidungsgehärtete Legierungen. Diese Legierungen sind üblicherweise hoch legiert. Sie enthalten viele verschiedene Elemente wie z.B. Co, Cr, Al, W, Re, Mo, Ti, Ta, Hf, Y und Si. Bei diesen Legierungen kommt es in einer γ -Mischkristall-Matrix zu geordneten intermetallischen Ausscheidungen. Das wichtigste Beispiel dafür ist die γ' -Phase mit der Stöchiometrie $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ und der Kristallstruktur $L1_2$ [6]. Eine Aufstellung der in dieser Arbeit relevanten Phase ist in Tabelle 2.1 zu finden. Die γ' -Ausscheidungen haben sphärische oder kubische Geometrie und tragen entscheidend zur Festigkeit des Werkstoffs bei, indem sie die Kriecheigenschaften verbessern. Um die Festigkeit zu optimieren wird daher versucht, den Volumenanteil und die Größe der γ' -Partikel durch Legieren und Anpassen der Wärmebehandlungen zu erhöhen und dabei die γ -Matrix zu erhalten. Durch Verringerung des γ -Phasenanteils können die Legierungen jedoch ihre Duktilität verlieren und verspröden. Eine Abwägung der Vor- und Nachteile ist also nötig. Typische Elemente, die zu größeren γ' -Phasenanteilen führen sind Al, Ti, Ta und Nb, während die γ -Phase von Elementen wie Ni, Co, Cr, W, Re und Mo stabilisiert wird [10]. Dies ist in Abbildung 2.3 illustriert. Insbesondere Cr, W, Re und Mo tragen in zu hohen Konzentrationen zur Entstehung schädlicher Sprödphasen bei.

Die Entstehung einer γ/γ' -Mikrostruktur wird dadurch begünstigt, dass die Phasen ko-

Tabelle 2.1: Aufstellung der in dieser Arbeit relevanten Phasen.

| Name | typische Stöchiometrie | Einheitszelle | Kristallstruktur | Raumgruppe | Referenz |
|-----------|---|---------------|------------------|----------------------------|-----------------|
| γ | (Ni,Co)-Mischkristall | kubisch | A1 (fcc) | Fm3m | [1] |
| γ' | Ni_3Al , $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ | kubisch | $L1_2$ | Pm3m | [1] |
| | $\text{Co}_3(\text{W,Al})$ | | | | [11] |
| β | (Ni,Co)Al | kubisch | B2 | Pm3m | [12] |
| α | Cr | kubisch | A2 | $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ | [13] |
| σ | $(\text{Co,Ni})_x(\text{Cr,W,Mo})_y$ mit $x \approx y$ | tetragonal | $D8_6$ | $P4_2/\text{mmm}$ | [7], [9], [14] |
| μ | $\text{Co}_7(\text{W,Mo})_6$ | rhomboedr. | $D8_5$ | $R\bar{3}\text{m}$ | [7], [9], [14] |
| P | $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{42}\text{Ni}_{40}$ | orthorhomb. | | Pnma | [7], [15], [14] |
| R | $\text{Co}_{23}\text{Cr}_{15}\text{W}_{15}$ | rhomboedr. | $D8_5$ | $R\bar{3}$ | [16], [9] |
| | $\text{Co}_{27}\text{Cr}_{12}\text{W}_{14}$ | | | | [17] |
| χ | Co_3W | hexagonal | $D0_{19}$ | $R6_3/\text{mmc}$ | [9] |

| IIA | IIIA | IVB | Element | | | | | | |
|-----|-------------|-------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|
| | B 0.097 | C 0.077 | Atomic Radius (nm) | | | | | | |
| | Al 0.143 | | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA | VIIIA | VIIIA |
| | | Ti 0.147 | V 0.132 | Cr 0.125 | | Fe 0.124 | Co 0.125 | Ni 0.125 | |
| | Y 0.181 | Zr 0.158 | Nb 0.143 | Mo 0.136 | | Ru 0.134 | | | |
| | | Hf 0.159 | Ta 0.147 | W 0.137 | Re 0.138 | | | | |

γ' former
 Minor alloying additions
 γ former

Abbildung 2.3: Legierungselemente in Ni-bas. Superlegierungen und ihr Einfluss auf die Phasenausbildung. Entnommen aus Referenz [10].



Abbildung 2.4: Mikrostruktur einer Ni-bas. Einkristall-Superlegierung mit γ/γ' -Gefüge. Bei den würfelförmigen Ausscheidungen handelt es sich um die γ' -Phase. Die Kanäle zwischen den Würfeln sind die γ -Matrix. Entnommen aus Referenz [10].

härent sind, d.h. dass sich ihre Kristallstrukturen ähneln, sie sind beide kubisch, und dass sie Gitterkonstanten haben, die sich nur gering voneinander unterscheiden, maximal um $\pm 1\%$ [6]. Je nach Höhe dieser Gitterfehlpassung kommt es zur Ausscheidung von sphärischen oder kubischen γ' -Partikeln. Abbildung 2.4 zeigt exemplarisch die charakteristische Mikrostruktur mit würfelförmigen γ' -Ausscheidungen. In Abbildung 2.5 sind typische Superlegierungselemente dargestellt. Hier sollen besonders Al und Cr erwähnt werden, die nicht nur für die Phasenstabilität in Superlegierungen enthalten sind, sondern auch wichtig für die Resistenz gegen Oxidation und Hochtemperaturkorrosion sind.

Um Legierungen mit sehr präzise definierten Eigenschaften herzustellen, ist eine hohe Materialhomogenität wichtig. Bei gerichtet erstarrten Gusslegierungen kommt es zu dendritischem Kristallwachstum. Die allgemeine dendritische Struktur ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Bei dendritischem Kristallwachstum erstarren die o.g. γ -bildenden Elemente

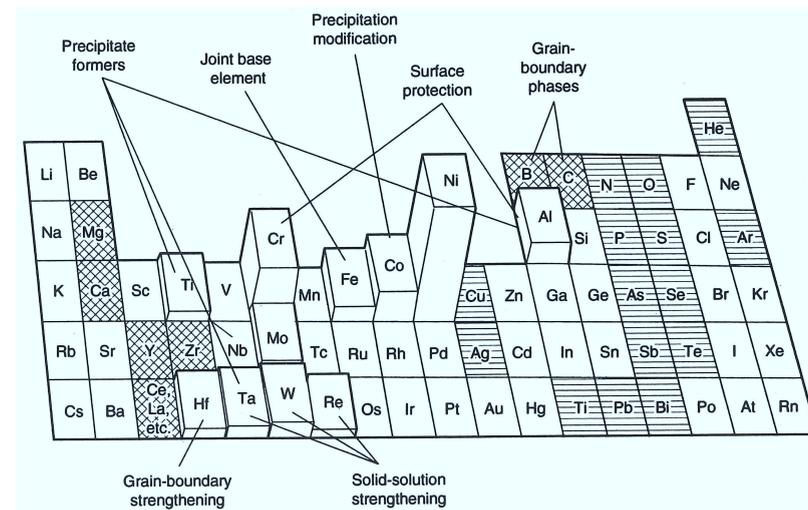


Abbildung 2.5: Legierungselemente die in Ni-bas. Superlegierungen Anwendung finden sowie ihre primäre Funktion. Die Höhe der Blöcke zeigt an, in welchen Mengen das jeweilige Element in den Legierungen üblicherweise verwendet wird. Horizontale Schraffuren kennzeichnen schädliche Elemente während gekreuzte Schraffuren nützliche Spurenelemente anzeigen. Entnommen aus Referenz [6].

bevorzugt in den Dendritenkernen, während im interdendritischen Bereich ein höherer Anteil an γ' -bildenden Elementen zurückbleibt und sich möglicherweise Eutektika bilden. Diese Inhomogenitäten (Segregationen) führen dazu, dass in den Dendritenkernen ein höherer γ -Phasenanteil, in den interdendritischen Bereichen ein höherer γ' -Phasenanteil entsteht.

Mit Lösungsglühungen, die speziell für bestimmte Legierungen entwickelt werden, sollen Eutektika aufgelöst und Seigerungen verringert werden. Letztere sind in abgeschwächter Intensität aber auch nach der Lösungsglühung vorhanden. So wurden für die lösungsgelöhten Ni-bas. Einkristall-Superlegierung CMSX-4 im Dendritenkern 63 % γ' -Phase, im interdendritischen Bereich 68 % gemessen [7]. Seigerungen erhöhen zudem die Neigung zur Ausscheidung schädlicher Sprödphasen. Im Anschluss an die Lösungsglühung werden γ/γ' -Superlegierungen oft einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen. Diese, Ausscheidungs- oder Aushärtungsglühung genannte Behandlung, stellt den erwünschten γ' -Phasenanteil ein. Die Dauer bestimmt die Größe der einzelnen γ' -Ausscheidungen.

Ni-bas. Superlegierungen mit γ/γ' -Mikrostruktur sind anfällig für die Entstehung von Sprödphasen, bei denen es sich meist um topologisch dicht gepackte (topologically closed packed, TCP) Phasen handelt. Typische TCP-Phasen sind die σ - und μ -Phasen [6]. Diese Phasen sollten für die nominelle chemische Zusammensetzung nicht entstehen, Mikrosegierungen, Eutektika und Alterungseffekte reichen aber oft als Auslöser. TCP-

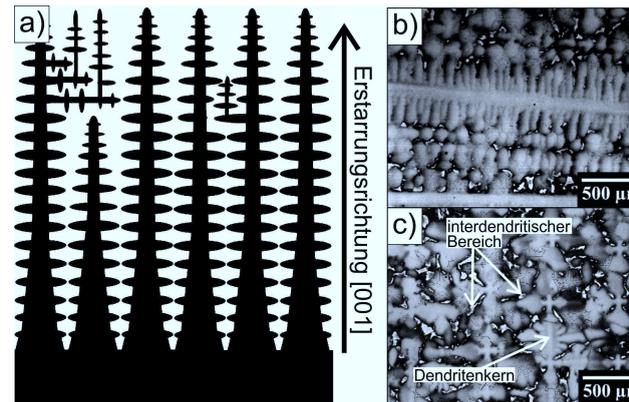


Abbildung 2.6: a) Skizze der dendritischen Erstarrung. Die schwarzen Bereiche sind die Dendritenkerne. Entnommen aus Referenz [18]. b) Querschliff einer dendritischen Mikrostruktur parallel zur Erstarrungsrichtung. c) Querschliff einer dendritischen Mikrostruktur senkrecht zur Erstarrungsrichtung. b) und c) entnommen aus Referenz [19].

Phasen können bei mechanischer Belastung einer Turbinenschaufel zur Rissentstehung im Material führen [20]. Ein weiterer nachteiliger Effekt der TCP-Phasen ist, dass sie Refraktärmetalle wie W, Re, Mo oder Cr binden [10]. Diese Elemente tragen entscheidend zur Festigung der γ -Phase bei (vgl. Abbildung 2.5), daher verringert die Entstehung von TCP-Phasen die Bruchfestigkeit des Materials [20].

Für Anwendungen in Laufschaufeln hinter der Brennkammer von Turbinen werden primär Ni-bas. Superlegierungen verwendet. Der Grund, warum Co-bas. Superlegierungen dort keine Anwendung finden, ist die Tatsache, dass bis vor Kurzem keine γ/γ' -Härtung dafür bekannt war. Co-bas. Superlegierungen zeichnen sich jedoch durch höhere Schmelztemperaturen und bessere Resistenz gegen Hochtemperaturkorrosion aus [20]. Daher werden sie oft für mechanisch weniger beanspruchte Bauteile, wie z.B. Leitschaufeln oder Bleche verwendet [7]. Oft wird dafür Ni oder Fe beigefügt, um die γ -Phase zu stabilisieren. Die Festigkeit von konventionellen Co-bas. Superlegierungen wird üblicherweise mit Carbiden erhöht, was aber zur Versprödung führen kann [7].

Im Jahr 2006 wurden in der ternären Co-bas. Legierung Co-9Al-7,5W (in At.%) nach einer Lösungsglühung bei 900 °C stabile würfelförmige Ausscheidungen mit $L1_2$ -Struktur in einer fcc- γ -Matrix entdeckt [11]. Seitdem wird diese neue Art der γ' -gefestigten Co-bas. Superlegierungen systematisch erforscht. Motivationen dafür sind mögliche höhere Solidus- und Liquidustemperaturen als bei Ni-bas. Superlegierungen sowie geringere Segregation bei der Erstarrung von Einkristallen [21]. Auch die bei konventionellen Co-bas. Superlegierungen beobachtete bessere Resistenz gegen Hochtemperaturkorrosion ist erstrebenswert. Andere Legierungseigenschaften wurden bereits verbessert, um mit eta-

blierten Ni-bas. Legierungen konkurrieren zu können. So wurde z.B. gezeigt, dass durch B- und Ti-Zusätze Kriechfestigkeiten erreicht werden, die mit Ni-bas. Superlegierungen der ersten Generation vergleichbar sind [22, 23].

Co-bas. γ/γ' -Legierungen sind zum aktuellen Entwicklungsstand noch nicht für den Einsatz in Turbinenschaufeln geeignet. Es ist z.B. die γ' -Solvustemperatur der ternären Einkristalllegierung Co-9Al-9W (in At.%) mit 985 °C [22] um etwa 300 °C geringer als die der etablierten Ni-bas. Einkristalllegierung CMSX-4 [24]. Allerdings wurden Möglichkeiten für die Erhöhung der γ' -Solvustemperatur und die Vergrößerung des γ' -Phasenfeldes durch Legieren bereits intensiv erforscht [21, 25, 26]. So wurde für die komplexe Co-bas. Legierung ERBOCo-1 eine γ' -Solvustemperatur von 1100 °C gemessen [27]. Diese Legierung ist auch Gegenstand dieser Arbeit. Die Oxidationsresistenz Co-bas. γ/γ' -Legierungen ist zum aktuellen Entwicklungsstand schlechter als die von Ni-bas. γ/γ' -Legierungen. Bei 800 und 900 °C in Luft entstehen innerhalb von 500 Std. auf Co-9Al-9W (in At.%) verschiedene Co-reiche Oxide mit starkem Volumenzuwachs [28]. Unterhalb des Oxids verändert sich dadurch die chemische Zusammensetzung der Legierung und es entstehen schädliche Phasen. Es wurde herausgefunden, dass Zusätze von B, Si oder Cr das Oxidationsverhalten deutlich verbessern [28, 29].

Jüngst wurden eine stabile γ/γ' -Mikrostruktur in Co-bas. Superlegierungen mit Al, Mo und Ta entdeckt [30, 31]. Hier stabilisiert Ta eine geordnete $L1_2$ -Phase mit der Stöchiometrie $\text{Co}_3(\text{Al},\text{Mo})$, die als Würfel in einer γ -Co-Matrix entsteht. Solche Legierungen haben gegenüber Co-Al-W-Legierung den Vorteil einer geringeren Dichte. Es existieren ähnliche Herausforderungen wie bei den W-haltigen Legierungen bei der Erhöhung der γ' -Solvustemperatur durch Legieren.

2.3 Bondcoat

Turbinenschaufeln aus Superlegierungen werden in der Brennkammer üblicherweise mit einer Wärmedämmschicht eingesetzt. In Kombination mit innerer Kühlung der Schaufeln ermöglichen diese deutlich höhere Einsatztemperaturen. Die Wärmedämmung erfolgt durch eine keramische Schicht, die in Kapitel 2.4 beschrieben wird. Zwischen Superlegierung und Keramik wird üblicherweise eine metallische Schicht mit einer Dicke von ca. 150 μm verwendet, die die Haftung der Keramikschicht verbessert. Daher wird sie Haftvermittlerschicht genannt. Im Englischen ist der Begriff „bond coat“ (BC) gebräuchlich, der aufgrund seiner Popularität im deutschen Sprachraum auch in dieser Arbeit verwendet wird. Es ist üblich, den Begriff Wärmedämmschicht (WDS) für die Kombination aus Bondcoat und keramischem „Topcoat“ zu verwenden.

2.3.1 Bondcoats und ihre Oxidation

Es ist nicht die einzige Aufgabe von Bondcoats, die Haftung der Keramikschiicht zu gewährleisten, sie dienen auch als Oxidationsschutzschicht. Gängige keramische Topcoats stellen aufgrund ihrer hohen Porosität und ihrer Sauerstoffionenleitfähigkeit keinen Oxidationsschutz für die Superlegierung dar. Der Oxidationsschutz des BCs besteht darin, dass er an seiner Oberfläche eine dichte, gleichmäßige, defektfreie α - Al_2O_3 -Schicht ausbildet, die „thermally grown oxide“ (TGO) genannt wird [32, 33]. Eine solche TGO besitzt eine sehr niedrige Sauerstoffionenleitfähigkeit. Sie wächst im Betrieb primär durch Sauerstoffdiffusion durch die TGO zum Metall, daher ist das Wachstum sehr langsam. Dieses Verhalten begründet die Oxidationsschutzfunktion von BCs.

Es gibt zwei Gruppen von α - Al_2O_3 -ausbildenden BCs: Aliterschichten und MCrAlY-Auflageschichten. Aliterschichten sind Aluminiumdiffusionsschichten, bei denen Al z.B. mittels chemischer Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition, CVD) oder Packzementierung aufgebracht wird. Zur Verbesserung der Korrosionsresistenz werden Aliterschichten meist mit Pt modifiziert und als solches Pt-Al-Schichten genannt [7].

Auflageschichten haben den entscheidenden Vorteil, dass sie deutlich weniger von der chemischen Zusammensetzung des Substrates abhängig sind als Aliterschichten. So lässt sich die Zusammensetzung der Schicht exakter und einfacher variieren und optimieren [7]. Abbildung 2.7 vergleicht Oxidations- und Korrosionswiderstand für Aliterschichten („Aluminides“, „Pt-Aluminides“) und MCrAlYs. Bei den in dieser Arbeit verwendeten BCs handelt es sich ausschließlich um MCrAlY-Auflageschichten, daher sind sie der Fokus dieses Kapitels.

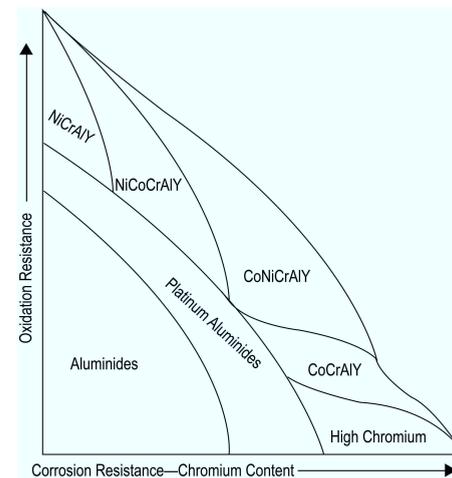


Abbildung 2.7: Qualitativer Vergleich gängiger Hochtemperaturbeschichtungen hinsichtlich Oxidations- und Korrosionsresistenz. Entnommen aus Referenz [34].

Das „M“ in MCrAlY steht für die Metalle Ni und Co bzw. Kombinationen davon. Meist kommen NiCoCrAlY- oder CoNiCrAlY-Legierungen zum Einsatz, die einen guten Kompromiss aus Oxidations- und Korrosionsresistenz bieten. MCrAlY-BCs werden in der Regel mittels thermischer Spritzverfahren hergestellt, üblicherweise Vakuum-Plasmaspritzen (VPS), Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (high velocity oxy-fuel spray, HVOF) und atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) [35]. Oft ist es das Ziel, dass die BCs bei der Herstellung möglichst wenig oxidieren. Dies ist bei VPS der Fall. In seltenen Fällen wird auch Elektronenstrahlverdampfung (electron-beam physical vapour deposition, EB-PVD) verwendet [36]. Thermische Spritzverfahren werden in Kapitel 3.2 mit dem Schwerpunkt auf VPS erläutert. Alle in dieser Arbeit untersuchten BCs werden mittels VPS hergestellt.

MCrAlYs haben einen hohen Al-Gehalt von 8-12 Gew.% um die Entstehung einer gleichmäßigen Al_2O_3 -TGO zu gewährleisten [37]. Cr dient dem Korrosionsschutz und führt außerdem dazu, dass auch bei niedrigeren Temperaturen eine dichte TGO entsteht. Abbildung 2.7 zeigt die Auswirkung bei der Wahl des Basiselements: Ni ist besser als Oxidationsschutz, Co als Korrosionsschutz [34]. Je nach vorherrschendem Schädigungsprozess kann die Wahl der passenden MCrAlY-Legierung getroffen werden.

Das reaktive Element Y wird in MCrAlY-Legierungen in geringen Mengen von 0,1 bis 0,5 Gew.% beigegeben. Es dient zum einen dazu, mit Schwefel zu reagieren, der an der Grenze von BC und TGO ausscheiden kann, was zur frühen Schädigung der WDS führen würde [1]. Andere reaktive Elemente wie z.B. Hf, La und Zr haben einen ähnlichen Effekt [33, 38, 39]. Zum anderen führt Y durch das Einbauen in TGO-Korngrenzen zur Verlangsamung der Sauerstoffdiffusion und damit zu einem langsameren TGO-Wachstum [40]. Die Wahl des richtigen Y-Gehalts ist kritisch, da zu große Mengen zu innerer Oxidation führen [41]. Auf diese Weise können Y_2O_3 sowie Yttrium-Aluminium-Mischoxide, z.B. Yttrium-Aluminium-Granat ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG) oder Yttrium-Aluminium-Perovskit (YAlO_3 , YAP), entstehen [38, 42]. Sie haben oft eine längliche Morphologie. Diese Y-haltigen Oxide besitzen nicht wie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ einen niedrigen Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff [43]. Dadurch kommt es an diesen Oxidkörnern zur Oxidation von Al zu Al_2O_3 und es wachsen wurzelartige Oxidstrukturen (im Englischen „pegs“ genannt) in den BC hinein. Das damit verbundene deutlich verstärkte TGO-Wachstum wird in der Literatur zum einen negativ bewertet [43, 44], zum anderen wird die Entstehung der Pegs mit verbesserter Anhaftung der TGO in Verbindung gebracht [39]. Bei der Herstellung des BCs mittels thermischem Spritzen kommt es während des Spritzens zur teilweisen Oxidation von Y, das somit nicht mehr für seine Schutzfunktion zur Verfügung steht. Dies muss bei der Legierungsentwicklung beachtet werden.

Von einer thermodynamischen Betrachtungsweise aus oxidiert ein reines Metall, wenn der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} größer als der temperaturabhängige Zersetzungsdruck des

Oxids ist. Dieser Druck ist abhängig von der Änderung der freien Bildungsenthalpie ΔG^0 während der Reaktion. Die freie Bildungsenthalpie für viele Reaktionen ist im Ellingham-Richardson-Diagramm gegen die Temperatur aufgetragen. Reaktionen mit sehr niedrigen ΔG^0 führen zu sehr stabilen Oxiden, während es bei hohem ΔG^0 zur Reduktion eines Oxids kommen kann. Die Reaktion von Al und O zu Al_2O_3 besitzt eine deutlich geringere freie Bildungsenthalpie als die Oxidation von Ni, Co oder Cr. Dies gibt einen Hinweis darauf, warum bei der Oxidation MCrAlY-Legierungen Al_2O_3 entsteht. Die Werte im Ellingham-Richardson-Diagramm gelten jedoch nur für die Oxidation von reinen Metallen. Die Oxidation von Legierungen ist deutlich komplexer, da die Aktivitäten der einzelnen Elemente eine Rolle spielen und sie sich durch Verarmung des oxidbildenden Elements während der Oxidation ändern. Außerdem können in Legierungen auch Mischoxide wie z.B. Spinelle entstehen. Im Rahmen der thermodynamischen Betrachtung fällt der p_{O_2} entlang einer dichten Al_2O_3 -Schicht stark ab. So können darunter die weiteren Legierungselemente nicht oxidieren. Eine Ausnahme machen reaktive Elemente, wie z.B. Y. Die freie Bildungsenthalpie der Oxidation von Y zu Y_2O_3 ist deutlich geringer als die der Oxidation von Al.

Damit ein Oxid entsteht, müssen nicht nur die thermodynamischen Anforderungen erfüllt sein. Es muss die Oberflächenenergie zur Entstehung eines Oxidkeims und dessen Wachstum aufgebracht werden. Ist eine dünne Schicht entstanden, so wird dessen Wachstum primär durch Sauerstoffdiffusion durch die Oxidschicht zum Metall bestimmt. Wächst diese Schicht, so wird der Diffusionsweg immer länger, was zu einer Verlangsamung des Schichtwachstums führt. Für einen idealen Fall wird die Oxidschichtdicke x durch einen parabolischen Zusammenhang gegeben:

$$x^2 = 2k_p \cdot t \quad (2.2)$$

Hier ist k_p die parabolische Ratenkonstante und t die Zeit. Dieser Zusammenhang besteht nur für rein diffusionskontrollierte Oxidation und eine dichte Oxidschicht [45]. Dies entspricht bei der Oxidation von MCrAlYs üblicherweise nicht der Realität. Dort weicht der Exponent von dem Wert 2 in Gleichung 2.2 ab:

$$x^n = 2k \cdot t \quad (2.3)$$

Oft wird der Faktor 2 in die Ratenkonstante einbezogen: $k' = 2k$. Dies ist beim Vergleich verschiedener Ratenkonstanten aus der Literatur zu beachten. In der Anwendung kann sich der Wert des Exponenten n während der Oxidation ändern, je nachdem welche Faktoren die Oxidation gerade am stärksten beeinflussen. Zu Beginn der Oxidation entstehen schnell wachsende, transiente Oxide wie z.B. Cr-reiche Spinelle ohne Schutzwirkung bevor die Al_2O_3 -Schicht geschlossen ist [46]. Entstehen Risse in der ursprünglich dichten Aluminiumoxidschicht, so nimmt das Wachstum zu bis sich die Schicht wieder

geschlossen hat. Es kann auch zum Abplatzen der schützenden Oxidschicht aufgrund von inneren Spannungen kommen [47]. Spannungen können durch die Volumenexpansion beim Wachstum der Oxidschicht oder durch thermische Zyklierung entstehen.

Neben der chemischen Zusammensetzung spielt auch die Oberflächenbeschaffenheit des BCs eine wichtige Rolle bei der Oxidation [36]. So ist die Art der Schädigung von glatten EB-PVD-Bondcoats anders als die von rauen VPS-Bondcoats. Bei Zyklerversuchen wurde beobachtet, dass Erstere meist in oder unter der TGO versagen, während bei zweiten Versagen im keramischen Topcoat oder in der TGO geschieht [40, 42].

2.3.2 Phasen im Bondcoat und Verarmung des Al-Reservoirs

MCrAlY-BCs haben üblicherweise eine Mikrostruktur, die aus γ - und β -Phase besteht. Die γ -Phase ist ein (Ni,Co)-Mischkristall mit fcc-Struktur, β ist die geordnete NiAl-Phase mit B2-Struktur, vgl. Tabelle 2.1. Letztere entsteht nur bei einem hohen Al-Gehalt in der Legierung und löst sich auf, wenn diese durch Oxidation an Al verarmt. Die β -Phase wird daher als Al-Reservoir für die Aufrechterhaltung einer dichten TGO betrachtet. Der Bereich unterhalb der TGO, in dem keine β -Phase mehr auftritt, wird Verarmungszone (VZ) genannt. Die VZ wird oft als ein Maß für die weitere Lebensdauer des BCs genommen, wobei natürlich nicht das Abplatzen der Al_2O_3 -TGO aufgrund von Spannungen in der Schicht berücksichtigt wird. Verarmt Al im BC, so können schließlich auch andere Oxide entstehen. Oft sind dies Cr-reiche Spinelle oder Cr_2O_3 . Diese Oxide wachsen deutlich schneller als Al_2O_3 und haben keine Schutzfunktion. Das führt zum Abplatzen von TGO und Keramik-Topcoat und damit zum Versagen der Wärmedämmschicht.

Neben der Entstehung der TGO verarmt das Al-Reservoir gleichzeitig durch Interdiffusion mit dem Superlegierungssubstrat. Gängige Superlegierungen haben Zusammensetzungen, die es für das Al thermodynamisch günstig machen, vom BC dorthin zu diffundieren. Gleiches gilt für Cr. Dadurch kann an der Grenze zum Substrat im BC eine weitere, untere Verarmungszone entstehen. Die Interdiffusion hat auch Folgen für die Superlegierung, wo das γ/γ' -Gleichgewicht gestört werden kann. Dadurch kommt es meist zur Auflösung der γ/γ' -Mikrostruktur und Entstehung von spröden TCP-Phasen (vgl. Kapitel 2.2), was die mechanischen Eigenschaften in diesem Bereich drastisch ändert. Dadurch reduziert sich für die Betrachtung der Materialermüdung unter mechanischer Belastung die effektive Wandstärke der Turbinenschaufel. Zudem können Risse im Substrat entstehen. Die Interdiffusion zwischen Superlegierung und BC wird in Kapitel 2.5.2 näher beschrieben.

2.3.3 Einfluss von Rhenium

Bereits 1994 wurde der Effekt von Re in MCrAlY-Legierungen untersucht [48]. Es wurde herausgefunden, dass Re zu langsamerer Al-Verarmung und besseren thermomechanischen Eigenschaften des BCs führt [49]. Re verlangsamt die Interdiffusion, dadurch wird der Al-Verlust in Richtung Substrat geringer. Allerdings führt Re zur Entstehung der Sprödphasen α -Cr und σ [50]. Diese Phasen weisen eine hohe Re-Löslichkeit auf. Außerdem wurde in manchen Fällen die starke Entstehung von transienten Cr-reichen Oxiden beobachtet, die darauf zurückgeführt wurden, dass Al nicht schnell genug zur BC-Oberfläche diffundiert [51]. Um die negativen Effekte einzuschränken wird ein maximaler Re-Gehalt von 5 Gew.% empfohlen [51].

Bei der Untersuchung der Interdiffusion von einem NiCoCrAlY-BC mit 2,3 Gew.% Re und der Ni-bas. Superlegierung Inconel 738 wurde festgestellt, dass Re auch in der Interdiffusionszone zu Entstehung von α -Cr führt und dass sich das Interdiffusionsverhalten bei 940 °C und 1050 °C deutlich unterscheidet [52]. Untersuchungen an einer NiCoCrAlY-Legierung mit 0,5 At.% Re zeigten bei ca. 880 °C eine Phasenumwandlung von $\beta+\gamma'+\sigma$ nach $\beta+\gamma+\alpha$ [39, 53]. Die Phasenumwandlung geht mit einem Anstieg des thermischen Ausdehnungskoeffizienten einher, was sich negativ auf die TGO-Anhaftung auswirkt. Eine umfassende Untersuchung von Re-haltigen MCrAlYs, ihrer Mikrostruktur und Oxidation ist in Referenz [54] zu finden.

2.4 Wärmedämmschicht

Die Aufgabe der Wärmedämmschicht auf Turbinenschaufeln ist, das darunterliegende metallische Substrat vor den hohen Temperaturen der Prozessgase zu schützen. Keramische Materialien mit geringer thermischer Leitfähigkeit sind am besten als oberste Lage (engl. „top coat“) auf dem Bondcoat geeignet. In den letzten Jahrzehnten hat sich ZrO₂ mit 6-8 Gew.% Y₂O₃ (Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid, YSZ) als Standard etabliert und ist seit Anfang der 1980er Jahre im Einsatz [40, 55]. YSZ hat eine geringe thermische Leitfähigkeit von 2-3 W/m·K bei 1000 °C bei einem für Keramik relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $10-11 \times 10^{-6}$ 1/K [55]. Ein hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient verringert die Spannungen, die durch den Unterschied zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten des metallischen Bondcoats (ca. 14×10^{-6} 1/K) und des Superlegierungs-Substrates (ca. $8-18 \times 10^{-6}$ 1/K) entstehen [10, 33]. Durch Poren und Mikrorisse kann die Dehnungstoleranz der Schicht verbessert sowie die thermische Leitfähigkeit verringert werden [36]. Aus diesem Grund werden Porosität und Risse durch die Wahl des Herstellungsverfahrens und der Parameter bei der Herstellung definiert in die Schicht eingebaut.

Reines ZrO₂ ist bei typischen Einsatztemperaturen in Turbinen nicht phasenstabil. Bei

ca. 1170 °C gibt es eine Phasenänderung von einer monoklinen (m) zu einer tetragonalen (t) Kristallstruktur, die bei ca. 950 °C in die entgegengesetzte Richtung verläuft [40]. Bei der Phasenumwandlung $t \rightarrow m$ gibt es eine Volumenänderung, was zur Rissentstehung in der Schicht führen kann [36]. YSZ kann, je nach Y_2O_3 -Anteil und Temperatur in drei verschiedenen stabilen Phasen (monoklin, tetragonal, kubisch) auftreten [33]. Allerdings werden YSZ-Bondcoats idealerweise in der metastabilen t' -Phase hergestellt [36]. Diese Phase weist im Gegensatz zur t -Phase bei der Abkühlung keinen Übergang zur m -Phase unter Volumenänderung auf.

Die beiden gängigsten Herstellungsverfahren für Keramik-Topcoats sind atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) und Elektronenstrahlverdampfung (electron-beam physical vapour deposition, EB-PVD). Plasmaspritzen wird in Kapitel 3.2 erläutert. Bei EB-PVD wird mit einem Elektronenstrahl die Keramik verdampft, woraufhin sie auf der zu beschichtenden Oberfläche kondensiert [56]. Mittels APS und EB-PVD lassen sich grundlegend unterschiedliche Mikrostrukturen herstellen. Während beim APS unregelmäßige, poröse Strukturen mit Rissen parallel zur Schichtoberfläche entstehen, wachsen bei EB-PVD längliche, federförmige Strukturen mit senkrecht zur Schichtoberfläche verlaufenden Poren. Poröse APS-Topcoats zeichnen sich durch eine geringere thermische Leitfähigkeit von 0,8-1,1 W/m·K gegenüber EB-PVD-Topcoats (1,5-1,9 W/m·K) aus [36]. Allerdings besitzen EB-PVD-Topcoats eine höhere Dehnungstoleranz. Diese Unterschiede sind auf die verschiedenen Mikrostrukturen zurückzuführen.

2.5 Interdiffusion von Metallen

2.5.1 Allgemeine Prinzipien und mathematische Beschreibung

Diffusion ist der Transport von Materie aufgrund der thermischen Bewegung von Atomen und Molekülen [57]. Diffusion tritt grundsätzlich unabhängig davon auf, ob das betrachtete Medium fest, flüssig oder gasförmig ist. Die eigentliche Bewegung ist ungerichtete Brownsche Bewegung, die durch eine statistische Beschreibung dargestellt werden kann. Deutlich zweckmäßiger ist an dieser Stelle allerdings die makroskopische Beschreibung, die auf phänomenologische Weise im Jahr 1855 von Adolf Fick begründet wurde [58]. Aus Ficks Beobachtungen ergeben sich die zwei Fick'schen Gesetze. Das erste Fick'sche Gesetz sagt aus, dass der Teilchenfluss J pro Zeiteinheit proportional zum Gradienten der Konzentration C der Teilchen ist [59].

$$J = -D\nabla C \quad (2.4)$$

Bei dieser dreidimensionalen Betrachtung sind J und der Nabla-Operator ∇ vektorielle Größen. Die Proportionalitätskonstante D wird Diffusionskoeffizient genannt und ist

in der Regel über einen exponentiellen Zusammenhang mit der Temperatur verknüpft. D hat die Einheit m^2/s . Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien besitzen kubische Kristallgitter in ihren Matrixphasen, z.B. kubisch raumzentriert (fcc) oder kubisch flächenzentriert (bcc). Kubische Kristallstrukturen sind isotrop in den drei Raumrichtungen. In vielen Fällen kann Gleichung 2.4 abhängig von den Randbedingungen eindimensional verwendet werden.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.5)$$

Das erste Fick'sche Gesetz beschreibt einen Gleichgewichtszustand, d.h. Gleichung 2.5 enthält keine explizite Zeitabhängigkeit. Es ist möglich, die Zeitabhängigkeit durch die Kontinuitätsgleichung einzuführen.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot J \quad (2.6)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.4 in Gleichung 2.6 entsteht das zweite Fick'sche Gesetz.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla C) \quad (2.7)$$

Unter der Annahme, dass D unabhängig von der Teilchenkonzentration ist, vereinfacht sich Gleichung 2.7 zu:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad (2.8)$$

Hier ist Δ der Laplace-Operator. Analog Gleichung 2.5 kann Gleichung 2.8 eindimensional ausgedrückt werden.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

Um einen Diffusionsprozess als Funktion von Ort und Zeit zu beschreiben, muss Gleichung 2.9 für gewünschte Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden. Ein für die Anwendung wichtiges Beispiel ist das Diffusionspaar. Dafür wird ein Material 1 bei $x = 0$ mit einem Material 2 zusammengefügt. Beide Materialien bestehen aus einem Element, in dem ein zweites Element gelöst ist. In Material 1 bei $x < 0$ ist die Konzentration des gelösten Elements C_1 , in Material 2 bei $x > 0$ ist sie C_2 . Die Anfangsbedingungen für die Konzentration des gelösten Elements $C(x, t)$ lauten also [57]:

$$C(x < 0, 0) = C_1 \quad \text{und} \quad C(x > 0, 0) = C_2. \quad (2.10)$$

Als Randbedingung wird angenommen, dass sich das Diffusionspaar unendlich weit ausdehnt:

$$C(-\infty, t) = C_1 \quad \text{und} \quad C(\infty, t) = C_2. \quad (2.11)$$

Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Lösung von Gleichung 2.9 für diese Bedingungen zu finden [57, 59]. Sie lautet:

$$C(x, t) = C_2 + \frac{C_1 - C_2}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (2.12)$$

mit der Fehlerfunktion

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-\xi^2} d\xi. \quad (2.13)$$

Gleichung 2.12 ist in Abbildung 2.8 für drei verschiedene Zeiten graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die anfängliche Stufenfunktion eine Sigmoid-Form annimmt und für längere Zeiten immer weiter abflacht.

Um das zweite Fick'sche Gesetz von Gleichung 2.7 auf die vereinfachte Form in Gleichung 2.8 zu bringen, wurde angenommen, dass der Diffusionskoeffizient D unabhängig von der Konzentration ist. Dies ist in der Regel nicht der Fall. Die Lösung von Gleichung 2.7 zu finden ist dadurch deutlich schwerer und meistens analytisch nicht möglich. Bisher wurde zudem angenommen, dass der Teilchenfluss proportional zum Konzentrationsgradienten ist. Dies trifft auf stark verdünnte, ideale Gemische zu, aber nicht auf die in dieser Arbeit untersuchte Diffusion zwischen hoch legierten Superlegierungen und MCrAlY-Bondcoats. Das erste Fick'sche Gesetz in Gleichung 2.5 wird für reale Gemische mit dem chemischen Potential μ zu

$$J_i = -B_i C_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}. \quad (2.14)$$

Der Index i zeigt an, dass dieser Teilchenfluss für verschiedene diffundierende Komponenten i berechnet werden kann. Diese sich gegenseitig beeinflussende Art der Diffusion wird üblicherweise Interdiffusion genannt. Die Beweglichkeit B_i der Teilchen hängt mit dem Diffusionskoeffizienten über $\tilde{D}_i = B_i RT$ zusammen. R ist die allgemeine Gaskonstante. Wird die Interdiffusion, was hier angenommen werden soll, bei konstantem Druck und konstanter Temperatur betrachtet, so kann der Zusammenhang zwischen chemischem

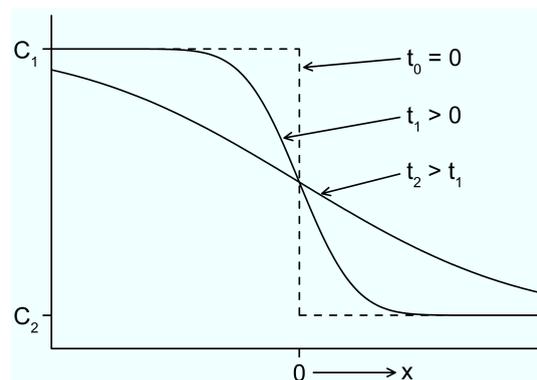


Abbildung 2.8: Illustration von Gleichung 2.12. Dargestellt ist die Konzentration C des gelösten Elements entlang eines Diffusionspaares für drei verschiedene Zeiten t .

Potential μ_i und der Konzentration C_i für ideale Gemische wie folgt ausgedrückt werden:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(C_i) \quad (2.15)$$

μ_i^0 ist das chemische Potential unter Standardbedingungen, d.h. das der reinen Spezies i bei definierter Temperatur T und definiertem Druck p . Diese Größe ist also konzentrationsunabhängig und dient als frei wählbarer Bezugspunkt für das chemische Potential. μ_i^0 wird üblicherweise Null gesetzt. Durch Einsetzen von Gleichung 2.15 wird Gleichung 2.14 wieder zum Fick'schen Gesetz für ideale Gemische in Gleichung 2.5.

Intuitiver als das chemische Potential ist oft die thermodynamische Aktivität a_i . Sie ist so definiert, dass μ_i in einem realen Gemisch genauso von a_i abhängt, wie in einem idealen Gemisch von C_i . Das bedeutet formell:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (2.16)$$

μ_i bestimmt zwar die treibende Kraft hinter der Diffusion, aber durch die formelle Ähnlichkeit mit der Konzentration ist die Aktivität eine deutlich intuitivere Größe. Die Aktivität lässt sich mittels thermodynamischer Methoden berechnen, siehe dazu Kapitel 3.6.

2.5.2 Interdiffusion zwischen Superlegierungen und Bondcoats

Im Betrieb bei hoher Temperatur kommt es zur Interdiffusion zwischen dem Turbinenschaufel-Substrat und der metallischen Beschichtung. Die Interdiffusion von Metallen ist ein temperaturaktivierter Prozess. Daher ist sie über den Diffusionskoeffizienten exponentiell von der Temperatur abhängig [57].

Interdiffusion zwischen Superlegierungen und Aliterschichten ist ein intensiv erforschtes Feld [60–68]. Der Grund dafür mag sein, dass bei diesen Schichten die Interdiffusion mit dem Substrat ein zentraler Bestandteil der Schichtentstehung ist. Die chemische Zusammensetzung der Beschichtung wird dabei signifikant von der Wahl des Substrats beeinflusst. Eine Beschreibung der Schichtherstellung ist bei Aliterschichten immer mit der Beschreibung des Interdiffusionsverhaltens verbunden.

Auch bei MCrAlY-Auflageschichten findet Interdiffusion mit dem Substrat statt [34]. Obwohl sie zu einer verbesserten Anbindung des BCs führt, wird die Interdiffusion meist negativ bewertet [34, 69]. Grund dafür sind der Verlust essentieller Elemente in BC und Substrat und ihre Anreicherung im jeweils anderen Werkstoff. Dies kann einen Einfluss auf die Phasenstabilität in der Superlegierung und die Oxidation des BCs haben [70].

Da sich MCrAlY-BCs durch einen hohen Al-Gehalt auszeichnen, kommt es zur Al-Diffusion vom BC in das Substrat. Dadurch verarmt der untere Teil des BCs an Al, was zur Auflösung der β -Phase führen kann [71–73]. Dies verringert das Al-Reservoir, das für die Entstehung der TGO zur Verfügung steht, was wiederum die Lebensdauer

des BCs verringern kann [74].

Die Interdiffusion mit dem BC führt üblicherweise zur Auflösung des γ/γ' -Gefüges in der Superlegierung [75]. Dabei spielen Al und Cr wichtige Rollen. Diese Elemente sind typischerweise in MCrAlY-Legierungen in großen Mengen vorhanden. Al-Anreicherung in der Superlegierung kann die γ' -Phase gegenüber der γ -Phase stabilisieren. Löst sich die γ -Phase auf, so entstehen TCP-Phasen, was durch Cr-Anreicherung verstärkt werden kann [68, 76].

Die Mikrostruktur der IDZ ist stark von den chemischen Zusammensetzungen von MCrAlY-BC und Superlegierung sowie der Auslagerungstemperatur abhängig [69, 75, 77, 78]. Typisch sind eine γ -Matrix mit β -Ausscheidungen, aber auch andere Phasen sind möglich. Bei längerer Auslagerung finden Veränderungen der IDZ-Mikrostruktur statt, z.B. die Auflösung der β -Phase [78]. Die Gründe für die Entwicklung der Mikrostruktur sind komplex. Daher werden thermodynamische und kinetische Simulationen verwendet, um sie vorherzusagen und zu beschreiben [74, 78–81].

Für die Interdiffusion von BC und Superlegierung ist zudem relevant, ob die Superlegierung polykristallin oder ein Einkristall ist. In polykristallinen Substraten ist Korngrenzendiffusion möglich, die deutlich schneller als Volumendiffusion ist. Allerdings ist das Interdiffusionsverhalten von gängigen polykristallinen [77, 79, 82] und Einkristall-Substraten [75, 83] schwer zu vergleichen, da sich die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Legierungen meist stark unterscheiden.

Im Falle der Einkristall-Superlegierungen kann die Orientierung des Kristallgitters an der beschichteten Oberfläche einen Einfluss auf die Interdiffusion haben. Für Aliterschichten wurde gezeigt, dass die TCP-Phasen-Zone im Substrat für $\{100\}$ -Orientierungen kleiner ist als für $\{110\}$ -Orientierungen [63]. Ein Unterschied in der IDZ-Dicke wird nicht beobachtet [84]. Für plasmagespritzte CoNiCrAlY-BCs wurde die Orientierungsabhängigkeit der Dicke der TCP-Phasen-Zone ebenfalls beobachtet [85]. Dabei wurden die Proben bei 1000 °C für bis zu 5 Std. wärmebehandelt. Der Unterschied tritt nur auf, wenn die Substratoberflächen vor der Beschichtung poliert werden. Wenn sie dagegen sandgestrahlt werden, so entstehen TCP-Phasen unabhängig von der Probenorientierung.

Für Aliterschichten wurde erstmalig der Einfluss der Oberflächen-Vorbehandlung auf die Interdiffusion von BC und Substrat beschrieben [61, 64]. Bei plasmagespritzten MCrAlY-Schichten ist die TCP-Phasen-Entstehung für sandgestrahlte Substratoberflächen stärker als für polierte [85, 86]. Zudem gibt es für sandgestrahlte Substrate keinen Einfluss der Kristallorientierung auf die Interdiffusion. Dies wird auf die Rekristallisation des Einkristalls aufgrund der hohen Versetzungsdichte nach dem Sandstrahlen zurückgeführt [87]. So entsteht ein polykristalliner Bereich an der Substratoberfläche und während der Auslagerung ist Korngrenzendiffusion möglich.

Die Interdiffusion zwischen Superlegierung und MCrAlY-BC kann auch einen Einfluss

auf die TGO-Entstehung haben. Demnach soll die Anreicherung von Ta, Ti und W im BC dazu führen, dass die TGO früher abplatzt [88]. Andererseits soll eindiffundiertes Hf die Resistenz gegen Heißgaskorrosion bei CoCrAlY-BCs verbessern [34].

Um die Interdiffusion einzuschränken, werden Diffusionsbarrieren zwischen Superlegierung und BC diskutiert. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Al_2O_3 -Schichten, deren Anbindung durch AlN verbessert werden kann [89–91]. Alternativ dazu werden Re-haltige metallische Schichten untersucht, da Re zu langsamer Diffusion führt [92, 93].

2.5.3 Entstehung von Sprödphasen

In Einkristall-Superlegierungen kommt es zur Ausscheidung von Sprödphasen. Dies sind meist TCP-Phasen [94, 95]. Sie können durch Alterung des reinen Werkstoffs oder durch Interdiffusion mit dem BC entstehen. Bei der Nukleation von TCP-Phasen im γ/γ' -Gefüge weisen sie oft eine Vorzugsorientierung auf. So entstehen TCP-Platten, die meist parallel zu den $\{111\}$ -Richtungen des Einkristalls liegen [96]. Bei Querschliffen in $\{100\}$ -Ebenen erscheinen sie als nadelförmige Körner.

In Ni-bas. Einkristall-Superlegierungen entsteht typischerweise als erste TCP-Phase die σ -Phase innerhalb der γ -Matrix, selbst wenn diese nicht die thermodynamisch stabilste TCP-Phase ist [97]. Sie kann anderen, thermodynamisch stabilen TCP-Phasen (z.B. P, μ , R) als Kristallisationskeim dienen. Um die Ausrichtung der TCP-Körner zu verstehen, sollen nun die Kristallstrukturen der γ -Phase und der σ -Phase miteinander verglichen werden.

In Abbildung 2.9a) ist die Projektion der kubisch flächenzentrierten (fcc) Einheitszelle der γ -Phase mit Blick in $[111]$ -Richtung zu sehen. Die schwarzen und grauen Kreise

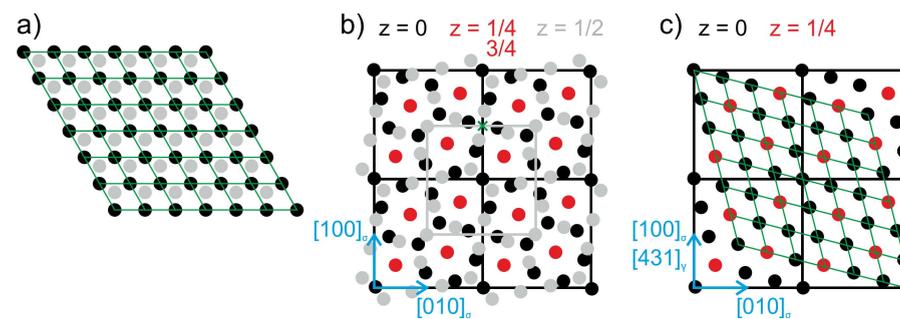


Abbildung 2.9: Die Projektion eines fcc-Gitters in $[111]$ -Richtung. Die verschiedenen Farben zeigen die abwechselnd auftretenden Atomlagen. b) Die in $[001]$ -Richtung projizierte Kristallstruktur der σ -Phase. Die verschiedenen Farben zeigen die verschiedenen Atomlagen bei den angegebenen z -Positionen. Die schwarzen Quadrate zeigen die Einheitszellen. (nach Referenz [97]) c) Die grünen Linien markieren die hexagonale Struktur innerhalb der Kristallstruktur der σ -Phase.

sind die alternierenden Atomlagen im Gitter. Die grünen Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung der hexagonalen Anordnung der Atome. Abbildung 2.9 basiert auf abgewandelten Abbildungen aus Referenz [97].

Die σ -Phase besitzt ein tetragonales Kristallsystem (Raumgruppe $P4_2/mnm$) mit dreißig Atomen in der Einheitszelle [14]. Die Projektion der Struktur in $[001]$ -Richtung ist in Abbildung 2.9b) dargestellt. Die schwarzen Kreise sind die Atomlage bei $z=0$. Darauf folgen die roten Kreise bei $z=1/4$. Die grauen Kreise sind die Lage bei $z=1/2$. Sie sind identisch mit der schwarzen Atomlage um 90° verdreht um die Drehachse, die in Abbildung 2.9b) als grünes Kreuz markiert ist und senkrecht zur Bildebene verläuft. Bei $z=3/4$ folgt eine weitere Lage der roten Atome. Es sind vier Einheitszellen als schwarze Quadrate gekennzeichnet.

Abbildung 2.9c) zeigt nun die ersten beiden Atomlagen ($z=0$ und $z=1/4$) der Kristallstruktur der σ -Phase. Die grünen Verbindungslinien zeigen, dass die Atome, ähnlich der fcc-Struktur in $[111]$ -Richtung, hexagonal angeordnet sind. Die $[001]$ -Richtung der σ -Phase entspricht hier der $[431]$ -Richtung der γ -Phase.

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass für die beiden Phasen in Ni-basierten Superlegierungen die Fehlanpassung zwischen einer $\{001\}$ -Ebene der σ -Phase und einer $\{111\}$ -Ebene der γ -Phase nur 0,02-0,23 % beträgt. Diese kristallographische Übereinstimmung führt dazu, dass die σ -Phase orientiert an der γ -Phase wächst, auch wenn die σ -Phase nicht die thermodynamisch stabilste TCP-Phase ist [97]. Weitere TCP-Phasen wachsen dann in und auf Kosten der σ -Phase.

3 Experimente und Methoden

3.1 Herstellung der Superlegierungs-Proben

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei verschiedene Superlegierungen mit γ/γ' -Mikrostruktur untersucht, eine Ni-basierte und zwei Co-basierte. Die nominellen chemischen Zusammensetzungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Bei der Ni-bas. Superlegierung handelt es sich um ERBO1. Diese Legierung basiert in ihrer chemischen Zusammensetzung auf CMSX-4, einer weitverbreiteten Einkristall-Superlegierung der 2. Generation, die von der amerikanischen Firma Canon-Muskegon entwickelt wurde [6, 20]. ERBO1 ist die Bezeichnung der Legierung im Rahmen des SFB/Transregio 103 [98], wobei hier Wärmebehandlungsschritte durchgeführt werden, was bei CMSX-4 nicht definiert ist.

Auf Basis einer Meisterschmelze von Canon-Muskegon werden ERBO1-Platten mit den Abmessungen $110 \times 100 \times 20 \text{ mm}^3$ durch die Firma Alcoa Howmet (USA) als Feinguss hergestellt. Die Schmelze wird in einem Bridgman-Prozess erstarrt und liegt somit in Form eines Einkristalls vor.

Die ERBO1-Platten werden im Gusszustand geliefert. Vor der Weiterverarbeitung werden sie einer Lösungsglühung unterzogen. Diese wird in Kapitel 3.4 näher erläutert. Es werden rechteckige Proben mittels Funkenerodieren aus einer Platte herausgeschnitten. Sie haben die Abmessungen $25 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$. Eine andere Platte wird mittels Laue-Verfahren orientiert um Proben zu erhalten, die weniger als 1° von der gewünschten Kristallrichtung abweichen. Bei dem Laue-Verfahren wird ein Kristall in einen Röntgenstrahl gegeben. Wenn abhängig vom Einstrahlwinkel θ die Bragg-Bedingung $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ erfüllt ist, entstehen messbare Reflexe. Daraus kann der Gitterebenenabstand d oder die Orientierung der Einkristall-Probe ermittelt werden. Vergleiche dazu auch Kapitel 3.5.3. Die Orientierung der Proben wird am Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Mittels Funkenerodieren werden Proben hergestellt, deren zu beschichtende Oberflächen senkrecht zu den Kristallorientierungen $[001]$, $[100]$ und $[110]$ orientiert sind. Bei Einkristall-Gussplatten wird die $\langle 001 \rangle$ -Kristallrichtung, die am besten mit der Erstarrungsrichtung übereinstimmt, üblicherweise als $[001]$ -Richtung definiert.

Die Co-bas. Superlegierungen werden am Lehrstuhl Werkstoffkunde und Technologie der

Tabelle 3.1: Nominelle chemische Zusammensetzungen der Superlegierungs-Substrate.

| | ERBO1 | | ERBOCo-1 | | ERBOCo-9W | |
|-----------|-------|-------|----------|-------|-----------|-------|
| | Gew.% | At.% | Gew.% | At.% | Gew.% | At.% |
| Ni | Basis | Basis | 29,5 | 32 | - | - |
| Co | 9,7 | 10,0 | Basis | Basis | Basis | Basis |
| Cr | 6,4 | 7,5 | 4,9 | 6 | - | - |
| Al | 5,6 | 12,6 | 3,4 | 8 | 3,6 | 9 |
| W | 6,4 | 2,1 | 14,4 | 5 | 24,6 | 9 |
| Re | 3,0 | 1,0 | - | - | - | - |
| Mo | 0,6 | 0,4 | - | - | - | - |
| Ta | 6,4 | 2,1 | 4,3 | 1,5 | - | - |
| Ti | 1,0 | 1,3 | 1,9 | 2,5 | - | - |
| Hf | 0,1 | 0,03 | 0,3 | 0,1 | - | - |
| Si | - | - | 0,2 | 0,4 | - | - |
| Y | 0,003 | 0,002 | - | - | - | - |

Metalle an der Universität Erlangen-Nürnberg hergestellt. Die nominellen chemischen Zusammensetzungen der beiden Legierungen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Sie werden in Form von Stäben mit einem Durchmesser von 11 mm gegossen und als Einkristalle erstarrt. Mittels Funkenerodieren werden sie in ca. 3 mm dicke Scheiben geschnitten. Die untersuchten Proben werden aus den Angüssen der Stäbe hergestellt. Dies bedeutet, dass sie nicht perfekte Einkristalle sind und eine höhere Porosität besitzen können.

An dieser Stelle sei noch auf die Co-bas. Superlegierung ERBOCo-0 hingewiesen. Sie ist wie ERBOCo-1 eine experimentelle γ/γ' -Legierung und besitzt bis auf einen Ni-Gehalt von 20 At.% die gleiche chemische Zusammensetzung wie ERBOCo-1. ERBOCo-0 wird in der Diskussion der Ergebnisse von ERBOCo-0 gelegentlich erwähnt. Grund dafür sind die ähnliche Zusammensetzung und die Tatsache, dass für diese Legierung mehr publizierte Ergebnisse existieren [27, 87, 99].

3.2 Herstellung der Bondcoats

Die Herstellung der Bondcoats auf den Superlegierungs-Substraten erfolgt im Rahmen dieser Arbeit durch thermisches Spritzen, konkret durch Vakuum-Plasmaspritzen (VPS). Thermische Spritzverfahren werden allgemein Beschichtungsverfahren genannt, bei denen der zu deponierende Werkstoff als Pulver, Draht oder Stab an-, auf- oder abgeschmolzen wird und durch einen Gasstrom in Richtung des Substrats beschleunigt und dort deponiert wird [100]. Thermisches Spritzen ist im Rahmen der Norm DIN EN 657

definiert. Es unterteilt sich in eine Reihe von Anwendungsverfahren, die üblicherweise über die Art der Wärmequelle definiert werden, z.B. Flamspritzen, Detonationsspritzen, Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen, Lichtbogenspritzen und Plasmaspritzen. Der Beschichtungswerkstoff und die vorgesehene Anwendung bestimmen die Wahl des Beschichtungsverfahrens.

Es gibt verschiedene Gründe für die Beschichtung einer Oberfläche [101]: z.B. Verbesserung der Funktion (z.B. höhere Betriebstemperatur mit einer Wärmedämmschicht); Verlängerung der Lebensdauer eines Bauteils durch Verringerung von Abrieb, Erosion oder Korrosion; Verlängerung der Lebensdauer eines Bauteils durch Ersetzen eines verschlissenen Bereichs; Kostenreduktion durch Wahl eines günstigen Materials und einer teuren Beschichtung. Mittels thermischer Beschichtungsverfahren können hierfür Schichten aus den meisten Werkstoffen mit Schmelzpunkt (Metalle, Keramik, Cermets, Kunststoffe) hergestellt werden, wobei die thermische Belastung des zu beschichtenden Substrats sehr gering ist [100]. Thermisches Spritzen wurde bereits in zahlreichen Büchern und Übersichtsartikeln beschrieben [101–103]. An dieser Stelle sei besonders auf die Referenzen [100] und [101] verwiesen.

Das einzige thermische Spritzverfahren, das im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommt, ist das Plasmaspritzen. Auf Basis der genannten Quellen soll es daher an dieser Stelle näher erläutert werden. Zur Illustration ist in Abbildung 3.1 ein Schema des verwendeten Plasmabrenners F4 der Firma Oerlikon Metco (vormals Sulzer Metco) dargestellt.

Die Funktionsweise ist wie folgt. Zwischen einer Anode und einer Kathode, die konzentrisch aufgebaut sind, wird eine elektrische Spannung angelegt, die zur Entstehung eines Lichtbogens zwischen den beiden Elektroden führt. In Abbildung 3.1 wird von links Gas („Plasmagas“) eingeleitet. Durch Elektronenstöße im Lichtbogen wird aus diesem Gas ein Plasma erzeugt, d.h. es kommt zur Dissoziation von Molekülen sowie zur Ionisation von Atomen. Das ionisierte Gas tritt im Bild rechts als Plasmaflamme aus dem Brenner

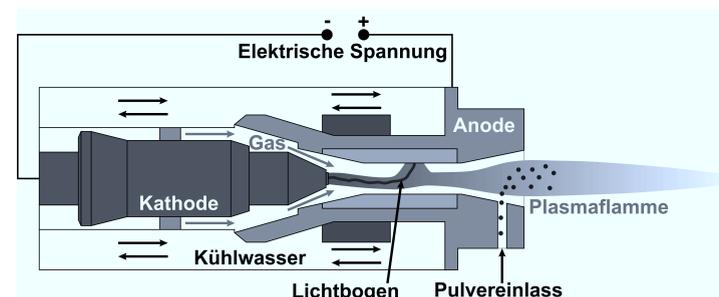


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des F4-Plasmabrenners der Firma Oerlikon Metco. Abbildung © Oerlikon Metco.

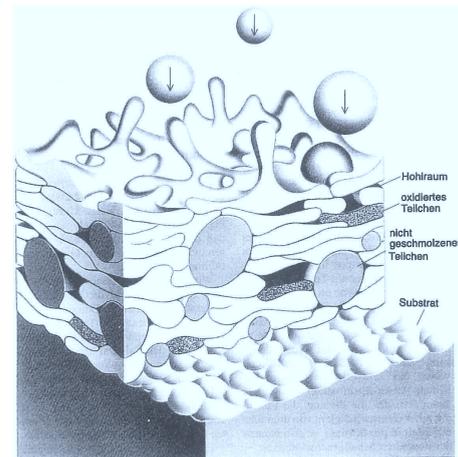


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Entstehung einer thermisch gespritzten Schicht. Entnommen aus Referenz [100].

aus. Außerhalb des Brenners kommt es zur Rekombination von Elektronen und Ionen und die dadurch freigewordene Energie wird in Wärme umgewandelt. Abhängig u.a. vom Plasmagas (Ar, He, N₂, H₂) und der angelegten elektrischen Spannung können in der Plasmaflamme Temperaturen von bis zu 20000 K erreicht werden [100]. Diese reichen aus, um alle Werkstoffe zu schmelzen, die einen Schmelzpunkt besitzen, was das breite Anwendungsgebiet des Plasmaspritzens erklärt.

Der pulverförmige Spritzwerkstoff wird mit einem Trägergas in die Plasmaflamme geblasen. Dort kommt es durch Wärmeübertragung vom Plasma zum Schmelzen des Werkstoffs. Gleichzeitig wird dieser in Richtung der zu beschichtenden Oberfläche beschleunigt. Mit hoher Geschwindigkeit trifft der Werkstoff auf die Oberfläche, wo durch Bewegung des Plasmabrenners eine gleichmäßige Schicht entsteht. Grundlegende Mechanismen bei der Schichtentstehung sind in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

Abbildung 3.2 ist nicht spezifisch für Plasmaspritzen, sondern zeigt allgemein die Schichtentstehung beim thermischen Spritzen. Die geschmolzenen Partikel werden beim Auftreffen auf die Substratoberfläche deformiert und passen sich so der Oberflächenform an bevor sie erstarren. Da der primäre Haftungsmechanismus zwischen Substrat und Spritzwerkstoff die mechanische Verklammerung ist, ist es wichtig, dass Oberflächenrauigkeit und Partikelgröße aufeinander abgestimmt sind. Es passiert, dass Partikel in der Plasmaflamme nicht geschmolzen werden und ohne Deformation in die Schicht eingebettet werden. Zudem entstehen häufig Poren.

Um eine definierte Oberflächenrauigkeit einzustellen und gleichzeitig Verunreinigungen der Oberfläche, wie z.B. eine Oxidschicht, zu entfernen, werden Substrate vor der Be-

schichtung sandgestrahlt [104]. Als Sand wird im Rahmen dieser Arbeit Al_2O_3 (Korund) mit Körnung F36 (0,42-0,60 mm Korngröße) verwendet. Während des Sandstrahlens ist es möglich, dass sich Al_2O_3 -Körner in das Substrat ganz oder teilweise eingraben. Diese Sandkörner an der Grenzfläche sind unerwünscht, da sie die Stärke der Bondcoat-Anbindung verschlechtern [105].

Plasmaspritzen unter Luftatmosphäre wird als atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) bezeichnet. Es ist z.B. geeignet, um ein Substrat mit Keramik zu beschichten. Im Rahmen dieser Arbeit werden plasmagespritzte MCrAlY-Legierungen untersucht. Metalle, insbesondere reaktive Elemente wie Al und Y, oxidieren merklich, wenn sie an Luft plasmagespritzt werden. Es entstehen stark oxidhaltige BCs [106]. Aus diesem Grund findet hier Vakuum-Plasmaspritzen (VPS) Anwendung. Dafür werden Plasmabrenner und Substrat in einer Vakuumkammer betrieben.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschichteten Proben werden standardmäßig sandgestrahlt und anschließend in Ethanol in einem Ultraschallbad für mindestens 10 Minuten gereinigt. Als alternative Oberflächenbehandlungsmethode werden einige Probe anstelle des Sandstrahlens mit Schleifpapier (80er-Körnung) geschliffen. Dies wird in Kapitel 5.2 diskutiert. Anschließend erfolgt die VPS-Beschichtung bei einem üblichen Prozeßdruck von 60 hPa. Es wird der in Abbildung 3.1 skizzierte F4-Plasmabrenner der Firma Oerlikon Metco verwendet. Vor der Beschichtung wird die Probenoberfläche mit dem Lichtbogen des Plasmabrenners gereinigt. Der Brenner ist auf einen Roboterarm montiert und bewegt sich beim Beschichten mit 440 mm/s. Der Spritzabstand zwischen Brenner und Probe beträgt 275 mm. Als Plasmagas wird 50 nlp_m Ar mit 9 nlp_m H₂ bei einem Strom von 640 A und einer Leistung von 44,5 kW verwendet. Das Bondcoat-Pulver wird mit 1,7 nlp_m Ar als Trägergas in die Plasmaflamme eingeleitet.

3.3 Verwendete Bondcoat-Legierungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden vier verschiedene MCrAlY-Legierungen untersucht. Im Vordergrund stehen dabei zwei Pulver der Firma Oerlikon Metco Switzerland: eine NiCoCrAlY-Legierung mit Hf- und Si-Zusätzen (Amdry 386), sowie eine CoNiCrAlY-Legierung (Amdry 9954). Amdry 386 ist auch unter der Spezifikation von Pratt & Whitney als PWA 1386 bekannt. Einzelne Untersuchungen werden an zwei Re-haltigen Bondcoats der Firma Siemens durchgeführt: Sicoat 2422 mit ca. 10 Gew.% Re sowie Sicoat 2453 mit ca. 2,8 Gew.% Re.

Die Partikelgrößen-Verteilungen der MCrAlY-Pulver werden mittels Laserdiffraktometrie gemessen. Laserdiffraktometrie nutzt die Tatsache aus, dass an den Partikeln gestreutes Licht in Bezug auf Streuwinkel und Intensität von der Partikelgröße abhängig ist. Dabei streuen größere Partikel in kleineren Winkeln mit höherer Intensität. Unter

der Annahme von Fraunhofer-Streuung kann aus der winkelabhängigen Intensitätsverteilung die Partikelgrößenverteilung berechnet werden [107]. Es wird ein Laserdiffraktometer vom Typ LA-950-V2 (Horiba Ltd., Japan) verwendet. Gemessene Partikelgrößen-Verteilungen der MCrAlY-Pulver sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Die Bezeichnungen d_{10} , d_{50} und d_{90} beschreiben den maximalen Durchmesser der kumulierten kleinsten 10, 50 respektive 90 Volumen-% der Partikel.

Die chemischen Zusammensetzungen der Bondcoats werden nach dem Plasmaspritzen mittels optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Partikelgrößen-Verteilungen der verwendeten Bondcoat-Pulver, gemessen mittels Laserdiffraktometrie.

| Name | Partikelgrößen | | |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | d_{10} [μm] | d_{50} [μm] | d_{90} [μm] |
| Amdry 386 | 16 | 24 | 37 |
| Amdry 9954 | 22 | 31 | 44 |
| Sicoat 2422 | 17 | 24 | 34 |
| Sicoat 2453 | 11 | 21 | 37 |

Tabelle 3.3: Chemische Zusammensetzungen der verwendeten Bondcoats, gemessen mittels ICP-OES an freistehenden Schichten, die über VPS hergestellt wurden.

| Name | Einheit | Ni | Co | Cr | Al | Y | Re | Hf | Si |
|--------------------|---------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|
| Amdry 386 | Gew. % | Basis | 22,2 | 16,7 | 13,0 | 0,61 | - | 0,29 | 0,54 |
| | At. % | Basis | 18,8 | 16,0 | 24,1 | 0,34 | - | 0,08 | 0,96 |
| Amdry 9954 | Gew. % | 34,0 | Basis | 21,2 | 8,39 | 0,42 | - | - | - |
| | At. % | 30,3 | Basis | 21,3 | 16,3 | 0,25 | - | - | - |
| Sicoat 2422 | Gew. % | Basis | 21,1 | 27,0 | 8,06 | 0,488 | 10,4 | - | - |
| | At. % | Basis | 19,9 | 28,9 | 16,6 | 0,31 | 3,1 | - | - |
| Sicoat 2453 | Gew. % | Basis | 10,4 | 22,4 | 12,1 | 0,63 | 2,78 | - | - |
| | At. % | Basis | 9,0 | 22,0 | 22,9 | 0,36 | 0,76 | - | - |

3.4 Wärmebehandlungen

Lösungsglühung

Ein wichtiger Teil der Herstellung einer Superlegierung sind die Wärmebehandlungen nach dem Gießen des Bauteils. Einkristall-Superlegierungen erstarren als Dendriten, d.h.

der Erstarrungsprozess beginnt im Dendritenkern (vgl. Abbildung 2.6 auf Seite 11). Dieser wächst in einer baumartigen Struktur mit Verästelungen weiter. Zuletzt erstarrt die Schmelze im sogenannten interdendritischen Bereich. Eine solche dendritische Struktur ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Bei diesem Verfahren entstehen zwangsläufig Seigerungen, also Unterschiede der chemischen Zusammensetzung im Dendritenkern und dem interdendritischen Bereich und damit unterschiedliche Mikrostrukturen [1, 7]. Es können sich im ungünstigsten Fall Eutektika im interdendritischen Bereich bilden, die sich durch ihren vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt auszeichnen und ungünstig für die mechanische Stabilität sind [108]. Um die mechanischen Eigenschaften des Werkstücks zu optimieren, sollten die Legierungselemente möglichst homogen verteilt sein. Um Seigerungen und Eutektika aufzulösen, werden Einkristall-Superlegierungen nach dem Gießen einer ersten Wärmebehandlung unterzogen, der Lösungsglühung.

Lösungsglühen besteht darin, die Legierung auf eine hohe Temperatur zu bringen und darauf zu warten, dass sich Konzentrationsgradienten durch Interdiffusion ausgleichen, siehe auch Kapitel 2.5.1. Dabei muss beachtet werden, dass die Schmelztemperatur des interdendritischen Bereichs, insbesondere von Eutektika, deutlich geringer ist als die des Dendritenkerns. Eine optimale Lösungsglühung besteht darin, das Material knapp unterhalb der Schmelztemperatur des interdendritischen Bereichs zu halten. Dabei gleichen sich die Zusammensetzungen der verschiedenen Bereiche leicht an und die Schmelztemperatur des interdendritischen Bereichs steigt. So kann nach einigen Stunden die Temperatur angehoben werden. Nach diesem Prinzip zeichnen sich Lösungsglühungen meist durch mehrere Temperaturstufen aus.

Die für die ERBO1-Platten verwendete Lösungsglühung ist in Tabelle 3.4 aufgeführt. Sie wird unter Vakuum bei einem Druck von weniger als 10^{-2} Pa durchgeführt. Für verschiedene Superlegierungen und Herstellungsverfahren existieren unterschiedliche Parameter für die Lösungsglühung. Die erzielte Verbesserung der Legierungseigenschaften muss in der Anwendung die Kosten der Glühung rechtfertigen. Daher werden Superlegierungen nie vollständig homogenisiert. Auch bei ERBO1 sind nach der Lösungsglühung Dendrit und interdendritischer Bereich noch deutlich durch ihre unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen zu erkennen [109].

Ausscheidungs- bzw. Anbindungsglühung

Im Anschluss an die Lösungsglühung folgt die in Kapitel 3.1 beschriebene Probenherstellung aus den Gussplatten sowie die Beschichtung mit einem Bondcoat. Bei den in dieser Arbeit hergestellten Proben wird auf keramische Topcoats verzichtet. Superlegierungen mit γ/γ' -Gefüge besitzen nach der Lösungsglühung noch nicht die gewünschte Mikrostruktur.

Um diese zu erhalten, werden die Proben (oder in der Anwendung die Turbinenschaufeln)

Tabelle 3.4: Lösungsglühung für ERBO1 in Vakuum.

| | Rampe | Zieltemperatur | Haltezeit |
|---|---|----------------|-----------|
| 1 | 20 K/Min. | 1000 °C | - |
| 2 | 5 K/Min. | 1280 °C | 4 Std. |
| 3 | 5 K/Min. | 1290 °C | 2 Std. |
| 4 | 1 K/Min. | 1296 °C | 3 Std. |
| 5 | 1 K/Min. | 1304 °C | 3 Std. |
| 6 | 1 K/Min. | 1313 °C | 2 Std. |
| 7 | 1 K/Min. | 1315 °C | 4 Std. |
| 8 | Natürliche Abkühlung auf Raumtemperatur | | |

Tabelle 3.5: Anbindungsglühungen für die verwendeten Superlegierungen in Argon-Atmosphäre.

| | Schritt 1 | | | Schritt 2 | | |
|-----------|-------------------|-----------|----------------|-------------------|-----------|----------------|
| | Rampe [K/Min.] | T [°C] | Zeit [Std.] | Rampe [K/Min.] | T [°C] | Zeit [Std.] |
| ERBO1 | 10 | 1140 | 4 | -40 | 870 | 16 |
| ERBOCo-9W | 10 | 1080 | 4 | -40 | 900 | 30 |
| ERBOCo-1 | 10 | 1050 | 5 | -5 | 900 | 16 |

einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen, der Ausscheidungsglühung. Diese erfolgt in Ar-Schutzgas und ist zweistufig. Nach einer Heizrampe von 10 K/Min. auf 1140 °C folgt eine Haltezeit von 4 Std. Dann wird auf eine Temperatur von 870 °C gekühlt und diese für 16 Std. gehalten. Es folgt die Abkühlung auf Raumtemperatur durch natürliche Kühlung. Damit ist gemeint, dass der Ofen abgeschaltet wird und bei geschlossener Ofenklappe für mehrere Stunden gewartet wird, bis die Temperatur auf wenige 100 °C gesunken ist.

Die Ausscheidungsglühung dient der gezielten Anpassung von Größe, Geometrie und Anordnung der γ' -Würfeln. Auch das Gesamtvolumen der γ' -Phase kann damit variiert werden. Grundsätzlich ist es das Ziel, ein hohes γ' -Volumen zu erhalten, wobei es in voneinander getrennten, kubischen Teilchen vorliegen muss. Typische Kantenlängen der γ' -Würfeln in ERBO1 sind 0,3-0,8 μm , typische γ' -Phasenanteile sind 60-80 % [109]. Die Breite der γ -Kanäle zwischen den γ' -Ausscheidungen liegt bei 40-100 nm [109]. In Abbildung 3.3 ist die γ/γ' -Mikrostruktur vor und nach den Wärmebehandlungen zu sehen. Die γ' -Würfeln bekommen vor allem durch die Ausscheidungsglühung eine gleichmäßigere Form.

Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, ist aufgrund der Seigerungen keine homogene Mikrostruktur im Bauteil vorhanden. Typischerweise enthält der Dendritenkern einen

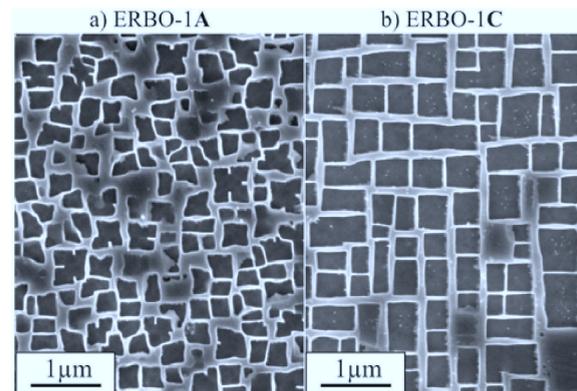


Abbildung 3.3: Die γ/γ' -Mikrostruktur von ERBO1, a) im Gusszustand, b) nach Lösungsglühung und Ausscheidungsglühung. Die γ' -Phase sind die rechteckigen, dunkleren Strukturen. Entnommen aus Referenz [110].

höheren Anteil an γ -stabilisierenden Elementen wie Co, Cr, Re und W, während im interdendritischen Bereich mehr γ' -stabilisierende Elemente wie Al, Ni, Ta und Ti zu finden sind [21]. Dies führt zu einer Präferenz der jeweiligen Phasen in den beiden Bereichen. So kommt es, dass für ERBO1 nach der Ausscheidungsglühung im Dendritenkern ein γ' -Volumenanteil von $(72 \pm 1) \%$ gemessen wurde, im interdendritischen Bereich aber $(77 \pm 1) \%$ [109].

Für die untersuchten Proben mit MCrAlY-Beschichtung und analog für Turbinenschaufeln mit BC erfüllt die Ausscheidungsglühung einen zweiten Zweck. Während der Wärmebehandlung kommt es zur Interdiffusion zwischen Bondcoat und Substrat, was eine chemische Bindung zwischen den beiden Materialien herstellt. Dadurch haftet der Bondcoat nicht mehr nur durch mechanische Verklammerung und die Anbindung der Schicht wird verbessert. Aus diesem Grund wird die Ausscheidungsglühung bei beschichteten Proben auch oft Anbindungsglühung genannt. Im Rahmen dieser Arbeit wird vorwiegend der Begriff Anbindungsglühung verwendet.

Besonderheiten bei Co-basierte Superlegierungen

Die für ERBO1 beschriebenen Verfahrensschritte existieren analog für die Proben aus Co-bas. Superlegierungen, nur die Parameter unterscheiden sich. Die Proben werden nach dem Funkenerodieren einer Lösungsglühung in Ar-Atmosphäre bei 1280 °C für 8 Std. unterzogen. Nach dem Beschichten erfolgt die zweistufige Ausscheidung- bzw. Anbindungsglühung in Ar. Für die multinäre Legierung ERBOCo-1: 5 Std. bei 1050 °C gefolgt von 16 Std. bei 900 °C. Für die ternäre Legierung ERBOCo-9W: 4 Std. bei

1080 °C gefolgt von 30 Std. bei 900 °C. Es wird jeweils eine natürliche Ofenkühlung durchgeführt. Die Parameter der verschiedenen Ausscheidungsglühungen sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Auslagerungen

Die beschichteten und anbindungsgeglühten Proben werden in einem Hochtemperaturofen an Laborluft für bestimmte Zeiten ausgelagert. Die Auslagerung simuliert die Alterung der Proben im Betrieb. In Flugzeugturbinen variiert die Betriebstemperatur üblicherweise stark, während stationäre Gasturbinen auch länger mit konstanter Last betrieben werden. Dabei liegt die Temperatur in BC und Superlegierung bei ca. 950 °C. Für die Auslagerung der ERBO1-Proben wird eine nominelle Temperatur von 1050 °C gewählt. Sie liegt oberhalb der üblichen Betriebstemperatur, um die zeitabhängigen Effekte wie Oxidation und Interdiffusion zu beschleunigen. Während der Auslagerung wird die Temperatur anhand von vier um die Proben angeordneten Thermoelementen gemessen. Sie beträgt konstant 1044 °C, daher wird in dieser Arbeit diese Temperatur als Auslagerungstemperatur angegeben.

Um Proben nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten untersuchen zu können, wird der Ofen in bestimmten Zeitintervallen abgeschaltet und auf Raumtemperatur gekühlt. Es werden Proben entnommen und anschließend die übrigen Proben weiter ausgelagert. Die maximale Auslagerungszeit beträgt 1000 Std., wobei beachtet werden muss, dass diese Zeit nicht die sieben durchgeführten Aufheiz- und Abkühlvorgänge beinhaltet.

Die ERBOCo-1-Proben werden gemeinsam mit den ERBO1-Proben bei 1044 °C ausgelagert. Mangels einer ausreichenden Anzahl Proben wird nicht nach jedem Auslagerungsintervall eine Probe entnommen.

Die Auslagerungen an ERBOCo-9W erfolgen bei 900 °C. Die niedrigere Auslagerungstemperatur wird aufgrund der γ' -Solvustemperatur von 985 °C gewählt [22]. Bei einer Auslagerungstemperatur von 1044 °C würde sich die γ' -Phase auflösen und der Einfluss der Interdiffusion mit dem Bondcoat auf die γ/γ' -Mikrostruktur könnte nicht untersucht werden.

Eine Aufstellung aller untersuchten Proben mit den relevanten Parametern ist in Tabelle 3.6 zu finden. In der Spalte „Orientierung“ ist die Kristallrichtung senkrecht zur beschichteten Oberfläche der Probe aufgeführt. Für die meisten Proben ist dies eine ungefähre Angabe, da die Schnittkanten sich an den Kanten der Gussplatte orientieren. Die Platten erstarren in [001]-Richtung, Abweichungen von bis zu 10° sind allerdings nicht unüblich. Es werden Platten vor dem Schneiden mittels Laue-Verfahren orientiert (vgl. Kapitel 3.1) und Proben in definierten Richtungen ([100], [001], [110]). Bei diesen Proben steht „(L)“ hinter der Orientierung in Tabelle 3.6.

Tabelle 3.6: Eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Auslagerungen.

| Probennamen | Substrat | | | Bondcoat | | Auslagerung an Luft | |
|-------------------|-----------|--------------|-----------------------|-------------|------------|---------------------|-------------------------------------|
| | Legierung | Orientierung | Oberflächenbehandlung | Legierung | Dicke [µm] | T [°C] | Auslagerungszeiten |
| PVE-a-01 bis -04 | ERBO1 | [001] | Sandstrahlen | Amdry 386 | 200 | 1044 | 0, 10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 |
| PVE-a-16 bis -19 | ERBO1 | [010] | Sandstrahlen | Amdry 386 | 200 | 1044 | 0, 10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 |
| PBS-a-01 bis -04 | ERBO1 | [100] | Sandstrahlen | Amdry 386 | 200 | 1044 | 0, 10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 |
| PVE-b-01 bis -04 | ERBO1 | [100] | Sandstrahlen | Amdry 9954 | 200 | 1044 | 0, 10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 |
| PVE-b-16 bis -19 | ERBO1 | [010] | Sandstrahlen | Amdry 9954 | 200 | 1044 | 0, 10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 |
| PVE-d-02 bis -05 | ERBO1 | [100] | Sandstrahlen | Sicoat 2422 | 200 | 1044 | 0, 10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 |
| PVE-d-06 bis -09 | ERBO1 | [010] | Sandstrahlen | Sicoat 2422 | 200 | 1044 | 0, 10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 |
| PBS-b-01 bis -04 | ERBO1 | [100] (L) | Schleifen | Amdry 386 | 150 | 1044 | 0, 16, 56, 106, 250, 500, 750, 1000 |
| PBS-c-01 bis -04 | ERBO1 | [001] (L) | Schleifen | Amdry 386 | 150 | 1044 | 0, 16, 56, 106, 250, 500, 750, 1000 |
| PBS-d-01 bis -02 | ERBO1 | [110] (L) | Schleifen | Amdry 386 | 150 | 1044 | 16, 106, 500, 1000 |
| PBS-b-06 bis -09 | ERBO1 | [100] (L) | Schleifen | Amdry 9954 | 150 | 1044 | 0, 16, 56, 106, 250, 500, 750, 1000 |
| PBS-c-06 bis -09 | ERBO1 | [001] (L) | Schleifen | Amdry 9954 | 150 | 1044 | 0, 16, 56, 106, 250, 500, 750, 1000 |
| PBS-d-03 bis -04 | ERBO1 | [110] (L) | Schleifen | Amdry 9954 | 150 | 1044 | 16, 106, 500, 1000 |
| PBS-c-11 bis -14 | ERBO1 | [001] (L) | Schleifen | Sicoat 2453 | 150 | 1044 | 0, 16, 106, 250, 500, 750, 1000 |
| PBS-a-06 bis -09 | ERBO1 | [100] (L) | Schleifen | Sicoat 2453 | 150 | 1044 | 0, 16, 106, 250, 500, 750, 1000 |
| CoSX02-1 | ERBOCo-9W | [001] | Sandstrahlen | Amdry 9954 | 200 | 900 | 0, 111 |
| CoSX02-2 und -3 | ERBOCo-9W | [001] | Sandstrahlen | Amdry 386 | 200 | 900 | 0, 111, 200, 500 |
| CoSX03-01 bis -03 | ERBOCo-1 | [001] | Schleifen | Amdry 386 | 150 | 1044 | 0, 16, 106, 250, 500, 1000 |
| CoSX03-08 bis -10 | ERBOCo-1 | [001] | Schleifen | Amdry 9954 | 150 | 1044 | 0, 16, 106, 250, 500, 1000 |

3.5 Methoden zur Probencharakterisierung

3.5.1 Konfokales Lasermikroskop

In dieser Arbeit werden runde oder rechteckige Superlegierungsplättchen mit einseitiger Bondcoat-Beschichtung untersucht. Der Großteil der präsentierten Ergebnisse wird an Querschliffen der eingebetteten Proben gewonnen. Mit einem konfokalen Lasermikroskop (Keyence VK-9700 K, Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg) werden erste Übersichtsbilder von Querschliffen aufgenommen. Die meisten auftretenden Phasen sind in diesen Bildern erkennbar. Das Mikroskop nimmt das von der Probenoberfläche reflektierte Signal in einer bestimmten Fokusebene auf. Das heißt, dass nur ein Signal entsteht, wenn sich ein Teil der Probenoberfläche in der Fokusebene befindet. Die Fokusebene wird senkrecht zur Probenoberfläche variiert. So entsteht ein dreidimensionales Bild der Probe. Das Verfahren ist hervorragend für die Aufnahme von mikroskopischen Bildern dreidimensionaler Strukturen geeignet. Für diese Arbeit werden Aufnahmen an zweidimensionalen Querschliffen durchgeführt. Dabei ist der Vorteil des Lasermikroskops die einfachere Handhabung und die bessere Bildqualität als bei konventionellen optischen Mikroskopen.

3.5.2 Rasterelektronenmikroskop

Die Untersuchung der Mikrostruktur in den Bondcoat-Superlegierungs-Systemen erfolgt hauptsächlich mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM). Dabei werden Elektronen zwischen einer Kathode und einer Anode beschleunigt. Der so generierte Elektronenstrahl wird über die Probe gerastert. Die Elektronen, auch Primärelektronen genannt, wechselwirken mit dem Material, wobei verschiedene Signalarten entstehen, die von geeigneten Detektoren aufgezeichnet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden sind Rückstreuelektronen (RE), Kathodolumineszenz (KL) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Eine umfangreiche Beschreibung von Theorie und Anwendung der Rasterelektronenmikroskopie ist in Referenz [111] zu finden.

Elektronen erzeugen ein messbares Signal, wenn sie im Probenvolumen gestreut werden und ein Teil der Elektronen die Probe wieder verlässt. Werden sie einfach oder mehrfach elastisch an Atomkernen gestreut und treten dann aus der Oberfläche der Probe wieder aus, so spricht man von Rückstreuelektronen. Die Anzahl der zurück gestreuten Elektronen hängt von der Ordnungszahl des streuenden Atoms ab, schwere Atome streuen mehr Elektronen zurück als leichte. Dadurch ist der Kontrast, bzw. der Grauton, eines RE-Bildes stark von der mittleren Ordnungszahl des abgebildeten Materials abhängig. Man spricht dabei von Materialkontrast.

Durch unterschiedliche Streuung je nach Winkel von Kristall-Netzebenen zum einfallenden Elektronenstrahl kann es zu einer Variation des Kontrastes abhängig von der Neigung der Probe kommen. Diese Variation wird Kristallorientierungskontrast genannt. In einer Probe mit Kristalliten oder Körnern unterschiedlicher Orientierung sollte der Kristallorientierungskontrast nicht mit dem Materialkontrast verwechselt werden. Es lässt sich durch Verkippen der Probe erkennen, um welche Kontrastart es sich handelt.

Das RE-Signal zeigt auch eine Abhängigkeit von der Probenmorphologie. Diese ist jedoch bei einer anderen Signalart, den Sekundärelektronen (SE), deutlicher ausgeprägt. Dabei handelt es sich um inelastisch an der Elektronenhülle der Probenatome gestreute Elektronen. Da das SE-Signal aus einer deutlich geringeren Probentiefe stammt als das RE-Signal, bildet es die Probenmorphologie besser ab. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben handelt es sich um Querschliffe mit glatter Morphologie, daher spielen SE-Bilder keine große Rolle. Werden in dieser Arbeit „REM-Bilder“ erwähnt, so handelt es sich ausschließlich um RE-Bilder.

Die Eindringtiefe der Elektronen hängt von der Beschleunigungsspannung zwischen Kathode und Anode des REM sowie von der mittleren Ordnungszahl des Materials ab. Für das RE-Signal, also elastische Streuung, nimmt die Eindringtiefe mit der Beschleunigungsspannung zu und mit der mittleren Ordnungszahl des Materials ab. Die laterale Auflösung nimmt mit höherer Beschleunigungsspannung ab.

Inelastische Streuung der Primärelektronen mit Valenzbandelektronen im Material kann ein Elektron-Loch-Paar erzeugen, indem ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband angehoben wird. Bei Rekombination entsteht elektromagnetische Strahlung, üblicherweise im sichtbaren oder ultravioletten Bereich. Das Auftreten dieses Effekts wird Kathodolumineszenz (KL) genannt. Die Wellenlänge der Strahlung ist abhängig von der Größe der Bandlücke und damit oft charakteristisch für das analysierte Material bzw. die Phase. Aber allein die Tatsache, dass eine Phase KL-aktiv ist, kann bei dessen Identifikation helfen, da bei vielen Phasen dieser Effekt nicht oder nur schwach auftritt. Durch Fremdatome im Kristall und Gitterstörungen (Versetzungen) können Energiezustände in der Bandlücke entstehen, die strahlungsfreie Übergänge anstelle von KL ermöglichen. Das Polieren eines Querschliffs erzeugt Versetzungen an der Oberfläche, was die Messung von KL-Signal erschweren kann.

Es sind nicht nur Wechselwirkungen zwischen Primärelektronen und Valenzelektronen möglich, sondern auch zwischen Primärelektronen und inneren Elektronenschalen, wobei letztere aus der Schale herausgeschlagen werden können. Fällt ein Elektron von einer höheren Schale auf die freie zurück, so emittiert es typischerweise elektromagnetische Strahlung im Röntgen-Bereich. Die Energie der Röntgenstrahlung ist charakteristisch für das Element, in dem die Wechselwirkung stattfindet. Wird die Röntgenstrahlung mit einem Spektrometer aufgenommen, so spricht man von energiedispersiver Röntgen-

spektroskopie (EDX). Ein EDX-Spektrum enthält charakteristische Linien der Elemente im analysierten Probenbereich. Ihre relative Intensität hängt mit der Konzentration des jeweiligen Elements zusammen. Durch Messen eines Eichstandards kann so die chemische Zusammensetzung analysiert werden.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Methoden werden an einem REM vom Typ Ultra55 (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen) mit energiedispersivem INCAEnergy355 Röntgenspektrometer (Oxford Instruments Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK) durchgeführt. Es steht zudem ein REM vom Typ Phenom der Firma FEI für RE-Aufnahmen bei einer konstanten Beschleunigungsspannung von 5 kV zur Verfügung.

3.5.3 Röntgenbeugung

Mittels Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) können Kristallstrukturen an Probenoberflächen identifiziert werden. Röntgenstrahlen werden an Kristallgitterebenen gestreut. Für XRD fällt ein monochromatischer Röntgenstrahl mit der Wellenlänge λ in einem Winkel θ auf die Probenoberfläche. Die gestreute Intensität im Ausfallwinkel θ wird detektiert. Abhängig vom Gitterebenenabstand d kommt es zu hoher Intensität durch konstruktive Interferenz der gebeugten Strahlen, wenn die Bragg-Bedingung $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ erfüllt ist, wobei n eine natürliche Zahl ist. Um ein Diffraktogramm zu messen, wird die Probe stetig verkippt und so der Winkel variiert. Die Winkelposition von Reflex-Maxima ist abhängig von der Kristallstruktur der Phase. Durch Vergleich mit einer Datenbank kann die Phase bestimmt werden. Es wird ein Pulverdiffraktometer vom Typ D4 Endeavour (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe) verwendet.

3.5.4 Bildanalyse

Mit der Lasermikroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie werden in dieser Arbeit zu großen Teilen bildgebende Verfahren für Analysezwecke verwendet. Um aus diesen Bildern quantitative Daten zu erhalten, wurden zwei verschiedene Methoden der Bildanalyse angewandt.

Bei einem Querschliff wird der zweidimensionale Schnitt durch die untersuchte Schicht betrachtet. Auf diese Weise ist es möglich, die Dicken von verschiedenen auftretenden Schichten zu messen. Dies sind typischerweise die TGO-Dicke, die VZ-Dicke, die Interdiffusionszonen-Dicke und die Dicke der TCP-Phasen-Zone. In den meisten Fällen wird dies anhand von Lasermikroskop-Bildern durchgeführt. Nur in wenigen Ausnahmen sind relevante Bereiche dort nicht zu erkennen, z.B. TCP-Phasen oder das γ/γ' -Gefüge in manchen Co-bas. Superlegierungen. In diesen Fällen werden die Schichtdickenanalysen an REM-Bildern durchgeführt. In jedem Fall werden Bilder an zufälligen Positionen ent-

lang dem beschichteten Bereich der Probe aufgenommen. Für die meisten Proben werden vier Bilder verwendet, für manche bis zu zwölf. Die Analyse wird mit dem Programm CorelDRAW Graphics Suite X5 durchgeführt. Dafür werden die relevanten Schichtdicken an fünf äquidistanten Positionen senkrecht zur Schicht gemessen. Dies ist in Abbildung 3.4 exemplarisch dargestellt. Aus den Messwerten werden arithmetischer Mittelwert, Standardabweichung und Standardfehler berechnet.

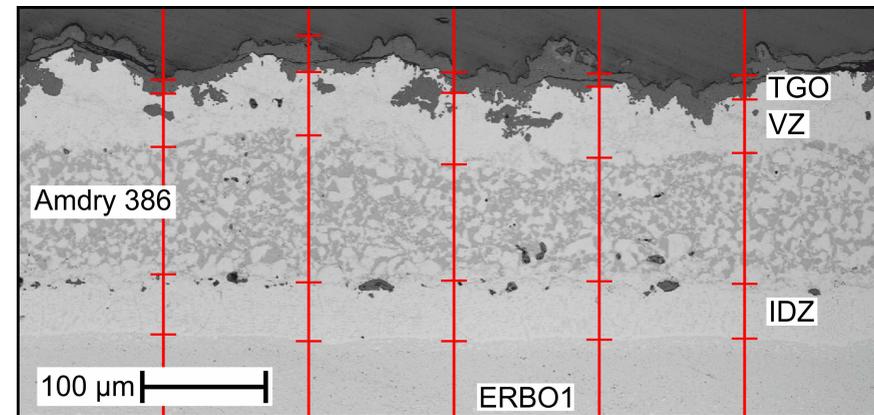


Abbildung 3.4: Lasermikroskop-Aufnahme von Superlegierung (unten) und Bondcoat. Das Bild dient als Illustration der Schichtdickenanalyse.

Im Folgenden soll der als Interdiffusionszone (IDZ) bezeichnete Bereich definiert werden. Die komplette Probe ist Gegenstand von Interdiffusionsprozessen. Es ist also nicht möglich, eine Zone zwischen Bondcoat und Superlegierungssubstrat abzugrenzen, innerhalb der die beiden Legierungen interdiffundieren, während außerhalb keine Interdiffusion stattfindet. Die IDZ ist ein charakteristischer Bereich, der bei allen Proben auftritt und sich durch erkennbare Unterschiede zu BC und Substrat auszeichnet. Es müssen also Grenzen für die IDZ gewählt werden, die mit den verfügbaren Methoden erkennbar sind. In Abbildung 3.5 ist exemplarisch ein RE-Bild der IDZ zu sehen. Die definierten Grenzen sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Als obere Grenze der IDZ bietet sich die ursprüngliche Grenzfläche zwischen Bondcoat und Substrat an. Der Bondcoat zeichnet sich durch ein γ/β -Gefüge mit charakteristischen Korngrößen und einem bestimmten Verhältnis der Phasen γ und β aus. Auch wenn grundsätzlich die Al-Verarmung zum Verschwinden der β -Phase führen kann, wird dies nur bei einem BC bei Auslagerungszeiten von mindestens 750 Std. beobachtet. Auch dann kann die feinkörnige Mikrostruktur des BCs noch von der homogenen IDZ unterschieden werden. Ein weiteres Erkennungsmerkmal der ursprünglichen Grenzfläche sind Al_2O_3 -Körner, die beim Sandstrahlen der Superlegierung in der Oberfläche stecken bleiben. Sie verändern sich in der vorhandenen Umgebung kaum, eines ist in Abbildung 3.5

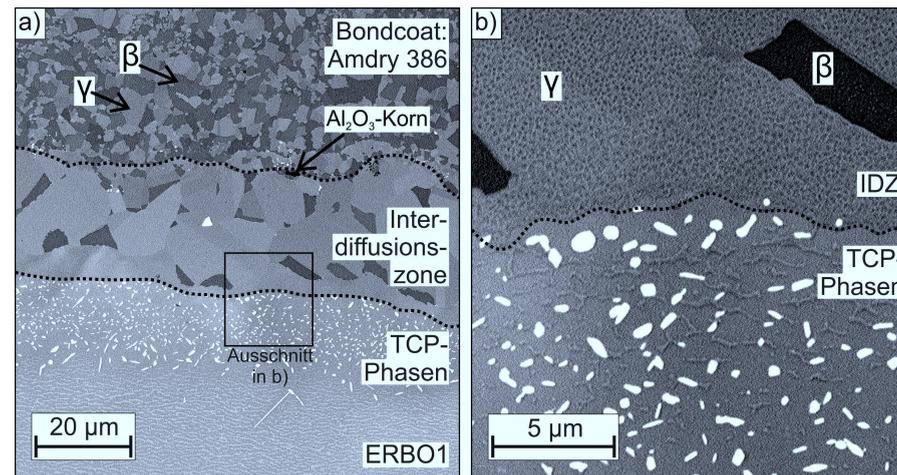


Abbildung 3.5: RE-Bilder der IDZ zwischen Amdry 386 und ERBO1 nach 50 Std. Auslagerung bei 1044 °C. Die Grenzen der IDZ sind durch gestrichelte Linien markiert.

markiert.

Die untere IDZ-Grenze ist schwerer zu erkennen, zudem unterscheidet sich die Definition für Ni- und Co-bas. Superlegierungen leicht. Die IDZ zeichnet sich in den meisten Fällen durch eine homogene γ -Matrix aus. In Abbildung 3.5b) sind darin feine Punkte zu sehen, bei denen es sich um γ' -Phase handelt, die sich beim Abkühlen der Probe ausscheidet. Unterhalb der IDZ besteht bei ERBO1 eine γ' -Matrix, in der es zur Ausscheidung von hellen TCP-Phasen kommt. An der Grenze zu diesen TCP-Phasen wird für Proben aus ERBO1 die Grenze der IDZ gezogen. Wie in Abbildung 3.4 zu erkennen ist diese Grenze auch im Lasermikroskop-Bild sichtbar. Die IDZ-Grenze stimmt dort mit der Grenze zwischen den Bereichen mit γ -Matrix und γ' -Matrix überein. Für längere Auslagerungen ist dies nicht immer der Fall.

Bei Co-bas. Superlegierungen entstehen mitunter wenige bzw. keine TCP-Körner oder sie sind Teil der IDZ. Hier ist das untere Ende der IDZ die gut erkennbare Auflösungsgrenze der γ' -Phase, d.h. die Grenze zwischen γ/γ' -Superlegierung und der primär aus γ -Phase bestehenden IDZ.

Durch Interdiffusion zwischen Bondcoat und Superlegierung können wie oben erwähnt TCP-Phasen entstehen. Im RE-Bild sind sie üblicherweise sehr hell, da sie aus schweren Elementen wie Re, W und Mo bestehen. TCP-Phasen sind in Abbildung 3.5 markiert. Da sie hell sind, ist es möglich, ihre Fläche im RE-Bild durch Bildanalyse zu ermitteln. Dafür wird das Programm analySIS (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, Münster) verwendet. Es werden je nach Probe zwischen vier und vierzehn Bilder analysiert. Daraus wird das arithmetische Mittel berechnet.

3.5.5 ICP-OES

Die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Bondcoats werden mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES) gemessen. Die Analysen werden vom Zentralinstitut für Analytik (ZEA-3) im Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Für ICP-OES wird eine Probe in ein Plasma gebracht, wodurch die Atome im Material angeregt werden. Sie emittieren abhängig vom Element charakteristische elektromagnetische Strahlung, die in einem optischen Spektrometer analysiert wird. Die Wellenlänge der Strahlung gibt Aufschluss über das Element, die Intensität über den Anteil des Elements in der Probe. Es wird freistehendes Bondcoat-Material im Zustand nach dem Plasmaspritzen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 auf Seite 30 zusammengestellt.

3.5.6 Transmissions-Elektronenmikroskop

Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) verwendet wie REM einen fokussierten Elektronenstrahl, dessen Beschleunigungsspannung um eine Größenordnung größer ist als bei REM. Für TEM werden dünne (10-100 nm) Proben-Lamellen präpariert, z.B. mit einem fokussierten Ionenstrahl (focused ion beam, FIB). So können die beschleunigten Elektronen die Probe durchstrahlen, wobei sie durch Rutherford-Streuung abgelenkt werden. Die Stärke der Streuung ist abhängig von der Ordnungszahl des streuenden Atoms, es kann elastische oder inelastische Streuung auftreten. Auf diese Weise können verschiedene Darstellungen der Probe erzeugt werden, unter anderem räumliche Abbildungen mit höherer lateraler Auflösung als bei REM. Außerdem können Streubilder der Kristalle in der Probe hergestellt werden. Sie geben Aufschluss über Gitterebenenabstände eines untersuchten Kristalls und durch Vergleich mit einer Datenbank über dessen Phase.

Im Rahmen dieser Arbeit werden TEM-Aufnahmen und Analysen am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf und am Lehrstuhl Werkstoffdesign der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Es wird ein TEM vom Typ Tecnai G2 F20 der Firma FEI verwendet.

3.6 Thermodynamische Simulationen

3.6.1 CALPHAD

Thermodynamische Simulationen können dazu verwendet werden, Phasendiagramme zu berechnen, um z.B. den Einfluss von Temperatur oder chemischer Zusammensetzung auf bestimmte Materialien zu überprüfen. Die wohl gängigste Methode, die für solche

Simulationen existiert, ist CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [112]. Simulationen werden auf Basis von experimentelle Werte der Gibbs-Energie G in Form von Datenbanken durchgeführt. Die Gibbs-Energie ist die naheliegende Wahl eines thermodynamischen Potentials, da experimentelle Werte meist in Abhängigkeit von Temperatur T , Druck p und chemischer Zusammensetzung (bzw. Teilchenzahl N_i von Komponente i) ermittelt werden. Diese Größen sind die unabhängigen Variablen der Gibbs-Energie $G = G(T, p, N_i)$. Aus der Gibbs-Energie können formal thermodynamische Größen, wie z.B. Entropie, thermische Ausdehnungskoeffizienten, Wärmekapazität etc. berechnet werden. Durch Minimieren bezüglich T , p oder N_i können sowohl stabile als auch metastabile thermodynamische Gleichgewichte berechnet werden, d.h. es kann bestimmt werden, welche Phasen bei diesen Parametern mit welchen chemischen Zusammensetzungen existieren können.

3.6.2 ThermoCalc und verwendete Datenbanken

In der vorliegenden Arbeit werden CALPHAD-Simulationen mit dem Programm ThermoCalc (ThermoCalc Software, Stockholm, Schweden) durchgeführt. ThermoCalc bietet eine graphische Benutzeroberfläche sowie die Möglichkeit, viele thermodynamische Größen berechnen und graphisch darstellen zu können, darunter Temperatur, Druck, chemische Zusammensetzung, Aktivität, chemisches Potential, Phasenanteile, verschiedene thermodynamische Potentiale und Wärmekapazität.

Die Qualität einer CALPHAD-Simulation wird in erster Linie von der Qualität der zugrundeliegenden Datenbank bestimmt. Datenbanken enthalten Gibbs-Energien von bestimmten Phasen für bestimmte chemische Elemente. Für die Simulation von Ni-bas. Superlegierungen und MCrAlY-Bondcoats bieten sich die beiden Datenbanken TTNI7 und TCNI5 an. TTNI7 wurde von dem Unternehmen ThermoTech Ltd., Guildford, UK entwickelt, TCNI5 von ThermoCalc Software, Stockholm, Schweden. Beide Datenbanken sind für Ni-bas. Superlegierungen optimiert. Es sind im Fall von TTNI7 22 Legierungselemente enthalten, im Fall von TCNI5 20 Legierungselemente. Keine der beiden Datenbanken enthält das Element Y, daher kann dieses bei den Simulationen nicht berücksichtigt werden.

Es ist technisch möglich, Co-bas. Legierungen mit diesen Datenbanken zu simulieren. Allerdings wurde berichtet, dass TTNI7 bei Co-Konzentrationen von mehr als 16 At.% keine zuverlässigen quantitativen Ergebnisse liefert [113]. TCNI5 enthält explizit das γ/γ' -Phasenfeld im ternären Co-Al-W-Phasendiagramm, das bei der Veröffentlichung von TTNI7 noch unbekannt war. Da aber auch TCNI5 mit Daten für Ni-bas. Legierungen entwickelt wurde, sind Simulationen von Co-bas. Legierungen mit Vorsicht zu behandeln und lediglich in qualitativer Hinsicht zu interpretieren.

4 Ergebnisse und Diskussion Teil 1: Mikrostruktur und Oxidation verschiedener MCrAlY-Bondcoats

4.1 „As sprayed“-Zustand

Die RE-Bilder in Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen die Mikrostrukturen der Bondcoats Amdry 386, Amdry 9954 und Sicoat 2453 nach dem Plasmaspritzen. Dieser Zustand wird als „as sprayed“ bezeichnet.

Die BCs werden in jeweils vier Beschichtungszyklen auf zuvor geschliffene Substratoberflächen aufgetragen. Die Grenzen der einzelnen Lagen sind als feine dunkle Linien in den RE-Bildern zu erkennen. Sie sind in Abbildung 4.3a) und b) markiert. An den Oberflächen der einzelnen Lagen kommt es beim Beschichten zur Entstehung einer sehr dünnen Oxidschicht, die für den dunklen Kontrast verantwortlich ist.

In den Bildern sind charakteristische Merkmale einer plasmagespritzten Schicht erkennbar (vgl. Abbildung 3.2 auf Seite 28). In Abbildung 4.2 sind zwei Beispiele von nicht oder nur teilweise geschmolzenen Partikeln markiert. Diese treten nur vereinzelt in den untersuchten Schichten auf. Die einzelnen Lagen der Bondcoats haben eine unregelmäßige Struktur, die durch Verklammerung zu einer guten Anbindung der Lagen führt.

In den Schichten sind dunkle Strukturen zu erkennen. Dabei handelt es sich zum einen um Poren, die entstehen, wenn sich ein geschmolzenes Partikel beim Auftreffen auf die Oberfläche dieser nicht perfekt anpasst. Zum anderen sind die Strukturen Oxide, die beim Plasmaspritzen durch Oxidation der Partikeloberflächen entstehen. Ein VPS-Bondcoat sollte möglichst wenige Poren und Oxide enthalten. Der prozentuale Anteil von Poren und Oxiden in der Mikrostruktur kann wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben, bildoptisch ermittelt werden. Es ergeben sich $(2,3 \pm 0,2)$ % für Amdry 386, $(1,2 \pm 0,3)$ % für Amdry 9954 und $(2,4 \pm 0,3)$ % für Sicoat 2453. Die Unterschiede zwischen den Werten sind gering und allgemein niedrig.

In den Abbildungen 4.1 und 4.2 ist zwischen BC und Substrat ein Spalt zu sehen, der mehrere μm groß sein kann. Dieser Spalt entsteht, da das Epoxid-Harz, in das die Probe eingebettet wird, beim Aushärten etwas Volumen verliert. Das Harz zieht so am BC und dieser löst sich vom Substrat. In Abbildung 4.2b) sind in dem Spalt Rückstände zu

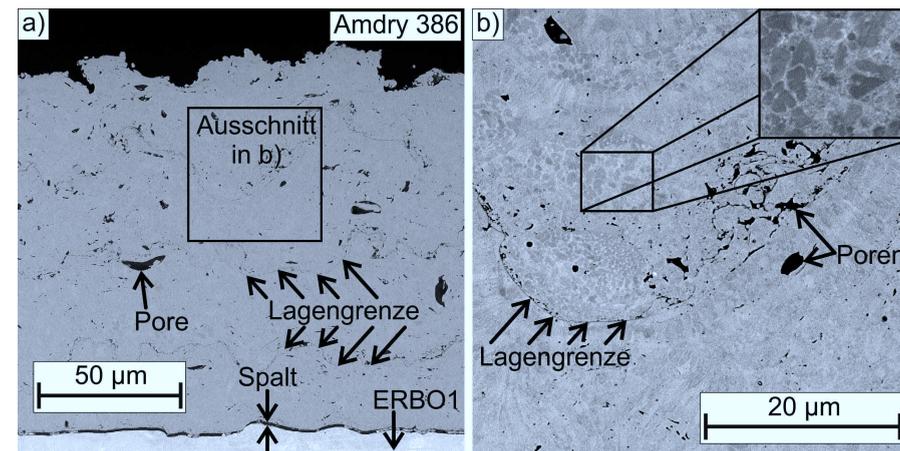


Abbildung 4.1: RE-Bilder von Amdry 386 nach dem Plasmaspritzen („as sprayed“).

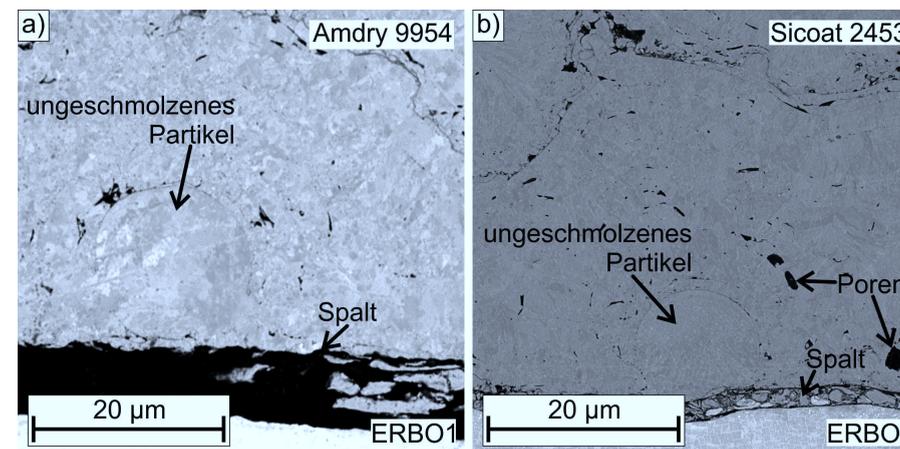


Abbildung 4.2: RE-Bilder von a) Amdry 9954 und b) Sicoat 2453 nach dem Plasmaspritzen („as sprayed“).

erkennen, die durch das Schleifen während der Probenpräparation dorthin gelangen. Das Ablösen des BCs zeigt, wie wichtig die Anbindungsglühung und die daraus resultierende chemische Bindung von Bondcoat und Substrat sind. Die gezeigten Proben besitzen geschliffene Substratoberflächen. Ein ähnlicher Effekt ist auch bei sandgestrahlten Substrat-Oberflächen zu beobachten, wobei hier die eingebetteten Proben mit einer Säge getrennt wurden. Hier besteht also wahrscheinlich kein Zusammenhang mit der Aushärtung des Harzes.

Mittels XRD der BC-Oberflächen kann die Phasenzusammensetzung der „as sprayed“-BCs ermittelt werden. Abbildung 4.3 zeigt Diffraktogramme der drei diskutierten BCs,

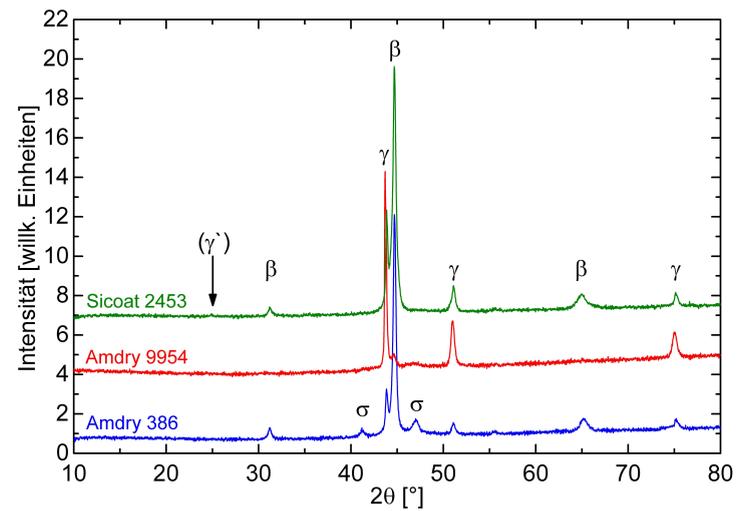


Abbildung 4.3: Röntgen-Diffraktogramm von drei verschiedenen Bondcoats nach dem Plasmaspritzen. Die Maxima sind den angegebenen Phasen zugeordnet.

wobei den Reflexen Phasen zugeordnet sind. Alle BCs enthalten γ - und β -Phase. Für Amdry 386 und Sicoat 2453 sind die β -Reflexe ausgeprägter und für Amdry 9954 die γ -Reflexe. Es ist nur selten möglich, mittels XRD zwischen den Phasen γ und γ' zu unterscheiden. Ihre Reflexe liegen sehr nah beieinander, was mit der ähnlichen Kristallstruktur und den fast identischen Gitterparametern zusammenhängt. Die γ' -Phase besitzt einige zusätzliche Reflexe, von denen einer bei ca. 25° liegt und in Abbildung 4.3 markiert ist. Lediglich für Sicoat 2453 kann an dieser Stelle ein sehr schwaches Signal erahnt werden. Daraus wird geschlossen, dass die BCs primär aus γ - und β -Phase bestehen. Die einzige Ausnahme macht Amdry 386, wo zusätzlich noch schwache Reflexe der σ -Phase gemessen werden. Die für Amdry 386 und Sicoat 2453 deutlichen β -Signale im Röntgen-Diffraktogramm sind untypisch für MCrAlY-BCs, die mittels VPS hergestellt werden. Dort wird im „as sprayed“-Zustand üblicherweise primär γ -Signal gemessen [114–116], teilweise sogar ausschließlich γ -Signal [117].

In Abbildung 4.1b) ist die Mikrostruktur des BCs dargestellt. In der Vergrößerung rechts oben ist das unregelmäßige Phasengefüge zu erkennen. Dieses entsteht durch das schnelle Abkühlen im Plasmaspritz-Prozess. Unterschiedliche Mikrostrukturen in der Schicht können auf unterschiedliche Abkühlraten der Partikel beim Plasmaspritzen zurückgeführt werden [77]. Demnach ist die Größe und Form der Ausscheidungen abhängig von der Abkühlrate. Diese ist wiederum abhängig von der Größe des deponierten Partikels. Kleine, schnell abkühlende Partikel führen zu feinen Körnern, große, langsam abkühlende Partikel zu größeren Körnern [118].

4.2 Anbindungsgeglühter Zustand und erste Auslagerung

Nach dem Plasmaspritzen werden alle Proben einer Ausscheidungs- bzw. Anbindungs-
glühung in Ar-Atmosphäre unterzogen. Diese Wärmebehandlung sorgt dafür, dass sich
die Mikrostruktur im BC einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand annähert.
Querschliffe der BCs Amdry 386 und 9954 nach der Anbindungsglühung sind in Abbil-
dung 4.4 zu sehen. Die RE-Bilder sind diagonal geteilt um die BCs mit verschiedenen
Kontrasten zu zeigen. Es sind weiterhin Poren in den BCs zu erkennen. Im Vergleich
mit dem „as sprayed“-Zustand in Abbildung 4.1 haben diese eine rundere Morphologie,
was wahrscheinlich mit Sintereffekten zusammenhängt. Nach der Anbindungsglühung
ist kein Spalt zwischen BC und Substrat zu sehen. Dies bestätigt, dass der Spalt in
Abbildung 4.1 beim Einbetten respektive Trennen der Probe entsteht.

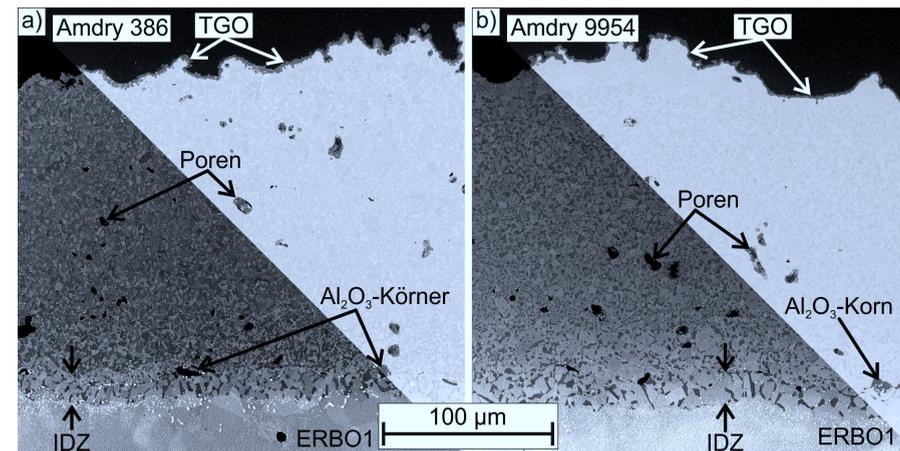


Abbildung 4.4: RE-Bilder von Amdry 386 nach der Anbindungsglühung. Es sind je zwei Bilder mit unterschiedlichen Kontrasten zusammengefügt. Es sind Proben mit sandgestrahlten Substratoberflächen dargestellt.

In Abbildung 4.4 ist unten auf den Bildern das ERBO1-Substrat zu sehen. Es wurde vor dem Beschichten sandgestrahlt. Aus diesem Grund befinden sich an der BC-Substrat-Grenzfläche Al₂O₃-Körnern, bei denen es sich um Rückstände des Strahlguts handelt. Sie sind von Poren nur bei sehr hellem Kontrast zu unterscheiden. Die Körner markieren die obere Grenze der Interdiffusionszone (IDZ). An der Oberfläche der BCs sind die Anfänge der Oxidschicht (TGO) zu sehen. Dies zeigt, dass auch in einer Ar-Atmosphäre der Sauerstoff-Partialdruck ausreicht, um die reaktiven Legierungselemente zu oxidieren. Wie später gezeigt wird besteht die TGO aus Al-, Y- und bei Amdry 386 Hf-Oxiden. Die verschiedenen Phasen der BC-Mikrostruktur sind erst bei höheren Vergrößerungen deutlich zu erkennen. Im Folgenden sollen die Mikrostrukturen der verschiedenen BCs

einzelnen diskutiert werden.

Amdry 386 (NiCoCrAlY+HfSi)

Abbildung 4.5 zeigt im ersten Bild die Mikrostruktur von Amdry 386 nach der Anbindungsgeglühtung. Die RE-Bilder werden in der Mitte des BCs aufgenommen, um den Einfluss von Interdiffusion und Oxidation auf die Mikrostruktur zu minimieren. Der letzte Behandlungsschritt der Glühung wird bei 870 °C für 16 Std. durchgeführt. Der BC besteht fast ausschließlich aus der ungeordneten γ -Phase (fcc-Mischkristall) und der geordneten β -Phase (B2-NiAl). Eine Aufstellung der Phasen ist in Tabelle 2.1 auf Seite 8 zu sehen. Die γ -Phase ist im RE-Bild heller als die Al-reiche β -Phase.

Amdry 386 enthält geringe Mengen einer weiteren Phase. EDX-Analysen zeigen, dass diese Phase viel Cr und Co enthält, sowie wenig Ni und Al. In Referenz [119] wird ein BC untersucht, der die gleiche chemische Zusammensetzung hat wie Amdry 386. Dort entsteht beim Einsatz des BCs bei „niedriger Temperatur“ eine Cr- und Co-reiche Phase, bei der es sich um die σ -Phase handelt, die tetragonale CrCo-Phase mit D8_t-Kristallstruktur. Identifizierung dieser Phase anhand von RE-Bildern ist nicht leicht, da ihr Kontrast der γ -Phase ähnelt. Aus Superlegierungen ist σ als spröde TCP-Phase bekannt und daher im Allgemeinen unerwünscht [97].

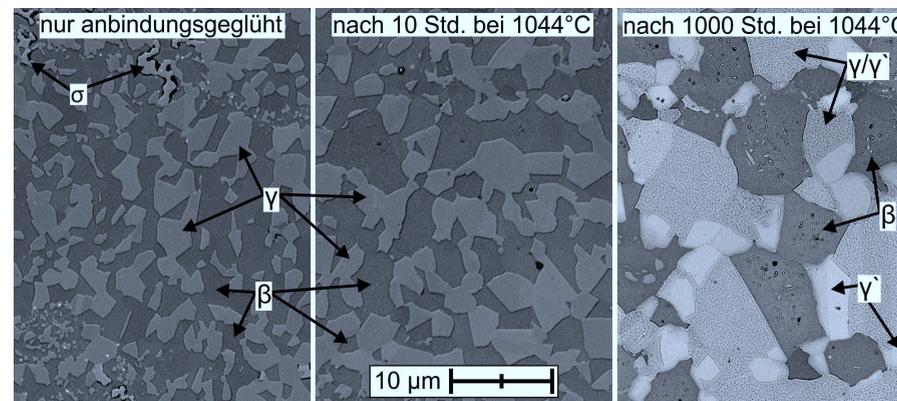


Abbildung 4.5: RE-Bilder von Amdry 386 nach verschiedenen Wärmebehandlungsschritten.

Die σ -Phase entsteht in MCrAlY-Legierungen, wenn gleichzeitig viel Co und Cr vorliegen. In Co-armen Legierungen entsteht stattdessen oft die α -Cr-Phase [75], während in Cr-armen Legierungen abhängig vom Co-Gehalt γ - oder γ' -Phase entsteht [54]. Im vorliegenden Fall besteht wahrscheinlich ein Zusammenhang mit dem hohen Al-Gehalt. Dieser führt zur Entstehung eines hohen β -Anteils. In der β -Phase ist Cr nur schlecht löslich, der γ -Anteil ist durch den hohen β -Anteil aber gering. Dies führt dazu, dass die σ -Phase entstehen kann.

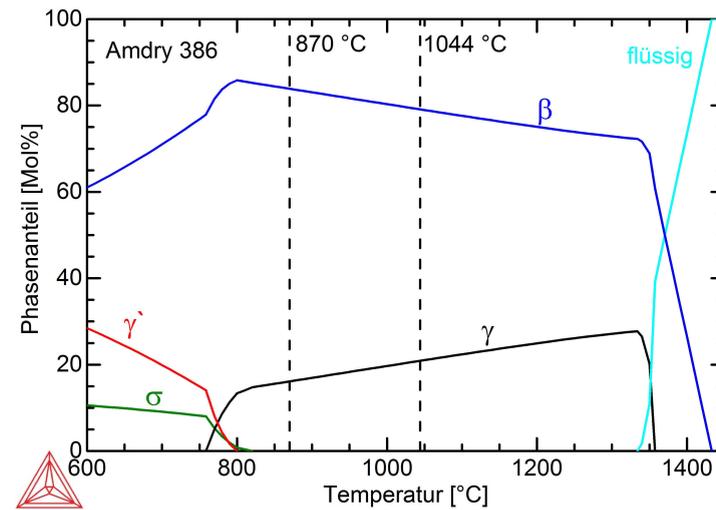


Abbildung 4.6: ThermoCalc-Simulation von Amdry 386 mit der in Tabelle 3.3 aufgeführten chemischen Zusammensetzung (ohne Y). Es wird die Datenbank TCNI5 verwendet.

In Abbildung 4.5 ist im mittleren Bild die Mikrostruktur von Amdry 386 nach 10 Std. Auslagerung bei 1044 °C zu sehen. Hier ist keine σ -Phase mehr sichtbar. Auch nach den weiteren Auslagerungsschritten tritt keine σ -Phase mehr auf. Dafür sollen im Folgenden zwei mögliche Erklärungen vorgeschlagen werden.

Abbildung 4.6 zeigt die thermodynamische Simulation von Amdry 386 in Abhängigkeit von der Temperatur. Demnach ist die σ -Phase für $T \lesssim 820$ °C stabil. Dies erklärt nicht die Entstehung der σ -Phase bei 870 °C, es muss aber berücksichtigt werden, dass diese Simulationen meist keine quantitative Interpretation zulassen. Achar et al. [75] beobachteten besonders starke Unterschiede zwischen Simulation und Experiment für MCrAlYs mit Al-Gehalten von 12 Gew.% oder mehr sowie für Temperaturen in der Nähe des Übergangs $\gamma \rightarrow \gamma'$. Demnach ist es möglich, dass die σ -Phase auch bei der Temperatur der Anbindungsglühung von 870 °C in geringen Mengen entstehen kann. Bei der Abkühlung der Probe könnten diese leicht wachsen, da keine Entstehung von Nukleationskeimen nötig ist. Dies wäre bei der Abkühlung von der Auslagerungstemperatur von 1044 °C der Fall, weshalb hier keine σ -Phase beobachtet wird.

Eine andere Erklärung für die Entstehung der σ -Phase ist die Betrachtung der chemischen Zusammensetzung. Abbildung 4.7 zeigt ThermoCalc-Simulationen für Amdry 386 bei 870 °C und 1044 °C, wobei der Al-Gehalt variiert wird. Der anfängliche Al-Gehalt von 13,0 Gew.% ist durch eine gestrichelte Linie markiert. Die Simulationen ergeben thermodynamisch stabile σ -Phase bei Al-Gehalten von ca. 13,5 Gew.% bei 870 °C respektive ca. 15,5 Gew.% bei 1044 °C. Die exakten Werte sind wieder mit Vorsicht zu

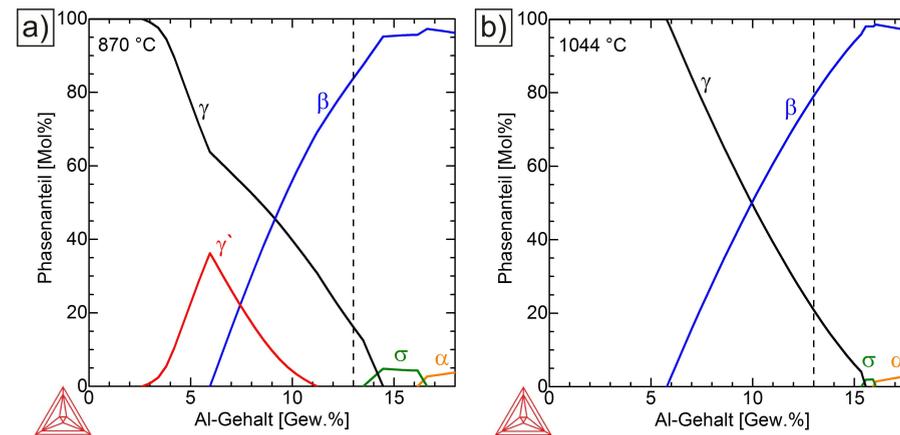


Abbildung 4.7: ThermoCalc-Simulation von Amdry 386 mit variablem Al-Gehalt bei a) 870 °C und b) 1044 °C. Die gestrichelte Linie markiert den anfänglichen Al-Gehalt von 13,0 Gew.%. Es wird die Datenbank TCNI5 verwendet.

betrachten. Sie zeigen aber, dass lokale Variationen des Al-Gehalts bei 870 °C leicht zur Entstehung von σ -Phase führen können. Dagegen ist es unwahrscheinlich, dass σ -Phase bei 1044 °C entsteht.

Abbildung 4.5 zeigt die Mikrostruktur von Amdry 386 zu drei verschiedenen Zeitpunkten: nach der Anbindungsglühung, nach 10 Std. und nach 1000 Std. bei 1044 °C. Dabei ist zu erkennen, dass die Größe der γ - und β -Körner bei längerer Wärmebehandlung zunimmt. Dieser Alterungseffekt wurde bereits von diversen Autoren beschrieben [87, 120, 121]. Nach 1000 Std. bei 1044 °C sind in Abbildung 4.5 auch Änderungen der Phasenzusammensetzung deutlich zu erkennen. Hier liegt der abgebildete Teil des BCs zwischen zwei β -Verarmungszonen und besitzt infolgedessen eine veränderte chemische Zusammensetzung. Daher ist als dritte Phase die γ' -Phase erkennbar. Diese tritt in Form von blockartigen Körnern auf.

Abbildung 4.7a) zeigt, dass bei Al-Verarmung die γ' -Phase stabilisiert wird. Dieser Effekt wird verstärkt durch Cr-Verarmung und Ni-Anreicherung durch Interdiffusion mit dem ERBO1-Substrat und er erklärt, warum die γ' -Phase bei langer Auslagerung entsteht. In den γ -Körnern sind feine, punktförmige Ausscheidungen zu erkennen, bei denen es sich wahrscheinlich ebenfalls um γ' -Phase handelt. Ähnliche Strukturen wurden bereits in der Interdiffusionszone von MCrAlYs und Ni-bas. Superlegierungen beobachtet [77]. Sie entstehen hier vermutlich während der Abkühlung der Proben, da die γ' -Phase bei niedrigeren Temperaturen stabiler ist (vgl. Abbildung 4.6).

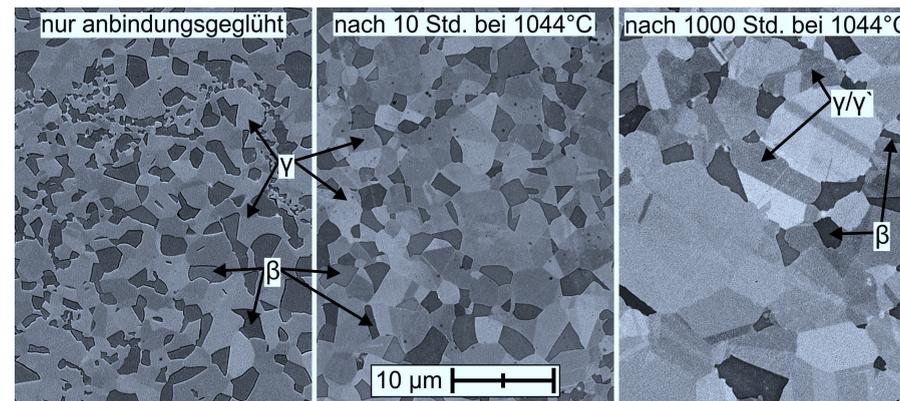


Abbildung 4.8: RE-Bilder von Amdry 9954 nach verschiedenen Wärmebehandlungsschritten.

Amdry 9954 (CoNiCrAlY)

In Abbildung 4.8 sind RE-Bilder der Mikrostruktur von Amdry 9954 zu sehen. Sie haben die gleiche Vergrößerung wie die Bilder von Amdry 386 in Abbildung 4.5. Zudem sind die gleichen Auslagerungsschritte dargestellt. Wie Amdry 386 besteht Amdry 9954 aus γ - und β -Phase, es entsteht allerdings keine dritte intermetallische Phase. Die verschiedenen Grautöne der γ -Körner sind auf Kristallorientierungskontrast zurückzuführen.

Ein Vergleich der beiden Bondcoats zeigt, dass Amdry 9954 einen deutlich geringeren β -Phasenanteil besitzt. Dies hängt direkt mit dem geringeren Al-Gehalt zusammen, wie schon die Simulation für Amdry 386 in Abbildung 4.7 illustriert.

Als geordnete Phase besitzt β -NiAl einen wenig variablen Al-Gehalt. Der Mittelwert aus 40 Einzelmessungen mit EDX an diversen Proben und BCs ergibt 37 At.% Al in der β -Phase mit einer Standardabweichung von 2 At.%. Ni- und Co-Gehalte zeigen stärkere Variation, sie sind in Abbildung 4.9 gegeneinander aufgetragen. Zu sehen sind die Werte der 40 EDX-Einzelmessungen. Die als rote Linie eingezeichnete lineare Anpassung zeigt, dass die Summe aus Co- und Ni-Anteil konstant ist. Es ist eine klare Tendenz zu Ni-reicher β -Phase zu erkennen. Ni-reiche β -Phase scheint demnach stabiler zu sein als Co-reiche β -Phase.

Die ThermoCalc-Simulation von Amdry 9954 in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Ein Vergleich mit der Simulation von Amdry 386 zeigt den deutlich geringeren β -Phasenanteil und dadurch höheren γ -Anteil. Außerdem ist laut Simulation die σ -Phase erst bei $T \lesssim 710$ °C stabil. Diese niedrige Temperatur erklärt, warum in der Mikrostruktur nach der Anbindungsglühung keine σ -Phase auftritt.

Wie bei Amdry 386 ist auch für Amdry 9954 in Abbildung 4.8 die Vergrößerung der Mikrostruktur durch Auslagerung zu erkennen. Zu dem RE-Bild nach 1000 Std. bei

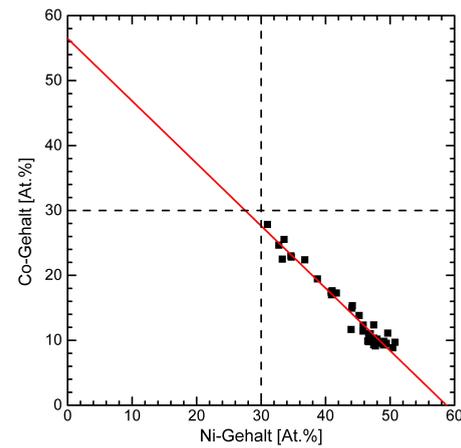


Abbildung 4.9: Mit EDX gemessene Co- und Ni-Gehalte in der β -(Ni,Co)Al-Phase. Es werden diverse Proben und BCs verwendet sowie β -Körner im BC und der IDZ gemessen. Die rote Linie beschreibt eine lineare Anpassung der Datenpunkte.

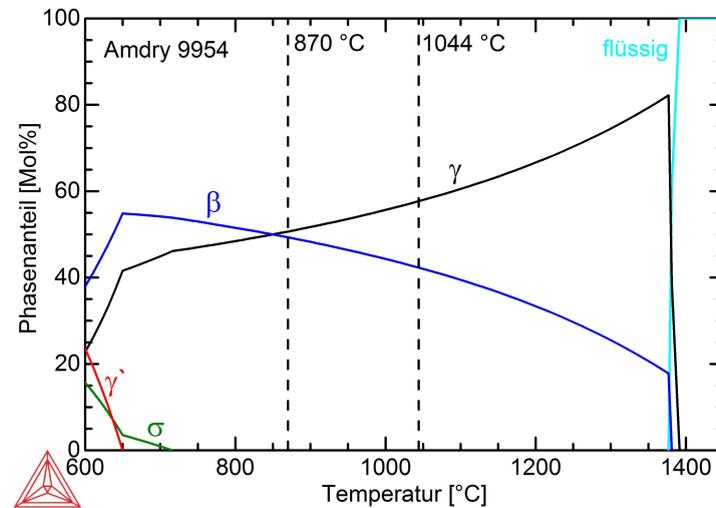


Abbildung 4.10: ThermoCalc-Simulation von Amdry 9954 mit der in Tabelle 3.3 aufgeführten chemischen Zusammensetzung (ohne Y). Es wird die Datenbank TCNI5 verwendet.

1044 °C muss erwähnt werden, dass die β -Phase dort fast im gesamten BC verarmt ist. Der dargestellte Ausschnitt zeigt den letzten Teil des BCs, in dem noch β -Phase auftritt. Da auch dort der Al-Gehalt zurückgegangen ist, ist der β -Phasenanteil geringer als in den beiden anderen Bildern. Auch hier kommt es während der Abkühlung der Probe zur Ausscheidung feiner γ' -Partikel in den γ -Körnern. Allerdings entstehen im Gegensatz zu Amdry 386 keine größeren, blockartigen γ' -Körner bei 1044 °C. Dies ist

dadurch begründet, dass die höheren Co- und Cr-Anteile im BC die γ -Phase gegenüber der γ' -Phase stabilisieren [54].

Sicoat 2422 (NiCoCrAlY+10Re)

Der Re-haltige BC Sicoat 2422 bildet eine Mikrostruktur aus, die sich deutlich von Amdry 386 und Amdry 9954 unterscheidet. Sie ist in Abbildung 4.11 zu sehen. Neben γ - und β -Phase bildet sich eine helle Phase aus. MCrAlYRe-BCs bilden üblicherweise α -Cr oder σ -Phase aus, die dann hohe Re-Anteile besitzen. Welche dieser beiden Phasen entsteht, hängt vom Co-Gehalt und der Temperatur ab [39, 122]. Die σ -Phase ist für hohe Co-Gehalte und niedrigere Temperaturen stabiler.

Eine typische chemische Zusammensetzung der hellen Phase in Sicoat 2422 ist laut EDX 1Al-52Cr-20Co-13Ni-14Re in At.%. In Referenzen [123] und [51] wurden ähnliche Zusammensetzungen für die σ -Phase in MCrAlYRe-BCs gemessen. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich um σ -Phase handelt. Dies zeigt auch die Simulation der chemischen Zusammensetzung von Sicoat 2422 in Abbildung 4.12. Sie besagt, dass die Mikrostruktur bei 870 °C aus einem großen Anteil σ -Phase besteht. Erst oberhalb von 1200 °C entsteht α -Phase.

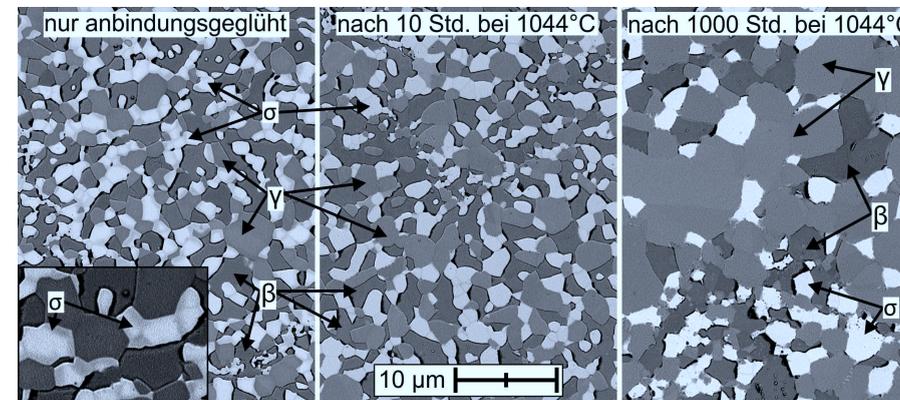


Abbildung 4.11: RE-Bilder von Sicoat 2422 nach verschiedenen Wärmebehandlungsschritten.

Der vergrößerte Ausschnitt links unten in Abbildung 4.11 zeigt, dass die σ -Körner nach der Anbindungsglühlung dunkle Ränder besitzen. Die chemische Zusammensetzung eines dunklen Randes unterscheidet sich nicht so sehr von der hellen Kornmitte, dass eine andere Phase angenommen werden kann. Typisch sind z.B. 2Al-54Cr-25Co-12Ni-7Re in At.%. An den Rändern ist demnach der Re-Gehalt deutlich geringer, während der Co-Gehalt etwas ansteigt. Auch diese Zusammensetzung ist typisch für die σ -Phase in MCrAlYRe-Legierungen, es scheint sich keine separate Phase am Rand der hellen Körner auszubilden.

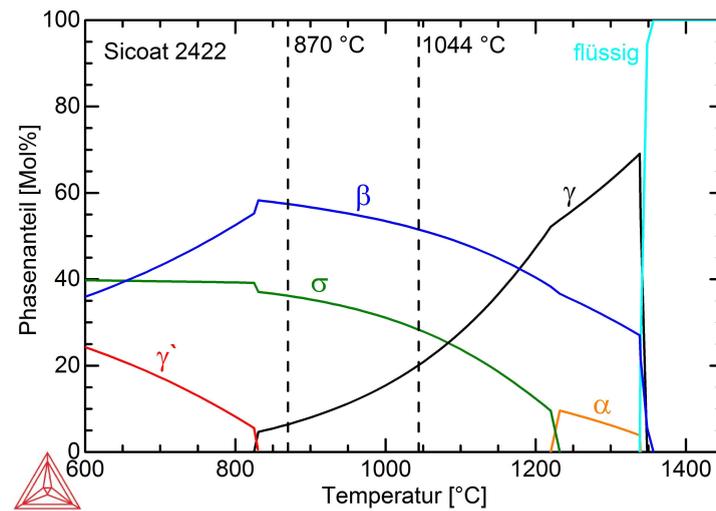


Abbildung 4.12: ThermoCalc-Simulation von Sicoat 2422 mit der in Tabelle 3.3 aufgeführten chemischen Zusammensetzung (ohne Y). Es wird die Datenbank TCNI5 verwendet.

Eine mögliche Erklärung ist, dass das σ -Korn am Rand sehr dünn ist und so bei der EDX-Messung eine darunterliegende Phase (γ oder β) mitgemessen wird. Dann wäre aber ein geringerer Cr-Gehalt und ein höherer Ni-Gehalt zu erwarten, was nicht der Fall ist. Die dunklen Ränder sind ab der ersten Auslagerung bei 1044 °C nicht mehr sichtbar. Dies zeigt, dass die Temperatur eine Rolle spielt.

Die Anbindungsglühung besteht aus zwei Schritten, zuerst 4 Std. bei 1140 °C gefolgt von 16 Std. bei 870 °C (vgl. Tabelle 3.5). Abbildung 4.12 zeigt, dass bei 1140 °C ein σ -Anteil von ca. 19 Mol% zu erwarten ist, bei 870 °C mit 36 Mol% aber fast doppelt so viel. Für Ni-bas. Superlegierungen wurde festgestellt, dass Re das Wachstum der γ' -Partikel verlangsamt und allgemein Diffusionsprozesse verlangsamt [7, 49]. Es ist also denkbar, dass die dunklen Ränder aufgrund der langsamen Umformung von γ -Phase in σ -Phase während des zweiten Schritts der Anbindungsglühung auftreten.

Die chemische Zusammensetzung der γ -Phase variiert naturgemäß stark, da es sich um einen Mischkristall handelt. Eine mit EDX gemessene Zusammensetzung ist 33Ni-29Co-30Cr-6Al-2Re in At.%. Die Elemente Cr, Co und Re gehen bei Auflösung der γ -Phase vorzugsweise in die σ -Phase über, während Ni und Al eher zu β -Phase werden. Es entsteht also σ -Phase, die Co- und Cr-reich ist. Durch die langsame Diffusion ist Re im ursprünglichen Korn angereichert. Die γ -Phase enthält nur etwa 2 At.% Re und folgerichtig ist der Re-Anteil im Rand der σ -Körner geringer als im Kern.

Nach 1000 Std. Auslagerung ist in Abbildung 4.11 zu erkennen, dass auch hier eine Vergrößerung der Körner stattgefunden hat. Es kommt wie bei Amdry 9954 nicht zur

Entstehung der γ' -Phase. Hier ist der Grund aber wahrscheinlich der hohe Re-Gehalt, denn Re stabilisiert γ und β auf Kosten der γ' -Phase [54].

Sicoat 2453 (NiCoCrAlY+2,8Re)

Bei Sicoat 2453 handelt es sich wie bei Sicoat 2422 um einen Re-haltigen BC, allerdings mit einem deutlich geringeren Re-Gehalt von 2,78 Gew.%. Nichtsdestotrotz ist in Abbildung 4.13 in der BC-Mikrostruktur nach der Anbindungsglühung ein ähnlicher Effekt zu sehen wie bei Sicoat 2422. Die hellen, Re-reichen Körner haben dunkle Ränder, die durch langsamen Konzentrationsausgleich bei Phasenumwandlung entstehen.

Die ThermoCalc-Simulation in Abbildung 4.14a) zeigt analog zu Sicoat 2422, dass beim Übergang von 1140 °C nach 870 °C die γ -Phase aufgelöst wird. Hier entstehen aber laut der Simulation α -Cr und β -Phase, nicht wie bei Sicoat 2422 σ - und β -Phase. Der Grund dafür ist der geringere Co-Gehalt in Sicoat 2453. Der Anteil der α -Phase ist deutlich geringer als der für σ in Sicoat 2422, da Sicoat 2453 weniger Re und Cr enthält. Diese Elemente tragen primär zur Entstehung der α - und σ -Phasen bei.

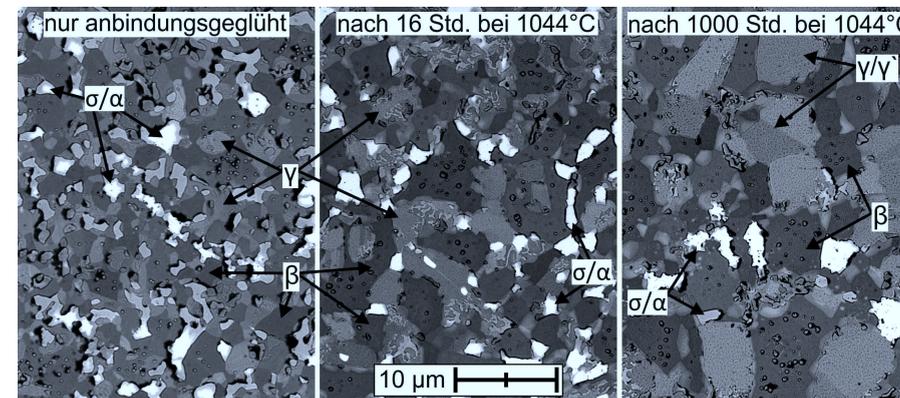


Abbildung 4.13: RE-Bilder von Sicoat 2453 nach verschiedenen Wärmebehandlungsschritten.

Für Sicoat 2453 wurde von Ellison et al. ein experimentell bestimmtes Phasendiagramm veröffentlicht [123]. Es ist in Abbildung 4.14b) dargestellt, wobei die Phasen analog den in dieser Arbeit erstellten ThermoCalc-Simulationen eingefärbt sind. Ein qualitativer Vergleich zeigt, dass im experimentellen Diagramm bei Abkühlung die α -Cr-Phase verschwindet und stattdessen die σ -Phase entsteht. Die σ -Solvustemperatur beträgt (970 ± 15) °C. Es ist also wahrscheinlich, dass nach einer Abkühlung der Proben von 1044 °C sowohl σ - als auch α -Phase entsteht.

Bei Sicoat 2453 spielt aber möglicherweise ein weiterer Effekt eine Rolle. Alle untersuchten MCrAlY-BCs besitzen eine Temperatur, bei der es zu einem Phasenübergang von der ungeordneten γ -Phase bei hohen Temperaturen zur geordneten γ' -Phase bei niedrigen

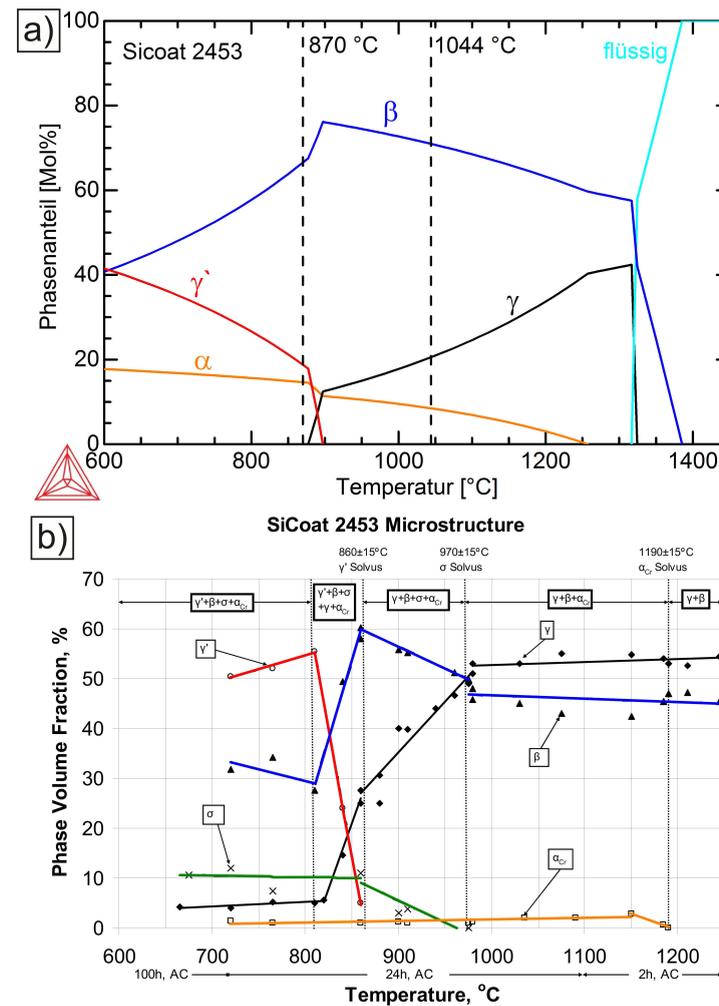


Abbildung 4.14: a) ThermoCalc-Simulation von Sicoat 2453 mit der in Tabelle 3.3 aufgeführten chemischen Zusammensetzung (ohne Y). Es wird die Datenbank TCNI5 verwendet. b) Experimentell ermitteltes Phasendiagramm für Sicoat 2453, entnommen aus Referenz [123]. Die Phasen sind analog den ThermoCalc-Simulationen eingefärbt, um die Vergleichbarkeit zu verbessern.

Temperaturen kommt. Im Englischen wird der Übergang „order-disorder transformation“ genannt und ist typisch für MCrAlY-Legierungen [124].

Ein Vergleich der ThermoCalc-Simulationen der BCs zeigt, dass diese Temperatur stark von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist. Demnach tritt sie für Amdry 386 zwischen 760 und 800 °C auf, bei Sicoat 2453 jedoch erst zwischen 880 und 900 °C. Ellison et al. bestimmten die γ' -Solvustemperatur für Sicoat 2453 experimentell zu

(860 ± 15) °C [123]. Es ist zu erwarten, dass Sicoat 2453 dadurch anfälliger für Phasenumwandlungen bei der langsamen Abkühlung nach den Auslagerungsschritten bei 1044 °C ist als die anderen untersuchten BCs.

Abbildung 4.13 zeigt in der Mitte die BC-Mikrostruktur nach dem ersten Auslagerungsschritt. Sie ist deutlich komplexer als die Mikrostrukturen der anderen drei BCs. Dafür werden zwei Gründe vorgeschlagen. Zum einen führt die hohe Temperatur für die Übergänge $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ und $\alpha \leftrightarrow \sigma$ zu einer stärkeren Tendenz zu Phasentransformationen bei der Probenabkühlung. Zum anderen führt das Re im BC dazu, dass diese Phasentransformationen sehr langsam geschehen [7, 49]. Das Resultat ist dementsprechend schwer zu interpretieren, da es viele verschiedene metastabile Zustände enthalten kann. Ähnlich den Rändern der σ -Körner nach der Anbindungsglühung müssen Bereiche mit unterschiedlichem Kontrast im RE-Bild und unterschiedlicher chemischen Zusammensetzung nicht notwendigerweise unterschiedliche Phasen sein. Genaue chemische Zusammensetzungen sind mittels EDX schwer zu ermitteln, da die Strukturen teilweise sehr klein und unregelmäßig sind. Das RE-Bild der Mikrostruktur nach 1000 Std. Auslagerung in Abbildung 4.13 zeigt ebenfalls eine Struktur mit metastabilen Phasen.

4.3 Oxidation bei 1044 °C

4.3.1 Mikrostruktur und Wachstum der TGO

Während der Auslagerung der beschichteten Proben an Luft bildet sich eine Oxid- oder TGO-Schicht auf der BC-Oberfläche. Im Allgemeinen handelt es sich dabei um eine α - Al_2O_3 -Schicht, wobei das Al in der Legierung unterhalb der TGO verarmt. Für die untersuchten BCs sind in den folgenden Abbildungen RE-Bilder der TGOs nach verschiedenen Auslagerungsschritten zusammengestellt: für Amdry 386 in Abbildung 4.15, für Amdry 9954 in Abbildung 4.17, für Sicoat 2422 in Abbildung 4.19 und für Sicoat 2453 in Abbildung 4.21. Außerdem sind Röntgendiffraktogramme der oxidierten Oberflächen von Amdry 386 in Abbildung 4.16 und von Amdry 9954 in Abbildung 4.18 zu sehen.

Alle BCs bilden dichte, langsam wachsende Al_2O_3 -TGOs aus. Diese sind in den RE-Bildern durch ihren dunklen Grauton gut zu erkennen. Die XRD-Messungen zeigen deutlich, dass es sich um thermodynamisch stabiles α - Al_2O_3 handelt. In den RE-Bildern ist zu erkennen, dass die TGO bei längerer Auslagerung wächst. Der metallische BC besteht in allen Fällen aus einer γ -Matrixphase. Für kürzere Auslagerungszeiten ist die Reservoirphase β -(Ni,Co)Al im RE-Bild gut sichtbar, da sie sich durch ihren dunkleren Grauton deutlich von der γ -Phase abhebt. Während die TGO wächst, verarmt der BC darunter an Al und die β -Phase löst sich auf. Es entsteht eine Verarmungszone. Diese allgemeinen Beobachtungen treffen auf alle untersuchten MCrAlY-BCs zu. Im Folgenden werden

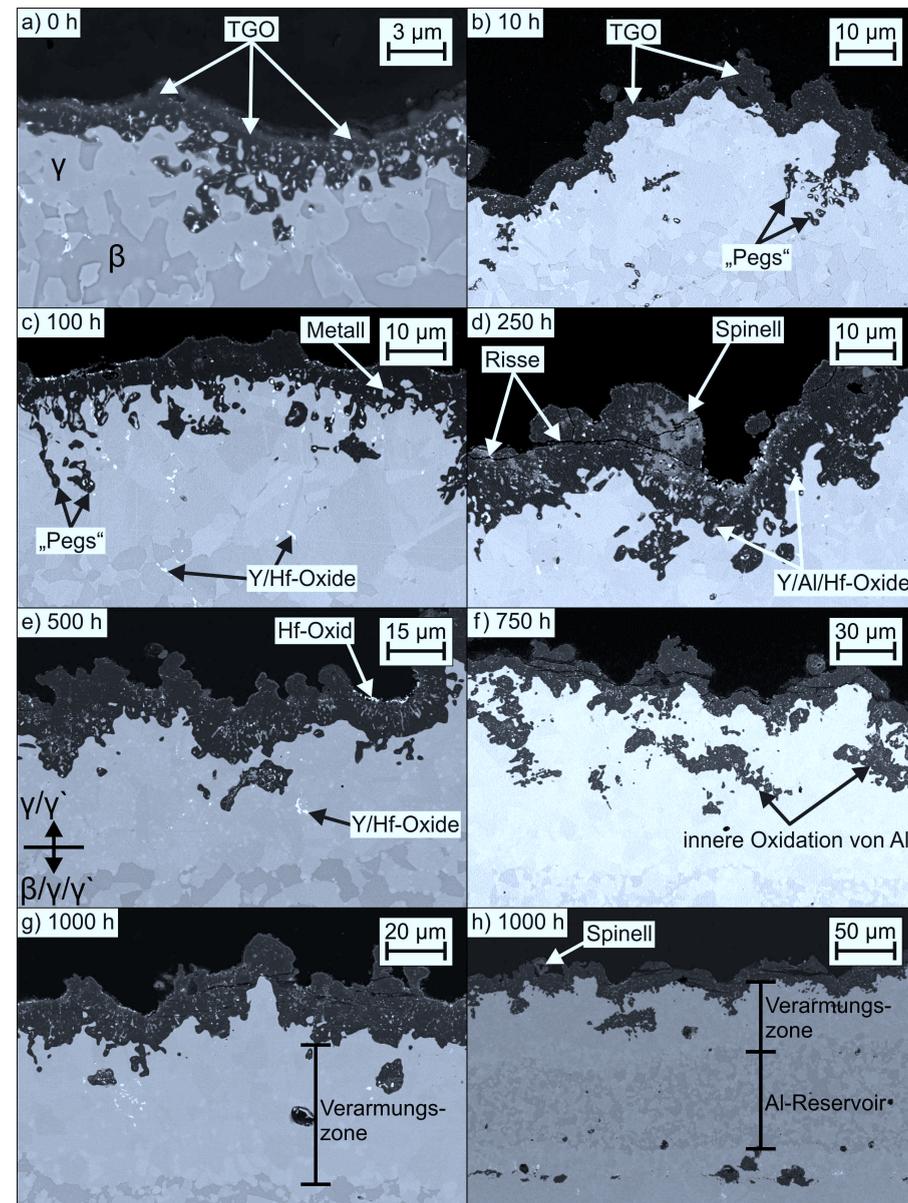


Abbildung 4.15: RE-Bilder der TGO von Amdry 386 nach verschiedenen Auslagerungsschritten bei 1044 °C in Luft.

die BCs nacheinander diskutiert um die jeweiligen Besonderheiten der Mikrostrukturen herauszustellen.

Amdry 386 (NiCoCrAlY+HfSi)

Die TGO, die sich auf Amdry 386 ausbildet hat eine unregelmäßige Struktur mit wurzelartigen Oxidstrukturen, die „Peg“ oder Broccolistruktur genannt werden. Sie entstehen, wenn der MCrAlY-Legierung bestimmte reaktive Elemente, meist Zr oder Hf, zugesetzt werden [125]. Hf-haltige Oxide sind in den RE-Bildern gut zu erkennen, da sie sehr hell sind. Sie sind in Abbildung 4.15c) und e) durch Pfeile markiert. Auch wenn die qualitative Untersuchung der TGO-Mikrostruktur wirkt, als würde die Entstehung der Pegs das Oxidationsverhalten verschlechtern, ist das Gegenteil der Fall. Die Zusätze von Zr oder Hf können zu längeren BC-Lebensdauern und zu geringeren Oxidationsraten führen [39]. Es ist gemeinhin akzeptiert, dass die TGO auf MCrAlYs primär durch Korngrenzendiffusion von Sauerstoff durch die TGO wächst [126]. Hf ist reaktiver als Al, daher oxidiert es meist schon im metallischen BC, wo der Sauerstoffpartialdruck zu gering ist, um Al zu oxidieren. Dies ist z.B. in Abbildung 4.15c) zu erkennen, wo Hf-haltige Oxide weit unterhalb der TGO markiert sind. Die Korngrenzen dieser Hf-haltigen Oxide stellen Diffusionspfade für Sauerstoff dar [39]. So kommt es zur Oxidation von Al entlang dieser Hf-haltigen Oxide. Es beginnt damit, dass Al_2O_3 die Hf-Oxidkörner umschließt (siehe Abbildung 4.15b) und diese dann zu größeren Strukturen, den Pegs, zusammenwachsen. Es wird in den untersuchten TGOs auf Amdry 386 kein reines Hf-Oxid (HfO_2) gemessen. Der Grund ist das Element Y, das im folgenden Abschnitt über Amdry 9954 genauer diskutiert wird. Y ist deutlich reaktiver als Hf oder Al, weshalb es ebenfalls unterhalb der TGO im BC oxidiert [39]. Für die Hf-haltige MCrAlY-Legierung Amdry 386 ergeben sich die folgenden möglichen Oxide. Y kann zu Y_2O_3 oxidieren. Dieses Oxid kann bei einigen Proben in einigem Abstand zur TGO gefunden werden. Y_2O_3 kann gut mittels EDX identifiziert werden, da die Spektren fast ausschließlich Y und O enthalten. Ein Grund dafür, dass Y_2O_3 nicht bei allen Proben sichtbar ist, könnte sein, dass es im RE-Bild oft schwer zu erkennen ist, da es einen ähnlichen Grauton wie die γ -Phase besitzt. Außerdem ist möglich, dass bevorzugt ein anderes Oxid entsteht, nämlich eine Verbindung aus Y_2O_3 und HfO_2 mit einer Fluorit-Struktur. Das Fluorit ist die einzige Verbindung dieser beiden Oxide [127]. Gemischte Y/Hf-Oxide sind in den Verarmungszonen von Amdry 386 in Abbildung 4.15c) und e) gut zu erkennen und lassen sich mittels EDX identifizieren. Zudem ist Y-Hf-Fluorit eine der Phasen, die laut XRD in der TGO vorhanden sind (blaue Rauten in Abbildung 4.16).

In der TGO, also dem Bereich, in dem eine kontinuierliche Al_2O_3 -Schicht entstanden ist, ist es schwerer, Phasen mittels EDX zu identifizieren. Grund dafür ist, dass die verschiedenen Oxide sehr klein sind und nahe beieinander liegen sowie dass sie teilweise sehr

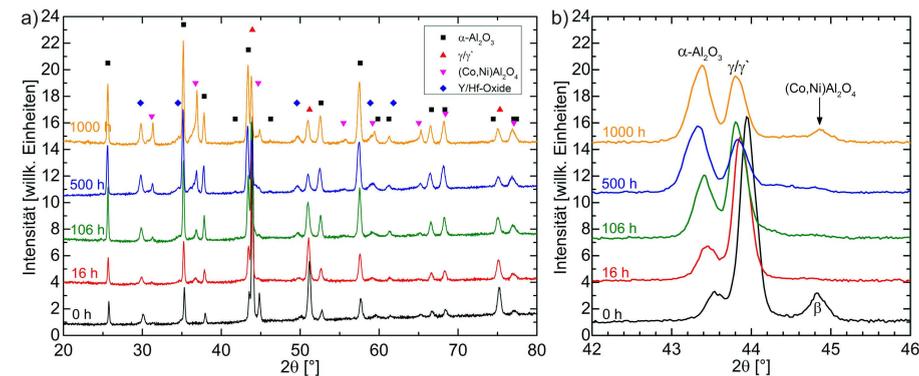


Abbildung 4.16: Röntgendiffraktogramme der Oberfläche von Amdry 386 nach verschiedenen Auslagerungsschritten bei 1044 °C in Luft.

ähnliche Zusammensetzungen besitzen.

Typischerweise treten in der TGO von MCrAlY-BCs Y-Aluminate auf. Dabei handelt es sich um Y- und Al-haltige Oxide, genau genommen um Y-Al-Granat (YAG, $Y_3Al_5O_{15}$) und Y-Al-Perowskit (YAP, $YAlO_3$) [38, 125]. Es wurde vorgeschlagen, dass Y-Aluminate durch Reaktionen von Y_2O_3 (das im metallischen BC entstanden ist) und Al_2O_3 entstehen [128]. In den TGOs auf Amdry 386 treten Oxide auf, die aus Y und Al bestehen. Mittels EDX kann ausgeschlossen werden, dass Hf in diesen Oxiden auftritt. Demnach muss es sich entweder um Y-Aluminate handeln, oder um Y_2O_3 , bei dem das Al der Al-reichen Umgebung mitgemessen wird. Allerdings ist die einzige mittels XRD detektierte Phase Y/Hf-Fluorit. Dies kann an einem geringen Volumenanteil von Y-Aluminat liegen. Y-Aluminate treten bevorzugt in den Tälern der rauen BC-Oberfläche auf [42]. Daher ist es zudem möglich, dass es einen Abschattungseffekt gibt und so kein XRD-Signal dieser Phase entsteht.

Naumenko et al. berichteten, dass HfO_2 während einer Vakuum-Wärmebehandlung in den Tälern der rauen Oberfläche einer Hf-haltigen NiCoCrAlY-Legierung entstehen kann [39]. Dies wurde durch ungleichmäßige Verarmung von Hf an der rauen Oberfläche begründet. In Abbildung 4.15e) sind an einer solchen Stelle helle Oxide zu erkennen. Der helle Kontrast deutet auf schwere Elemente, also Hf oder Y hin. Möglicherweise handelt es sich dabei um HfO_2 , das während der Anbindungsglühung entstanden ist.

XRD-Messungen zeigen die Entstehung von Oxiden des Spinell-Typs, in Abbildung 4.16 mit rosa Dreiecken gekennzeichnet, wobei die Intensität der Reflexe mit längerer Auslagerungsdauer ansteigt. MCrAlY-Legierungen neigen zur Bildung von Spinellen des Typs $(Co,Ni)Al_2O_4$ wenn die TGO versagt, d.h. wenn sie reißt und abplatzt. Eine Möglichkeit, wie schon zuvor Spinell entstehen kann, ist wenn Teile des metallischen BCs von der wachsenden TGO eingeschlossen werden. So kann kein Al mehr aus dem Reservoir

an diese Stelle diffundieren, um die angrenzende TGO zu versorgen. Eingeschlossenes Metall ist z.B. in Abbildung 4.15c) markiert. Es kommt so zum lokalen „Versagen“ des eingeschlossenen Metalls, indem Spinell entsteht. Durch die Volumenzunahme bei der Oxidation kann es zur Rissentstehung kommen. Eine solche Situation ist in Abbildung 4.15d) markiert. Bereits nach kurzen Auslagerungszeiten werden bei allen BCs Risse in den TGOs festgestellt. Die Entstehung von Rissen ist nicht zwangsläufig ein Grund für das Versagen des BCs. Wenn das Al-Reservoir noch nicht aufgebraucht ist, wächst wieder eine dichte TGO an der gerissenen Stelle [39, 129].

Selbst wenn es bei den vorliegenden Proben zum Abplatzen der TGO kommt, bedeutet dies nicht, dass nach diesen Auslagerungszeiten eine WDS-System versagen würde. Es wurde festgestellt, dass das Abplatzen der TGO davon abhängig ist, ob die Probe mit einem keramischen Topcoat beschichtet wurde oder nicht [39]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Proben ohne Topcoat untersucht. Auf dieser Basis können kaum Aussagen über die Lebensdauer der BCs getroffen werden.

Amdry 9954 (CoNiCrAlY)

Die Mikrostruktur der TGO von Amdry 9954 unterscheidet sich grundlegend von der Peg-Struktur, die bei Amdry 386 entsteht. In Abbildung 4.17 sind glatte TGOs zu sehen, die eine deutlich homogenere Mikrostruktur besitzen. Wie im Abschnitt über Amdry 386 erwähnt, ist der Grund für diesen offensichtlichen Unterschied, dass Amdry 9954 kein Hf enthält und der Y-Gehalt geringer ist. Y ist aber dennoch an der Entstehung der TGO beteiligt.

In Abbildung 4.17b) und c) sind helle Oxide im BC markiert. EDX-Analysen ergeben, dass sie primär aus Y und O bestehen. Es ist davon auszugehen, dass es sich um Y_2O_3 handelt. Bei Kontakt mit der in den BC hineinwachsenden TGO kommt es zu einer Reaktion mit Al_2O_3 , es entstehen Y-Aluminate [38]. Mittels EDX können die Elemente Y, Al und O in den Körnern identifiziert werden. Die kleinen Dimensionen der Körner erschweren die Messungen. Zudem ist die umgebende TGO Al-reich, was zur Messung von Al führen kann, auch wenn es im Y-reichen Korn nicht auftritt. Y-Al-Oxide treten teilweise auch im metallischen BC auf, siehe z.B. Abbildung 4.17e), was Kontrollmessungen ermöglicht. Es ist jedoch mittels EDX nicht mit Sicherheit festzustellen, ob es sich um YAG oder YAP handelt. Beide Phase treten in TGOs von MCrAlYs auf [38]. An besonders rauen Stellen an der Oberfläche ist zu erkennen, dass Y-Aluminate bevorzugt in den Tälern eingebaut werden, siehe z.B. Abbildung 4.17a), b) und e). An den Spitzen der Rauigkeit entsteht oft reines Al_2O_3 .

Wie schon bei Amdry 386 sind auch bei Amdry 9954 früh Risse in der TGO zu sehen. Ein Beispiel nach 100 Std. bei 1044 °C ist in Abbildung 4.17c) markiert. In Abbildung 4.17f) ist abgeplatzte TGO zu sehen. Das Oxid delaminiert in zwei deutlich erkennbaren se-

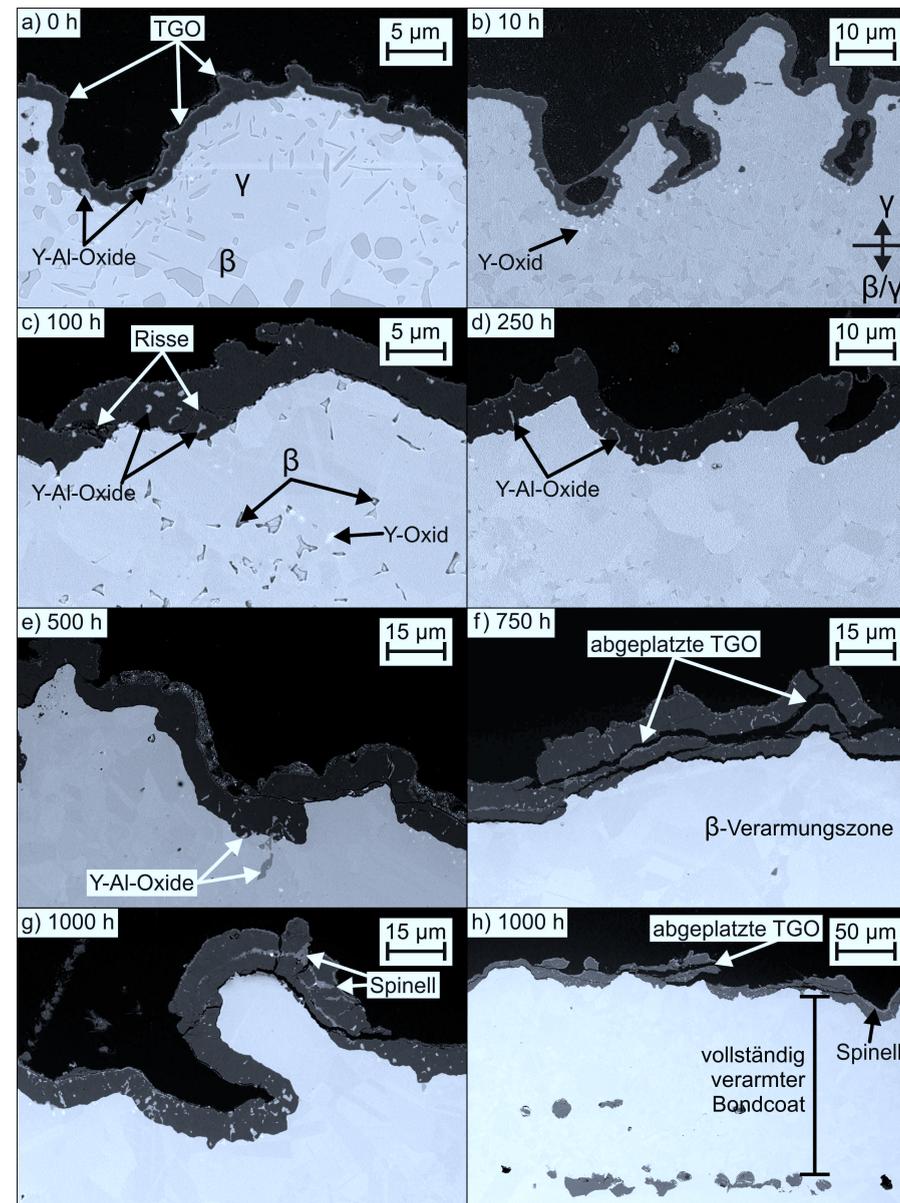


Abbildung 4.17: RE-Bilder der TGO von Amdry 9954 nach verschiedenen Auslagerungsschritten bei 1044 °C in Luft.

paraten Lagen. An dieser Stelle ist die TGO anscheinend schon vorher gerissen und anschließend weitergewachsen. An der Oberseite der unteren Lage ist helleres Oxid zu erkennen, bei dem es sich wahrscheinlich um Spinelle handelt. Dies ist in Abbildung 4.17g) besser zu erkennen. Eine Erklärung dafür ist, dass durch Reißen und Verheilen der TGO Spinelle entstehen. Ein möglicher Mechanismus wäre die Diffusion von Ni und Co entlang der Risse und Reaktion mit der Al_2O_3 -TGO. Der in Abbildung 4.17h) gezeigte BC ist vollständig verarmt, er enthält keine β -Phase mehr. Es ist wahrscheinlich, dass die abgeplatzte TGO bei längerer Auslagerung nicht mehr verheilen würde.

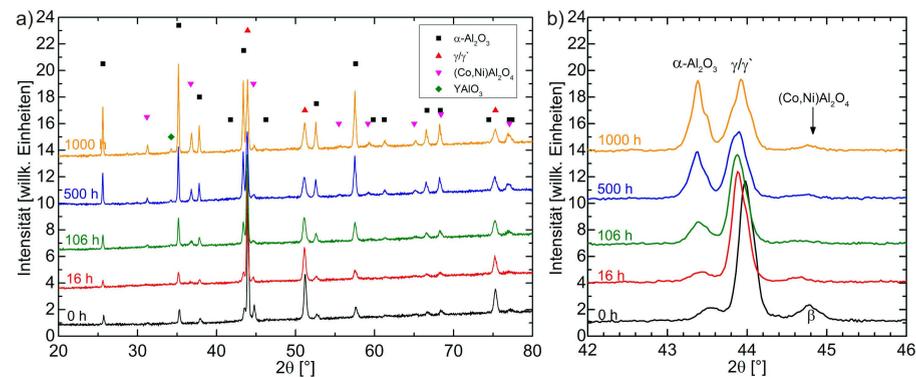


Abbildung 4.18: Röntgendiffraktogramme der Oberfläche von Amdry 9954 nach verschiedenen Auslagerungsschritten bei 1044 °C in Luft.

Abbildung 4.18 zeigt Röntgendiffraktogramme der TGO von Amdry 9954. Wie bei Amdry 386 ist zu erkennen, dass die TGO primär aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ besteht. Das TGO-Wachstum äußert sich dadurch, dass sich die relativen Intensitäten der Al_2O_3 -Reflexe und die der metallischen γ -Matrixphase bei längerer Auslagerung zugunsten des Oxids verschieben. Die Reflexe der Spinell-Phasen sind für Amdry 9954 weniger deutlich, scheinen aber wie bei Amdry 386 kontinuierlich während der gesamten Auslagerung anzusteigen. Im Vergleich mit Amdry 386 ist vor allem zu erkennen, dass Amdry 9954 keine Hf-haltigen Oxide ausbildet. Stattdessen ist sehr schwach der Hauptreflex (112) des Y-Aluminats YAP zwischen 34° und 35° zu erkennen. Dies zeigt, dass die in der Mikrostruktur beobachteten Y-Aluminate zumindest teilweise aus YAP bestehen.

Für Amdry 386 sind in Abbildung 4.16 keine Reflexe von Y-Aluminaten erkennbar. Möglicherweise wird der bei Amdry 9954 sichtbare (112)-Reflex zwischen 34° und 35° von dem Reflex des Y/Hf-Oxids bei ca. $34,5^\circ$ verdeckt. Es ist aber auch bei Amdry 9954 bemerkenswert, wie schwach der YAP-Reflex ist. Hier spielt möglicherweise wieder die Tatsache eine Rolle, dass Y-Aluminate primär in den Tälern der rauen Oberfläche entstehen, die bei der XRD-Messung durch die umgebenden Höhen mit reinem Al_2O_3 abgedeckt werden.

Sicoat 2422 (NiCoCrAlY+10Re)

Der Ni-bas. BC Sicoat 2422 enthält ähnliche Mengen Al und Y wie Amdry 9954. Insbesondere sind neben Y keine weiteren reaktiven Elemente zugesetzt. Dementsprechend gleicht die Mikrostruktur der TGO auf Sicoat 2422 der von Amdry 9954. Abbildung 4.19 zeigt RE-Bilder der TGO nach 100 Std. und 1000 Std. bei 1044 °C an Luft. Es bildet sich eine homogene Al_2O_3 -TGO aus, wobei Y-Aluminate bevorzugt in den Tälern der rauen Oberfläche entstehen. Zudem sind Spinelle lokal auf der TGO-Oberfläche zu sehen. Beides wird analog bei Amdry 9954 beobachtet. In Abbildung 4.19a) ist rechts oben Spinell gekennzeichnet, das sich auf einem Riss in der TGO gebildet hat. Dies unterstützt die im Abschnitt über Amdry 9954 beschriebene Überlegung, dass Spinell durch Diffusion von Ni und Co entlang von Rissen und Reaktion mit der TGO entsteht.

Die Mikrostruktur von Sicoat 2422 enthält aufgrund ihres hohen Re-Gehalts einen großen Anteil der σ -Phase. Sie reichert sich während der Auslagerung unter der TGO an. Dies wurde bereits von Quadackers et al. an Re-reichen MCrAlYs beobachtet [51]. Der Grund für die Anreicherung könnte sein, dass durch die Al-Verarmung der β -Phasenanteil in der Nähe der TGO abnimmt und stattdessen γ -Phase entsteht. Die γ -Phase hat verglichen mit der β -Phase eine hohe Re-Löslichkeit und wirkt damit als Re-Senke. Die damit verbundene Re-Anreicherung könnte zur Entstehung der σ -Phase führen.

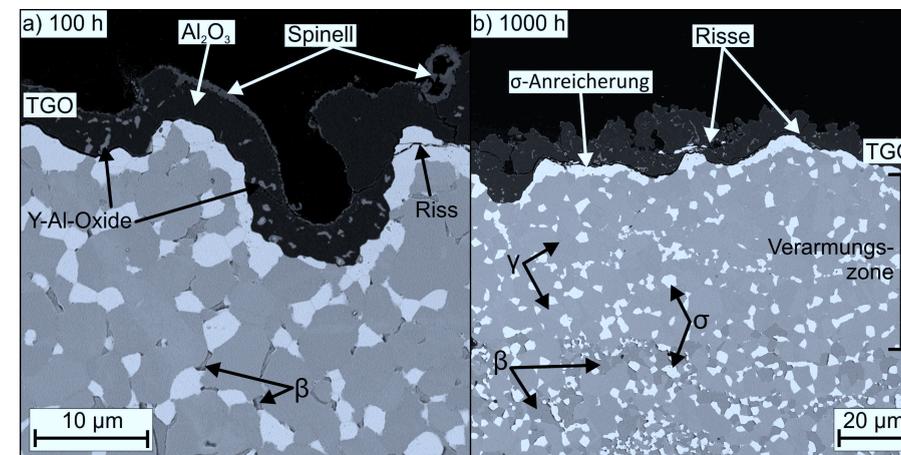


Abbildung 4.19: RE-Bilder der TGO von Sicoat 2422 nach a) 100 Std. und b) 1000 Std. bei 1044 °C in Luft.

Abbildung 4.20 zeigt den bildoptisch anhand von RE-Bildern gemessenen Flächenanteil der σ -Phase im BC. Er zeigt, dass der σ -Phasenanteil bei längerer Auslagerung abnimmt. Der σ -Anteil wird ausschließlich im nicht verarmten Teil des BCs gemessen. Für die ersten Auslagerungsschritte ist davon auszugehen, dass der σ -Anteil zurückgeht, da bei der

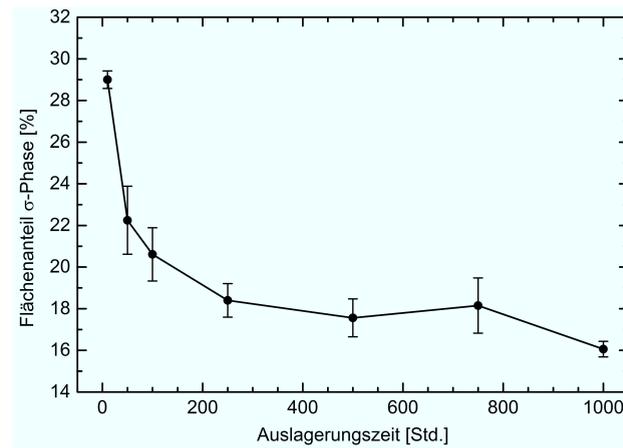


Abbildung 4.20: Der bildoptisch ermittelte Flächenanteil der σ -Phase in Sicoat 2422 in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei 1044 °C.

Anbindungsglühung bei 870 °C ein höherer σ -Anteil entstanden ist, als bei 1044 °C stabil ist (vgl. Abbildung 4.12). Für längere Auslagerungszeiten macht sich die Al-Verarmung durch Oxidation und Interdiffusion bemerkbar. Sie führt zur Verringerung des β -Anteils und zu einem höheren γ -Anteil. In der γ -Phase ist die Löslichkeit für Cr und Re deutlich höher als in β , wodurch auch der σ -Phasenanteil zurückgeht. Dabei spielt möglicherweise zudem die Anreicherung von Re in der VZ eine Rolle.

In Abbildung 4.19a) ist ein Riss in der TGO markiert. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass es in der TGO zu Rissen kommen kann, ohne dass der BC versagt. Sie entstehen vorzugsweise entlang der BC-TGO-Grenzfläche an Erhöhungen in der rauen BC-Oberfläche. In diesem Fall führt der gezeigte Riss aber durch die σ -Phase, die sich an der Grenzfläche angereichert hat. Dies ist nicht bei allen Rissen in der TGO der Fall. In Abbildung 4.19b) sind Risse entlang der BC-TGO-Grenzfläche sichtbar, analog zu Amdry 9954. Die σ -Phase wurde bereits als spröde TCP-Phase identifiziert [51, 54]. Der Riss in Abbildung 4.19a) macht deutlich, dass die Sprödigkeit dafür ausreicht, dass Risse in der TGO sich durch die σ -Phase ausbreiten können. Aus diesen Beobachtungen kann nicht geschlossen werden, ob sich die Risse nachteilig auf das Verheilen der TGO und damit auf die Lebensdauer des BCs auswirken.

Sicoat 2453 (NiCoCrAlY+2,8Re)

Die TGO von Sicoat 2453 ähnelt in ihrer Mikrostruktur der von Amdry 9954 und Sicoat 2422. Es entsteht eine dünne, homogene Al_2O_3 -TGO, da auch hier kein Hf enthalten ist. Wieder ist die Entstehung von Y-Aluminaten zu beobachten. Sie sind in Abbildung 4.21a) gekennzeichnet. Die RE-Bilder haben die gleiche Vergrößerung wie die Bil-

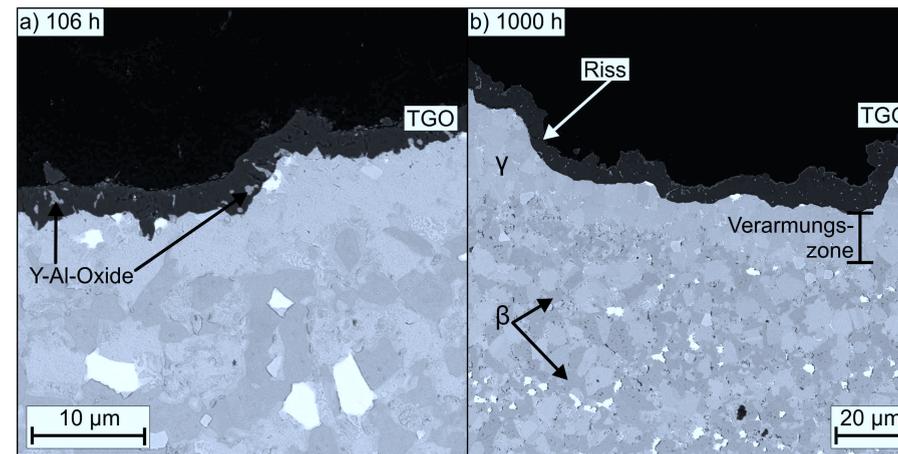


Abbildung 4.21: RE-Bilder der TGO von Sicoat 2453 nach a) 106 Std. und b) 1000 Std. bei 1044 °C in Luft.

der von Sicoat 2422 in Abbildung 4.19.

Durch einen qualitativen Vergleich wird deutlich, dass Sicoat 2453 eine dünnere TGO ausbildet. Es können vereinzelt α - bzw. σ -Körner an der Grenzfläche zur TGO beobachtet werden. Diese treten bevorzugt in Erhöhungen in der rauen BC-Oberfläche auf. Sie sind allerdings verglichen mit Sicoat 2422 sehr klein, daher sollte ihr Einfluss auf die Rissausbreitung geringer ausfallen.

4.3.2 TGO-Dicke und Verarmungszone

Abbildung 4.22 zeigt die bildoptisch gemessenen Dicken der thermisch gewachsenen Oxidschicht (TGO). Auffällig ist hier Amdry 386, das aufgrund der Hf-Zusätzen eine deutlich dickere TGO ausbildet als die drei anderen BCs.

Die Hf-freien BCs bilden kompakte, homogene TGOs aus. Bei Sicoat 2453 entstehen besonders dünne Oxidschichten. Allerdings sind für diesen BC nur wenige untersuchte Proben vorhanden. Bei den anderen BCs wird deutlich, wie stark die gemessenen TGO-Dicken streuen. Es ist aufgrund der Datenlage also nicht sicher, ob bei Sicoat 2453 eine signifikante Abweichung der TGO-Dicke von den anderen BCs vorliegt.

Amdry 9954 enthält deutlich mehr Co als die anderen BCs. Die Oxidationsrate von MCrAlYs soll mit dem Co-Gehalt leicht ansteigen [54]. Dieser spezielle Einfluss kann anhand der vorliegenden Daten nicht verifiziert werden, da die Unterschiede in den Legierungszusammensetzungen der einzelnen BCs zu groß sind, um den Einfluss von Co zu erkennen.

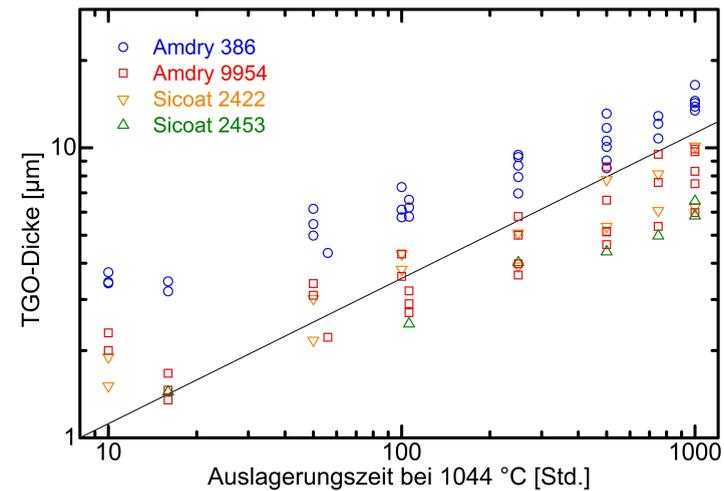


Abbildung 4.22: TGO-Schichtdicken doppellogarithmisch gegen die Auslagerungsdauer bei 1044 °C aufgetragen. Die schwarze diagonale Linie besitzt eine Steigung von 0,5. Sie beschreibt keine ausgleichende Gerade, sondern einen idealen parabolischen Verlauf.

In Abbildung 4.22 ist eine schwarze Linie mit einer Steigung von 0,5 eingefügt, d.h. die Linie beschreibt die TGO-Dicke $x = k \cdot t^{0,5}$ mit der Zeit t in Stunden und einer Ratenkonstante k analog zu Gleichung 2.2. Ein solcher Verlauf würde auf parabolisches, also allein durch Diffusion gesteuertes Oxidwachstum hindeuten.

Echsler et al. stellten fest, dass die TGO-Dicke von MCrAlY-Legierungen mit einem Exponenten $n=0,33$ ansteigt und ermittelten Ratenkonstanten für verschiedene Oxidationstemperaturen [130]. Entsprechend können die Daten der TGO-Dicken in Abbildung 4.22 für die verschiedenen BCs an folgende Gleichung angepasst werden:

$$x_{TGO} = C + k_{TGO} \cdot (t/t_0)^{0,33} \quad (4.1)$$

Für die Anpassung wird die Zeit in der Einheit Sekunde verwendet und auf $t_0 = 1s$ normiert. So sind die Ergebnisse mit denen von Echler et al. vergleichbar. Der Summand C wurde der Gleichung von Echler et al. hinzugefügt, um zu berücksichtigen, dass bereits bei $t = 0$ eine TGO-Dicke $x > 0$ vorhanden ist, die während der Anbindungsglühlung entsteht. Die TGO-Dicken werden mittels der Methode der kleinsten Quadrate angepasst.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse für die Ratenkonstanten zusammengefasst. C ist für alle BCs von der Größenordnung $0,1 \mu\text{m}$, d.h. die TGO-Dicke nach der Anbindungsglühlung spielt keine signifikante Rolle bei der Anpassung.

Wie schon die qualitative Betrachtung der TGO-Dicke zeigte, besitzt Amdry 386 die größte Ratenkonstante. Dabei muss erwähnt werden, dass nur der dichte Teil der TGO

Tabelle 4.1: Ratenkonstanten k_{TGO} nach Gleichung $x_{TGO} = C + k_{TGO} \cdot (t/t_0)^{0,33}$ für die vier untersuchten BCs.

| Bondcoat | k_{TGO} [m] |
|-------------|--------------------------------|
| Amdry 386 | $(9,5 \pm 0,5) \times 10^{-8}$ |
| Amdry 9954 | $(5,9 \pm 0,6) \times 10^{-8}$ |
| Sicoat 2422 | $(5,7 \pm 0,8) \times 10^{-8}$ |
| Sicoat 2453 | $(4,3 \pm 0,7) \times 10^{-8}$ |

bei der Messung berücksichtigt wurde, d.h. PEGS und innere Oxidation sind nicht Teil der in Abbildung 4.22 gezeigten TGO-Dicke. Echsler et al. untersuchten ebenfalls einen Hf-haltigen NiCoCrAlY-BC mit 12 Gew.% Al [130]. Die von ihnen ermittelte Ratenkonstante bei 1050 °C beträgt für den dichten Teil der TGO $4,93 \times 10^{-8}$ m, deutlich weniger als der hier ermittelte Wert.

Verschiedene Erklärungen für diese Abweichung sind denkbar. So verwendeten Echsler et al. Proben mit Keramik-Topcoat. Naumenko et al. zeigten, dass dies einen Einfluss auf die TGO haben kann, insbesondere bei Rissentstehung und Abplatzen [39]. Das TGO-Wachstum wurde dort nicht explizit betrachtet, aber es wird deutlich, dass Proben mit und ohne Topcoat nicht ohne Weiteres verglichen werden können.

Ein weiterer Unterschied zu den Arbeiten von Echsler et al. ist, dass dort die Proben nicht nach diversen Auslagerungsschritten auf Raumtemperatur gekühlt wurden, sondern isotherm bis zu 5000 Std. ausgelagert wurden. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Ofenabkühlung kann, ähnlich einer Ofenzyklisierung, zur Rissentstehung in der TGO beitragen, was das TGO-Wachstum beschleunigen könnte.

Beck et al. beschreiben ebenfalls Oxidationsexperimente an einer Hf- und Si-haltigen NiCoCrAlY-Legierung, u.a. bei 1050 °C [131]. Die chemische Zusammensetzung ähnelt der von Amdry 386. Für 1000 Std. Auslagerung wurde eine TGO-Dicke von 7-8 µm gemessen, was deutlich geringer ist als die in der vorliegenden Arbeit ermittelte TGO-Dicke. Gründe dafür können die zusätzlichen Aufheiz- und Abkühlrampen sein oder die Tatsache, dass Beck et al. keramische Topcoats verwendeten. Die TGO-Dicke wird mit einem Exponenten von $n=0,25$ angepasst, allerdings nicht die Ergebnisse für die Ratenkonstante k angegeben.

In der Dissertation von Christian Nordhorn wird das TGO-Wachstum von freistehendem Amdry 386 für verschiedene Temperaturen bei Thermozyklisierung untersucht [132]. Die gemessene TGO-Dicke wird mit der Gleichung

$$x_{TGO}(T, t) = D_{TGO} \exp\left(-\frac{F_{TGO}}{k_B T}\right) \cdot t^{0,3} \quad (4.2)$$

angepasst [132]. Hier ist die Ratenkonstante in den Vorfaktor D_{TGO} und einen Boltzmann-Faktor aufgespalten worden. Letzterer enthält die Aktivierungsenergie F_{TGO} , die

Boltzmann-Konstante k_B und die Temperatur T . Ergebnisse der Anpassung sind Werte für D_{TGO} und F_{TGO} . Die Ermittlung dieser beiden Größen ist nur möglich, wenn TGO-Dicken für verschiedene Temperaturen gemessen werden. Allerdings kann daraus nach Gleichung 4.2 die Ratenkonstante $k=3,5 \cdot 10^{-8}$ m berechnet werden [132]. Dieser Wert ist deutlich geringer der Wert von $9,5 \cdot 10^{-8}$ m in Tabelle 4.1.

Dafür sind verschiedene Gründe denkbar. Es kann Unterschiede zwischen dem Oxidationsverhalten bei isothermer Oxidation und Thermozyklisierung geben. Außerdem spielt es eine Rolle, ob die Schichten freistehend mit einer Dicke von ca. 2 mm oder als BC mit einer Dicke von ca. 150 μm oxidiert werden [39]. Zudem wurden die Oberflächen der zyklisierten Proben poliert. Es wurde beobachtet, dass die Oberflächenbeschaffenheit einen Einfluss auf die BC-Oxidation hat [42].

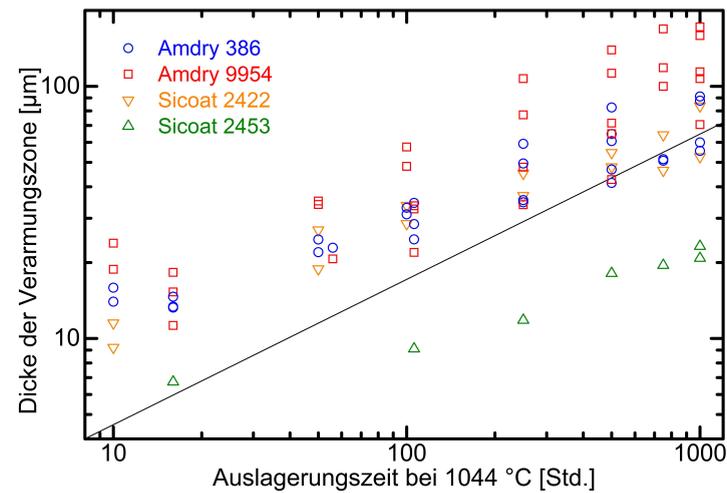


Abbildung 4.23: Verarmungszonen doppellogarithmisch gegen die Auslagerungsdauer bei 1044 °C aufgetragen. Die schwarze diagonale Linie besitzt eine Steigung von 0,5. Sie beschreibt keine ausgleichende Gerade, sondern einen idealen parabolischen Verlauf.

Abbildung 4.23 zeigt die bildoptisch gemessenen Dicken der Verarmungszone (VZ) im BC unterhalb der TGO, also der Bereich, der frei von β -Phase ist. Amdry 9954 bildet eine größere VZ aus als Amdry 386. Dies hängt direkt mit den unterschiedlichen Al-Gehalten zusammen. Amdry 386 enthält 13 Gew.% Al, Amdry 9954 nur 8,39 Gew.%. Um ähnliche TGO-Dicken auszubilden, muss in Amdry 9954 also ein größerer Teil des BCs verarmen.

Die verschiedenen BCs unterscheiden sich hinsichtlich der Phasenevolution während der Al-Verarmung. Bei Amdry 386 kommt es durch Al-Verarmung zu Phasenumwandlungen

nach dem Schema

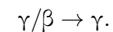


Die γ' -Phase entsteht in blockartiger Struktur im γ/β -Gefüge und in der VZ. Bereits in der Simulation in Abbildung 4.7 auf Seite 49 wird illustriert, wie sich die Al-Verarmung auf den β -Phasenanteil in Amdry 386 auswirkt. Bei 870 °C kann es zur Entstehung von γ' -Phase kommen, aber bei 1044 °C tritt sie nicht auf. Ausscheidung von feinen γ' -Partikeln ist also während der Probenabkühlung möglich. Ein Beispiel für γ' -Partikel, die während der Abkühlung entstehen, ist für die IDZ in Abbildung 3.5b) auf Seite 40 zu sehen. Solche Strukturen sind auch in der VZ von Amdry 386 zu sehen. Die Morphologie der blockartigen γ' -Körner in der VZ unterscheidet sich aber grundlegend von der Morphologie dieser feinen Partikel. Es ist davon auszugehen, dass die γ' -Phase hier während der Auslagerung entsteht.

Eine EDX-Analyse der VZ von Amdry 386 nach 500 Std. Auslagerung zeigt geringe Anteile von Refraktärmetallen, die durch Interdiffusion mit der Superlegierung dorthin gelangt sind. Dazu gehören W, Re und Mo sowie die γ' -stabilisierenden Elemente Ti und Ta. Außerdem wird ein Al-Anteil von mehr als 10 At.% gemessen. Für 10 At.% Al ergibt die Simulation in Abbildung 4.7 (Seite 49) einen beträchtlichen β -Phasenanteil.

Wird die mittels EDX gemessene chemische Zusammensetzung der VZ mit ThermoCalc (Datenbank TTNI7) bei 1044 °C simuliert, so ergeben sich ca. 4 Mol% γ' -Phase in einer γ -Matrix. Die γ' -Phase verschwindet, wenn die Elemente W, Re, Mo, Ti und Ta für die Simulation Null gesetzt werden. Dies lässt vermuten, dass die Entstehung der γ' -Phase in der VZ auf die Interdiffusion mit dem Substrat zurückzuführen ist.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen werden an Proben mit ERBO1-Substrat durchgeführt. Bei den Proben aus ERBOCo-1, die ebenfalls bei 1044 °C ausgelagert werden, entsteht keine γ' -Phase in der VZ. Ein Grund dafür könnte der höhere Co-Anteil sein. In der VZ nach 500 Std. Auslagerung wird für ERBOCo-1 8 At.% mehr Co gemessen als für ERBO1. Mehr Co führt dazu, dass die γ' -Phase weniger stabil ist [54]. Diese Tatsache wird bei Amdry 9954 besonders deutlich. Dort kommt es durch Al-Verarmung zur Auflösung der β -Phase, d.h. der BC verarmt nach dem Schema



Der hohe Co-Anteil führt in Amdry 9954 dazu, dass feine β -Körner unter der TGO bestehen bleiben, da die Transformation in γ' -Phase thermodynamisch ungünstig ist [54]. Solche β -Körner sind in Abbildung 4.17 (Seite 61) markiert. Ähnliche β -Körner sind bei der Verarmung von Sicoat 2422 zu erkennen, siehe Abbildung 4.19a) (Seite 63). Der Co-Anteil in Sicoat 2422 ist ähnlich dem von Amdry 386. Die Stabilisierung der β -Phase kann aber auf den sehr hohen Cr-Anteil zurückgeführt werden, der eine ähnlich Wirkung hat.

Es wurde bereits erkannt, dass Re einen positiven Einfluss auf die Oxidation von MCrAlYs hat [48–51]. Dies trifft bei dem sehr Re-reichen BC Sicoat 2422 anscheinend nur eingeschränkt zu. TGO- und VZ-Dicke ähneln denen von Amdry 9954.

Bei Sicoat 2453 wird der positive Effekt von Re deutlich. Von allen BCs zeigt Sicoat 2453 mit Abstand die kleinste VZ. Begleitet wird dies von einer sehr dünnen TGO. Czech et al. führen als Grund dafür an, dass Re die Al-Aktivität im BC erhöht [49]. Die höhere Al-Aktivität soll zur Entstehung einer dichteren und stabileren Al_2O_3 -Schicht führen.

Zwei der untersuchten Proben mit Amdry 9954 sind nach einer Auslagerungsdauer von 1000 Std. vollständig verarmt. Dies ist in Abbildung 4.17h) auf Seite 61 zu sehen. Bei diesen Proben kommt es allerdings nicht zu überproportional starker Entstehung von Spinellen oder Cr_2O_3 . In Abbildung 4.17h) ist abgeplatzte TGO zu sehen. Allerdings unterscheiden sich Delaminationen und Risse nicht erkennbar von denen nach 750 Std. Auslagerung. Es ist davon auszugehen, dass die von den vollständig verarmten BCs abgeplatzte TGO in einem folgenden Auslagerungsschritt nicht wieder heilen würde, d.h. eine dichte Al_2O_3 -Schicht bilden würde.

5 Ergebnisse und Diskussion Teil 2: Interdiffusion zwischen einer Ni-basierten Superlegierung (ERBO1) und verschiedenen Bondcoats

Während der verschiedenen Wärmebehandlungen der beschichteten Proben kommt es zur Interdiffusion von MCrAlY-Bondcoat und ERBO1-Substrat. Als Folge der Interdiffusion entsteht an der Grenzfläche der beiden Werkstoffe ein Bereich, in dem sich die ursprünglichen Mikrostrukturen signifikant verändern. Dieses Kapitel beschreibt und analysiert diesen Bereich. Die Beschreibung basiert primär auf REM-Bildern und unterstützenden EDX-Messungen.

Mögliche sichtbare Veränderungen der Mikrostruktur sind die Interdiffusionszone (IDZ), die untere β -Verarmungszone (VZ) und die Zone, in der TCP-Phasen („topologically closed packed“) entstehen, vgl. Abbildung 1.2 auf Seite 2. Die Abgrenzung der IDZ gegenüber den beiden anderen Zonen erfolgt nach einer Definition, die in Kapitel 3.5.4 anhand von Abbildung 3.5 eingeführt wird. Die untere VZ liegt oberhalb der IDZ und tritt nur bei dem BC Amdry 386 für Auslagerungsdauern von mindestens 750 Std. auf. Die Mikrostruktur der IDZ für die verschiedenen BCs nach Auslagerungen von bis zu 1000 Std. bei 1044 °C wird im folgenden Kapitel 5.1 analysiert. Dabei wird auch die untere VZ thematisiert. Der Schwerpunkt von Kapitel 5.1 liegt auf Proben mit sandgestrahlten ERBO1-Oberflächen.

Kapitel 5.2 behandelt den Einfluss der Kristallorientierung und der Oberflächen-Vorbehandlung (Sandstrahlen oder Schleifen) auf das Interdiffusionsverhalten. Hier wird die IDZ-Dicke quantitativ analysiert.

Kapitel 5.3 beschreibt die TCP-Phasen-Zone. Themen sind Entstehung der TCP-Phasen durch Interdiffusion sowie Identifizierung der Phasen.

In Kapitel 2.5.1 wird beschrieben, dass die Stärke und die Richtung der Interdiffusion zwischen zwei Werkstoffen von der Aktivität des interdiffundierenden Elements abhängt, konkret von dessen Gradient. Stark vereinfacht lässt sich also sagen, dass ein Element von dem Werkstoff mit der höheren Aktivität zu dem mit der niedrigeren Aktivität diffundiert.

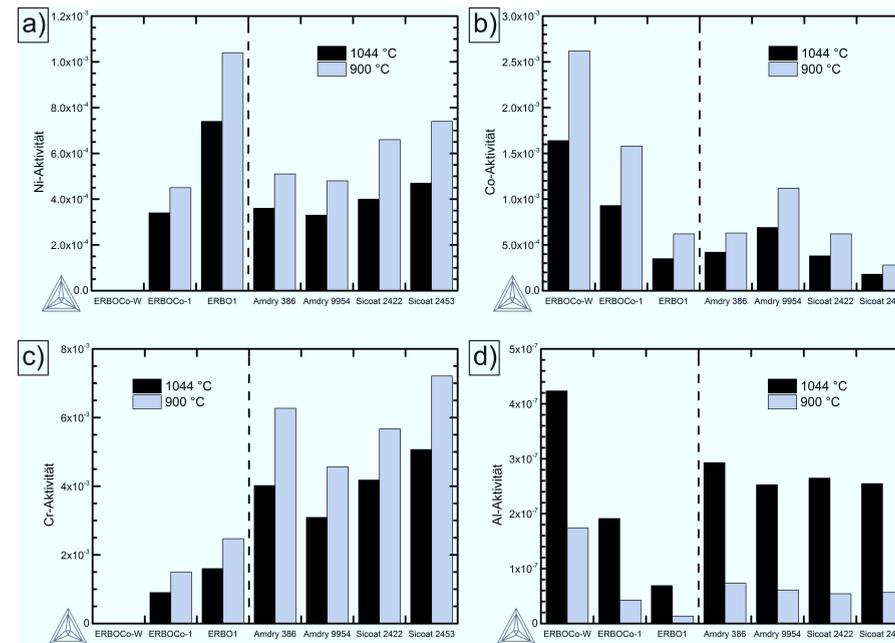


Abbildung 5.1: Die Aktivitäten der Elemente a) Nickel, b) Cobalt, c) Chrom und d) Aluminium für die verwendeten Werkstoffe (Superlegierungen und Bondcoats) berechnet mit ThermoCalc und der Datenbank TCNI5. Die chemischen Zusammensetzungen in den Tabellen 3.1 und 3.3 werden für die Simulationen verwendet.

Die mit ThermoCalc (Datenbank TCNI5) berechneten Aktivitäten der Elemente Ni, Co, Cr und Al sind in Abbildung 5.1 graphisch dargestellt. Um einen Eindruck davon zu bekommen, welche Diffusionsrichtung für die untersuchten Systeme zu erwarten ist, können die Werte von BC und Substrat verglichen werden. Ist ein Element in der Legierung nicht enthalten, so ist dessen Aktivität Null.

Für die in diesem Kapitel untersuchte Interdiffusion von ERBO1 mit den vier BCs bei 1044 °C sind aus Abbildung 5.1 folgende Schlüsse zu ziehen. Die Ni-Aktivität ist in ERBO1 am höchsten, dieses Element diffundiert also vom Substrat in den BC. Anders verhält es sich für Cr und Al. Hier wird erwartet, dass die Elemente vom BC in das Substrat diffundieren. Für Co ist der Aktivitätsunterschied von der Wahl des BCs abhängig. Die Co-Aktivität von ERBO1 ähnelt denen von Amdry 386 und Sicoat 2422. Amdry 9954 besitzt eine höhere Co-Aktivität als ERBO1. Dadurch kann es zur Co-Anreicherung im Substrat kommen. Sicoat 2453 besitzt von allen untersuchten Werkstoffen die niedrigste Co-Aktivität, hier könnte also Co in den BC diffundieren.

Die Betrachtung in Abbildung 5.1 ist stark vereinfacht. So wird z.B. die Veränderung der BC-Zusammensetzung durch Oxidation nicht berücksichtigt. Außerdem ist die Aktivität

eines Elements von den Konzentrationen der anderen Elemente abhängig, Betrachtungen eines isoliert diffundierenden Elements sind also mit Vorsicht zu verwenden. Nichtsdestotrotz bietet diese einfache Betrachtung eine anschauliche Basis für die Interpretation der im Folgenden beschriebenen Interdiffusionszonen.

5.1 Entwicklung der Mikrostruktur der Interdiffusionszone

ERBO1-Proben mit einem der vier BCs Amdry 386, Amdry 9954, Sicoat 2422 und Sicoat 2453 werden nach diversen Auslagerungsschritten bei 1044 °C hinsichtlich ihrer Interdiffusion an der Grenzfläche zwischen Superlegierung und BC untersucht. In REM-Bildern sind charakteristische Interdiffusionszonen zu sehen, die bei längerer Auslagerung in das Substrat hineinwachsen während sich ihre Phasenstruktur verändert. Diese Phasenstruktur wird für die einzelnen BCs beschrieben und es wird versucht, den Einfluss der einzelnen Legierungselemente zu identifizieren.

Amdry 386 (NiCoCrAlY+HfSi)

Die Mikrostruktur der IDZ zwischen Amdry 386 und sandgestrahltem ERBO1 ist in Abbildung 5.2 für 0, 10 und 100 Std. zu sehen, in Abbildung 5.3 für 500 Std. und in Abbildung 5.4 für 1000 Std. Die Angabe „0 Std.“ bezieht sich auf den Zustand nach der Anbindungsglühung. Für alle gezeigten Ausschnitte gilt, dass der BC an der Oberseite des Bildes liegt und das Substrat an der Unterseite. Die ungefähren Grenzen der IDZ sind durch einen weißen Balken am Bildrand angezeigt. Durch die große Oberflächenrauigkeit der sandgestrahlten Proben verändern sich die Grenzen auf der Bildbreite.

Die Mikrostruktur nach der Anbindungsglühung im unteren BC und der IDZ zeichnet sich durch γ -(Ni,Co)-Mischkristall, β -(Ni,Co)Al, und σ -CrCo aus. Die Phasen sind in Abbildung 5.2a) markiert. Eine einfache Interpretation für das Auftreten der β -Phase in der IDZ ist, dass sich Al in der IDZ anreichert, das durch den Aktivitätsgradienten vom BC in das Substrat diffundiert ist. In Hinblick auf die Aktivitäten in Abbildung 5.1 ist aber auch ein Einfluss der Elemente Co und Cr denkbar, die beide die γ' -Phase zugunsten von γ und β destabilisieren [10, 54]. Bemerkenswert ist die scharfe Grenze zwischen β -reicher IDZ und γ/γ' -Mikrostruktur des Substrats.

Die Anreicherung von Co und Cr in der IDZ führt außerdem zur Entstehung der σ -Phase. Diese tritt bevorzugt entlang der Korngrenzen auf, da die Nukleationsenergie eines neuen Korns dort geringer ist. Der σ -Anteil ist deutlich ausgeprägter als in der BC-Mikrostruktur. Die typische mit EDX gemessene chemische Zusammensetzung eines σ -Korns in der IDZ lautet 48Cr-25Co-16Ni-2,5W-2,5Re-0,5Mo-4Al-1,5Si in At.%. Dies suggeriert, dass der Grund für den hohen σ -Anteil die aus dem Substrat stammenden schweren Elemente sind, d.h. Re, W und Mo. Diese treten in der σ -Phase in deutlich

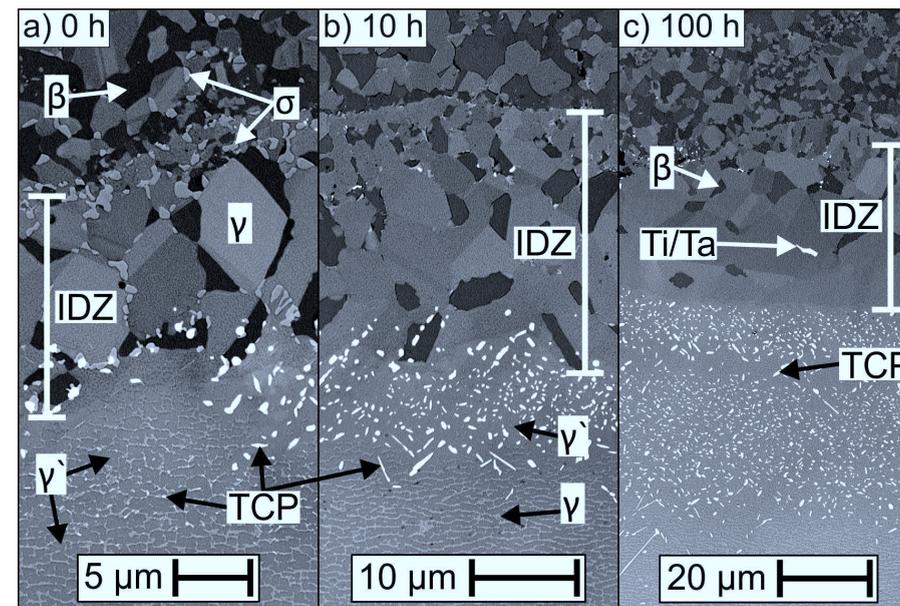


Abbildung 5.2: RE-Bilder der Interdiffusionszonen zwischen Amdry 386 und sandgestrahltem ERBO1 nach a) der Anbindungsglühung, b) 10 Std. und c) 100 Std. Auslagerung bei 1044 °C.

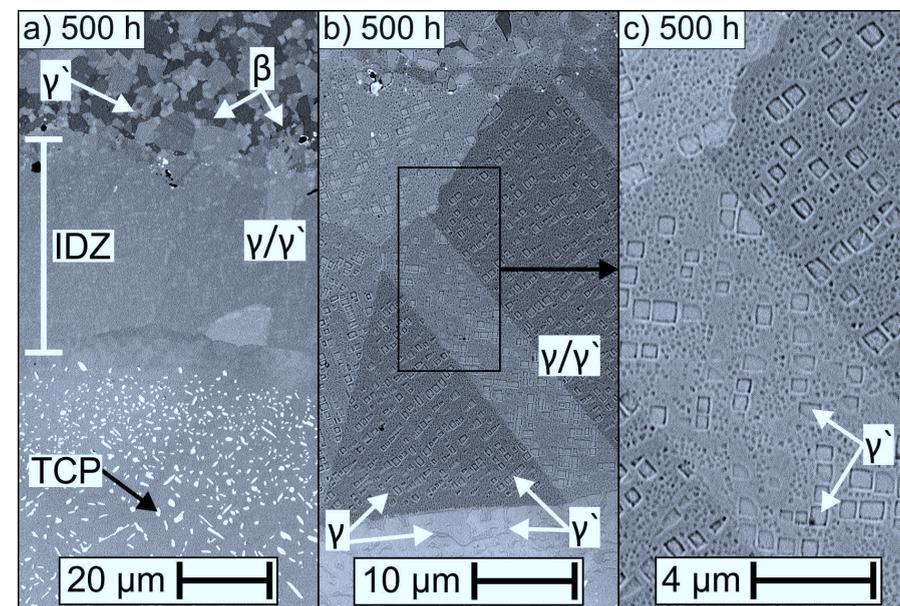


Abbildung 5.3: RE-Bilder der Interdiffusionszonen zwischen Amdry 386 und sandgestrahltem ERBO1 nach 500 Std. Auslagerung bei 1044 °C mit verschiedenen Vergrößerungen.

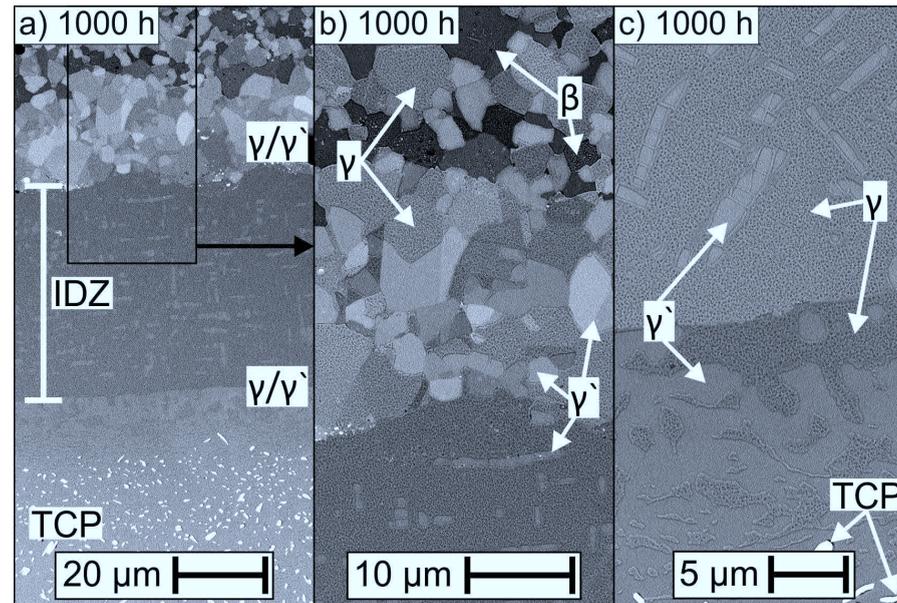


Abbildung 5.4: RE-Bilder der Interdiffusionszonen zwischen Amdry 386 und sandgestrahltem ERBO1 nach 1000 Std. Auslagerung bei 1044 °C mit verschiedenen Vergrößerungen.

höherem Anteil auf als in der γ -Phase. In der β -Phase können sie gar nicht nachgewiesen werden.

Am unteren Rand der IDZ sind helle Körner zu sehen, bei denen es sich um eine andere TCP-Phase handelt. Die Körner haben laut EDX chemische Zusammensetzungen von typischerweise 22Cr-20Co-17Ni-21W-14Re-2Mo-4Ta in At.%. Auf Basis dieser Zusammensetzung ist davon auszugehen, dass es sich entweder um die μ -Phase oder die P-Phase handelt. Diese TCP-Phasen treten oft in Ni-bas. Superlegierungen auf und sind durch ihre chemische Zusammensetzung manchmal schwer zu unterscheiden [74, 96, 97, 133–135]. Oft werden für die P-Phase allerdings deutlich höhere Mo-Gehalte gemessen. Daher ist es wahrscheinlicher, dass es sich hier um die μ -Phase handelt.

Auf die TCP-Phasen-Zone wird in Kapitel 5.3 näher eingegangen. Der Übergang von σ -Phase zu μ - bzw. P-Phase entsteht vermutlich dadurch, dass dort der Cr-Gehalt in die Nähe des Substrat-Niveaus abfällt. Dafür spricht auch, dass dort der Übergang der Matrixphase von γ in der IDZ zu γ' in der TCP-Phasen-Zone stattfindet.

Ni-bas. γ/γ' -Superlegierungen tendieren dazu, im Betrieb TCP-Phasen auszubilden [1]. Durch Interdiffusion wird das chemische Gleichgewicht gestört, was die Entstehung von TCP-Phasen beschleunigt. Diese entstehen üblicherweise unter Auflösung der γ -Phase, da die TCP-Phasen große Mengen γ -stabilisierender Elemente enthalten [136, 137]. In der Matrix bleiben Al, Ti, Ta und Ni zurück, die zur Entstehung der γ' -Phase beitragen.

Die Interdiffusion mit dem BC führt jedoch zur Anreicherung von γ -stabilisierenden Elementen in der IDZ, namentlich Cr und Co. Am unteren Rand der IDZ treffen die beiden Bereiche aufeinander und die Matrix-Phase ändert sich. Dies ist an der Unterkante von Abbildung 5.3b) und in Abbildung 5.4c) zu sehen.

Abbildung 5.2b) zeigt die IDZ nach dem ersten Auslagerungsschritt bei 1044 °C. Es ist keine σ -Phase mehr zu erkennen. Auf die Stabilität der σ -Phase in Amdry 386 bei unterschiedlichen Temperaturen wird bereits in Kapitel 4.2 eingegangen. In der IDZ ist ein ähnlicher Effekt zu sehen. Die IDZ besteht nach der ersten Auslagerung genau wie der BC aus γ - und β -Phase. Auch nach der Anbindungsglühung besteht die IDZ aus den Phasen des BCs, in dem Fall aus γ , β und σ . Dies zeigt, dass zu Beginn der Auslagerung die Mikrostruktur der IDZ primär von der chemischen Zusammensetzung des BCs abhängt. Es ist aber qualitativ zu erkennen, dass der β -Anteil in der IDZ geringer ist als im BC. Hier spielt möglicherweise der hohe Ni-Gehalt im Substrat eine Rolle, der zur Verdünnung der eindiffundierten BC-Elemente führt.

Ein Vergleich der drei in Abbildung 5.2 gezeigten Auslagerungsschritte zeigt, dass die IDZ bei längerer Auslagerung in das Substrat hinein wächst. Was gleich bleibt, ist die γ -Matrix, worüber die IDZ hier definiert ist. Der β -Anteil nimmt bei längerer Auslagerung ab. Da der β -Gehalt stark vom Element Al abhängt, lässt sich daraus schließen, dass der mittlere Al-Gehalt in der IDZ bei längerer Auslagerung abnimmt.

In der Interdiffusionszone entsteht noch eine weitere, helle Phase. Diese ist in Abbildung 5.2c) und Abbildung 5.5a) markiert. Sie besteht fast ausschließlich aus Ta, Ti und etwas Hf. Es ist auch C-Signal messbar, allerdings tritt dies durch Verunreinigung der Probe bei allen EDX-Spektren auf. Ein leichter Anstieg des C-Signals ist zu erahnen. Die Elemente Ta und Ti neigen in Ni-bas. Superlegierungen zur Carbiddbildung [80, 138]. Die blockartige Morphologie der Carbide ähnelt den in der IDZ beobachteten Körnern. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich bei den Ta/Ti-reichen Körnern um Carbide handelt. Alternativ ist es denkbar, dass die Elemente in einer intermetallischen Phase vorliegen, da ihre Löslichkeit in der γ -Phase begrenzt ist.

Nach einer Auslagerungszeit von 500 Std. ist die IDZ vollständig β -verarmt. Dieser Zustand ist in Abbildung 5.3 zu sehen. Es kommt zur Phasenumwandlung $\gamma/\beta \rightarrow \gamma/\gamma'$. Gleichzeitig ist auch im BC die Entstehung von γ' -Phase zu beobachten, dort koexistiert sie aber mit γ - und β -Phase. In Abbildung 5.3b) sind in der IDZ verschieden orientierte Körner durch verschiedene Grautöne zu erkennen (Kristallorientationskontrast). Die würfelförmigen γ' -Ausscheidungen sind deutlich sichtbar. Sie orientieren sich an dem Kristallgitter der γ -Matrix, ähnlich der Superlegierung. Zwischen den würfelförmigen Ausscheidungen sind dunkle Punkte zu erkennen. Dabei handelt es sich um γ' -Ausscheidungen, die während der langsamen Abkühlung entstehen. Dies wurde bereits in Kapitel 3.5.4 anhand von Abbildung 3.5b) auf Seite 40 diskutiert. Der Effekt ist in

BC und IDZ für die γ -Phase nach allen Auslagerungsschritten zu beobachten.

Wie bereits erläutert, wachsen die würfelförmigen γ' -Ausscheidungen in Superlegierungen bei längerer Wärmebehandlung. Für die feinen dunklen Ausscheidungen in der γ -IDZ ist kein Wachstum in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit zu beobachten. Dies unterstützt die Annahme, dass sie sich auflösen, wenn die Proben auf 1044 °C erwärmt werden und bei jeder Abkühlung erneut ausscheiden.

Abbildung 5.4 zeigt RE-Bilder der IDZ nach 1000 Std. Auslagerung. Es ist eine β -Verarmungszone im unteren BC entstanden. Dessen Anfänge sind bereits nach 750 Std. zu erkennen, wo die mittlere Dicke der unteren VZ (8 ± 1) μm beträgt. Nach 1000 Std. ist sie auf (21 ± 2) μm angestiegen. In der VZ ist deutlich die γ' -Phase zu erkennen, wobei sie eine blockartige Struktur besitzt, ähnlich γ - und β -Phase im BC. Mittels EDX ist die γ' -Phase durch ihren hohen Al-Gehalt von 18-19 At.% zu erkennen. Die Entstehung der unteren VZ wird im folgenden Abschnitt über Amdry 9954 diskutiert.

Die Morphologie der γ' -Phase in der VZ unterscheidet sich deutlich von der γ' -Phase in der IDZ. Dort sind weiterhin würfelförmige Ausscheidungen zu erkennen, die sich teilweise zu länglichen Strukturen zusammenfügen. Im Vergleich zu Abbildung 5.3 sind die Würfel gewachsen.

Die Mikrostruktur nach 1000 Std. entsteht primär weil Al und Cr aus dem BC in das Substrat diffundieren. Durch die Verarmung von Al löst sich im BC die β -Phase auf und es entstehen γ' - und γ -Phase. Durch die Verarmung von Cr wird der Anteil der γ' -Phase erhöht. Mit der IDZ wächst ein polykristalliner Bereich in die von TCP-Körnern durchsetzte Superlegierung hinein. Das aus dem BC in die IDZ diffundierende Cr ist verantwortlich dafür, dass der γ' -Anteil in der IDZ deutlich geringer ist als in der ursprünglichen Superlegierung. Hinzu kommt, dass mit Ta und Ti γ' -stabilisierende Elemente in Form von Carbiden oder intermetallischen Phasen ausscheiden.

Amdry 9954 (CoNiCrAlY)

In den Abbildungen 5.5, 5.6 und 5.7 sind RE-Bilder von Interdiffusionszonen zwischen Amdry 9954 und sandgestrahltem ERBO1 zu sehen. Es sind die Auslagerungsschritte 0, 10, 100, 500 und 1000 Std. dargestellt, wobei auf allen Bildern der BC an der Oberseite liegt und das Substrat an der Unterseite.

Die Mikrostruktur der IDZ weist Ähnlichkeiten mit der IDZ von Amdry 386 und ERBO1 auf. Zu Beginn der Auslagerung besteht die IDZ aus γ - und β -Phase und gleicht damit der Mikrostruktur des BCs. Auch einige σ -Körner sind zu sehen, obwohl diese Phase nicht im BC auftritt. Dies zeigt, wie stark der Einfluss der Substrat-Elemente Re, W und Mo auch für diese BC-Legierung ist. Wie bereits oben erwähnt, treten in der IDZ auch Ta/Ti-reiche Carbide bzw. intermetallische Phasen auf.

In Abbildung 5.5a) ist ein Effekt zu erkennen, der auch bei den mit Amdry 386 beschich-

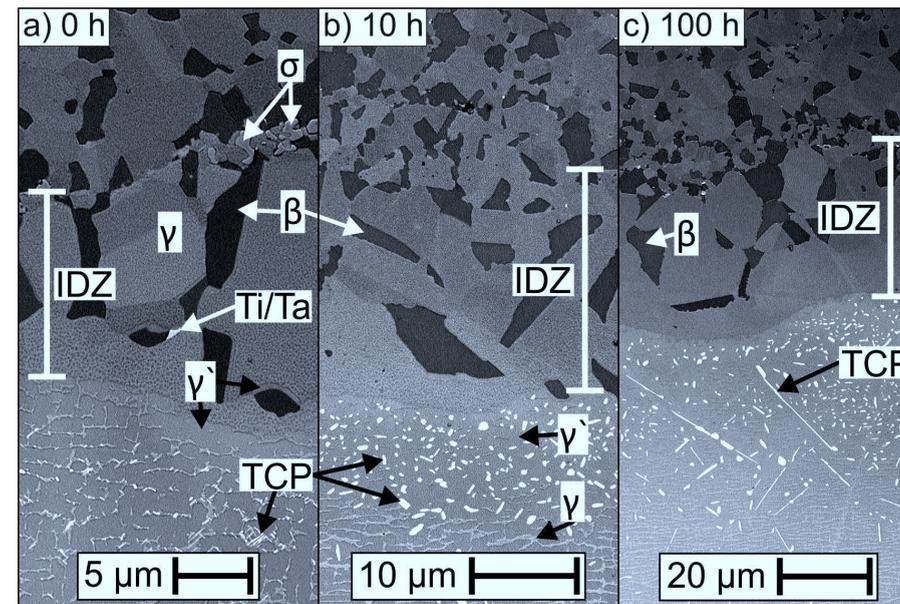


Abbildung 5.5: RE-Bilder der Interdiffusionszonen zwischen Amdry 9954 und sandgestrahltem ERBO1 nach a) der Anbindungsglühung, b) 10 Std. und c) 100 Std. Auslagerung bei 1044 °C.

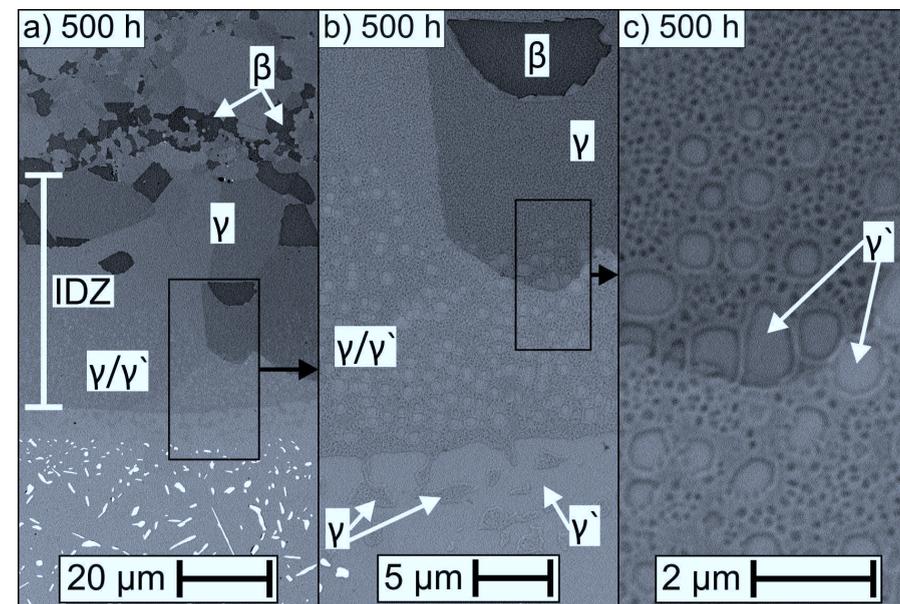


Abbildung 5.6: RE-Bilder der Interdiffusionszonen zwischen Amdry 9954 und sandgestrahltem ERBO1 nach 500 Std. Auslagerung bei 1044 °C mit verschiedenen Vergrößerungen.

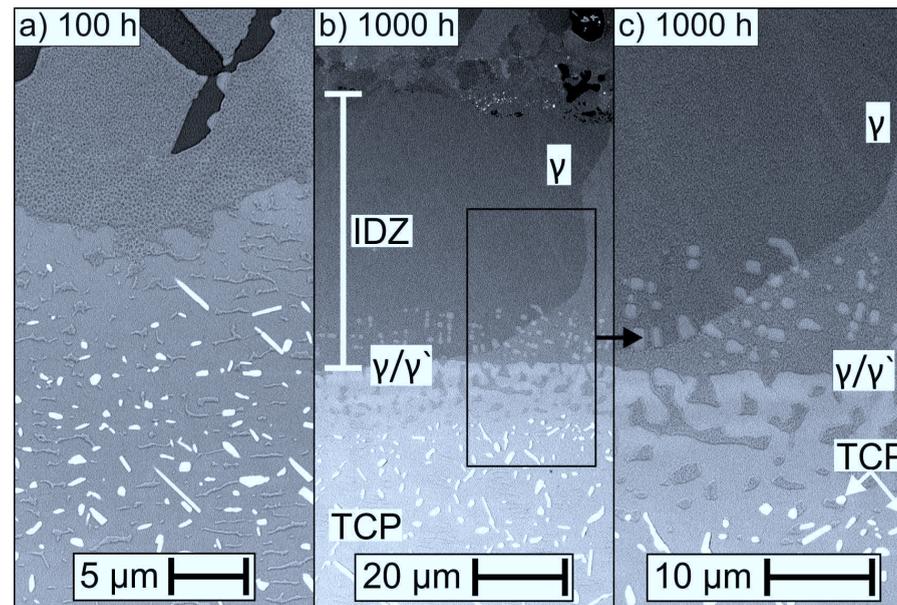


Abbildung 5.7: RE-Bilder der Interdiffusionszonen zwischen Amdry 9954 und sandgestrahltem ERBO1 nach a) 100 Std., b) und c) 1000 Std. Auslagerung bei 1044 °C mit verschiedenen Vergrößerungen.

teten Proben auftritt: Um die β -Körner entstehen γ' -Säume, die in den RE-Bildern dadurch zu erkennen sind, dass sie nicht wie die γ -Phase punktförmige γ' -Ausscheidungen enthalten. Ist die γ' -Phase in einem γ/β -Gefüge thermodynamisch stabil, so entsteht sie bevorzugt entlang der β -Körner. Möglicherweise werden die γ' -Körner von dort mit Al versorgt, das sie zum Entstehen der Phase benötigen. Zudem ist die Nukleation einer neuen Phase an der Phasengrenze energetisch günstiger. Es ist auch für die Mikrostruktur von Amdry 386 nach 1000 Std. Auslagerung zu erkennen, dass die β -Körner meist von γ' -Säumen umgeben sind, vgl. Abbildung 4.5 auf Seite 47.

Ein Vergleich der Mikrostrukturen der IDZ für Amdry 9954 und Amdry 386 zeigt für kurze Auslagerungsdauern keine signifikanten Unterschiede. In beiden Fällen diffundieren Al, Cr und Co in das Substrat und erzeugen eine γ/β -IDZ.

Die ersten Unterschiede sind nach 500 Std. Auslagerung zu sehen. Während für Amdry 386 die IDZ aus γ - und γ' -Phase besteht, bilden sich für Amdry 9954 zwei charakteristische Bereiche in der IDZ aus. Im oberen Teil besteht weiterhin die γ/β -Struktur, allerdings mit sichtlich geringerem β -Anteil. Im unteren Teil entstehen γ' -Würfel in der γ -Matrix, analog der IDZ von Amdry 386. In Abbildung 5.6c) ist eine Vergrößerung des Übergangsbereichs zu sehen.

Es ist bei Betrachtung des ternären Ni-Al-Cr-Phasendiagramms verständlich, dass bei

Verringerung von Al- und Cr-Gehalten Phasenübergänge von γ/β (BC) über $\gamma/\gamma'/\beta$ (IDZ mit γ' -Säumen um β) nach γ/γ' (untere IDZ) führen [139, 140]. Dies erklärt jedoch nicht den Unterschied zwischen den beiden BCs.

Es ist wahrscheinlich, dass der Grund für die zwei verschiedenen Bereiche in der IDZ das Element Co ist, dessen Anteil in Amdry 9954 deutlich höher ist als in Amdry 386. Co hat die Eigenschaft, in MCrAlY-Legierungen und Ni-bas. Superlegierungen die Entstehung der γ' -Phase zugunsten der β -Phase zu unterdrücken [54]. Daher entsteht im verarmenden BC keine γ' -Phase und ebenfalls nicht im oberen Teil der IDZ. Allerdings kommt es durch den hohen Ni-Gehalt in der Superlegierung zur Verdünnung von Co in der IDZ und schließlich zur Auflösung der β -Phase zugunsten der γ' -Phase, beginnend mit der unteren IDZ.

In Abbildung 5.7 ist zu erkennen, dass dieser Zustand auch nach 1000 Std. Auslagerung bestehen bleibt, wenn β -Phase sowohl im BC als auch in der IDZ durch Al-Verarmung vollständig verschwunden ist. Der γ/γ' -Bereich scheint sogar etwas dünner zu werden. Dies kann allerdings auch ein direkter Effekt der Al-Verarmung sein.

Es ist bemerkenswert, dass in den mit Amdry 9954 beschichteten Proben keine untere VZ durch Interdiffusion entsteht. Für die mit Amdry 386 beschichteten Proben entsteht nach 750 Std. Auslagerung eine untere VZ, die aus γ - und γ' -Phase besteht. Ihre Dicke wächst bei längerer Auslagerung. Die Auflösung der β -Phase in der oberen VZ (unterhalb der TGO) wird auf den sinkenden Al-Gehalt zurückgeführt. Dementsprechend ist sie für den Al-reichen BC Amdry 386 kleiner als für den Al-armen BC Amdry 9954. Die untere VZ entsteht jedoch bei Amdry 386, während sie bei Amdry 9954 nicht auftritt. Hier wird der Einfluss der Elemente Co und Cr vermutet, deren Anteil in Amdry 9954 höher ist als in Amdry 386. Sie erschweren, wie bereits erwähnt, die Entstehung der γ' -Phase, da sie die γ -Phase stabilisieren. Dies verringert den Al-Gehalt, ab dem sich die β -Phase im unteren BC auflöst.

Sicoat 2422 (NiCoCrAlY+10Re)

Abbildung 5.8 zeigt die IDZ zwischen sandgestrahltem ERBO1 und Sicoat 2422. Wie schon bei den beiden Amdry-BCs ähnelt die Mikrostruktur der IDZ für kurze Auslagerungszeiten der BC-Mikrostruktur. Sie besteht aus einer γ -Matrix mit β - und σ -Ausscheidungen, die meist in direktem Kontakt sind. In der σ -Phase sind neben Re aus dem BC die schweren Elemente aus der Superlegierung gelöst. Eine typische Zusammensetzung der σ -Körner in der IDZ ist laut EDX 48Cr-18Co-16,5Re-13Ni-2,5W-1Mo-1Al in At.%.

Am unteren Ende der IDZ existiert ein γ -Streifen, der zu Beginn der Auslagerung größtenteils frei von Ausscheidungen ist. Dies ist in Abbildung 5.8b) gut zu erkennen. In diesem Streifen entstehen bei langer Auslagerung γ' -Würfel, ähnlich der IDZ von Amdry

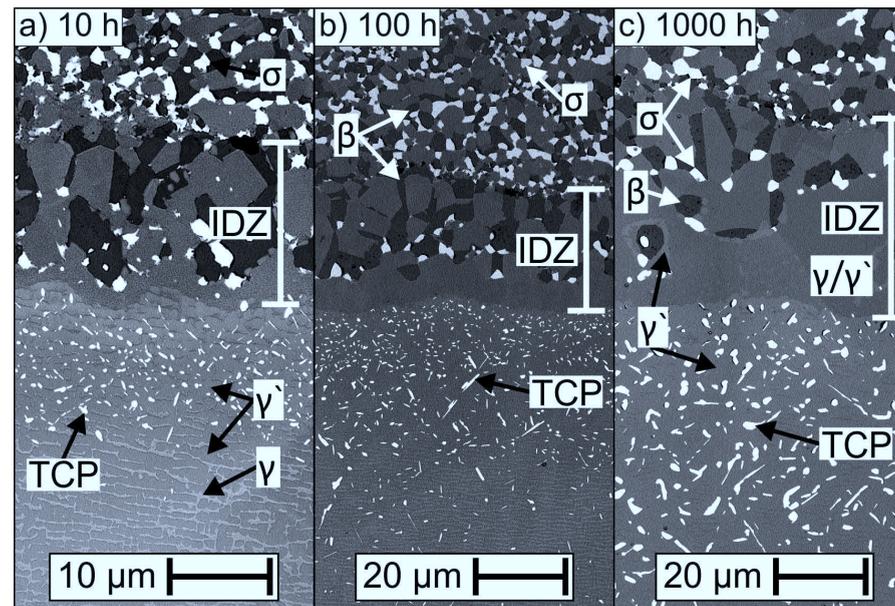


Abbildung 5.8: RE-Bilder der Interdiffusionszonen zwischen Sicoat 2422 und sandgestrahltem ERBO1 nach a) 10 Std., b) 100 Std. und c) 1000 Std. Auslagerung bei 1044 °C.

9954. Dort ist die IDZ vollständig β -verarmt und die γ' -Phase wird durch den Co-Gehalt auf den Streifen beschränkt. Dies ist in Sicoat 2422 nicht der Fall. Hier ist in der übrigen IDZ noch β -Phase vorhanden. Außerdem entstehen um die β -Körner γ' -Säume, wie schon für Amdry 9954 beschrieben. Diese sind umso ausgeprägter, je weiter die β -Körner vom BC entfernt liegen. Wahrscheinlich ist der hohe Re-Gehalt ein Grund dafür, dass die β -Phase stabiler ist als die γ' -Phase [54]. An der Unterkante der IDZ wird dieser durch Interdiffusion am stärksten verdünnt.

Insbesondere die Elemente Ti und Ta führen zu einer Stabilisierung der γ' -Phase [10]. EDX-Analysen in der IDZ nach 100 Std. Auslagerung zeigen, dass die β -Körner jeweils ca. 0,5 At.% Ti und Ta enthalten. Neben der Tatsache, dass β sehr Al-reich ist, erklärt dies, warum γ' -Säume um die β -Körner entstehen.

Sicoat 2453 (NiCoCrAlY+2Re)

In Abbildung 5.9 ist die Mikrostruktur der IDZ zwischen geschliffenem ERBO1 und Sicoat 2453 zu sehen. Auch hier gilt, dass die Mikrostruktur für kurze Auslagerungszeiten dem BC gleicht.

Die IDZ nach 106 Std. ähnelt der von Sicoat 2422 nach 100 Std. Im oberen Teil entsteht ein Gefüge aus γ -, β - und σ - bzw. α -Phase, während im unteren Teil nur γ -Phase vor-

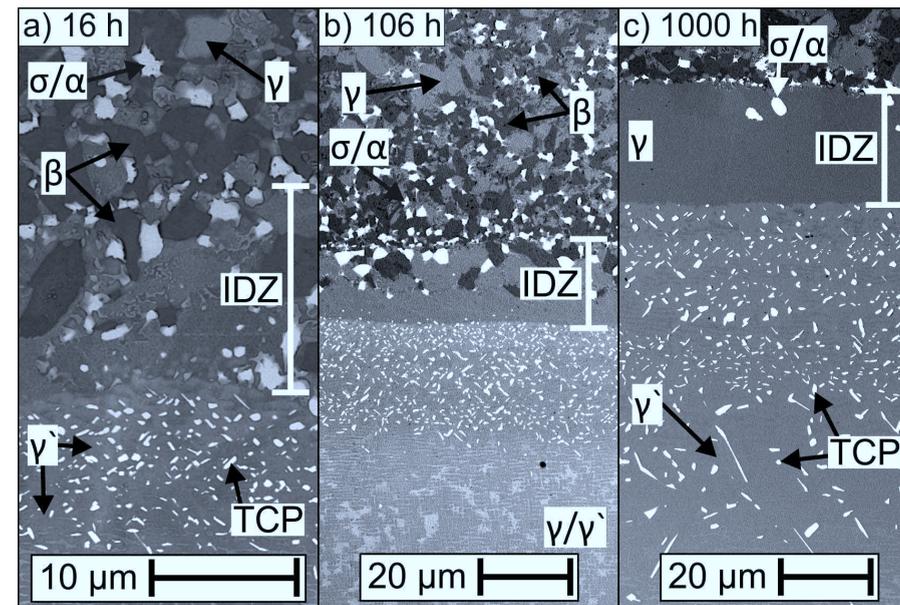


Abbildung 5.9: RE-Bilder der Interdiffusionszonen zwischen Sicoat 2453 und geschliffenem ERBO1 nach a) 16 Std., b) 106 Std. und c) 1000 Std. Auslagerung bei 1044 °C.

liegt. Die Gründe dafür gleichen wahrscheinlich denen für Sicoat 2422.

Nach 1000 Std. besteht die IDZ fast ausschließlich aus γ -Phase. Nur einige helle Re-reiche Körner sind noch im oberen Bereich der IDZ zu erkennen. Bei den anderen Bondcoats kommt es, zumindest im unteren Bereich der IDZ, nach 1000 Std. zur Ausscheidung von γ' -Würfeln. Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, entstehen sie bei keiner der geschliffenen Proben. Der Effekt ist also auf die Oberflächenvorbehandlung zurückzuführen.

Das Auflösen von σ/α - und β -Phase nach 1000 Std. kann auf die Vermischung mit dem Substrat zurückgeführt werden. Auf diese Weise verarmt die IDZ bei längerer Auslagerung an Al und Cr. Dabei sei bemerkt, dass Al-Verarmung auch zur Auflösung von σ - und α -Phase führen kann, da dadurch γ -Phase entsteht, die deutlich höhere Löslichkeiten für Cr und Re besitzt.

5.2 Entwicklung der Dicke der Interdiffusionszone

Um verschiedene Aspekte der Interdiffusion zwischen der Ni-bas. Einkristall-Superlegierung ERBO1 und MCrAlY-BCs zu untersuchen, werden diverse Parameter bei der Probenherstellung untersucht.

Es werden zwei verschiedene Oberflächenbehandlungsmethoden für das ERBO1-Substrat verwendet: Sandstrahlen und Schleifen. Eine Oberflächenbehandlung ist unter anderem

nötig, um Oxidrückstände zu entfernen. In der Anwendung ist es üblich, das Substrat sandzustrahlen, bevor es mit einem BC beschichtet wird. Der Grund dafür ist, dass der BC primär durch mechanische Verklammerung mit der durch das Sandstrahlen hergestellten Rauigkeit an der Oberfläche haftet [104, 141].

Die mittlere Rauigkeit R_a der sandgestrahlten Substratoberfläche beträgt typischerweise $(3,3 \pm 0,2)$ μm . Aufgrund der mechanischen Belastung während des Sandstrahlens kommt es zu hohen Versetzungsdichten an der Oberfläche des Einkristall-Substrats, wodurch es während der Anbindungsglühung nach dem Beschichten rekristallisiert [87]. Die nun mögliche Korngrenzendiffusion unterscheidet sich stark von der Volumendiffusion im ursprünglichen Einkristall. In Kapitel 5.1 wird primär die IDZ von sandgestrahlten Probenoberflächen untersucht und beschrieben.

Als Alternative zu Sandstrahlen werden die Oberflächen von ERBO1-Proben mit Schleifpapier (80er-Körnung) geschliffen, wodurch der rekristallisierte Bereich deutlich kleiner ist. Außerdem unterscheidet sich die Oberflächenmorphologie von sandgestrahlten Proben: Mit einer geringeren mittleren Rauigkeit R_a von typischerweise $(1,2 \pm 0,2)$ μm durch das Schleifen entsteht eine glatte Substrat-BC-Grenzfläche und somit eine uniforme IDZ. Im Gegensatz dazu überträgt sich die Rauigkeit der sandgestrahlten Substratoberflächen auf die Form der IDZ.

Der dritte Parameter in den durchgeführten Experimenten ist die Kristallorientierung des Einkristall-Substrats. Es werden Proben mit den Kristallorientierungen [001], [100] und [110] verwendet. Die Angaben zur Kristallorientierung beschreiben hier immer die Richtung senkrecht zur beschichteten Probenoberfläche. Die Richtungen [001] und [100] sind im kubischen Kristallsystem äquivalent. Es sind aber Unterschiede im Interdiffusionsverhalten durch die Lage der in [001]-Richtung gewachsenen Dendriten und der interdendritischen Bereiche denkbar.

In Abbildung 5.10a) sind am Beispiel der mit Amdry 386 beschichteten Proben nach 500 Std. Auslagerung bei 1044 °C die IDZ der drei verschiedenen Kristallorientierungen dargestellt. Es ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Dies ist auch bei Amdry 9954 unabhängig von der Auslagerungsdauer der Fall.

Abbildung 5.10b) zeigt den zweiten Parameter der Untersuchungen: die Oberflächenbehandlung des Einkristall-Substrats. Es sind RE-Bilder der Querschliffe einer sandgestrahlten und einer geschliffenen Probe gegenübergestellt. Dabei handelt es sich um ERBO1, das mit Amdry 386 beschichtet und für 100 Std. (sandgestrahlt) bzw. 106 Std. (geschliffen) ausgelagert wurde. Der kleine Unterschied bei der Auslagerungsdauer sollte keinen signifikanten Einfluss haben. Die beiden Bilder zeigen, dass durch das Schleifen eine deutlich dünnere IDZ entsteht. Auch die TCP-Phasen-Zone ist sichtbar dünner.

Abbildung 5.11 zeigt die bildoptisch ermittelte IDZ-Dicke der untersuchten BCs in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer. Auch hier ist der Unterschied zwischen den Ober-

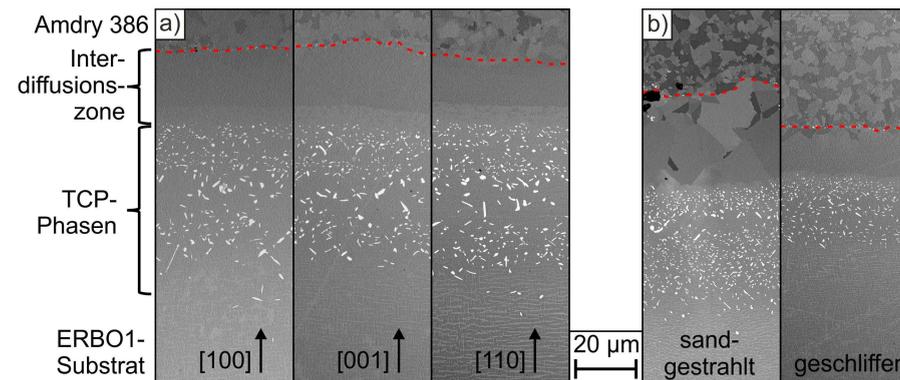


Abbildung 5.10: Die Interdiffusionszone von Amdry 386 mit ERBO1. a) Nach 500 Std. Auslagerungszeit für drei verschiedene Kristallorientierungen und geschliffenes Substrat, b) nach 100 Std. Auslagerungszeit für zwei verschiedene Oberflächenvorbehandlungen des Substrats ([001]-Orientierung).

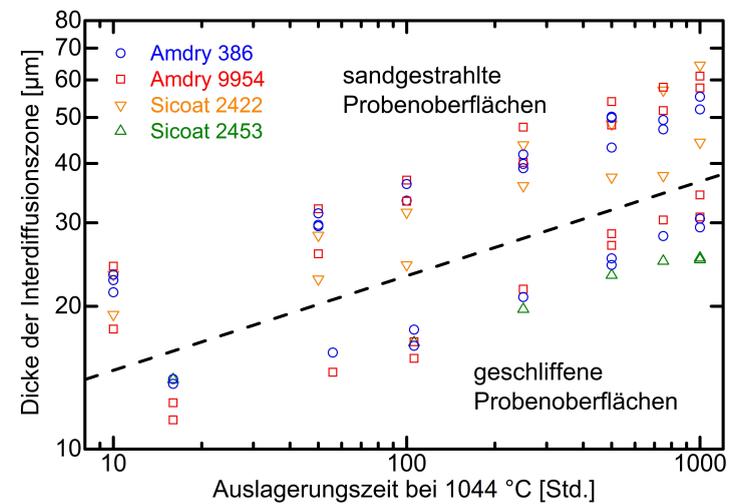


Abbildung 5.11: Dicke der IDZ zwischen BCs und ERBO1-Substrat nach Auslagerungen bei 1044 °C. Die schwarze diagonale Linie trennt die sandgestrahlten Substratoberflächen (oben) von den geschliffenen Substratoberflächen (unten). Sie ist keine ausgleichende Gerade.

flächenvorbehandlungen deutlich zu erkennen. Die Werte der sandgestrahlten Proben streuen stark. Das erschwert es, quantitative Unterschiede im Interdiffusionsverhalten der verschiedenen BCs zu erkennen. Da die Entstehung der IDZ ein diffusionsgetriebener Prozess ist, kann die IDZ-Dicke x_{IDZ} mit einem parabolischen Verlauf angepasst werden:

$$x_{IDZ} = k_{IDZ} \cdot \left(\frac{t - t_0}{1 \text{ Sek.}} \right)^{0,5} \quad (5.1)$$

Tabelle 5.1: Ratenkonstanten k_{IDZ} und Verschiebungen t_0 auf der Zeitachse der IDZ-Dicken x_{IDZ} zwischen ERBO1 und den untersuchten BCs nach Gleichung 5.1.

| Bondcoat | Vorbehandlung | k_{IDZ} [m] | t_0 [Std.] |
|-------------|---------------|----------------------------------|--------------|
| Amdry 386 | sandgestrahlt | $(2,82 \pm 0,15) \times 10^{-8}$ | -200 ± 40 |
| Amdry 9954 | | $(3,12 \pm 0,16) \times 10^{-8}$ | -150 ± 40 |
| Sicoat 2422 | | $(2,69 \pm 0,21) \times 10^{-8}$ | -190 ± 70 |
| Amdry 386 | geschliffen | $(1,40 \pm 0,03) \times 10^{-8}$ | -250 ± 20 |
| Amdry 9954 | | $(1,68 \pm 0,05) \times 10^{-8}$ | -150 ± 30 |
| Sicoat 2453 | | $(1,17 \pm 0,07) \times 10^{-8}$ | -420 ± 90 |

Ähnlich wie bei der Anpassung der TGO-Dicke wird die Zeit auf 1 Sekunde normiert, so dass die Ratenkonstanten in der Einheit Meter vorliegen. Für die Anpassung wird die Verschiebung auf der Zeitachse um den Wert t_0 als Parameter zugelassen. Auf diese Weise wird nur das Wachstum der IDZ während der Auslagerung berücksichtigt. Die Anpassung erfolgt nach der Methode der kleinsten Quadrate. In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse für die Ratenkonstanten und Verschiebungen auf der Zeitachse aufgeführt.

Es ist zu erkennen, dass sich für die sandgestrahlten Substrate die größten Ratenkonstanten ergeben. Durch das Sandstrahlen entsteht ein Bereich mit lokaler Fehlorientierung im Substrat. Webler et al. zeigten dies für die Co-bas. Einkristall-Superlegierung ERBOCo-0 [87]. Dieser Bereich, der sich durch gespeicherte Verformungsenergie auszeichnet, ist dort auch nach der Anbindungsglühung noch größer als die IDZ. Daher wächst sie während einer 200-stündigen Auslagerung bei 1000 °C stetig weiter, während das Substrat rekristallisiert. Die Ratenkonstanten in Tabelle 5.1 zeigen, dass dies auch hier zu einer schnelleren Interdiffusion führt als bei geschliffenen Substratoberflächen.

Die Unterschiede in den Ratenkonstanten der verschiedenen BCs sind für sandgestrahlte wie für geschliffene BCs ähnlich. Bei Amdry 9954 werden die höchsten Werte gemessen, gefolgt von Amdry 386. Die beiden Re-haltigen BCs haben jeweils die kleinsten Ratenkonstanten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Re die Interdiffusion verlangsamt [7, 49].

Insbesondere bei Sicoat 2422 sei aber nochmal auf die starke Streuung der IDZ-Dicken hingewiesen. Sie zeigt, dass durch zufällige Variationen beim Sandstrahlen Änderungen in der IDZ-Dicke hervorgerufen werden, die größer sind, als die Änderungen, die durch die Wahl des BCs möglich sind. Das bedeutet, dass das Sandstrahlen von allen untersuchten Parametern den größten Einfluss auf die IDZ-Dicke hat.

Ein Vergleich zwischen den geschliffenen Substraten erfolgt anhand von Abbildung 5.12 (16 Std. Auslagerung) und Abbildung 5.13 (500 und 1000 Std. Auslagerung). In Abbildung 5.12 ist zu sehen, dass wie bei den sandgestrahlten Proben die IDZ nach der

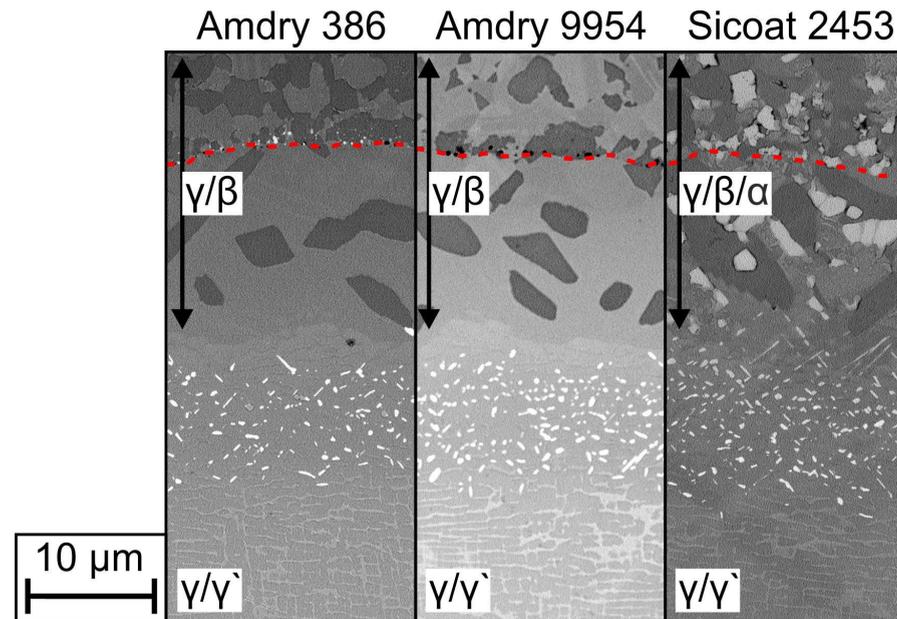


Abbildung 5.12: RE-Bilder der Interdiffusionszonen von Amdry 386, Amdry 9954 und Sicoat 2453 mit ERBO1 nach 16 Std. Auslagerungszeit bei 1044 °C. Das Substrat ([100]-Orientierung) wurde vor dem Beschichten geschliffen, nicht sandgestrahlt.

Anbindungsglühung und anschließend 16 Std. Auslagerung die gleiche Phasenzusammensetzung wie der BC besitzt, d.h. $\gamma+\beta$ für Amdry 386 und Amdry 9954 sowie $\gamma+\beta+\alpha/\sigma$ für Sicoat 2453. Die Mikrostrukturen der beiden Amdry-BCs weisen keine erkennbaren Unterschiede auf.

Wie schon für die sandgestrahlten Proben gezeigt, verschwindet die β -Phase in den IDZ aller BCs bei längerer Auslagerung. Dies liegt zum einen an der Diffusion von Al in das Substrat sowie von γ -bildenden Elementen wie W, Mo und (außer bei Sicoat 2453) Re vom Substrat in die IDZ.

Im Gegensatz zu den sandgestrahlten Proben kommt es nicht zur Ausscheidung von γ' -Würfeln in der IDZ. Die Oberflächenvorbehandlung kann also einen Einfluss auf die IDZ-Mikrostruktur haben. Ein mögliche Erklärung ist, dass durch die geringere IDZ-Dicke die Verdünnung mit Substrat-Elementen wie Ti und Ta geringer ist, dafür aber BC-Elemente wie Cr in höheren Konzentrationen auftreten. Dies verringert die Tendenz zur γ' -Entstehung.

Analog zu den sandgestrahlten Proben entsteht bei den geschliffenen Proben ausschließlich für Amdry 386 eine untere β -VZ an der Grenze zur IDZ. Sie ist in Abbildung 5.13b sichtbar. Ihre Dicke beträgt nach 750 Std. (11 ± 1) μm und nach 1000 Std. (20 ± 2) μm .

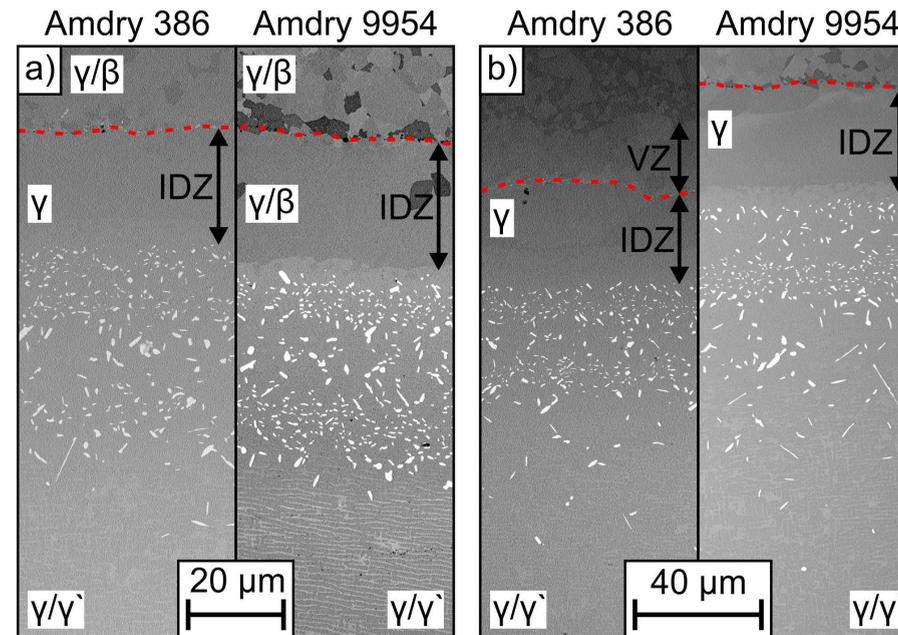


Abbildung 5.13: RE-Bilder der Interdiffusionszonen von Amdry 386, Amdry 9954 und Sicoat 2453 mit ERBO1, a) nach 500 Std., b) nach 1000 Std. Auslagerungszeit bei 1044 °C. Das Substrat ([100]-Orientierung) wurde vor dem Beschichten geschliffen, nicht sandgestrahlt.

Für die sandgestrahlten Proben beträgt die untere VZ-Dicke nach 750 Std. (9 ± 1) μm und nach 1000 Std. (20 ± 2) μm (vgl. Kapitel 5.1). Der Wert für 750 Std. zeigt eine leichte Abweichung, aber die Werte für 1000 Std. stimmen überein.

5.3 TCP-Phasen-Zone

Ni-bas. Superlegierungen haben im Allgemeinen eine Tendenz dazu, TCP-Phasen auszubilden. Die Elemente Cr, W, Re und Mo fördern die Bildung von TCP-Phasen [1]. Sie sind in Superlegierungen unerwünscht, da sie spröde sind und so unter mechanischer Belastung zur Rissentstehung führen können. In Tabelle 2.1 auf Seite 8 sind TCP-Phasen aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit relevant sind.

Bei den untersuchten Proben entstehen TCP-Phasen unterhalb der IDZ im Substrat. Sie sind auf den meisten bisher gezeigten RE-Bildern der IDZ als helle, nadel- oder blockartige Ausscheidungen zu sehen. Erste TCP-Körner sind schon nach der Anbindeglühung sichtbar, siehe Abbildungen 5.2 (Seite 74) und 5.5 (Seite 78). Dort ist zu erkennen, dass die TCP-Körner in den γ -Kanälen entstehen, wo die Konzentration der

Elemente Cr, W, Re und Mo hoch ist [10, 142].

Während sie wachsen, verarmt die Umgebung an diesen Elementen, was zur Auflösung der γ -Phase führt. In den untersuchten RE-Bildern sind TCP-Körner in ERBO1 zum größten Teil von γ' -Phase umgeben. Die meisten TCP-Körner besitzen eine blockartige Struktur. Es sind aber auch TCP-Körner mit nadelartiger Struktur zu sehen. Bei diesen handelt es sich oft um Platten, die sich im Einkristall am Kristallgitter ausrichten [96, 97]. Im Querschliff sehen sie wie Nadeln aus. Es wird dennoch weiterhin der Begriff „nadelförmig“ dafür verwendet, da für die Proben nicht explizit überprüft wurde, ob es sich um Nadeln oder Platten handelt. In Abbildung 5.5c) auf Seite 78 ist eine solche Nadel gekennzeichnet.

Es ist möglich, dass die Diffusion von Al in die Superlegierung zur Entstehung der TCP-Körner führt. Leichte Anreicherung von Al stabilisiert die γ' -Phase [10]. Löst sich γ -Phase zugunsten von γ' auf, so werden W, Re und Mo frei, da ihre Löslichkeit in der γ' -Phase deutlich geringer ist als in der γ -Phase. Diese Elemente bilden die ersten TCP-Phasen. In Abbildungen 5.4c) (Seite 75) und 5.7c) (Seite 79) ist der Übergang von der IDZ zur TCP-Phasen-Zone zu sehen. Die γ -IDZ löst sich dort in eine zerrissene Struktur auf. Bemerkenswert ist, dass in diesem Übergangsbereich nur γ -Ausscheidungen in einer γ' -Matrix vorliegen, keine TCP-Körner. Es ist davon auszugehen, dass die γ -stabilisierenden Elemente an dieser Stelle bereits in der γ -Phase gelöst sind. In der IDZ sind keine TCP-Phasen vorhanden. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass die Elemente Co und Cr, die aus dem BC dorthin diffundieren, die γ' -Phase destabilisieren und so die γ -Matrix in der IDZ entsteht. Die Löslichkeit der schweren Elemente ist dort höher, zudem werden sie durch die Interdiffusion verdünnt.

Anders sieht es bei den Re-haltigen BCs aus. Der Übergangsbereich ist in den Abbildungen 5.8c) (Seite 81) und 5.9c) (Seite 82) zu sehen. Hier reichen die TCP-Körner bis an die IDZ heran, ein zerrissener Übergangsbereich existiert nicht. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass Elemente, die zur TCP-Phasen-Entstehung führen, zum BC hin nicht verarmen. Konkret handelt es sich dabei um Re, das vom BC aus die TCP-Phasen stabilisieren kann.

In Tabelle 5.2 sind mittels EDX gemessene chemische Zusammensetzungen von TCP-Körnern zusammengefasst. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um sandgestrahltes ERBO1 mit Amdry 386. Die TCP-Körner fallen durch hohe Re- und W-Anteile auf, was bei TCP-Phasen zu erwarten ist. Der Mo-Anteil ist geringer, da er auch in der Legierung ERBO1 geringer ist. Besonders bei 0 Std. Auslagerungszeit ist auch Ta vorhanden. Es ist möglich, dass dieses Element bei längerer Auslagerung die in Kapitel 5.1 beschriebenen Ta- und Ti-reichen Phasen bildet.

Ein Vergleich mit TCP-Phasen-Zusammensetzungen in der Literatur legt nahe, dass es sich bei den gemessenen Zusammensetzungen um die μ -Phase handelt [94, 96, 97]. Die

Tabelle 5.2: Chemische Zusammensetzungen von TCP-Körnern in der TCP-Phasen-Zone unter der IDZ von sandgestrahltem ERBO1 mit Amdry 386. Die Angaben sind in At.%.

| Auslagerungs- dauer | Al | Cr | Co | Ni | Mo | Ta | W | Re | Vermutete Phase |
|------------------------|---------|----|----|----|----|----|----|----|--------------------|
| | in At.% | | | | | | | | |
| 0 Std. | - | 22 | 20 | 17 | 2 | 4 | 21 | 14 | μ-Phase |
| 0 Std. | 2 | 22 | 20 | 17 | 2 | 3 | 20 | 14 | |
| 100 Std. | 2 | 20 | 16 | 23 | 4 | - | 18 | 17 | |
| 100 Std. | 2 | 19 | 15 | 27 | 3 | - | 17 | 17 | |
| 100 Std. | 4 | 20 | 15 | 27 | 3 | - | 17 | 17 | |
| 250 Std. | - | 25 | 18 | 18 | 2 | 1 | 16 | 20 | |
| 500 Std. | 1 | 25 | 18 | 18 | 3 | - | 16 | 19 | |
| 500 Std. | 1 | 23 | 20 | 18 | 1 | - | 17 | 20 | |

P-Phase enthält typischerweise größere Mengen Mo, während die σ -Phase sich durch geringere Mengen W auszeichnet [97]. Anhand der chemischen Zusammensetzung lässt sich die TCP-Phase allerdings nicht mit Sicherheit bestimmen.

Die blockartige Morphologie spricht ebenfalls für die μ -Phase. Während die σ -Phase tendenziell als Nadeln bzw. Platten ausscheidet, entsteht die μ -Phase in der beobachteten blockartigen Struktur [136]. Die μ -Phase wurde bereits in der IDZ zwischen CMSX-4 und Aliterschichten identifiziert [76, 143, 144]. CMSX-4 besitzt die gleiche chemische Zusammensetzung wie ERBO1.

Vereinzelt sind auch α -Cr-Körner in der TCP-Phasen-Zone zu erkennen. Sie haben charakteristisch Cr-reiche Zusammensetzungen, z.B. $74\text{Cr}-10\text{Re}-8\text{Ni}-4\text{Co}-2\text{W}-1\text{Mo}-1\text{Al}$ in At.% im oberen Teil der TCP-Phasen-Zone. Sie entstehen wahrscheinlich durch die eingeschränkte Löslichkeit sowohl in der μ -Phase, als auch in der umgebenden γ' -Matrix. Zudem reichert sich Cr durch Diffusion aus dem BC dort an.

Die RE-Bilder zeigen, dass die Dicke der TCP-Phasen-Zone bei längerer Auslagerung wächst, d.h. sie ragt tiefer in das ERBO1-Substrat hinein. In diesem Bereich verliert die Superlegierung die mechanischen Eigenschaften, die es für ihren Einsatz in Turbinenschaufeln benötigt, wie z.B. die hohe Zähigkeit und Kriechfestigkeit.

Die bildoptisch anhand von REM-Bildern gemessene Dicke der TCP-Phasen-Zone ist in Abbildung 5.14 zu sehen. Im Gegensatz zur IDZ-Dicke ist bei den geschliffenen Proben kein Unterschied zwischen den verschiedenen BCs erkennbar. Die TCP-Phasen-Zone ist je nach BC etwa doppelt bis dreimal so groß wie die IDZ. Es ist davon auszugehen, dass dieser Bereich einen deutlich größeren Einfluss auf das eventuelle Schadensverhalten einer Turbinenschaufel unter mechanischer Belastung hat als die IDZ.

Abbildung 5.14 zeigt die Dicke der TCP-Phasen-Zone auch für eine Probenreihe mit

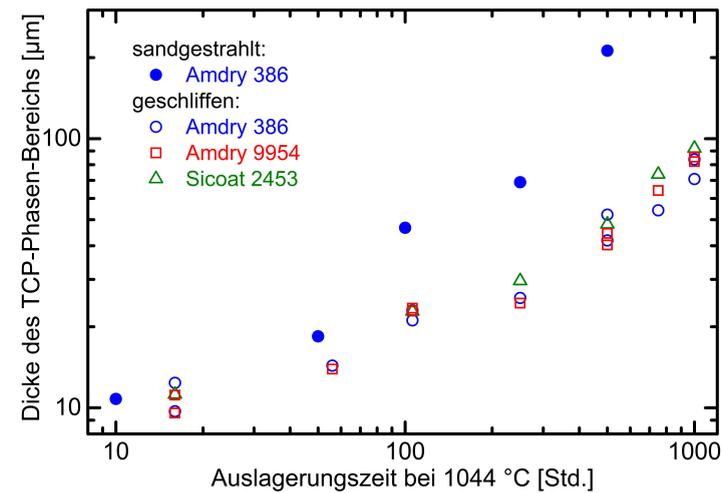


Abbildung 5.14: Dicke des Bereichs unterhalb der IDZ, der reich an TCP-Phasen ist.

sandgestrahlten Substratoberflächen. Hier bildet sich ein deutlich größerer Bereich mit TCP-Phasen aus, als bei den geschliffenen Proben. Gleichzeitig entstehen ab ca. 250 Std. TCP-Phasen auch im Substrat fern der IDZ. Diese Bereiche verbinden sich ab ca. 500 Std. mit der TCP-Phasen-Zone unter der IDZ, daher wird für die letzten beiden Auslagerungsschritte darauf verzichtet, einen Wert für die Dicke der TCP-Phasen-Zonen anzugeben. Die übrigen sandgestrahlten Proben zeigen ein analoges Verhalten zu den mit Amdry 386 beschichteten Proben.

In Abbildung 5.15 ist ein RE-Bild einer sandgestrahlten ERBO1-Probe nach 500 Std. Auslagerung zu sehen. Der Bereich, in dem die hellen TCP-Körner auftreten, bildet die Dendritenstruktur nach, in der die Legierung erstarrt ist. Die dunklen Poren befinden sich in Bereichen ohne TCP-Phasen.

In Ni-bas. Superlegierungen treten Poren üblicherweise im interdendritischen Bereich auf. Es ist also davon auszugehen, dass die TCP-Phasen in den Dendritenkernen entstehen. Diese sind meist reich an den TCP-bildenden Elementen Cr, W, Re und Mo, was die bevorzugte Entstehung von TCP-Phasen in diesem Bereich erklärt.

Es ist nicht bekannt, warum es bei den sandgestrahlten Proben zu derart starker TCP-Phasen-Bildung im Substrat kommt. Da nach 250 Std. Auslagerung TCP-Phasen-reiche Dendritenkerne im Substrat existieren, die nicht mit der TCP-Phasen-Zone unter der IDZ verbunden sind, besteht der Verdacht, dass es keinen direkten kausalen Zusammenhang gibt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Position in der Gussplatte, aus der die Proben stammen, einen Einfluss auf die TCP-Phasen-Bildung hat. Die Platte wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht auf Inhomogenitäten hin untersucht.

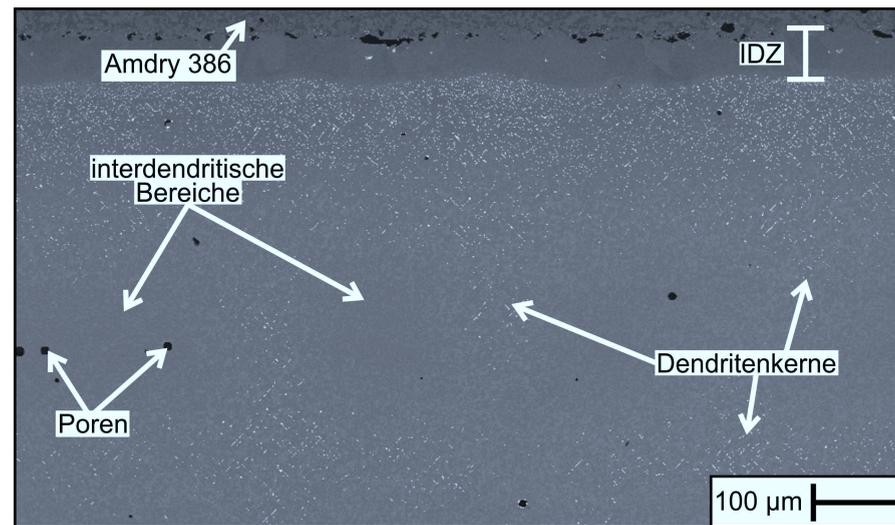


Abbildung 5.15: RE-Bild einer sandgestrahlten ERBO1-Probe beschichtet mit Amdry 386 nach 500 Std. Auslagerung bei 1044 °C. Bei den hellen Ausscheidungen im Substrat handelt es sich um TCP-Phasen, während die dunklen Bereiche Poren sind.

Die TCP-Phasen-Bildung ist ein typischer Alterungsprozess von Ni-bas. Superlegierungen, kann aber durch leichte Veränderung der chemischen Zusammensetzung, wie z.B. Interdiffusion mit dem BC, Inhomogenitäten oder Oxidation des Substrats an unbeschichteten Stellen, beschleunigt werden.

6 Ergebnisse und Diskussion Teil 3: Interdiffusion zwischen Co-basierten Superlegierungen (ERBOCo-9W und ERBOCo-1) und verschiedenen Bondcoats

6.1 Die ternäre Legierung ERBOCo-9W

Die Co-bas. γ/γ' -Superlegierung ERBOCo-9W besitzt die ternäre Zusammensetzung Co-9Al-9W in At.%. Sie ähnelt damit der Legierung Co-9Al-7,5W, bei der zum ersten Mal eine γ/γ' -Mikrostruktur in einer Co-bas. Legierung entdeckt wurde [11]. Die Anbindungsglühlung erfolgt in Argon für 4 Std. bei 1080 °C gefolgt von 30 Std. bei 900 °C. Auslagerungen an Luft werden bei 900 °C in drei Zeitschritten durchgeführt. Es wird eine niedrigere Temperatur als bei ERBO1 und ERBOCo-1 verwendet, da für ERBOCo-9W die γ' -Solustemperatur bei 985 °C liegt [22]. Nach jedem Auslagerungsschritt wird der Ofen abgeschaltet und die Proben im Ofen gekühlt. Es liegen vier Proben mit Amdry 386 vor: anbindungsgeglüht und für 111, 200 und 500 Std. ausgelagert. Außerdem gibt es zwei Proben mit Amdry 9954: anbindungsgeglüht und für 111 Std. ausgelagert.

Kapitel 6.1.1 befasst sich mit der Untersuchung des ERBOCo-9W-Substrats. Es folgt die Beschreibung der IDZ in Kapitel 6.1.2. In der IDZ treten diverse W-reiche Phasen auf, die in einem eigenen Kapitel 6.1.3 diskutiert werden. Dabei wird auf die verschiedenen Phasen separat eingegangen. Abschließend werden in Kapitel 6.1.4 Oxide beschrieben, die in der Nähe der eingebetteten Sandkörner an der BC-Substrat-Grenzfläche auftreten. Sie werden im Rahmen dieses Abschnitts über Co-bas. Superlegierungen diskutiert, sind aber kein dafür exklusives Phänomen. Analog können sie auch bei ERBO1-Substrat beobachtet werden. Teile der ersten drei Unterkapitel wurden bereits in Referenz [145] veröffentlicht.

6.1.1 Alterung von ERBOCo-9W bei 900 °C

Abbildung 6.1 zeigt repräsentative RE-Bilder der Mikrostruktur von ERBOCo-9W in ausreichendem Abstand zur IDZ um den Einfluss des BCs ausschließen zu können. Die charakteristische γ/γ' -Mikrostruktur liegt nach der Anbindungsglühung vor und bleibt für die gesamte untersuchte Auslagerungsdauer von 500 Std. bestehen.

Eine Vergrößerung der Mikrostruktur ist in Abbildung 6.1 deutlich zu erkennen. Auf Basis der gezeigten REM-Bilder werden durchschnittliche Kantenlängen der γ' -Würfel bestimmt. Die Kantenlänge steigt von ca. 130 nm nach der Anbindungsglühung auf ca. 280 nm nach 500 Std. bei 900 °C an. Die Vergrößerung der Mikrostruktur ist ein üblicher Alterungsprozess von γ/γ' -Superlegierungen und tritt auch bei Ni-bas. Legierungen auf [146, 147].

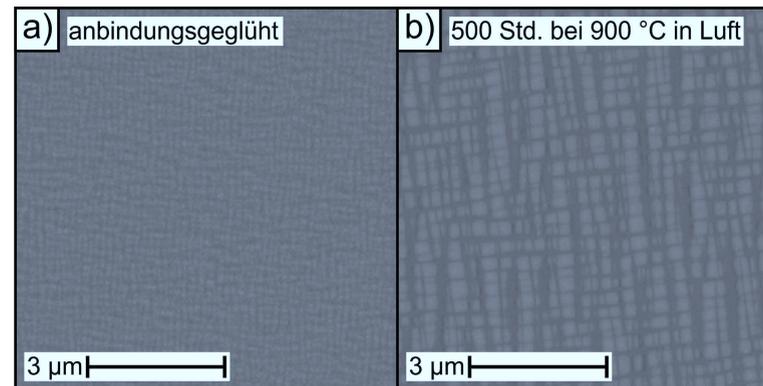


Abbildung 6.1: Rückstreuelektronenbilder des ERBOCo-9W-Substrats. a) Nach der Anbindungsglühung sind die dunkle γ -Phase und die helleren γ' -Würfel zu sehen. b) Nach 500 Std. bei 900 °C ist die Vergrößerung der γ/γ' -Mikrostruktur zu erkennen.

Tsukamoto et al. haben gezeigt, dass bei der γ/γ' -Legierung Co-19Al-7,5W (in At.%) die γ' -Phase nach 1000 Std. bei 900 °C in Co_3W und CoAl zerfällt [148]. Die Anfänge davon waren bereits nach 100 Std. erkennbar. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Lass et al., wo sich die γ' -Phase in verschiedenen ternären Co-Al-W-Legierungen nach bis zu 8000 Std. bei 900 °C auflöste, wobei Co_3W und CoAl entstanden [149].

Bei den Untersuchungen an ERBOCo-9W werden im reinen Substrat keine dieser Phasen gefunden, die γ' -Phase scheint stabil. Es ist nicht ausgeschlossen, dass dies mit der vergleichsweise kurzen Auslagerungsdauer von 500 Std. zusammenhängt. Andererseits ist in einer anderen Studie die γ' -Phase in Co-9Al-8W (in At.%) für mindestens 1000 Std. stabil [150].

6.1.2 Entwicklung von Mikrostruktur und Dicke der Interdiffusionszone

Querschliffe der Grenzflächen zwischen ERBOCo-9W und BC sind in Abbildung 6.2 für Amdry 386 und in Abbildung 6.3 für Amdry 9954 jeweils für alle untersuchten Auslagerungsschritte dargestellt. Die IDZ besteht hauptsächlich aus γ -Phase und ist in ausgewählten Bildern durch schwarze, gestrichelte Linien eingegrenzt. Der Übergang zwischen dem ERBOCo-9W-Substrat und der IDZ ist am besten für längere Auslagerungszeiten zu erkennen, da die γ/γ' -Mikrostruktur dort gröber ist.

Es ist schwieriger, die Grenze zwischen IDZ und γ/β -BC zu erkennen, da in der IDZ ebenfalls etwas β -Phase auftritt, allerdings deutlich weniger als im BC. Dies verwischt die ursprüngliche Grenzfläche zwischen BC und ERBOCo-9W-Substrat. Nach der Auslagerung kann diese nur bestimmt werden, indem Rückstände vom Sandstrahlen (Korund) als Markierung verwendet werden. Solche Strahlgut-Rückstände sind in Abbildung 6.2a) und b) sowie in Abbildung 6.3b) gekennzeichnet. Die Rückstreuelektronenbilder zeigen, dass helle Phasen in der IDZ unterhalb des Strahlguts auftreten, d.h. im ursprünglichen ERBOCo-9W-Substrat. Diese Phasen werden in Abschnitt 6.1.3 diskutiert.

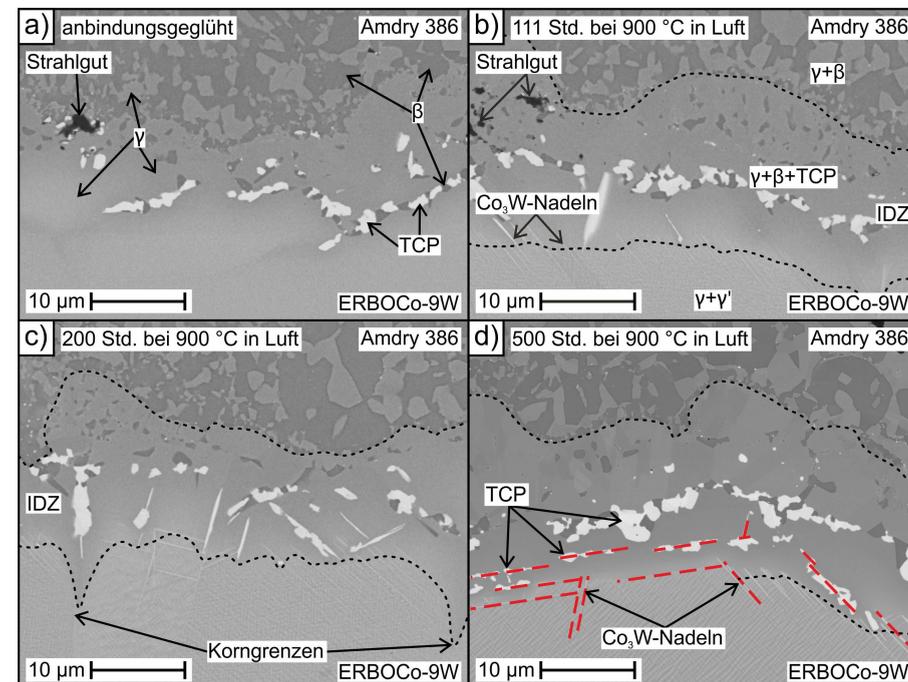


Abbildung 6.2: Rückstreuelektronenbilder von ERBOCo-9W beschichtet mit dem Ni-basierten BC Amdry 386. Die Bilder zeigen die Interdiffusionszonen der untersuchten Auslagerungsschritte: a) anbindungsgeglüht, b) 111 Std., c) 200 Std., d) 500 Std. bei 900 °C in Luft. Die rot gestrichelten Linien in d) zeigen die Vorzugsrichtungen der länglichen Co_3W - und TCP-Phasen an.

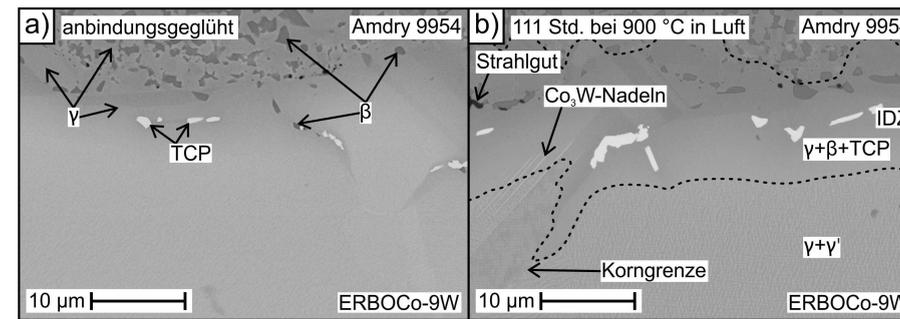


Abbildung 6.3: Rückstreuerelektronenbilder von ERBOCo-9W beschichtet mit dem Co-basierten BC Amdry 9954. Die Bilder zeigen die Interdiffusionszonen der untersuchten Auslagerungsschritte: a) anbindungsgeglüht, b) 111 Std. bei 900 °C in Luft.

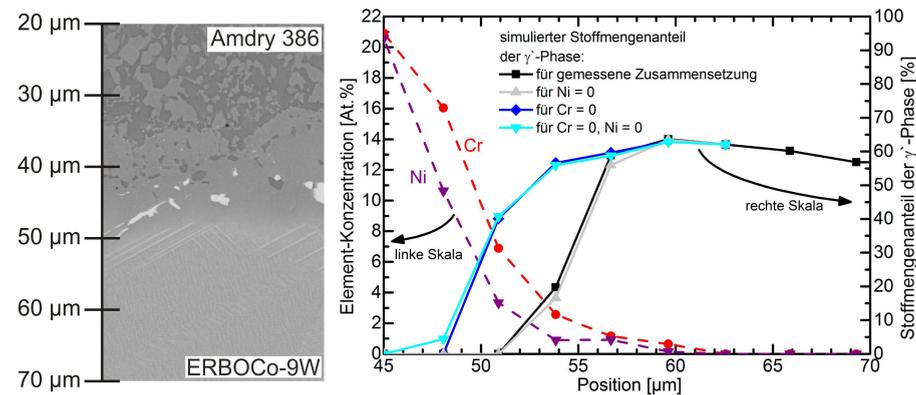


Abbildung 6.4: Überprüfen des Einflusses von Cr und Ni auf die Stabilität der γ' -Phase anhand der Probe mit Amdry 386 nach 111 Std. bei 900 °C. Im Graphen zeigen die gestrichelten Linien auf der linken Skala die im links dargestellten Probenausschnitt gemessenen Konzentrationen von Cr und Ni. Die durchgezogenen Linien zeigen auf der rechten Skala verschiedene ThermoCalc-Simulationen mit der Datenbank TCNI5. Es wurde der Anteil der γ' -Phase für die angegebenen, teilweise modifizierten Zusammensetzungen berechnet.

Cr-Zusätze destabilisieren die γ' -Phase in quaternären Co-Al-W-Cr-Legierungen [26, 151]. Cr ist bereits als γ -Bildner in Ni-bas. Superlegierungen bekannt [10, 20]. Ni dagegen vergrößert das γ/γ' -Phasenfeld in Co-Al-W-Legierungen [152] und stabilisiert die γ/γ' -Mikrostruktur in der Legierung Co-9Al-8W-8Cr-18Ni [151]. In einer Co-Al-W-Legierung mit 2 At.% Ni wurde der gleiche Ni-Gehalt in γ - und γ' -Phase gemessen [153]. Diese Ergebnisse legen nahe, dass Cr einen deutlich nachteiligeren Effekt auf die γ' -Phase in Co-9Al-9W hat als Ni. Daher ist davon auszugehen, dass die Cr-Diffusion vom BC in das Substrat der Hauptgrund für das Auflösen der γ' -Phase ist.

Eine Abschätzung auf der Basis von ThermoCalc-Simulationen soll im Folgenden den Einfluss von Cr auf die γ' -Phase verdeutlichen. In Abbildung 6.4 ist links ein RE-Bild der IDZ in der mit Amdry 386 beschichteten Probe nach 111 Std. bei 900 °C dargestellt. In diesem Bereich wird die chemische Zusammensetzung mittels ca. 3 μm hohen EDX-Rahmen gemessen. Das Resultat ist ein gemittelttes Konzentrationsprofil. Für Cr und Ni ist im Graphen in Abbildung 6.4 ein Ausschnitt davon dargestellt.

Es fällt auf, dass die Flanken der Konzentrationen genau an der Grenze zum γ/γ' -Bereich verlaufen. Mittels ThermoCalc wird aus den gemessenen chemischen Zusammensetzungen mit der Datenbank TCNI5 der γ' -Phasenanteil gemessen. Er ist in Abbildung 6.4 als schwarze, durchgezogene Linie dargestellt. Im Bereich zwischen 50 und 55 μm fällt der γ' -Gehalt auf Null ab, was der Position der Auflösungsgrenze dieser Phase im REM-Bild entspricht.

Die übrigen durchgezogenen Linien entsprechen weiteren simulierten Parametern. Die graue Linie zeigt den Verlauf, wenn der Ni-Gehalt Null gesetzt, d.h. durch Co ersetzt wird. Es ist kaum eine Abweichung von der schwarzen Linie zu erkennen. Wird hingegen der Cr-Gehalt Null gesetzt (blaue Linie), so wird die γ' -Phase erst später aufgelöst. Der Vergleich wenn Ni- und Cr-Gehalte Null gesetzt werden (Cyan) wiederum zeigt keine Abweichung zum Verlauf ohne Cr. Der Ni-Einfluss scheint also vernachlässigt werden zu können. Diese Simulationen unterstreichen den nachteiligen Effekt, den Cr auf die γ' -Phase ausübt.

Die IDZ besteht aus einer γ -Matrix mit geringen Mengen von β -Phase sowie deutlich sichtbaren, hellen W-reichen TCP-Phasen. Die Phasen sind in den Abbildungen 6.2 und 6.3 gekennzeichnet. An der Grenze zum BC treten kleine β -Körner in der IDZ auf. Dadurch ähnelt dieser Bereich insbesondere bei den mit Amdry 9954 beschichteten Proben einer unteren VZ. In diesem Bereich liegt der Großteil der in der IDZ vorhandenen β -Phase vor. Dies erschwert es, die Grenze zwischen BC und IDZ zu erkennen. Außerdem tritt β -Phase in der IDZ vor allem bei Amdry 386 kettenartig alternierend mit hellen W-reichen Phasen auf. Dies ist in Abbildung 6.2b) und d) gut sichtbar.

Aneinandergrenzende β - und W-reiche Phasen wurden im Co-Al-W-System bereits von Kobayashi et al. beschrieben [154]. Dort wurden Interdiffusionsexperimente an Co-27Al und Co-15W (in At.%) durchgeführt. In der IDZ der zwei Materialien wurden viele 3-fache Phasengrenzen der Phasen γ , β und Co_3W gefunden. Die von den Autoren vorgeschlagene Interpretation dieses Ergebnisses ist, dass das ursprünglich angenommene γ' -Phasenfeld im ternären Co-Al-W-Phasendiagramm bei 900 °C in Wahrheit ein größeres Feld der Phasen $\gamma+\beta+\text{Co}_3\text{W}$ ist [148]. Demnach zerfällt die metastabile γ' -Phase während der Wärmebehandlung in aneinandergrenzende β und W-reiche Phasen in einer γ -Matrix.

In der vorliegenden Arbeit scheint das Entstehen von β und W-reichen Phasen das Re-

sultat der Interdiffusion mit dem BC zu sein, da diese Phasen ausschließlich in der IDZ gefunden werden. Die Ähnlichkeit der IDZ in dieser Arbeit mit den ausgelagerten Co-Al-W-Legierungen in den oben genannten Referenzen zeigt, dass auch wenn die γ/γ' -Struktur stabil zu sein scheint, sie dennoch sehr leicht zerstört wird, wenn die chemische Zusammensetzung durch Interdiffusion leicht verändert wird.

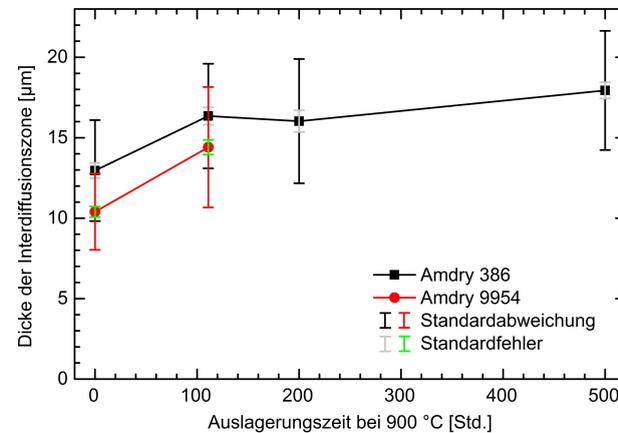


Abbildung 6.5: Die Dicke der Interdiffusionszone als Funktion der Auslagerungsdauer bei 900 °C für Proben die entweder mit Amdry 386 (schwarz) oder Amdry 9954 (rot) beschichtet sind. Die Punkte sind verbunden um die Übersichtlichkeit zu verbessern.

Die bildoptisch anhand von REM-Bildern ermittelte Dicke der γ -dominierten IDZ ist in Abbildung 6.5 graphisch gegen die Auslagerungsdauer aufgetragen. Für jede Probe werden mindestens 33 Positionen ausgewertet. Die schwarzen und roten Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichungen der Mittelwerte. Die großen Standardabweichungen entstehen durch die mittels Sandstrahlen aufgerauten Substratoberflächen. Die grünen und grauen Fehlerbalken kennzeichnen die Standardfehler der Mittelwerte. Sie sind ein Maß für die Unsicherheit der IDZ-Dicken-Messung und sie zeigen, dass die IDZ-Dicke mit längerer Auslagerung leicht ansteigt. Für Amdry 386 ist sie bei 200 Std. etwas geringer als bei 111 Std., was aber im Rahmen der Fehlergrenzen nicht signifikant ist. Mehr als 10 μm der IDZ entstehen bereits während der Anbindungsglühung. Dieser hohe Wert kann mit der deutlich höheren Temperatur von 1080 °C erklärt werden. Zudem kommt es bei den sandgestrahlten Substratoberflächen zur Entstehung eines rekristallisierten Bereichs während der Wärmebehandlung [87]. So entstandene Korngrenzen sind in den Abbildungen 6.2c) und 6.3b) exemplarisch gekennzeichnet. Die polykristalline Oberfläche von ERBOCo-9W ermöglicht Korngrenzendiffusion was zur schnellen Entstehung einer 10 μm dicken IDZ bei 1080 °C führt.

6.1.3 Identifikation von W-reichen Phasen

Co₃W-Nadeln

An der Auflösungsgrenze der γ' -Phase ist eine W-reiche Phase mit einer nadelartigen Geometrie sichtbar. Sie ist in den Abbildungen 6.2b) und d) sowie 6.3b) markiert. Die Nadeln entstehen für beide BCs erst nach der Auslagerung bei 900 °C, nicht bereits nach der Anbindungsglühung.

Es ist davon auszugehen, dass es sich bei den Nadeln um Co₃W mit einer D0₁₉-Kristallstruktur handelt. Diese Phase ist im binären Co-W-System oberhalb von 1093 °C thermodynamisch nicht stabil [9]. Je nachdem, welchen Einfluss die übrigen Elemente haben, könnte dies erklären, warum es während der Anbindungsglühung bei 1080 °C nicht zur Ausscheidung dieser Phase kommt. Der anschließende Wärmebehandlungsschritt von 30 Std. bei 900 °C ist offensichtlich nicht lang genug für eine sichtbare Ausscheidung der Nadeln. Erst nach weiteren 111 Std. bei 900 °C kommt es zu erkennbaren Ausscheidungen. Die Nadeln sind zu dünn um quantitative EDX-Analysen daran durchzuführen.

Die Entstehung von hellen TCP-Nadeln wird in Kapitel 5.3 für beschichtetes ERBO1 beschrieben, wo die Anbindungsglühung (mit anderen Parametern) ebenfalls nicht für die Ausscheidung von deutlich sichtbaren TCP-Nadeln ausreicht. Dort sind nach der Anbindungsglühung allerdings sehr feine Nadeln (Länge < 1 µm) in den γ -Kanälen zu sehen, die sich bei längerer Auslagerung unter Auflösung der γ -Phase vergrößern.

Für ERBOCo-9W-Substrat werden solche Ansätze nicht gefunden. Üblicherweise entstehen TCP-Phasen bei der Interdiffusion von Ni-bas. Superlegierungen und BCs in der TCP-Phasen-Zone unter der IDZ, aber auch in der IDZ und der darunterliegenden „secondary reaction zone“ bei Aliterschichten [64]. Sie orientieren sich parallel zu {111}-Ebenen der γ - und γ' -Phasen in einer plattenartigen Morphologie [96]. Wird ein Querschliff in einer {100}-Ebene erstellt, so erscheinen sie nadelförmig, wie in den Abbildungen 6.2 und 6.3.

Es wurde herausgefunden, dass W sich in Co-Al-W-Legierungen mit γ/γ' -Mikrostrukturen in der γ' -Phase anreichert [153, 155, 156]. Dieser Effekt wird schwächer, wenn der Legierung Ni beigefügt wird [152]. Im Gegensatz dazu ist der Al-Anteil in γ - und γ' -Phase für Co-Al-W-Legierungen etwa gleich. Wenn also die γ' -Phase, wie hier durch Interdiffusion, aufgelöst wird und stattdessen γ -Phase entsteht, so wird W frei, das daraufhin W-reiche Phasen bildet. Gleichzeitig bildet Al die Al-reiche β -Phase.

Ein von Kobayashi et al. präsentiertes ternäres Co-Al-W-Phasendiagramm bei 900 °C legt nahe, dass γ/γ' zu $\gamma/\beta/\text{Co}_3\text{W}$ zerfällt [154]. Omori et al. stellten heraus, dass die Kristallstruktur von γ' -Phase (L1₂) und Co₃W (D0₁₉) ähnlich sind und somit die Phasentransformation energetisch günstig ist [153]. All dies unterstützt die Annahme, dass es sich bei den W-reichen Nadeln an der γ' -Auflösungsgrenze um Co₃W handelt.

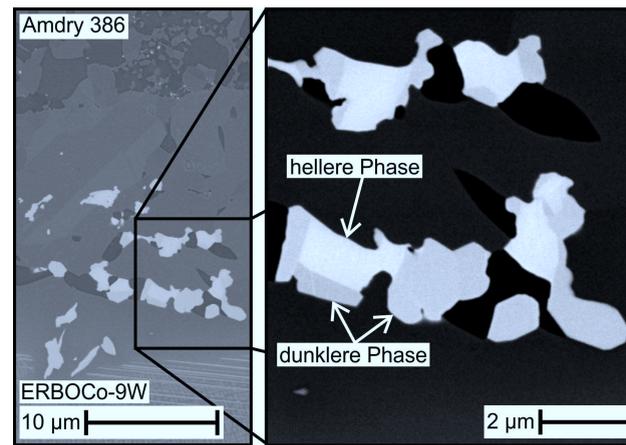


Abbildung 6.6: Rückstreuelektronenbild der IDZ in der mit Amdry 386 beschichteten Probe nach 500 Std. Auslagerung bei 900 °C. Zwei unterschiedliche W-reiche Phasen sind in dem Ausschnitt auf der rechten Seite gekennzeichnet. Die hellere Phase entspricht der μ -Phase, die dunklere der σ - oder der R-Phase.

Weitere W-reiche Phasen

In den Abbildungen 6.2 und 6.3 sind in der IDZ W-reiche Phasen sichtbar. Im RE-Bild erscheinen sie aufgrund des hohen W-Gehalts hell und sind somit deutlich zu erkennen. Für die mit Amdry 9954 beschichteten Proben haben alle hellen Körner eine ähnliche chemische Zusammensetzung.

Für die mit Amdry 386 beschichteten Proben werden zwei verschiedene W-reiche Phasen gefunden, die unterschiedliche chemische Zusammensetzungen haben. Dadurch haben sie im RE-Bild leicht unterschiedliche Grautöne. Dies ist in Abbildung 6.6 illustriert, wird aber in allen mit Amdry 386 beschichteten Proben beobachtet. Der Grund für die Entstehung der zweiten Phase scheint demnach in der chemischen Zusammensetzung des BCs zu liegen. Mittels EDX werden die chemischen Zusammensetzungen der beiden Phasen analysiert. Sie sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Charakteristische Unterscheidungsmerkmale sind die W- und Cr-Gehalte. Die hellere Phase enthält (40-42) At.% W und (8-16) At.% Cr, die dunklere Phase (34-35) At.% W und (19-20) At.% Cr. Im Folgenden werden die beiden Phasen einzeln diskutiert.

Bei der hellen, Cr-ärmeren Phase handelt es sich um μ -Co₇W₆. Dies ist eine Gleichgewichtsphase in ähnlichen Co-Al-W-Legierungen bei höheren Temperaturen [153, 157]. Da Cr in der IDZ aus dem BC stammt, hängt der Cr-Gehalt in γ -Matrix und μ -Ausscheidungen vom Abstand zum BC ab: Je näher die Position der EDX-Analyse am BC ist, umso höher ist der gemessene Cr-Gehalt.

Zhang et al. veröffentlichten ein ternäres Phasendiagramm für Co-Cr-W bei 1000 °C, das

Tabelle 6.1: Chemische Zusammensetzungen der W-reichen TCP-Phasen in der IDZ von BC und ERBOCo-9W, gemessen mittels EDX.

| Bondcoat | Auslagerungs- dauer [Std.] | in At.% | | | | | Vermutete Phase |
|------------|-------------------------------|---------|----|------|----|----|---|
| | | Al | Cr | Co | Ni | W | |
| Amdry 386 | 0 | 0,6 | 12 | 41,4 | 5 | 41 | μ -Phase (hellere Phase) |
| | 111 | 0,7 | 16 | 35,3 | 8 | 40 | |
| | 200 | 0,9 | 8 | 47,1 | 4 | 40 | |
| | 500 | 0,5 | 14 | 37,5 | 6 | 42 | |
| Amdry 9954 | 0 | 1,1 | 10 | 44,9 | 4 | 40 | σ -Phase oder R-Phase (dunklere Phase) |
| | 111 | 0,4 | 11 | 43,6 | 4 | 41 | |
| Amdry 386 | 111 | 1,4 | 19 | 38,6 | 7 | 34 | σ -Phase oder R-Phase (dunklere Phase) |
| | 500 | 0,4 | 20 | 35,6 | 9 | 35 | |
| | 500 | 0,4 | 20 | 36,6 | 8 | 35 | |

ein großes Ein-Phasen-Feld für die μ -Phase enthält [158]. Die in Tabelle 6.1 aufgeführten chemischen Zusammensetzungen für die μ -Phase liegen in diesem Phasenfeld, wenn Al und Ni nicht berücksichtigt werden [158].

Es ist möglich, die Phase mithilfe von Elektronenstreuung im TEM zu identifizieren. In Abbildung 6.7a) ist ein mittels TEM aufgenommener Ausschnitt der IDZ mit W-reichen Phasen zu sehen. Es handelt sich um die mit Amdry 386 beschichtete Probe nach der Anbindungsglühung. An den beiden mit Kreisen gekennzeichneten nummerierten Positionen werden Streuexperimente durchgeführt.

Die gemessenen Streumuster sind in Abbildung 6.7b) und d) für Punkt 1 respektive Punkt 2 dargestellt. Aus den Abständen zwischen den Reflexen im reziproken Raum können Gitterebenenabstände berechnet werden. Diese sind die Grundlage für die Identifikation der Phase. Beide gemessenen Position können als die μ -Phase identifiziert werden. Die Zuordnung der Reflexe ist in Abbildung 6.7c) und e) zu sehen.

Die dunkleren Cr-reichen Körner können im Gegensatz zur μ -Phase nur in den mit Amdry 386 beschichteten Proben gefunden werden. Bei diesen Körner fällt die Identifizierung der Phase schwerer. Wie erwähnt, hängt der Cr-Gehalt der μ -Phase vom Abstand zum BC ab. Dies ist bei den Cr-reichen Körnern nicht zu erkennen. Die Variation der gemessenen Cr-Gehalte ist sehr klein und unabhängig von der Position in der IDZ und der Auslagerungsdauer. Der konstante Cr-Gehalt suggeriert, dass Cr Teil der Stöchiometrie der Phase ist.

Die einzige in Frage kommende Phase, deren Stöchiometrie Co, Cr und W enthält, ist die R-Phase. Diese wird je nach Quelle als $\text{Co}_{23}\text{Cr}_{15}\text{W}_{15}$ [16] (d.h. Co-28Cr-28W in At.%) angegeben oder als $\text{Co}_{27}\text{Cr}_{12}\text{W}_{14}$ [17] (d.h. Co-23Cr-26W in At.%). Die letztere Zusam-

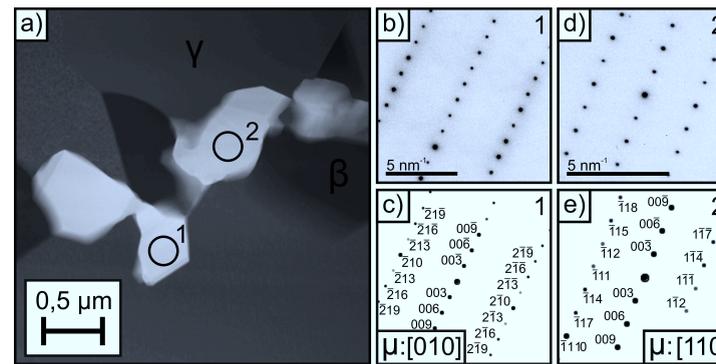


Abbildung 6.7: TEM-Untersuchung von ERBOCo-9W beschichtet mit Amdry 386 nach der Anbindungsglühung. a) Dunkelfeld-Aufnahme der Ausscheidungen in der IDZ, b) Streubild der W-reichen Phase an Punkt 1, c) Anpassung des Streubilds in b) an die μ -Phase in [010]-Richtung, d) Streubild der W-reichen Phase an Punkt 2, e) Anpassung des Streubilds in d) an die μ -Phase in [110]-Richtung.

mensetzung wird verallgemeinert zu $(\text{Co,W})_{27}(\text{Cr,W})_{12}(\text{Co,Cr,W})_{14}$ [17]. Der Prototyp der R-Phase ist $\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Mo}_3$ mit der rhomboedrischen TCP-Struktur $R\bar{3}$ [16, 96]. Die in Tabelle 6.1 aufgeführten Zusammensetzungen der Phase wären unter der Annahme der R-Phase als W-reich zu betrachten.

Laut Yang et al. ist die R-Phase im ternären Co-Cr-W-System zwischen 1022 °C und 1444 °C stabil [17]. In ternären Cr-Cr-W-Phasendiagrammen ist die R-Phase lediglich in diesem Temperaturbereich enthalten [9]. Dies schließt die in dieser Arbeit verwendete Auslagerungstemperatur von 900 °C aus.

Barrows et al. berichten allerdings, dass die R-Phase, nachdem sie bei einer höheren Temperatur entstanden ist, sich in einer experimentellen Co-Cr-W-Legierung nach 72 Std. bei 800 °C nicht aufgelöst hat [16]. Analog könnte die R-Phase während der Anbindungsglühung bei 1080 °C entstehen und während der Auslagerung bei 900 °C bestehen bleiben. Zudem ist anzunehmen, dass sowohl Al als auch Ni einen Einfluss auf das Phasengleichgewicht haben.

Im ternären Co-Cr-W-Phasendiagramm ist auch die σ -Phase enthalten, deren Stöchiometrie auch W enthalten kann. In ternären Systemen sind bei 1000 °C bis zu ca. 14 At.% W in der σ -Phase löslich [17]. Dies ist deutlich weniger als der gemessene W-Gehalt in Tabelle 6.1. Die σ -Phase tritt auch in Ni-bas. Superlegierungen auf, allerdings meist mit einem geringen W-Gehalt [97]. Die σ -Phase hat eine tetragonale TCP-Struktur der Raumgruppe $P4_2/mnm$ [96].

Auch diese Phase wird mittels Elektronenstreuung im TEM untersucht. In Abbildung 6.8a) ist der analysierte Ausschnitt dargestellt, wobei die zwei untersuchten W-

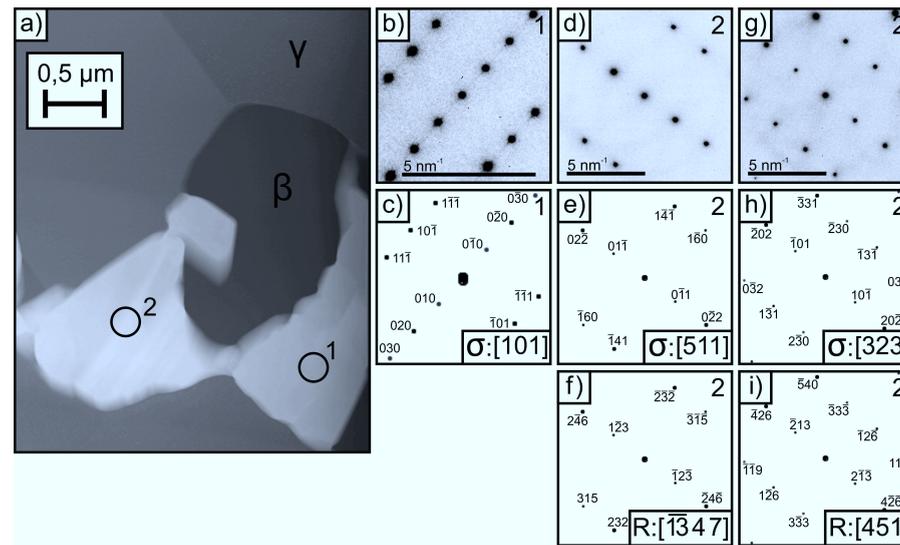


Abbildung 6.8: TEM-Untersuchung von ERBOCo-9W beschichtet mit Amdry 386 nach 500 Std. Auslagerung bei 900 °C. a) Dunkelfeld-Aufnahme der Ausscheidungen in der IDZ, b) Streubild der W-reichen Phase an Punkt 1, c) Anpassung des Streubilds in b) an die σ -Phase in [101]-Richtung, d) Streubild der W-reichen Phase an Punkt 2, e) Anpassung des Streubilds in d) an die σ -Phase in [511]-Richtung, f) Anpassung des Streubilds in d) an die R-Phase in $[\bar{1}347]$ -Richtung, g) Streubild der W-reichen Phase an Punkt 2 unter einem anderen Einfallswinkel als in d), h) Anpassung des Streubilds von in g) an die σ -Phase in [323]-Richtung, i) Anpassung des Streubilds in g) an die R-Phase in [451]-Richtung.

reichen Körner durch nummerierte Kreise markiert sind. Die Analyse erfolgt an der mit Amdry 386 beschichteten und für 500 Std. ausgelagerten Probe.

Abbildung 6.8b) und c) zeigt das an Position 1 gemessene Streubild respektive die für die σ -Phase zugeordneten Reflexe. Dieses Korn kann eindeutig als σ -Phase identifiziert werden.

In Abbildung 6.8d) und g) sind zwei gemessene Streubilder für Position 2 zu sehen. Je nach Verkippung der Probe können verschiedene Symmetrierichtungen gefunden werden, die unterschiedliche Streubilder zeigen. Durch die Analyse mehrerer Streubilder kann eine zugeordnete Phase verifiziert werden. Für die anderen identifizierten W-reichen Phasen werden ebenfalls mehrere Streubilder analysiert. Da die Ergebnisse eindeutig sind, ist immer nur eines in Abbildung 6.7 bzw. Abbildung 6.8 abgebildet.

Für Position 2 in Abbildung 6.8 lässt sich die Phase nicht eindeutig identifizieren. Es können den Streubildern passende Reflexe der σ -Phase und der R-Phase zugeordnet werden. Diese sind in Abbildung 6.8e) und h) für die σ -Phase sowie f) und i) für die R-Phase dargestellt. Tabelle 6.2 zeigt die aus den Beugungsbildern ermittelten Gitterebenenab-

Tabelle 6.2: Gitterebenenabstände d zu Position 2 in Abbildung 6.8a). Es sind die experimentell gemessenen Abstände und die für die σ - und die R-Phase angepassten Abstände gegenübergestellt.

| d [nm] (experimentell) | σ -Phase [3,2,3] | | R-Phase [4,5,1] | |
|-----------------------------|-------------------------|----------|-------------------|----------|
| | Reflex | d [nm] | Reflex | d [nm] |
| 0,4026 | (1,0,-1) | 0,4822 | (2,-1,-3) | 0,415 |
| 0,2736 | (-2,3,0) | 0,29962 | (-3,3,-3) | 0,282 |
| 0,1969 | (-3,3,1) | 0,2333 | (-5,4,0) | 0,206 |
| | | | | |
| d [nm] (experimentell) | σ -Phase [5,1,1] | | R-Phase [-13,4,7] | |
| | Reflex | d [nm] | Reflex | d [nm] |
| 0,4019 | (0,-1,1) | 0,47753 | (-1,2,-3) | 0,415 |
| 0,2104 | (1,-4,-1) | 0,23972 | (-2,-3,-2) | 0,211 |
| 0,1687 | (1,-6,1) | 0,16408 | (-4,1,-8) | 0,177 |

stände d sowie die erwarteten Gitterebenenabstände für die zugeordneten Reflexe der beiden möglichen Phasen. Die Werte für die R-Phase liegen näher an den experimentell ermittelten Gitterebenenabständen. Für keine Phase ist die Übereinstimmung mit dem Experiment ausreichend, um sie mit Sicherheit zu bestimmen. Eine Abweichung von den erwarteten Gitterebenenabständen kann z.B. durch Gitterverzerrung entstehen, weil die Körner unstöchiometrisch große W-Gehalte besitzen.

Abbildung 6.2 auf Seite 95 zeigt die IDZ nach 500 Std. Auslagerung. Unter den blockartigen W-reichen Körnern sind längliche W-reiche Körner zu sehen, die chemische Zusammensetzungen haben, die den in Tabelle 6.1 gezeigten Zusammensetzungen der verschiedenen W-reichen Phasen ähneln. Diese Ausscheidungen haben die gleichen Orientierungen wie die nadelförmigen Co_3W -Körner. Einige orientierte Phasen sind mit roten, gestrichelten Linien markiert um den Effekt zu illustrieren.

Die bevorzugte Orientierung suggeriert, dass die Co_3W -Nadeln als Nukleationskeime für W-reiche Phasen wie μ , σ oder R dienen. Die Löslichkeitsgrenze von Cr in Co_3W wurde als 2,1 At.% bei 1000 °C angegeben [158]. Omori et al. konnten bis zu 3,3 At.% Cr in Co_3W bei 900 °C messen [153]. Shinagawa et al. wiederum zeigten, dass Co_3W im Co-Ni-Al-W-System bei 900 °C destabilisiert wird, wenn das Verhältnis Ni/Co erhöht wird [152].

Daraus kann geschlossen werden, dass μ und σ bzw. R in der Mitte der IDZ bei längerer Auslagerung anstelle von Co_3W entstehen, da sich sowohl Cr als auch Ni durch Interdiffusion dort anreichern. Die Nadeln dienen als Nukleationskeime und wachsen wenn sich mehr γ' -Phase auflöst und die IDZ-Dicke ansteigt.

Obwohl die Fläche der W-reichen Phasen während der Auslagerung sichtbar ansteigt, scheint dies für β -(Ni,Co)Al nicht der Fall zu sein. Diese Phase ist schwerer anhand von RE-Bildern zu quantifizieren, da auch β -Phase im BC vorliegt und der Übergangsbereich unscharf ist. Qualitativ kann allerdings ein ähnlich starker Anstieg wie bei den W-reichen Phasen ausgeschlossen werden. Dies kann an der höheren Al-Löslichkeit in der γ -Phase verglichen mit der W-Löslichkeit liegen [154].

Im Folgenden werden die Unterschiede zwischen den beiden BCs bei der Bildung von W-reichen Phasen analysiert und es wird eine qualitative Erklärung präsentiert, die auf dem Vergleich von chemischen Potentialen basiert.

In den RE-Bildern in den Abbildungen 6.2 und 6.3 stehen die W-reichen Phasen aufgrund ihrer hohen mittleren Ordnungszahl hell heraus. Wegen diesem starken Kontrast zur Umgebung können die Bilder in binäre schwarz-weiß-Bilder umgewandelt werden und bildoptisch die Fläche der W-reichen Phasen ermittelt werden. Die gemessenen Flächen werden auf die Breite des analysierten Bereichs normiert, um einen charakteristischen Wert für jede Probe zu erhalten. Für jede Probe werden mehrere repräsentative REM-Bilder analysiert. Die summierte Breite des so analysierten Bereichs liegt für die verschiedenen Proben zwischen 400 und 750 μm . Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.9 graphisch gegen die Auslagerungsdauer aufgetragen.

Es ist zu erkennen, dass die Fläche der W-reichen Körner mit der Auslagerungsdauer ansteigt. Ein Vergleich der einzelnen Bilder in den Abbildungen 6.2 und 6.3 zeigt, dass dies durch einen Anstieg von Größe und Anzahl der Körner verursacht wird. Wie in Abbildung 6.9 zu erkennen ist, weisen die mit Amdry 386 beschichteten Proben größere Flächen von W-reichen Phasen auf.

Die folgende Abschätzung soll eine qualitative Erklärung für den Unterschied zwischen den beiden BCs geben. Bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p ist der Fluss J_{Cr} von Cr-Atomen in der γ -Matrix durch den Gradienten des chemischen Potentials μ_{Cr} entlang der Raumachse x senkrecht zur Grenzfläche von Superlegierung und BC gegeben [59]:

$$J_{Cr} = -K \frac{\partial \mu_{Cr}}{\partial x} \quad (6.1)$$

Der Zusammenhang entspricht Gleichung 2.14, wobei der Faktor K über die Beweglichkeit proportional zum Diffusionskoeffizienten von Cr in der γ -Phase ist. Um Gleichung 6.1 zu vereinfachen, wird anstelle des infinitesimal kleinen ∂x ein endlicher Abschnitt auf der Raumachse x gewählt, nämlich der Abstand Δx zwischen einer Stelle mit nomineller BC-Zusammensetzung (vgl. Tabelle 3.3) und einer, an der ERBOCo-9W mit bestimmten Mengen Cr und Ni verdünnt wurde. Für letztere wird exemplarisch Co-6Al-6W-18Cr-18Ni (in At.%) ausgewählt, eine mittels EDX in der mit Amdry 386 beschichteten Probe nach der Anbindungsglühung gemessene Zusammensetzung. Der Messpunkt befindet sich in der γ -Matrix im unteren Bereich der IDZ und die Zusammensetzung ist charakteris-

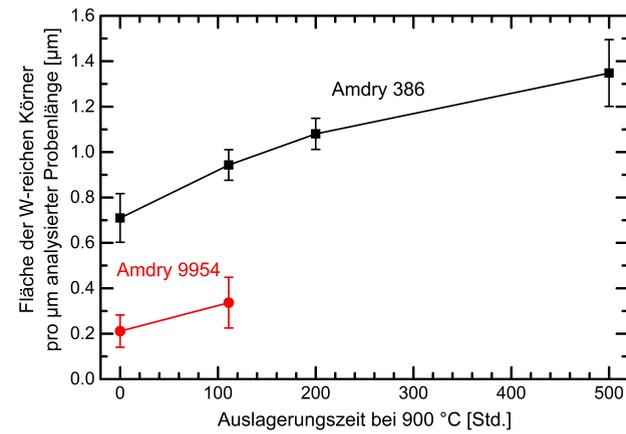


Abbildung 6.9: Die Fläche der W-reichen Ausscheidungen pro μm Probenbreite für Proben die entweder mit Amdry 386 (schwarz) oder Amdry 9954 (rot) beschichtet wurden. Die Datenpunkte sind verbunden um die Übersichtlichkeit zu verbessern.

tisch für die untersuchten Proben.

Der Fluss zwischen den beiden genannten Punkten wird somit durch die Differenz $\Delta\mu_{Cr}$ der chemischen Potentiale von Cr gegeben:

$$J_{Cr} = -K \frac{\Delta\mu_{Cr}}{\Delta x} \quad (6.2)$$

Mittels ThermoCalc werden mit der Datenbank TCNI5 die chemischen Potentiale von Cr in den „as sprayed“-Zusammensetzungen der BCs berechnet. Obwohl die Datenbank dafür konzipiert ist, Ni-bas. Legierungen zu simulieren, wird erwartet, dass die hier berechneten Werte für eine qualitative Abschätzung ausreichend sind.

Bei 900 °C wird für Amdry 386 ein Wert von -49 kJ/Mol berechnet, für Amdry 9954 ein Wert von -53 kJ/Mol. Der Unterschied entsteht wahrscheinlich dadurch, dass in Amdry 386 durch den höheren Al-Gehalt deutlich mehr β -Phase und damit weniger γ -Phase vorliegt. Die Cr-Löslichkeit ist in der β -Phase geringer als in der γ -Phase, was das chemische Potential von Cr erhöht. Das chemische Potential von Co-6Al-6W-18Cr-18Ni wird als -58 kJ/Mol berechnet.

Dies zeigt, dass $\Delta\mu_{Cr}$ für Proben mit Amdry 386 größer ist als für Proben mit Amdry 9954. Ein größeres $\Delta\mu_{Cr}$ kann nach Gleichung 6.2 zu einem größeren Fluss, also zu schnellerer Cr-Diffusion führen, wenn Δx konstant bleibt.

Wenn der Fluss konstant bleibt, würde ein größeres $\Delta\mu_{Cr}$ einen größeren Abstand Δx bedeuten. Dies entspricht einer größeren IDZ. Die Abschätzung beschreibt also für die mit Amdry 386 beschichteten Proben größere Mengen Cr in der IDZ, was sowohl die größere Fläche der W-reichen Phasen, als auch die Entstehung der Cr-reichen R-Phase

erklärt. Dass für die mit Amdry 386 beschichteten Proben außerdem eine dickere IDZ gemessen wird (siehe Abbildung 6.5), passt ebenfalls zu der vorgeschlagenen Erklärung.

6.1.4 Oxide an der Substrat-Bondcoat-Grenzfläche

In den bisherigen Kapiteln wird die Mikrostruktur der IDZ beschrieben und die auftretenden intermetallischen Phasen analysiert. Neben Letzteren entstehen an der Grenzfläche zwischen BC und Substrat Oxide, auf die an dieser Stelle genauer eingegangen wird. Die beschriebenen Oxide treten nicht ausschließlich bei ERBOCo-9W-Substrat auf, sondern werden analog bei allen untersuchten Proben mit sandgestrahlten Substraten beobachtet.

Durch das Sandstrahlen der Substratoberflächen entstehen Rückstände des Strahlguts Korund (α -Al₂O₃), das in Rückstreuelektronenbildern sehr deutlich dunkel zu erkennen ist. Daher werden die Rückstände oft zur Identifikation der ursprünglichen Bondcoat-Substrat-Grenzfläche nach Interdiffusion verwendet. Sie haben eine kantige, rissige Morphologie und sind gleichmäßig über die Grenzfläche verteilt. Oft liegen sie in Senken der Substratoberfläche, da sie beim Strahlen mit hoher Geschwindigkeit auf die Oberfläche treffen.

In unmittelbarer Nähe der mechanisch eingebrachten Al₂O₃-Körner entstehen während der Auslagerung der beschichteten Proben im BC weitere Oxide. Sie sind in RE-Bildern in den Abbildungen 6.11 und 6.10 markiert. Es wird im Folgenden versucht, sie mithilfe von EDX-Analysen und Kathodolumineszenz (KL) zu bestimmen.

Im Abstand von einigen μm zum Al₂O₃-Korn treten bei allen untersuchten BCs Y-reiche Oxide auf. Ein EDX-Spektrum ist exemplarisch in Abbildung 6.12a) zu sehen. Der Grauton im Rückstreuelektronenbild liegt im Bereich von γ - und β -Phasen was es schwer macht, die Körner zu erkennen. Sie emittieren jedoch ein KL-Signal. Dies ist in Abbildung 6.11 für Amdry 9954 und in Abbildung 6.10 für Amdry 386 zu sehen.

Die EDX-Analyse zeigt, dass die Körner aus Y und O bestehen. Auch geringe Mengen Al, Cr, Ni und Co werden detektiert. Dies kann jedoch auch darauf zurückgeführt werden, dass darunter liegende β - oder γ -Phase mitgemessen wird. Ein deutliches Al-Signal würde für Y-Aluminate sprechen. Das sind Y-Al-Granat (YAG, Y₃Al₅O₁₅), Y-Al-Perowskit (YAP, YAlO₃) und monoklines Y-Al-Oxid (YAM, Y₄Al₂O₉). Letzteres zeigt lediglich ein sehr schwaches Kathodolumineszenz-Signal und wird somit ausgeschlossen [113]. Sowohl YAG als auch YAM enthalten große Mengen von Al, allerdings ist das Al-Signal in Abbildung 6.12a) im Vergleich zu Y sehr schwach. Dies spricht dafür, dass die Quelle des Al-Signals tatsächlich eine metallische Phase unterhalb des Oxid-Korns ist.

Wenn Y-Aluminate ausgeschlossen werden können, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den Körnern um Y₂O₃ handelt. Y₂O₃ emittiert KL-Signal. Zudem zeigt das ge-

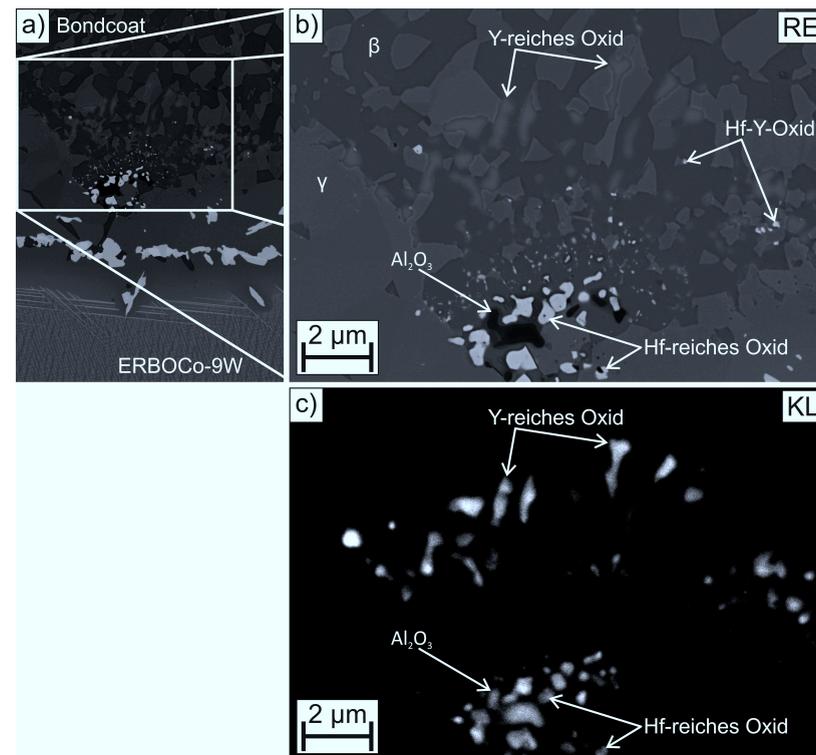


Abbildung 6.10: CoAlW-Probe beschichtet mit Amdry 386, anbindungsgeglüht und ausgelagert bei 900 °C für 500 Std. a) und b) Rückstreuelektronenbilder, c) Kathodolumineszenz

gemessene EDX-Spektrum starke Ähnlichkeit mit einem Y_2O_3 -Spektrum in Referenz [113]. Es ist zum Vergleich in Abbildung 6.12b) zu sehen.

Eine andere beobachtete Eigenschaft der Y_2O_3 -Körner ist, dass sie anscheinend sehr dünn sind. Bei Beschleunigungsspannungen von 8 kV sind die Körner teilweise gut sichtbar, bei 15 kV ist nur die darunterliegende β -Phase erkennbar. Die Beschleunigungsspannung für die RE-Bilder in den Abbildungen 6.11 und 6.10 beträgt 8 kV.

Bei Amdry 9954 sind Al_2O_3 -Körner und Y_2O_3 die einzigen Oxide, die im unteren BC auftreten, vgl. Abbildung 6.11. Amdry 386 enthält Hf als Legierungselement, was zu zwei weiteren Oxiden führt. Meist in direktem Kontakt mit den Al_2O_3 -Körnern tritt dort eine sehr helle Phase auf. Sie ist in Abbildung 6.10 als „Hf-reiches Oxid“ gekennzeichnet und emittiert KL-Signal. Ihr EDX-Spektrum in Abbildung 6.12d) zeigt, dass sie fast ausschließlich aus Hf und O besteht. Es ist davon auszugehen, dass es sich um HfO_2 handelt. Im Bereich zwischen Y_2O_3 und HfO_2 sind kleine, helle Körner zu sehen, die im Gegensatz zu den anderen beobachteten Oxiden kein KL-Signal emittieren. Die EDX-Analyse in Abbildung 6.12c) zeigt Hf, Y und O. Die einzige bekannte Verbindung dieser

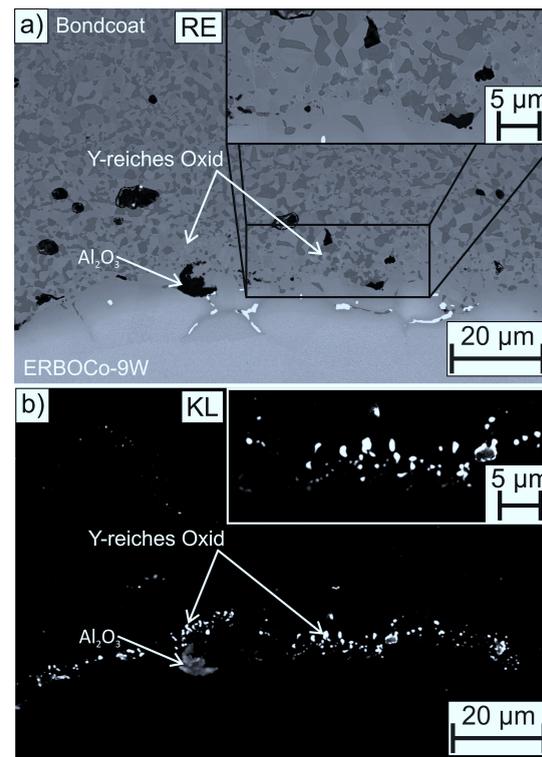


Abbildung 6.11: CoAlW-Probe beschichtet mit Amdry 9954, anbindungsgeglüht. a) Rückstreuungselektronenbild, b) Kathodolumineszenz

Elemente ist Y_2O_3 -HfO₂-Fluorit.

Im Folgenden wird eine Erklärung für die Entstehung der Y-Oxide vorgeschlagen. Die Reaktion $\frac{4}{3}Y + O_2 \rightarrow \frac{2}{3}Y_2O_3$ besitzt bei 900 °C eine freie Reaktionsenthalpie von ca. -1086 kJ/mol, die Reaktion $\frac{4}{3}Al + O_2 \rightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3$ ca. -902 kJ/mol [159, 160]. Die Differenz von 184 kJ/mol bedeutet, dass metallisches Y in der Lage ist, Al₂O₃ zu reduzieren. Das Al₂O₃-Korn führt sozusagen zu einem Sauerstoffpartialdruck im umgebenden Metall, der zwar sehr gering ist, aber ausreicht um Y zu oxidieren. Während der Auslagerung kommt es auch zur Diffusion von Y. Wenn es in die Nähe von Al₂O₃-Körnern kommt, oxidiert es durch Reduktion von Al₂O₃. Zurück bleibt metallisches Al, dessen lokale Anreicherung zur Entstehung von β -Phase in unmittelbarer Nähe zum Al₂O₃-Korn führt. Dies ist z.B. in Abbildung 6.10b) zu sehen.

Obwohl die Reaktion $Hf + O_2 \rightarrow HfO_2$ bei 900 °C nur um 1,5 kJ/mol geringer ist, als die o.g. von Al₂O₃, scheint für Hf ein analoger Effekt aufzutreten wie für Y. Allerdings führt der geringere Unterschied in den freien Reaktionsenthalpien dazu, dass Hf-haltige Oxide nur sehr nah an dem Al₂O₃-Korn entstehen. Dort ist der angenommene Sauerstoffparti-

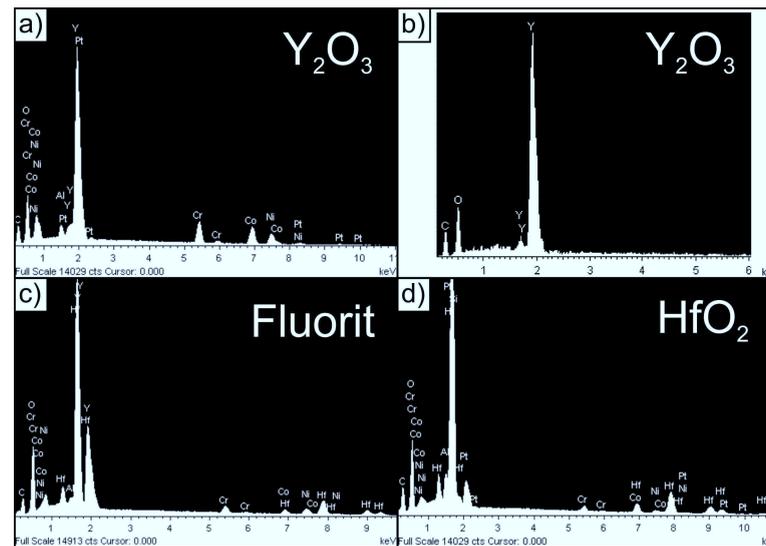


Abbildung 6.12: EDX-Spektren von verschiedenen Oxiden. a) Y₂O₃ in der Nähe eines Korund-Korns, b) EDX-Spektrum von Y₂O₃ in der Nähe der TGO, entnommen aus Referenz [113], c) Y₂O₃-HfO₂-Fluorit, d) HfO₂ in direktem Kontakt mit einem Korund-Korn.

aldruck höher als in dem Abstand wo Y oxidiert, so dass auch Hf mit der höheren freien Reaktionsenthalpie oxidieren kann.

In Abbildung 6.10a) fällt auf, dass das Al₂O₃-Korn nicht mehr die für Korund-Strahlgut übliche kantige, rissige Struktur besitzt, wie sie in Abbildung 6.11 zu sehen ist. Dabei kann sich um einen Sintereffekt handeln, der bei längerer Auslagerung zu runderen Körnern führt. Es kann aber auch auf das Verschwinden und Glätten des Kornes durch Reduktion zurückgeführt werden, was die vorgeschlagene Erklärung unterstützen würde.

6.2 Die multinäre Legierung ERBOCo-1

In diesem Kapitel werden Experimente mit der multinären Legierung ERBOCo-1 diskutiert. Bei dieser Legierung handelt es sich um eine Weiterentwicklung der γ/γ' -Superlegierung Co-9Al-9W (in At.%). Ihre chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 3.1 auf Seite 26 aufgeführt. So sind in dieser Legierung Ni und Cr enthalten. Dies kann das Interdiffusionsverhalten mit dem MCrAlY-BC beeinflussen.

Es werden Proben aus ERBOCo-1 geschliffen und anschließend mit Amdry 386 oder Amdry 9954 beschichtet. Die Proben werden einer Anbindungsglühung in Argon für 5 Std. bei 1050 °C gefolgt von 16 Std. bei 900 °C unterzogen. Dann erfolgt die Auslagerung an Luft zusammen mit den geschliffenen ERBO1-Proben bei 1044 °C für bis zu 1000 Std. Die mit ThermoCalc berechneten Aktivitäten bei 1044 °C sind in Abbildung 5.1 auf

Seite 72 aufgeführt. Die Ni-Aktivitäten von ERBOCo-1, Amdry 386 und Amdry 9954 ähneln sich, daher ist keine starke Diffusion in die eine oder andere Richtung zu erwarten. ERBOCo-1 weist eine höhere Co-Aktivität als die BCs auf, dafür sind die Cr- und Al-Aktivitäten geringer. Daher wird Co-Diffusion in Richtung BC und Cr- und Al-Diffusion in Richtung Substrat erwartet.

Im folgenden Kapitel 6.2.1 werden die BCs und die IDZ anhand von RE-Bildern und EDX-Analysen diskutiert. Bei den mit Amdry 386 beschichteten Proben entstehen W-reiche Phasen, auf die in Kapitel 6.2.2 genauer eingegangen wird. Außerdem werden sie mit den W-reichen Phasen in Kapitel 6.1.3 verglichen.

6.2.1 Entwicklung von Mikrostruktur und Dicke der Interdiffusionszone

Anhand von Querschliffen werden die TGO-Dicken und die VZ-Dicken bildoptisch gemessen. Die Werte sind identisch mit den in Abbildung 4.22 (Seite 66) respektive Abbildung 4.23 (Seite 68) gezeigten Werten für ERBO1-Substrat. Auch Röntgen-Diffraktogramme, die von den TGO-Oberflächen aufgenommen werden, zeigen keine Unterschiede. Daraus lässt sich schließen, dass der Einfluss des Superlegierungs-Substrats auf die Oxidation des Bondcoats bei 1044 °C für bis zu 1000 Std. gering ist. Darauf wird in Kapitel 7 näher eingegangen.

EDX-Analysen zeigen, dass es zu einer messbaren Diffusion von W, Ti und Ta in die VZ kommt. Für Amdry 386 werden nach 1000 Std. bei 1044 °C folgende typische Werte ermittelt: W \approx 0,8 At.%, Ti \approx 0,6 At.%, Ta \approx 0,3 At.%. Der hohe Anteil an W in der VZ hängt mit dem hohen W-Gehalt in der Superlegierung zusammen. Es können keine Anzeichen dafür gefunden werden, dass diese Elemente einen Einfluss auf die Oxidation des Bondcoats haben.

Simulationen mit ThermoCalc (Datenbank TCNI5) ergeben, dass die Elemente W, Ti und Ta in geringen Mengen die Mikrostruktur des Bondcoats kaum beeinflussen. Bei Al-Verarmung wird durch Ti- und Ta-Anreicherung die Entstehung von γ' -Phase gegenüber γ begünstigt. Dies ist allerdings eher bei ERBO1-Substrat relevant, das aus mehr Ta, weniger W und einer ähnlichen Menge Ti besteht.

Abbildung 6.13a) zeigt ein RE-Bild der IDZ zwischen ERBOCo-1 und Amdry 9954 nach 250 Std. bei 1044 °C, Abbildung 6.14a) die zwischen ERBOCo-1 und Amdry 386 nach 250 Std. Erkennbare Grenzen zwischen BC und Substrat sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die IDZ besteht bei allen untersuchten Proben fast ausschließlich aus γ -Phase, nicht aus β -Phase. Dies ist schon nach der Anbindungsglühung der Fall, wie in Abbildung 6.13b) für Amdry 386 zu sehen ist. Dort entstehen W-reiche Körner in einer γ -Phase, es ist keine β -Phase erkennbar.

Bei hohen Vergrößerungen sind feine Ausscheidungen zu erkennen, bei denen es sich wahrscheinlich um γ' -Phase handelt. An der in Abbildung 6.14b) durch einen Kreis

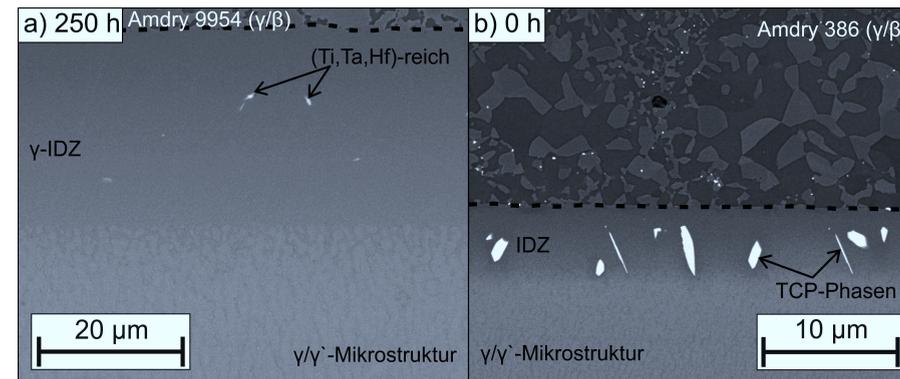


Abbildung 6.13: a) RE-Bilder der IDZ zwischen Amdry 9954 und ERBOCo-1 nach 250 Std. bei 1044 °C. b) RE-Bilder der IDZ zwischen Amdry 386 und ERBOCo-1 nach der Anbindungs-glühung.

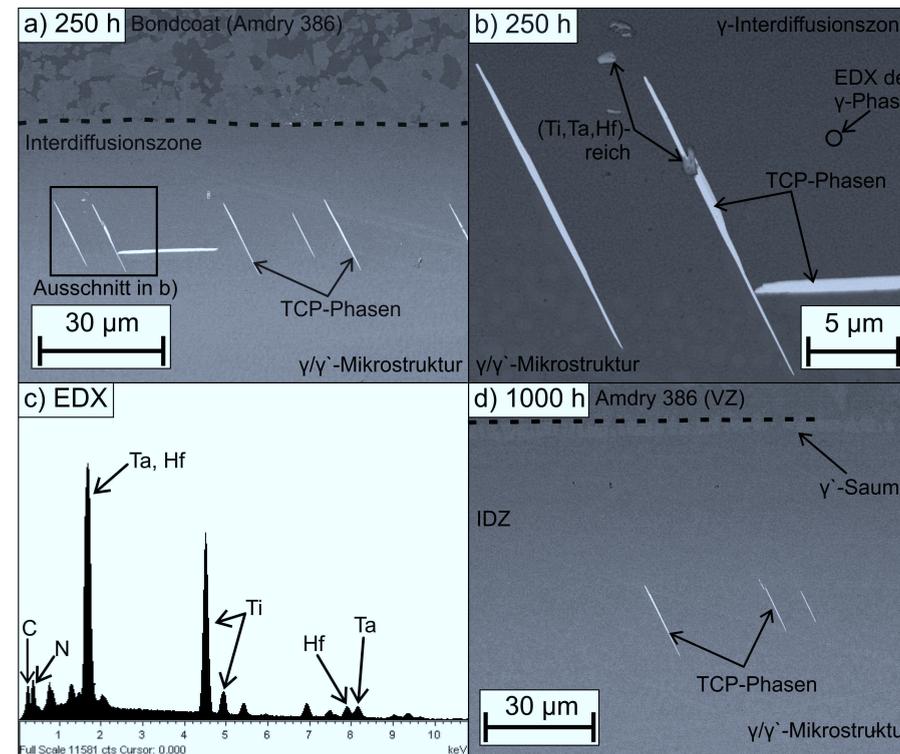


Abbildung 6.14: a) und b) RE-Bilder der IDZ zwischen Amdry 386 und ERBOCo-1 nach 250 Std. bei 1044 °C, c) EDX-Spektrum der Ti -, Ta - und Hf -reichen Körner, d) RE-Bild der IDZ zwischen Amdry 386 und ERBOCo-1 nach 1000 Std. bei 1044 °C.

markierten Position wird mittels EDX die chemische Zusammensetzung Co-34Ni-15Cr-8Al-5W-1Ti-1Ta (in At.%) bestimmt und mit ThermoCalc das Phasengleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Je nach Datenbank ist die γ' -Phase demnach bei Temperaturen unterhalb von 990 °C (TCNI5) bzw. 1030 °C (TTNI7) stabil. Bei Abkühlung scheidet sich die γ' -Phase üblicherweise sehr schnell aus der γ -Phase aus. Die Entstehung der feinen γ' -Phase in der IDZ ist demnach auf den Abkühlungsprozess zurückzuführen. Ein ähnlicher Effekt ist auch bei ERBO1 zu beobachten.

Die IDZ von ERBOCo-1 besteht unabhängig von BC und Auslagerungszeit fast ausschließlich aus der γ -Phase. Insbesondere entsteht bei kurzen Auslagerungszeiten nicht wie bei den anderen untersuchten Superlegierungen β -Phase, vgl. Abbildung 6.13b). Möglicherweise gibt es dabei einen Zusammenhang mit dem geringen Al-Gehalt in ERBOCo-1. Webler et al. untersuchten eine Co-bas. Superlegierung, dessen chemische Zusammensetzung mit ERBOCo-1 bis auf den Ni-Gehalt übereinstimmt [87]. Sandgestrahlt und beschichtet mit Amdry 9954 wurden Proben bei 1000 °C für 200 Std. ausgelagert. Auch hier entsteht eine IDZ, die ausschließlich aus γ -Phase besteht. Damit scheint sicher, dass die Mikrostruktur der IDZ durch das Substrat bestimmt wird. Eine mögliche Ursache ist der geringe Ni-Gehalt im Substrat. Wie anhand von Abbildung 4.9 in Kapitel 4.2 illustriert wird, ist die β -Phase üblicherweise reich an Ni. Dies trifft auch auf β -Körner in der IDZ zwischen BC und ERBOCo-9W zu. Das Element kann grundsätzlich gegen Co getauscht werden, aber es scheint, als sei Ni in der β -Phase energetisch günstiger.

Bei den mit Amdry 386 beschichteten und für 500 und 1000 Std. ausgelagerten Proben entsteht ein dünner γ' -Saum zwischen BC und IDZ, zu sehen in Abbildung 6.14d). Eine EDX-Analyse des Saums bei der Probe nach 1000 Std. ergibt 52Ni-20Co-16Al-5Cr-2Ti-1Ta-2W-1Si in At.%. Er enthält demnach viel Ni und Al, aber vergleichsweise wenig Co und W. Dies zeigt, dass es sich bei dem Saum um γ' -Ni₃Al handelt, das durch Anreicherung der Elemente aus dem BC entsteht. Es ist von der γ' -Phase des Substrats zu unterscheiden, bei der es sich um Co₃(Al,W) handelt. Wie bereits erläutert bewirkt der hohe Co-Gehalt im Substrat, dass die γ -Phase gegenüber γ' -Ni₃Al stabiler ist, auch wenn Al und Cr eindiffundieren. Daher entstehen nicht wie beim ERBO1-Substrat Ni₃Al-Würfel in der IDZ, sondern ein Streifen am oberen Rand, wo der Co-Gehalt gering genug ist.

In den IDZ aller beschichteten ERBOCo-1-Proben treten vereinzelt kleine Ti-, Ta- und Hf-reiche Körner mit einer blockartigen Mikrostruktur auf. Sie sind in Abbildung 6.13 a) und Abbildung 6.14 b) gekennzeichnet. In der IDZ von beschichtetem ERBO1 sind ebenfalls Ti/Ta-reiche Körner zu sehen. Sie sind in den Abbildungen 5.2 (Seite 74) und 5.5 (Seite 78) markiert und werden in Kapitel 5.1 diskutiert. Referenzen [138] und [80] legen nahe, dass es sich um Carbide handelt. Dies kann anhand eines gemessenen EDX-Spektrums weder mit Sicherheit bestätigt, noch widerlegt werden.

Für die Körner in der IDZ von ERBOCo-1 ist in Abbildung 6.14c) ein repräsentatives EDX-Spektrum zu sehen. Deutlich sind die Signale von Ta, Ti und Hf zu erkennen und entsprechend markiert. Nicht markierte Reflexe sind der umgebenden γ -Phase zuzuordnen. Kohlenstoff und Stickstoff zeigen schwache Signale am linken Rand des Spektrums. Kohlenstoff tritt durch Verunreinigungen auf, daher kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die Körner Kohlenstoff enthalten und demnach wie in Referenzen [138] und [80] Carbide sind. Das Stickstoff-Signal würde darauf hindeuten, dass es sich um ein Nitrid handelt, allerdings ist es relativ schwach und nicht eindeutig zuzuordnen. Eine Analyse mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie wäre dafür nötig.

In der ähnlichen Legierung ERBOCo-0 wurden bereits Ti-, Ta- und Hf-reiche Laves-Phasen gefunden [99]. Diese weisen jedoch einen Co-Gehalt von über 50 At.% auf, was für die vorliegenden Phasen ausgeschlossen werden kann.

Die bildoptisch ermittelte Dicke der IDZ ist in Abbildung 6.15a) gegen die Auslagerungszeit aufgetragen. Sie ist für längere Auslagerung deutlich größer als bei den, ebenfalls geschliffenen, gemeinsam ausgelagerten ERBO1-Proben. Diese IDZ-Dicken sind in Abbildung 5.11 unterhalb der gestrichelten Linie zu sehen. Dort ist auch zu erkennen, dass die sandgestrahlten ERBO1-Proben nach 1000 Std. Auslagerung ähnliche IDZ-Dicken entwickeln wie die geschliffenen ERBOCo-1-Proben.

Dies kann verschiedene Gründe haben. Die IDZ-Dicke hängt stark von den beteiligten chemischen Zusammensetzungen ab. So kann sie dicker sein, wenn sich die γ' -Phase be-

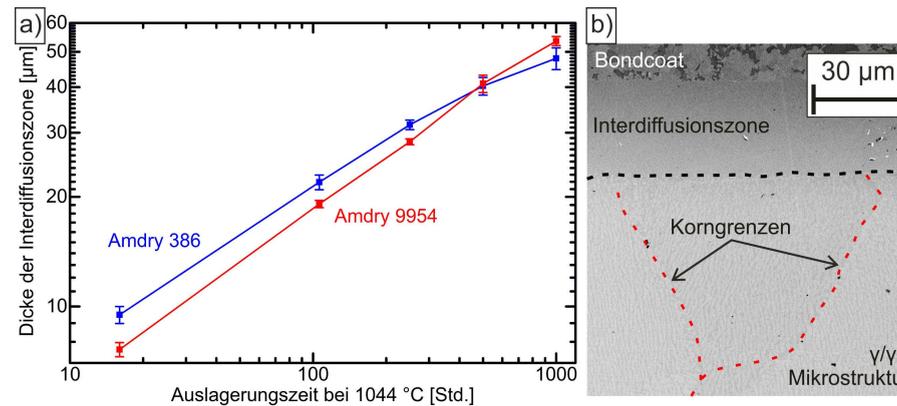


Abbildung 6.15: a) Die bildoptisch ermittelten Dicken der Interdiffusionszonen der durchgeführten Messungen bei $1044\text{ }^\circ\text{C}$. Verschiedene Bondcoat-Legierungen sind in verschiedenen Farben dargestellt. Die Fehler sind die Standardabweichungen der Messungen. b) REM-Bild der IDZ und des darunter liegenden Substrats mit eingezeichneten Korngrenzen. Die Korngrenzen sind durch die unterschiedlichen Orientierungen der γ' -Strukturen in den einzelnen Körnern zu erkennen. Der BC der Probe ist Amdry 386, sie wurde für 250 Std. ausgelagert.

Tabelle 6.3: Ratenkonstanten k_{IDZ} und Verschiebungen t_0 auf der Zeitachse der IDZ-Dicken x_{IDZ} zwischen ERBOCo-1 und den untersuchten Bondcoats nach Gleichung 5.1.

| Bondcoat | Vorbehandlung | k_{IDZ} [m] | t_0 [Std.] |
|------------|---------------|----------------------------------|--------------|
| Amdry 386 | geschliffen | $(2,77 \pm 0,17) \times 10^{-8}$ | -18 ± 17 |
| Amdry 9954 | | $(2,90 \pm 0,05) \times 10^{-8}$ | -6 ± 3 |

reits bei leichten Veränderungen der chemischen Zusammensetzung auflöst, wie es bei ERBOCo-9W der Fall ist.

Außerdem wird beobachtet, dass die IDZ bei sandgestrahlten Substratoberflächen größer als bei geschliffenen Substratoberflächen ist, da durch Sandstrahlen das Einkristall-Substrat rekristallisiert. In RE-Bildern der ERBOCo-1-Proben fallen jedoch vereinzelt Korngrenzen im Substrat unter der IDZ auf. Diese sind in der γ/γ' -Mikrostruktur manchmal gut zu erkennen, da die γ' -Würfel nach dem Kristallgitter ausgerichtet sind. In Abbildung 6.15b) ist ein REM-Bild zu sehen, auf dem die Korngrenzen sichtbar sind. Sie sind durch rot gestrichelte Linien gekennzeichnet. Das Auftreten von Korngrenzen im Substrat zeigt, dass es sich nicht um einkristallines Material handelt. Dies könnte daran liegen, dass die Proben aus dem Anguss stammen, wo solche Fehler auftreten können. Außerdem würden Korngrenzen die dicken IDZ erklären.

Analog zu Gleichung 5.1 auf Seite 84 kann die IDZ-Dicke mit einem parabolischen Verlauf angepasst werden und Ratenkonstanten k_{IDZ} sowie Verschiebungen t_0 auf der Zeitachse ermittelt werden. Die so berechneten Werte sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Ein Vergleich mit den Ratenkonstanten für geschliffenes und sandgestrahltes ERBO1 in Tabelle 5.1 zeigt Ähnlichkeit mit den sandgestrahlten Proben. Sie stimmen für Amdry 386 im Rahmen der Fehlergrenzen überein, kommen aber auch für Amdry 9954 den Werten für sandgestrahlte Proben deutlich näher als denen für geschliffene Proben. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür dass es sich bei ERBOCo-1 um polykristallines Material handelt. Wie bei ERBO1 ist für ERBOCo-1 die Ratenkonstante für Amdry 9954 etwas größer als die für Amdry 386, hier gibt es allerdings eine Übereinstimmung im Rahmen der Fehlergrenzen. Die Ergebnisse für t_0 sind bei ERBOCo-1 deutlich geringer als bei ERBO1. Eine mögliche Ursache ist die um 60 °C geringere Temperatur beim ersten Schritt der Anbindungsglühlung. Allerdings ist die Temperatur des zweiten Schritts für ERBOCo-1 um 30 °C höher und fast doppelt so lang. Daher ist wahrscheinlicher, dass γ' -Phasenstabilität und die chemischen Zusammensetzungen der Substrate zu unterschiedlichen Werten für t_0 führen.

6.2.2 W-reiche Phasen im Vergleich mit beschichtetem ERBOCo-9W

Bei den mit Amdry 9954 beschichteten Proben treten in der IDZ zu keinem Auslagerungszeitpunkt TCP-Phasen auf. Bei den Proben mit Amdry 386 kommt es vereinzelt zur Entstehung von W-reichen Phasen, bei denen es sich wahrscheinlich um TCP-Phasen handelt. Diese treten lokal gehäuft auf, wie in Abbildung 6.14d) an der für 1000 Std. ausgelagerten Probe zu sehen ist. Sie haben meist, aber nicht ausschließlich, eine nadelartige Geometrie. Besonders nach der Anbindungsglühung und für kurze Auslagerungsdauern sind blockartige Körner zu erkennen, siehe Abbildung 6.13b).

Die hellen, in Abbildung 6.14 als TCP-Phasen gekennzeichneten Körner werden mittels EDX analysiert. In Tabelle 6.4 sind repräsentative Zusammensetzungen für verschiedene Auslagerungsschritte zusammengestellt. Die gemittelte Zusammensetzung über 14 EDX-Spektren ist Co-28W-17Cr-14Ni-3Ta-1Al in At.%. Der Cr-Gehalt variiert am stärksten und liegt je nach Abstand zum BC und Dauer der Auslagerung zwischen 9 und 20 At.%. Für längere Auslagerung ist eine Tendenz zu geringeren Cr-Gehalten erkennbar, während der Ni-Gehalt ansteigt. ThermoCalc-Simulationen mit der Datenbank TCNI5 legen nahe, dass es sich um die μ -Co₇W₆-Phase handelt.

Die TCP-Phasen treten nicht gleichmäßig über die BC-Substrat-Grenzfläche verteilt auf, sondern lokal gehäuft. Der Grund dafür sind wahrscheinlich die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen von Dendritenkern und interdendritischem Bereich. Bei der ähnlichen Legierung ERBOCo-0 wurde starke Anreicherung von W im Dendritenkern gemessen [110]. Die untersuchten TCP-Körner besitzen einen durchschnittlichen W-Gehalt von 28 At.%. Offensichtlich spielt W eine wichtige Rolle bei der Entstehung dieser Phasen.

Eine Möglichkeit, die Phase der W-reichen Körner zu identifizieren sind Strukturkarten. Die Methode der Strukturkarten berechnet auf Basis der chemischen Zusammensetzung die durchschnittliche Anzahl Valenzelektronen sowie die relative Raumaufüllung der verschiedenen Atome und stellt diese beiden Größen gegeneinander aufgetragen

Tabelle 6.4: Chemische Zusammensetzungen von TCP-Körnern in der TCP-Phasen-Zone unter der IDZ von geschliffenem ERBOCo-1 mit Amdry 386. Die Angaben sind in At.%.

| Auslagerungs- dauer | Al | Cr | Co | Ni | Ta | W | Vermutete Phase |
|------------------------|---------|----|----|----|----|----|--------------------|
| | in At.% | | | | | | |
| 0 Std. | 1 | 20 | 35 | 11 | 5 | 28 | μ -Phase |
| 16 Std. | 1 | 19 | 35 | 12 | 4 | 29 | |
| 106 Std. | 1 | 17 | 34 | 15 | 2 | 31 | |
| 250 Std. | 2 | 13 | 37 | 17 | 1 | 30 | |
| 1000 Std. | 3 | 12 | 37 | 18 | 1 | 29 | |

dar [161]. Verschiedene TCP-Phasen liegen in der Strukturkarte in semi-empirisch bestimmten Fenstern und können so bestimmt werden. Die Zuordnung kann allerdings bei überlappenden Fenstern unterschiedlicher Phasen mehrdeutig sein. Die hier verwendete Strukturkarte wurde von Seiser et al. bestimmt [162]. Sie wurde kürzlich für ERBOCo-9W und ERBOCo-0 verifiziert [99].

Um mit EDX gemessene chemische Zusammensetzungen in die Strukturkarte einzutragen werden als x-Koordinate die relative Raumaufüllung $\Delta V/\bar{V}$ und als y-Koordinate die durchschnittliche Anzahl Valenzelektronen \bar{N} folgendermaßen berechnet:

$$\bar{N} = \sum_i c_i N_i \quad (6.3)$$

$$\frac{\Delta V}{\bar{V}} = \sum_{i,j} c_i c_j \frac{|V_i - V_j|}{\frac{1}{2}(V_i + V_j)} \quad (6.4)$$

In Gleichung 6.3 ist \bar{N} die Summe der mit den molaren Anteilen c_i der Atomsorten gewichteten Valenzelektronenzahlen N_i aller i enthaltenen Atomsorten. In Gleichung 6.4 fließt die Differenz der Volumina V von zwei verschiedenen Atomsorten i und j ein. Auch hier wird mit dem molaren Anteil c_i gewichtet. Die Auftragung von \bar{N} gegen $\Delta V/\bar{V}$ erlaubt die Identifizierung von Fenstern, in denen bestimmte TCP-Phasen üblicherweise auftreten. In Abbildung 6.16 sind die gefundenen TCP-Phasen in die Strukturkarte aus Referenz [162] eingetragen, wobei die oben beschriebenen W-reichen Körner als lila „X“

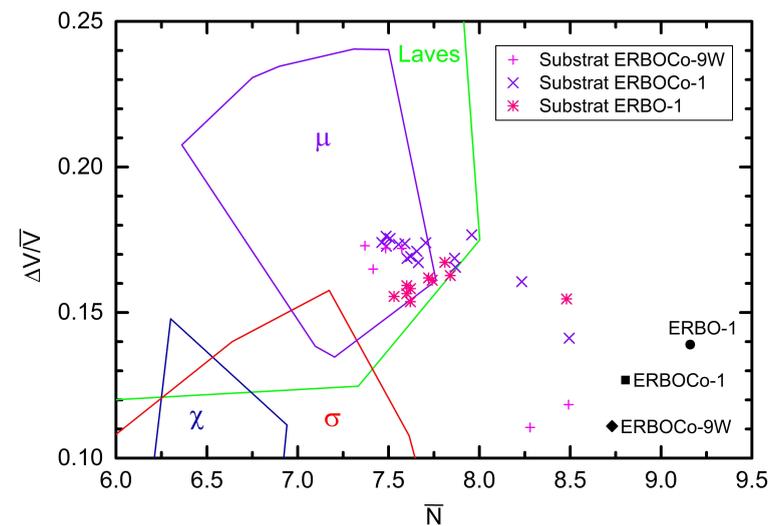


Abbildung 6.16: Strukturkarte mit Positionen der gemessenen TCP-Phasen aus den IDZ von Superlegierungen beschichtet mit Amdry 386 sowie nominelle Werte der verwendeten Superlegierungen in Schwarz.

gekennzeichnet sind. Die Positionen der in dieser Arbeit verwendeten Superlegierungen sind ebenfalls eingetragen.

Die meisten W-reichen Körner liegen im μ -Phasenfenster. Einige liegen im Bereich zwischen diesem Fenster und den Positionen der Superlegierungs-Substrate. In diesen Fällen ist das Messvolumen größer als die gemessene Nadel. Da TCP-Nadeln teilweise sehr dünn sind, kann es passieren, dass die umgebende Matrix-Phase mitgemessen wird. Das Resultat ist eine Superposition der beiden chemischen Zusammensetzungen und der entsprechende Punkt in der Strukturkarte liegt zwischen den Positionen der beiden reinen Phasen. Ein Vergleich mit Gleichungen 6.3 und 6.4 zeigt, dass für \bar{N} die Verschiebung linear mit dem Verhältnis der beiden Phasen zusammenhängt, für $\Delta V/\bar{V}$ jedoch nicht. Das Fenster der μ -Phase liegt im deutlich größeren Fenster der Laves-Phase. Es ist daher auf Basis der Strukturkarte nicht auszuschließen, dass es sich um Laves-Phasen handelt. Der hohe W-Gehalt sowie die Tatsache, dass Ti und Hf nicht enthalten sind, deuten jedoch auf die μ -Phase hin. Abbildung 6.16 enthält außerdem Punkte von TCP-Phasen, aus der IDZ anderer Substrate. Die rosa „+“ kennzeichnen beschichtete ERBOCo-9W-Proben. Die pinken Sterne beziehen sich auf TCP-Phasen im Ni-basierten ERBO1-Substrat. Die meisten Werte befinden sich im oder in unmittelbarer Nähe des μ -Fensters.

7 Ergebnisse und Diskussion Teil 4: Vergleich zwischen Co-basierten und Ni-basierten Superlegierungen

In Kapitel 4, 5 und 6 werden Mikrostruktur und Oxidation von verschiedenen MCrAlY-BCs sowie ihre Interdiffusion mit Ni- bzw. Co-basierten Superlegierungen analysiert und diskutiert. Eines der Ziele dieser Arbeit ist, für die präsentierten Experimente charakteristische Unterschiede zu identifizieren, die auf das jeweilige Superlegierungs-Substrat zurückzuführen sind. Gleichzeitig ist es von Interesse, herauszufinden, auf welche Größen das Substrat keinen Einfluss ausübt.

In diesem Kapitel wird ein Vergleich zwischen Co- und Ni-basierten Substraten gezogen. Im Vordergrund steht dabei der Vergleich von ERBO1 und ERBOCo-1, da die Auslagerungstemperatur von 1044 °C für diese beiden Legierungen identisch ist. Für ERBOCo-9W beträgt sie dagegen 900 °C. Da die Co-bas. Superlegierungen lediglich mit Amdry 386 und Amdry 9954 untersucht werden, sind die Sicoat-BCs von dem Substrat-Vergleich ausgeschlossen.

Abbildung 7.1 zeigt Röntgendiffraktogramme der Oberfläche von Amdry 9954 nach 1000 Std. Oxidation bei 1044 °C in Luft. Das eine Diffraktogramm stammt von der Probe mit ERBO1-Substrat, das andere von der mit ERBOCo-1-Substrat. Beide zeigen α -Al₂O₃-Reflexe, Spinelle und das Signal des darunterliegenden verarmten BCs. Auch das schwache Signal von YAlO₃-YAP entsteht bei beiden Systemen. Es ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Diffraktogrammen zu erkennen.

In der VZ treten dagegen Unterschiede abhängig vom Substrat auf. Tabelle 7.1 zeigt mit EDX in der VZ von Amdry 386 gemessene chemische Zusammensetzungen. Für die Untersuchungen werden Proben nach 500 Std. Auslagerung gewählt. Es werden Messpositionen im oberen Teil der VZ etwa 10 µm unterhalb der TGO gewählt. Die Ergebnisse zeigen, dass nach 500 Std. Auslagerung alle Legierungselemente des Substrats auch im oberen Teil des BCs nachgewiesen werden können. Die einzigen Ausnahmen bilden Hf und Y, die sehr reaktiv sind. Es ist unwahrscheinlich, dass sie den oberen BC erreichen, ohne in die TGO eingebaut zu werden.

Die Konzentrationen von W, Re, Mo, Ti und Ta sind geringer als 1 At.%. Damit liegen sie im Bereich der Messgenauigkeit der EDX-Messung. Die Angabe auf eine Dezimal-

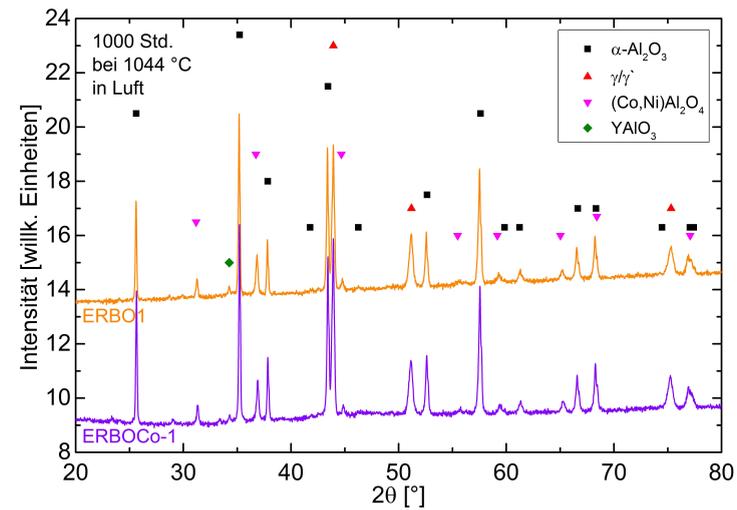


Abbildung 7.1: Röntgen-Diffraktogramme von Amdry 9954 auf ERBO1 (oben) bzw. ERBOCo-1 (unten) nach 1000 Std. bei 1044 °C in Luft.

Tabelle 7.1: Mit EDX gemessene chemische Zusammensetzungen der VZ von Amdry 386 nach 500 Std. bei 1044 °C an Positionen ca. 10 µm unterhalb der TGO.

| Substrat | Chemische Zusammensetzung der VZ in At.% | | | | | | | | | |
|----------|--|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Ni | Co | Cr | Al | Si | W | Re | Mo | Ti | Ta |
| ERBO1 | 44,9 | 21 | 20 | 11 | 1 | 0,7 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,5 |
| ERBOCo-1 | 40,3 | 29 | 16 | 11 | 2 | 0,8 | - | - | 0,6 | 0,3 |

stelle ist mit Vorsicht zu betrachten. In Tabelle 7.1 ist zu erkennen, dass in der VZ von ERBO1 mehr Ti als Ta enthalten ist, während es bei ERBOCo-1 andersherum ist. Dies entspricht auch den Verhältnissen von Ti und Ta im jeweiligen Substrat. Ähnlich verhält es sich mit den Elementen W, Re und Mo bei ERBO1.

Deutlich signifikanter sind allerdings die Unterschiede bei den Elementen Co und Cr. Offensichtlich kommt es während der Auslagerung zu starker Co-Diffusion von ERBOCo-1 in den BC, so dass der Co-Gehalt von ursprünglich 18,8 At.% auf 29 At.% ansteigt. Aufgrund dieser Anreicherung kommt es in der VZ nicht zur Entstehung der γ' -Phase, die für die ERBO1-Probe in der VZ von Amdry 386 auftritt. Doch auch für ERBO1-Substrat reichert sich der Co-Gehalt leicht an. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass Ni in der β -Phase im nicht verarmten Teil des BCs gebunden ist (vgl. Abbildung 4.9 auf Seite 51).

Die starke Co-Anreicherung in der VZ könnte bei ERBOCo-1-Proben dazu führen, dass die Oxidationsrate gegenüber ERBO1-Proben ansteigt. Ein solcher Effekt wird einer

Erhöhung des Co-Gehalts in MCrAlYs zugeschrieben [54]. Auf Basis vorliegenden Untersuchung kann dies allerdings nicht geschlossen werden.

Der Cr-Gehalt von Amdry 386 vor der Auslagerung beträgt 16 At.%. Demnach reichert sich Cr für ERBO1-Proben in der VZ an, während es bei ERBOCo-1-Proben konstant bleibt. Es ist unwahrscheinlich, dass dies auf Interdiffusion mit dem Substrat zurückzuführen ist. Wie in Abbildung 5.1 auf Seite 72 zu erkennen ist, sind die Cr-Aktivitäten in den Substraten deutlich geringer als in den BC-Legierungen. Der Grund für den hohen Cr-Gehalt ist die höhere Cr-Löslichkeit in der γ -Phase gegenüber der β -Phase. Letztere ist nach 500 Std. noch nicht vollständig verarmt. So wirkt die γ -reiche VZ als Cr-Senke. Es ist zudem erwähnenswert, dass unabhängig vom Substrat der Al-Anteil in der VZ bei 11 At.% liegt.

In Kapitel 6.2.1 werden die aus der IDZ-Dicke berechneten Ratenkonstanten von ERBO1 und ERBOCo-1 verglichen. Es ist festzustellen, dass die Ratenkonstanten der geschliffenen ERBOCo-1-Proben größer als die von geschliffenen und sandgestrahlten ERBO1-Proben sind. Möglicherweise entstehen in ERBOCo-1 größere IDZ als in geschliffenem ERBO1, da Korngrenzen im Substrat auftreten. Dies erklärt jedoch nicht die Abweichung von den sandgestrahlten ERBO1-Proben. Möglicherweise bedeutet dies, dass das γ/γ' -Gefüge in der Co-bas. Superlegierung weniger stabil bei Interdiffusion ist, als das γ/γ' -Gefüge in der Ni-bas. Superlegierung.

Bei den TCP-Körnern, die in ERBO1 und ERBOCo-1 durch Interdiffusion entstehen, scheint es sich primär um die μ -Phase zu handeln. Diese Phase tritt auch bei ERBOCo-9W auf. In der Strukturkarte in Abbildung 6.16 auf Seite 117 liegen sie nahe beieinander in der rechten unteren Ecke des μ -Phasenfensters. Die chemischen Zusammensetzungen von repräsentativen TCP-Phasen sind in Tabelle 5.2 (Seite 89) für ERBO1 und in Tabelle 6.4 (Seite 116) für ERBOCo-1 zusammengestellt.

Ein offensichtlicher Unterschied ist, dass für μ -Körner in ERBO1 das Verhältnis von Ni zu Co deutlich größer ist als in ERBOCo-1. Außerdem sind für ERBO1 neben W auch Re und Mo in der μ -Phase enthalten. Summiert sind bis zu 38 At.% dieser Elemente enthalten, mehr als die bis zu 31 At.% W in den ERBOCo-1-Proben. Ein Literaturvergleich zeigt, dass die μ -Phase in vielen verschiedenen Superlegierungen auftritt [95–97, 133, 136, 143], dabei ist die chemische Zusammensetzung stark variabel und passt sich der entsprechenden Superlegierung an.

Ein bedeutenderer Unterschied zwischen den beiden Superlegierungen ist bei den TCP-Phasen zu beobachten. Bei ERBOCo-1 entstehen wenige TCP-Phasen in und unter der IDZ. Für ERBO1 ist die Dicke der TCP-Phasen-Zone unterhalb der IDZ in Abbildung 5.14 auf Seite 90 dargestellt.

Für ERBOCo-9W werden die TCP-Phasen über ihre Fläche quantifiziert. Diese wird durch die Breite des analysierten Bildbereichs dividiert. So entsteht eine charakteristi-

sche Fläche der TCP-Körner pro μm analysierter Probenlänge. Sie ist für ERBOCo-9W in Abbildung 6.9 auf Seite 106 gegen die Auslagerungsdauer aufgetragen. Anschaulich entspricht diese Größe der Dicke einer Schicht, die sich homogen mit konstanter Dicke über die gesamte Probe erstrecken würde und die gleiche Fläche wie die gemessenen TCP-Phasen besitzt.

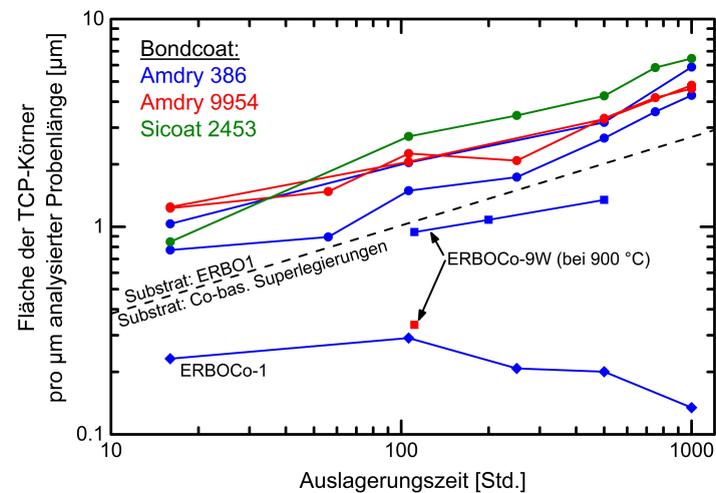


Abbildung 7.2: Die Fläche der W-reichen Körner pro μm analysierter Probenlänge aufgetragen gegen die Auslagerungszeit für verschiedene Ni- und Co-bas. Substrate. Die Auslagerungstemperatur beträgt $1044\text{ }^\circ\text{C}$ für ERBO1 und ERBOCo-1. ERBOCo-9W hat mit $900\text{ }^\circ\text{C}$ eine davon abweichende Auslagerungstemperatur.

In Abbildung 7.2 ist diese Größe für die geschliffenen ERBO1-Proben, die ERBOCo-9W-Proben sowie die ERBOCo-1-Proben mit Amdry 386 gegen die Auslagerungsdauer doppellogarithmisch aufgetragen. Der direkte Vergleich illustriert quantitativ, dass ERBO1 deutlich mehr zur TCP-Phasen-Entstehung neigt als ERBOCo-1.

Für ERBOCo-0 wurde dieser Effekt bereits von Webler et al. beobachtet [87]. Dort entstanden zwischen ERBOCo-0 und Amdry 9954 nach 200 Std. bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ keine TCP-Phasen analog zu ERBOCo-1 mit Amdry 9954 in der vorliegenden Arbeit. Lediglich mit Amdry 386 kommt es hier zu leichter TCP-Phasen-Entstehung.

Rae et al. beobachteten, dass in Ni-bas. Superlegierungen die Entstehung von σ -Phase zurückgeht, wenn der Co-Gehalt erhöht wird [97]. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Erhöhung des Co-Gehalts die Gitterkonstante der γ -Phase verändert, so dass die Fehlanpassung zur σ -Phase erhöht und dessen Nukleation verhindert wird. Dies würde erklären, warum bei Co-bas. Substraten mit dem Ni-bas. BC Amdry 386 mehr TCP-Phasen entsteht: In der IDZ liegt durch Interdiffusion ein höherer Ni-Gehalt vor, was die

Nukleation von TCP-Phasen zu vereinfachen scheint.

Abbildung 7.2 zeigt, dass für Amdry 386 der TCP-Gehalt für längere Auslagerungen sogar zurückzugehen scheint. Es ist nicht gesichert, dass es sich dabei um einen Alterungseffekt handelt. Wahrscheinlich spielt eine Rolle, an welcher Stelle die Dendriten bei der Probenherstellung durchtrennt werden und wie das Verhältnis von Dendritenkern zu interdendritischem Bereich an der beschichteten Oberfläche der Superlegierung dadurch ist. Um diesen Effekt zu verifizieren wären Auslagerungen mit diversen untersuchten Proben pro Auslagerungsschritt nötig, was den Umfang dieser Arbeit übersteigt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit werden vier verschiedene Vakuum-plasmagespritzte MCrAlY-BCs an Luft ausgelagert, um BC- und substratspezifische Alterungsmechanismen zu studieren. Als beschichtete Substrate dienen drei verschiedene γ/γ' -Superlegierungen. Bei den untersuchten BCs handelt es sich um (1) die NiCoCrAlY-Legierung Amdry 386 mit Hf- und Si-Zusätzen, (2) die CoNiCrAlY-Legierung Amdry 9954, (3) die NiCoCrAlY-Legierung Sicoat 2422 mit 10,4 Gew.% Re und (4) die NiCoCrAlY-Legierung Sicoat 2453 mit 2,78 Gew.% Re. Ihre chemischen Zusammensetzungen sind in Tabelle 3.3 auf Seite 30 zusammengefasst. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf den BCs Amdry 386 und Amdry 9954.

Es wird die Mikrostruktur der BCs nach dem Plasmaspritzen sowie nach der Anbindungsglühlung analysiert. Nach dem Plasmaspritzen bestehen die BCs primär aus γ - und β -Phase mit einer unregelmäßigen Struktur, die durch schnelle Abkühlraten beim Plasmaspritzen entsteht. Die Anbindungsglühlung bewirkt bei den Re-freien BCs eine Homogenisierung und Ausscheidung einer blockartigen γ/β -Mikrostruktur. Die Entstehung der σ -Phase in Amdry 386 kann auf der Basis von ThermoCalc-Simulationen auf Abkühleffekte zurückgeführt werden.

Abkühleffekte spielen bei den Re-haltigen BCs eine deutlich größere Rolle, da Re eine Verlangsamung von Interdiffusions- und Nukleationsprozessen bewirkt [49]. Zudem treten hier neben γ und β weitere Phasen in der Mikrostruktur auf. Bei Sicoat 2422 wird die σ -Phase identifiziert, während bei Sicoat 2453 σ - oder α -Phase entsteht.

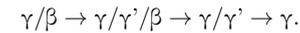
Alle untersuchten BCs werden an Luft bei 1044 °C quasi-isotherm ausgelagert. Sie werden nach bestimmten Auslagerungszeiten auf Raumtemperatur gekühlt, um Proben zu entnehmen (vgl. Tabelle 3.6, Spalte „Auslagerungszeiten“). Das Oxidationsverhalten wird mittels REM/EDX und XRD analysiert.

Auf allen BCs entstehen dichte α -Al₂O₃-TGOs mit feinen Ausscheidungen aus Y-Aluminat. Der Hf-haltige BC Amdry 386 zeichnet sich zudem durch die Entstehung von Y/Hf-Fluorit und möglicherweise HfO₂ aus. Dadurch entstehen wurzelartige TGO-Strukturen, die in den BC hineinwachsen. Die Hf-freien BCs bilden homogene TGOs aus. Bei allen BCs werden schon nach kurzen Auslagerungszeiten Risse in der TGO beobachtet, die aber nicht zum Abplatzen der Schicht führen.

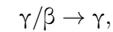
Aus den gemessenen TGO-Dicken werden Ratenkonstanten für das TGO-Wachstum ermittelt. Amdry 386 besitzt die höchste Ratenkonstante. Dies kommt durch den oxidationsbeschleunigenden Effekt von Hf zustande. Für Amdry 9954 wird eine ähnliche Ratenkonstante ermittelt wie für Sicoat 2422, während die von Sicoat 2453 etwas geringer ist. Die Streuung der gemessenen TGO-Dicken erschwert eine aussagekräftige Interpretation.

Das TGO-Wachstum führt zur Entstehung einer β -Verarmungszone unterhalb der TGO. Amdry 9954 bildet die größte VZ aus, da der Al-Gehalt in der Legierung gering ist. In Sicoat 2453 entsteht dagegen eine dünne VZ, was mit dem hohen Al-Gehalt und einem positiven Effekt von Re auf die Oxidation zusammenhängt [49, 54].

Die Al-Verarmung hat einen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung der BCs. Amdry 386 verarmt nach dem Schema



Der Grund für die Entstehung der γ' -Phase sind niedrige Co- und Cr-Gehalte in der Legierung. Amdry 9954 verarmt nach dem Schema



da in dieser Legierung mehr Co und Cr enthalten sind. In den VZ der Re-haltigen BCs ist ebenfalls keine γ' -Phase erkennbar. Bei diesen BCs reichert sich die spröde σ -Phase unter der TGO an. Dieser Effekt tritt bei Sicoat 2422 besonders stark auf. Die Anreicherung hat einen Einfluss auf die Rissausbreitung in der TGO.

Im nicht β -verarmten Teil von Sicoat 2422 verringert sich der σ -Anteil mit längerer Auslagerung. Dies hängt möglicherweise mit der sukzessiven Abnahme des Al-Gehalts zusammen.

Neben der BC-Mikrostruktur und der Oxidation bei 1044 °C wird die Interdiffusion der BCs mit γ/γ' -Superlegierungen untersucht. Es werden Experimente mit drei verschiedenen Superlegierungen durchgeführt. Die Ni-bas. Einkristall-Legierung ERBO1 wird mit jedem der vier o.g. BCs bei 1044 °C für bis zu 1000 Std. ausgelagert. Analoge Auslagerungen werden mit der Co-bas. Legierung ERBOCo-1 durchgeführt, jedoch lediglich mit den BCs Amdry 386 und Amdry 9954. Diese BCs werden auch für Experimente an der ternären Co-bas. Legierung ERBOCo-9W verwendet. Diese Proben werden bei 900 °C bis zu 500 Std. ausgelagert. Substrate werden vor dem Spritzen des BCs entweder sandgestrahlt oder geschliffen. Die chemischen Zusammensetzungen der Superlegierungen sind Tabelle 3.1 auf Seite 26 zu entnehmen.

Die Interdiffusionszone in sandgestrahltem ERBO1 besitzt für sehr kurze Auslagerungszeiten die gleiche Phasenzusammensetzung wie der BC. Der anbindungsgeglühte Zustand

und jener nach der ersten Auslagerung unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Mikrostruktur. Dafür gibt es thermodynamische Gründe: Bei den unterschiedlichen Temperaturen stellen sich unterschiedliche Phasengleichgewichte ein. So entsteht für Amdry 386 und Amdry 9954 nach der Anbindungsglühung die σ -Phase in der IDZ.

Mit längerer Auslagerung verarmt die β -Phase in der IDZ, während diese in das Substrat hinein wächst. Bei den Amdry-BCs und Sicoat 2422 verschwindet die β -Phase in der IDZ vollständig, bei Sicoat 2453 entsteht ein β -freier Saum an der IDZ-Unterkante. Die β -Verarmung hängt direkt mit der Al-Diffusion in das Substrat zusammen. Dabei wirkt sie in der IDZ als Al-Reservoir. Für Amdry 386 entsteht nach 750 Std. zudem eine β -VZ im unteren BC.

Nach β -Verarmung kommt es bei sandgestrahlten BCs zur Ausscheidung von γ' -Körnern in der IDZ. Hohe Co- oder Re-Gehalte im BC können dies auf den unteren Teil der IDZ beschränken. Dagegen entsteht keine γ' -Phase in der IDZ, wenn das Substrat vor dem Beschichten geschliffen wird, was wahrscheinlich mit der geringeren IDZ-Dicke zusammenhängt. Je größer der Abstand zum BC, umso größer ist der Einfluss der Substratelemente, die zur Entstehung von γ - und γ' -Phase neigen.

Die Dicke der IDZ wird anhand von parabolischen Ratenkonstanten verglichen. Deutlich ist der Unterschied zwischen sandgestrahlten und geschliffenen Substratoberflächen zu erkennen. Die Ratenkonstanten für sandgestrahlte Oberflächen sind abhängig von der BC-Legierung etwa doppelt so groß wie die Ratenkonstanten für geschliffene Oberflächen. Dabei sind die Werte für Amdry 9954 am größten, gefolgt von Amdry 386. Die Re-haltigen BCs entwickeln die kleinste IDZ.

Geschliffene ERBO1-Proben mit verschiedenen Kristallorientierungen [001], [100] und [110] zeigen keinen erkennbaren Einfluss der Orientierung auf IDZ-Dicke oder -Mikrostruktur bei Auslagerungen bis zu 1000 Std. bei 1044 °C.

Unter der IDZ entsteht die TCP-Phasen-Zone. Nadel- und blockartige TCP-Körner entstehen unter Auflösung der γ -Phase im Substrat. Sie sind reich an den schweren Elementen W und Re, enthalten aber auch viel Ni, Co und Cr. Vermutlich handelt es sich primär um μ -Phase. Es treten auch einzelne α -Körner auf, die sich durch einen besonders hohen Cr-Gehalt sowie Re auszeichnen.

Bei längerer Auslagerung wächst die TCP-Phasen-Zone in das ERBO1-Substrat hinein. Es wird vermutet, dass Al aus dem BC einen indirekten Einfluss auf die TCP-Phasen-Entstehung hat, da es die γ' -Phase unter Auflösung der γ -Phase stabilisiert. So werden W, Re und Mo frei, die für TCP-Phasen benötigt werden. Dies ist eine stark vereinfachte Darstellung. Die Entstehung von Phasengleichgewichten in Superlegierungen ist komplex und wird von allen interdiffundierenden Elementen gleichzeitig beeinflusst. Zudem ist die Entstehung von TCP-Phasen ein natürlicher Alterungsprozess vieler γ/γ' -Legierungen. Bei den geschliffenen ERBO1-Proben entstehen vom γ/γ' -Substrat unterscheidbare TCP-

Phasen-Zonen. Es ist kein Unterschied in Dicke und Mikrostruktur zwischen den verschiedenen BCs zu erkennen. In den sandgestrahlten ERBO1-Proben entstehen größere TCP-Phasen-Zonen. Zudem sind auch TCP-Phasen tief im Substrat sichtbar. Diese Bereiche wachsen mit der interdiffusionsinduzierten TCP-Phasen-Zone ab ca. 500 Std. Auslagerung zusammen.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die Art der Oberflächenvorbehandlung einen großen Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen BC und Superlegierung hat. Allerdings ist die mittels Sandstrahlen hergestellte raue Substratoberfläche nötig, um eine gute Anhaftung der Schicht zu gewährleisten. In Anbetracht der geringeren IDZ-Dicken und TCP-Phasen-Entstehung erscheint es sinnvoll, die Stärke der BC-Anhaftung durch Interdiffusion zu überprüfen.

Desweiteren werden Proben aus der ternären Co-bas. γ/γ' -Superlegierung ERBOCo-9W mit Amdry 386 und Amdry 9954 untersucht. Das Substrat wird vor der Beschichtung sandgestrahlt. Auslagerungen erfolgen bei 900 °C für bis zu 500 Std. Nach dieser Zeit ist keine Auflösung der γ/γ' -Mikrostruktur im Substrat fern des BCs zu erkennen. Es wird die Vergrößerung der γ' -Würfel beobachtet.

Die IDZ unterscheidet sich charakteristisch von der bei ERBO1 durch die Ausscheidung von W-reichen TCP-Phasen. Sie entstehen durch die Auflösung der W-reichen γ' -Phase. γ' -Co₃(W,Al) löst sich primär durch Anreicherung von Cr aus dem BC auf. Dies wird durch eine ThermoCalc-Simulation sowie einen Literaturvergleich gezeigt.

Für Amdry 9954 entsteht eine etwas dünnere IDZ sowie ein deutlich geringerer Anteil von W-reichen TCP-Phasen gegenüber Amdry 386. Mit einer Abschätzung der Gradienten des chemischen Potentials wird dies auf das Element Cr zurückgeführt, das für Amdry 9954 ein geringeres chemisches Potential besitzt als für Amdry 386. Daraus wird geschlossen, dass Amdry 9954 besser als BC für ERBOCo-9W geeignet ist.

Die W-reichen Phasen in der IDZ werden mittels TEM-Elektronenstreuung untersucht. Es treten mindestens zwei verschiedene Phasen auf, die μ -Phase und die σ -Phase. Das Entstehen der R-Phase kann auf Basis der durchgeführten Analysen nicht ausgeschlossen werden.

Bei sandgestrahlten Substraten bleiben Körner des Al₂O₃-Strahlguts an der Oberfläche zurück. Diese reagieren während der Auslagerungen mit den Legierungselementen Y und Hf des BCs. Anhand von ERBOCo-9W-Proben werden die Reaktionsprodukte identifiziert. Es kommt zur Entstehung von Y₂O₃, Y/Hf-Fluorit und HfO₂ unter Reduktion von Al₂O₃-Körnern. Abhängig von der freien Reaktionsenthalpie entstehen die verschiedenen Oxide in bestimmten Abständen zum Al₂O₃-Korn. Die Reaktionen können zur Verarmung von Y und Hf aus dem unteren BC führen. Ob dies einen signifikanten Einfluss auf die Y- und Hf-Reservoirs haben kann, ist bislang nicht geklärt.

Die Co-bas. Superlegierung ERBOCo-1 stellt eine Weiterentwicklung von ERBOCo-9W dar. Geschliffene Proben werden mit Amdry 386 und Amdry 9954 beschichtet. Auslagerungen an Luft erfolgen bei 1044 °C für bis zu 1000 Std.

Für die mit Amdry 9954 beschichteten Proben entstehen keine TCP-Körner in oder unter der IDZ. Letztere besteht fast ausschließlich aus der γ -Phase. Bei den mit Amdry 386 beschichteten ERBOCo-1-Proben entstehen W-reiche TCP-Körner in der γ -Matrix-IDZ. Sie sind lokal auf Positionen im Dendritenkern des Substrats beschränkt. Auch im Fall von ERBOCo-1 scheint unter diesem Gesichtspunkt Amdry 9954 die bessere Wahl für einen BC zu sein.

In der IDZ treten bei beiden BCs vereinzelt Ti-, Ta- und Hf-reiche blockartige Körner auf. EDX-Messungen legen nahe, dass es sich um Nitride handelt. In Proben mit ERBO1-Substrat treten ähnliche Ti- und Ta-reiche Körner auf. Hier lassen EDX-Messungen den Schluss zu, dass es sich um Carbide handelt. Dies lässt vermuten, dass ERBOCo-1 Kohlenstoff-Verunreinigen aufweist und ERBO1 Stickstoff-Verunreinigungen.

Für das Wachstum der IDZ zwischen ERBOCo-1 und BC werden parabolische Ratenkonstanten ermittelt. Sie ähneln denen für sandgestrahltes ERBO1. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich bei den ERBOCo-1-Proben um polykristallines Material handelt. Die Proben wurden aus dem Anguss eines Einkristall-Stabs hergestellt.

Anhand von Strukturkarten werden den chemischen Zusammensetzungen der W-reichen Körner Phasen zugeordnet. Demnach handelt es sich ausschließlich um μ -Phase.

Ein Vergleich der Superlegierungen ERBO1 und ERBOCo-1 beschichtet mit Amdry 386 oder Amdry 9954 liefert folgende Erkenntnisse. Unter Auslagerung bei 1044 °C an Luft sind keine Unterschiede im Oxidationsverhalten abhängig vom Substrat zu erkennen. Es werden identische Röntgendiffraktogramme sowie identische TGOs beobachtet.

Es treten Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der VZ auf. Die Anreicherung von Substrat-Elementen durch Interdiffusion ist deutlich zu erkennen. Dies fällt besonders bei der Co-Anreicherung für ERBOCo-1 auf. In der VZ von Amdry 386 wird dadurch die Entstehung der γ' -Phase unterdrückt. Im untersuchten Zeitbereich und mit den verwendeten Methoden ist keine Auswirkung auf die Oxidation erkennbar.

Ein quantitativer Vergleich der Fläche der TCP-Phasen zeigt, dass Co-bas. Superlegierungen deutlich weniger zur TCP-Phasen-Entstehung durch Interdiffusion neigen als die etablierte Legierung ERBO1 (bzw. CMSX-4). Es wird ein Unterschied von etwa einer Größenordnung in der Fläche der TCP-Phasen gemessen. Hinzu kommt, dass die Fläche der TCP-Phasen für ERBOCo-1 bei längerer Auslagerung nicht ansteigt, wie dies bei ERBO1 der Fall ist.

Co-bas. γ/γ' -Superlegierungen haben demnach verglichen mit Ni-bas. γ/γ' -Superlegie-

rungen einen entscheidenden Vorteil bei der Interdiffusion mit MCrAlY-Legierungen und besonders bei CoNiCrAlY-Legierungen. Aktuell stellen Co-bas. γ/γ' -Superlegierungen noch keine Alternative zu etablierten Ni-bas. Legierungen dar. Ihre γ' -Stabilität, ihre mechanischen Eigenschaften und ihr Oxidationsverhalten werden jedoch stetig weiterentwickelt. Wenn es zu einem Einsatz in Turbinenschaufeln kommt, werden die hier dokumentierten Unterschiede in der Interdiffusion eine Rolle spielen.

Literaturverzeichnis

- [1] REED, Roger C.: *The Superalloys - Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2012
- [2] SIMS, Chester T. ; STOLOFF, Norman S. ; HAGEL, William C.: *The Superalloys*. John Wiley & Sons, 1972
- [3] YOUNG, David: *High temperature oxidation and corrosion of metals*. Elsevier, 2008
- [4] LECHNER, Christof: *Stationäre Gasturbinen*. Springer, Berlin, 2010
- [5] SCHAFRIK, R ; SPRAGUE, R: Saga of gas turbine materials. In: *Advanced Materials & Processes* 162 (2004), S. 3:33–36, 4:27–30, 5:29–33, 6:41–46
- [6] DONACHIE, Matthew J. ; DONACHIE, Stephen J.: *Superalloys : A Technical Guide*. 2nd Edition. ASM International, 2002
- [7] BÜRGEL, Ralf: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*. Vieweg Braunschweig, 1998
- [8] ROOS, Eberhard ; MAILE, Karl: *Werkstoffkunde für Ingenieure*. Springer-Verlag, Berlin, 2011
- [9] GUPTA, K. P.: The Co-Cr-W (cobalt-chromium-tungsten) system. In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 27 (2006), Nr. 2, S. 178–183
- [10] POLLOCK, Tresa M. ; TIN, Sammy: Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure, and Properties. In: *Journal of Propulsion and Power* 22 (2006), Nr. 2, S. 361–374
- [11] SATO, J. ; OMORI, T. ; OIKAWA, K. ; OHNUMA, I. ; KAINUMA, R. ; ISHIDA, K.: Cobalt-Base High-Temperature Alloys. In: *Science* 312 (2006), Nr. 5770, S. 90–91
- [12] JIA, C. ; ISHIDA, K. ; NISHIZAWA, T.: Partition of alloying elements between γ (A1), γ' (L1₂), and β (B2) phases in Ni-Al base systems. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 25 (1994), Nr. 3, S. 473–485

- [13] ISHIDA, K. ; NISHIZAWA, T.: The Co-Cr (Cobalt-Chromium) System. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 11 (1990), Nr. 4, S. 357–370
- [14] SINHA, A. K.: Topologically Close-packed Structures of Transition-metal Alloys. In: *Progress In Materials Science* 15 (1972), Nr. 2, S. 81–185
- [15] KARUNARATNE, M. S. A. ; RAE, C. M. F. ; REED, R. C.: On the Microstructural Instability of an Experimental Nickel-Based Single-Crystal Superalloy. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001), Nr. 10, S. 2409–2421
- [16] BARROWS, R. G. ; NEWKIRK, J. B.: Phase Equilibria in the Co-Cr-W System with Special Emphasis on the R-Phase. In: *Metallography* 5 (1972), S. 515–541
- [17] YANG, S. Y. ; JIANG, M. ; LI, H. X. ; WANG, L.: Thermodynamic assessment of Co-Cr-W ternary system. In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21 (2011), Nr. 10, S. 2270–2275
- [18] MILLER, Jonathan D.: *Heat Extraction and Dendritic Growth during Directional Solidification of Single-crystal Nickel-base Superalloys*, University of Michigan, Diss., 2011
- [19] ELLIOTT, Andrew J.: *Directional Solidification of Large Cross-section Ni-base Superalloy Castings via Liquid-metal Cooling*, University of Michigan, Diss., 2005
- [20] SIMS, Chester T. ; STOLOFF, Norman S. ; HAGEL, William C.: *Superalloys II*. John Wiley & Sons, 1987
- [21] POLLOCK, T. M. ; DIBBERN, J. ; TSUNEKANE, M. ; ZHU, J. ; SUZUKI, A.: New Co-based γ - γ' High-temperature Alloys. In: *JOM* 62 (2010), Nr. 1, S. 58–63
- [22] BAUER, A. ; NEUMEIER, S. ; PYCZAK, F. ; SINGER, R. F. ; GÖKEN, M.: Creep properties of different γ' -strengthened Co-base superalloys. In: *Materials Science and Engineering: A* 550 (2012), S. 333–341
- [23] TITUS, M. S. ; SUZUKI, A. ; POLLOCK, T. M.: Creep and directional coarsening in single crystals of new γ - γ' cobalt-base alloys. In: *Scripta Materialia* 66 (2012), Nr. 8, S. 574–577
- [24] WILSON, B. ; HICKMAN, J. ; FUCHS, G.: The effect of solution heat treatment on a single-crystal Ni-based superalloy. In: *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 55 (2003), Nr. 3, S. 35–40
- [25] BAUER, A. ; NEUMEIER, S. ; PYCZAK, F. ; GÖKEN, M.: Microstructure and creep strength of different γ' -strengthened Co-base superalloy variants. In: *Scripta Materialia* 63 (2010), Nr. 12, S. 1197–1200

- [26] OOSHIMA, Masahiro ; TANAKA, Katsushi ; OKAMOTO, Norihiko L. ; KISHIDA, Kyosuke ; INUI, Haruyuki: Effects of quaternary alloying elements on the γ' solvus temperature of Co-Al-W based alloys with fcc/L1₂ two-phase microstructures. In: *Journal of Alloys and Compounds* 508 (2010), Nr. 1, S. 71–78
- [27] LOPEZ-GALILEA, Inmaculada ; ZENK, Christopher ; NEUMEIER, Steffen ; HUTH, Stephan ; THEISEN, Werner ; GOEKEN, Mathias: The Thermal Stability of Intermetallic Compounds in an As-Cast SX Co-Base Superalloy. In: *Advanced Engineering Materials* 17 (2015), JUN, Nr. 6, S. 741–747. – ISSN 1438–1656
- [28] KLEIN, L. ; BAUER, A. ; NEUMEIER, S. ; GÖKEN, M. ; VIRTANEN, S.: High temperature oxidation of γ/γ' -strengthened Co-base superalloys. In: *Corrosion Science* 53 (2011), Nr. 5, S. 2027–2034
- [29] KLEIN, L. ; SHEN, Y. ; KILLIAN, M. S. ; VIRTANEN, S.: Effect of B and Cr on the high temperature oxidation behaviour of novel γ/γ' -strengthened Co-base superalloys. In: *Corrosion Science* 53 (2011), Nr. 9, S. 2713–2720
- [30] MAKINENI, S.K. ; SAMANTA, A. ; ROJHIRUNSAKOOL, T. ; ALAM, T. ; NITHIN, B. ; SINGH, A.K. ; BANERJEE, R. ; CHATTOPADHYAY, K.: A new class of high strength high temperature Cobalt-based γ - γ' Co-Mo-Al alloys stabilized with Ta addition. In: *Acta Materialia* 97 (2015), S. 29–40
- [31] MAKINENI, S.K. ; NITHIN, B. ; CHATTOPADHYAY, K.: A new tungsten-free γ - γ' Co-Al-Mo-Nb-based superalloy. In: *Scripta Materialia* 98 (2015), S. 36–39
- [32] PRESCOTT, R. ; GRAHAM, M.J.: The formation of aluminum oxide scales on high-temperature alloys. In: *Oxidation of Metals* 38 (1992), Nr. 3-4, S. 233–254
- [33] PADTURE, N. P. ; GELL, M. ; JORDAN, E. H.: Materials science - Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. In: *Science* 296 (2002), Nr. 5566, S. 280–284
- [34] NICHOLLS, J. R.: Designing oxidation-resistant coatings. In: *Journal of the Minerals Metals & Materials Society* 52 (2000), Nr. 1, S. 28–35
- [35] HARDWICKE, CananU. ; LAU, Yuk-Chiu: Advances in Thermal Spray Coatings for Gas Turbines and Energy Generation: A Review. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 22 (2013), Nr. 5, 564-576. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-013-9904-0>. – ISSN 1059–9630
- [36] GLEESON, B.: Thermal barrier coatings for aeroengine applications. In: *Journal of Propulsion and Power* 22 (2006), Nr. 2, S. 375–383

- [37] SLOOF, W. G. ; NIJDAM, T. J.: On the high-temperature oxidation of MCrAlY coatings. In: *International Journal of Materials Research* 100 (2009), Nr. 10, S. 1318–1330
- [38] GIL, A. ; NAUMENKO, D. ; VASSEN, R. ; TOSCANO, J. ; SUBANOVIC, M. ; SINGHEISER, L. ; QUADAKKERS, W. J.: Y-rich oxide distribution in plasma sprayed MCrAlY-coatings studied by SEM with a cathodoluminescence detector and Raman spectroscopy. In: *Surface and Coatings Technology* 204 (2009), Nr. 4, S. 531–538
- [39] NAUMENKO, Dmitry ; SHEMET, Vladimir ; SINGHEISER, Lorenz ; QUADAKKERS, Willem: Failure mechanisms of thermal barrier coatings on MCrAlY-type bond-coats associated with the formation of the thermally grown oxide. In: *Journal of Materials Science* 44 (2009), Nr. 7, S. 1687–1703
- [40] VASSEN, Robert: *Entwicklung neuer oxidischer Warmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen*. Bd. 33. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, 2004
- [41] NICKEL, H. ; CLEMENS, D. ; QUADAKKERS, W. J. ; SINGHEISER, L.: Development of NiCrAlY alloys for corrosion-resistant coatings and thermal barrier coatings of gas turbine components. In: *Journal of Pressure Vessel Technology-transactions of the Asme* 121 (1999), Nr. 4, S. 384–387
- [42] GIL, A. ; SHEMET, V. ; VASSEN, R. ; SUBANOVIC, M. ; TOSCANO, J. ; NAUMENKO, D. ; SINGHEISER, L. ; QUADAKKERS, W. J.: Effect of surface condition on the oxidation behaviour of MCrAlY coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), Nr. 7, S. 3824–3828
- [43] PINT, B. A.: Optimization of reactive-element additions to improve oxidation performance of alumina-forming alloys. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003), Nr. 4, S. 686–695
- [44] VERSACI, R. A. ; CLEMENS, D. ; QUADAKKERS, W. J. ; HUSSEY, R.: Distribution and transport of yttrium in alumina scales on iron-base ODS alloys. In: *Solid State Ionics* 59 (1993), Nr. 3-4, S. 235–242
- [45] QUADAKKERS, W. J.: Growth mechanisms of oxide scales on ODS alloys in the temperature range 1000-1100 °C. In: *Materials and Corrosion* 41 (1990), Nr. 12, S. 659–668

- [46] EVANS, A. G. ; MUMM, D. R. ; HUTCHINSON, J. W. ; MEIER, G. H. ; PETTIT, F. S.: Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. In: *Progress in Materials Science* 46 (2001), Nr. 5, S. 505–553
- [47] CLARKE, David R. ; OECHSNER, Matthias ; PADTURE, Nitin P.: Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. In: *MRS BULLETIN* 37 (2012), OCT, Nr. 10, S. 891–902. – ISSN 0883–7694
- [48] CZECH, N. ; SCHMITZ, F. ; STAMM, W.: Improvement of MCrAlY coatings by addition of rhenium. In: *Surface and Coatings Technology* 68-69 (1994), S. 17–21
- [49] CZECH, N. ; SCHMITZ, F. ; STAMM, W.: Microstructural analysis of the role of rhenium in advanced MCrAlY coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 76-77, Part 1 (1995), S. 28–33
- [50] BEELE, W. ; CZECH, N. ; QUADAKKERS, W. J. ; STAMM, W.: Long-term oxidation tests on a Re-containing MCrAlY coating. In: *Surface and Coatings Technology* 94-95 (1997), S. 41–45
- [51] QUADAKKERS, W. J. ; STAMM, W. ; CZECH, N. ; WALLURA, E. ; HOVEN, H. ; SCHUBERT, F.: *Rhenium containing plasma sprayed NiCoCrAlY coatings with improved oxidation and interdiffusion properties*. Proceedings Euromat, 1997. – 209–214 S.
- [52] ELLISON, K. A. ; DALEO, J. A. ; BOONE, D. H.: Interdiffusion behavior in NiCoCrAlYRe-coated IN-738 at 940 °C and 1050 °C. In: *Superalloys 2000* (2000), S. 649–654
- [53] TOSCANO, J. ; GIL, A. ; HÜTTEL, T. ; WESSEL, E. ; NAUMENKO, D. ; SINGHEISER, L. ; QUADAKKERS, W. J.: Temperature dependence of phase relationships in different types of MCrAlY-coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 202 (2007), Nr. 4-7, S. 603–607
- [54] TÄCK, Ulrike: *The Influence of Cobalt and Rhenium on the Behaviour of MCrAlY Coatings*. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2004
- [55] VASSEN, Robert ; STUKE, Alexandra ; STÖVER, Detlev: Recent Developments in the Field of Thermal Barrier Coatings. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009), Nr. 2, S. 181–186
- [56] SCHULZ, U. ; MENZEBACH, M. ; LEYENS, C. ; YANG, Y. Q.: Influence of substrate material on oxidation behavior and cyclic lifetime of EB-PVD TBC systems. In: *Surface and Coatings Technology* 146-147 (2001), S. 117–123

- [57] MEHRER, Helmut: *Diffusion in solids*. Springer, Berlin, 2007
- [58] FICK, Adolf: Ueber Diffusion. In: *Annalen der Physik und Chemie* 94 (1855), S. 59–86
- [59] KIRKALDY, J. S. ; YOUNG, D. J.: *Diffusion in the condensed state*. The Institute of Metals, 1987
- [60] RHYS-JONES, T.N.: Coatings for blade and vane applications in gas turbines. In: *Corrosion Science* 29 (1989), Nr. 6, S. 623–646
- [61] WALSTON, W. S. ; SCHAEFFER, J. C. ; MURPHY, W. H.: A new type of microstructural instability in superalloys - SRZ. In: *Superalloys 1996* (1996), S. 9–18
- [62] WÖLLMER, Silke ; ZAEFFERER, Stefan ; GÖKEN, Mathias ; MACK, Thomas ; GLATZEL, Uwe: Characterization of phases of aluminized nickel base superalloys. In: *Surface and Coatings Technology* 167 (2003), Nr. 1, S. 83–96
- [63] MURAKAMI, H. ; SAKAI, T.: Anisotropy of secondary reaction zone formation in aluminized Ni-based single-crystal superalloys. In: *Scripta Materialia* 59 (2008), Nr. 4, S. 428–431
- [64] SUZUKI, A. ; RAE, C. M. F. ; YOSHIDA, M. ; MATSUBARA, Y. ; MURAKAMI, H.: Secondary Reaction Zones in coated 4th generation Ni-based blade alloys. In: *Superalloys 2008* (2008), S. 777–786
- [65] ZHANG, Y. ; STACY, J. P. ; PINT, B. A. ; HAYNES, J. A. ; HAZEL, B. T. ; NAGARAJ, B. A.: Interdiffusion behavior of Pt-diffused $\gamma+\gamma'$ coatings on Ni-based superalloys. In: *Surface and Coatings Technology* 203 (2008), Nr. 5-7, S. 417–421
- [66] WEI, H. ; ZHANG, H. Y. ; HOU, G. C. ; SUN, X. F. ; DARGUSCH, M. S. ; YAO, X. ; HU, Z. Q.: On interdiffusion in the multicomponent β -NiAl phase. In: *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009), Nr. 1-2, S. 326–335
- [67] KASAI, K. ; MURAKAMI, H. ; KURODA, S. ; IMAI, H.: Effect of Surface Treatment and Crystal Orientation on Microstructural Changes in Aluminized Ni-Based Single-Crystal Superalloy. In: *Materials Transactions* 52 (2011), Nr. 9, S. 1768–1772
- [68] SUZUKI, A. S. ; KAWAGISHI, K. ; YOKOKAWA, T. ; HARADA, H.: Effect of Cr on microstructural evolution of aluminized fourth generation Ni-base single crystal superalloys. In: *Surface and Coatings Technology* 206 (2012), Nr. 11-12, S. 2769–2773

- [69] ITOH, Y. ; TAMURA, M.: Reaction diffusion behaviors for interface between Ni-based super alloys and vacuum plasma sprayed MCrAlY coatings. In: *Journal of engineering for gas turbines and power* 121 (1999), Nr. 3, S. 476–483
- [70] LEYENS, C. ; FRITSCHER, K. ; PETERS, M. ; KAYSSER, W. A.: Phase-stability, Oxidation, and Interdiffusion of a Novel Ni-Cr-Al-Ti-Si Bond-Coating Alloy Between 900 °C and 1100 °C. In: *Oxidation of Metals* 43 (1995), Nr. 3-4, S. 329–352
- [71] LEE, E.Y. ; CHARTIER, D.M. ; BIEDERMAN, R.R. ; SISSON, R.D.: Modelling the microstructural evolution and degradation of M-Cr-Al-Y coatings during high temperature oxidation. In: *Surface and Coatings Technology* 32 (1987), Nr. 1, S. 19 – 39
- [72] SRINIVASAN, V. ; CHERUVU, N. S. ; CARR, T. J. ; O'BRIEN, C. M.: Degradation of MCrAlY Coating and Substrate Superalloy During Long-term Thermal Exposure. In: *Materials and Manufacturing Processes* 10 (1995), Nr. 5, S. 955–969
- [73] BECK, T. ; BIALAS, M. ; BEDNARZ, P. ; SINGHEISER, L. ; BOBZIN, K. ; BAGCIVAN, N. ; PARKOT, D. ; KASHKO, T. ; PETKOVIC, J. ; HALLSTEDT, B. ; NEMNA, S. ; SCHNEIDER, J. M.: Modeling of Coating Process, Phase Changes, and Damage of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings on Ni-Base Superalloys. In: *Advanced Engineering Materials* 12 (2010), Nr. 3, S. 110–126
- [74] PILLAI, R. ; SLOOF, W. G. ; CHYRKIN, A. ; SINGHEISER, L. ; QUADAKKERS, W. J.: A new computational approach for modelling the microstructural evolution and residual lifetime assessment of MCrAlY coatings. In: *Materials At High Temperatures* 32 (2015), Nr. 1-2, S. 57–67
- [75] ACHAR, D. R. G. ; MUNOZ-ARROYO, R. ; SINGHEISER, L. ; QUADAKKERS, W. J.: Modelling of phase equilibria in MCrAlY coating systems. In: *Surface and Coatings Technology* 187 (2004), Nr. 2-3, S. 272–283
- [76] RAE, C. M. F. ; HOOK, M. S. ; REED, R. C.: The effect of TCP morphology on the development of aluminide coated superalloys. In: *Materials Science and Engineering A* 396 (2005), Nr. 1-2, S. 231–239
- [77] GUDMUNDSSON, B. ; JACOBSON, B. E.: Structure Formation and Interdiffusion In Vacuum Plasma Sprayed CoNiCrAlY Coatings On IN738LC. In: *Materials Science and Engineering* 100 (1988), S. 207–217
- [78] TAYLOR, M. P. ; PRAGNELL, W. M. ; EVANS, H. E.: Evidence for the formation of Al-rich reservoir phases resulting from interdiffusion between MCrAlY coating and

- Ni-based substrate. In: *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Proceedings* 461-464 (2004), S. 239–246
- [79] DAHL, K. V. ; HALD, J. ; HORSEWELL, A.: Interdiffusion between Ni-based superalloy and MCrAlY coating. In: *Diffusion in Solids and Liquids: Mass Diffusion* 258-260 (2006), S. 73–78
- [80] YUAN, K. ; ERIKSSON, R. ; PENG, R. L. ; LI, X. H. ; JOHANSSON, S. ; WANG, Y. D.: Modeling of microstructural evolution and lifetime prediction of MCrAlY coatings on nickel based superalloys during high temperature oxidation. In: *Surface and Coatings Technology* 232 (2013), S. 204–215
- [81] YUAN, Kang ; ERIKSSON, Robert ; PENG, Ru L. ; LI, Xin-Hai ; JOHANSSON, Sten ; WANG, Yan-Dong: MCrAlY coating design based on oxidation-diffusion modelling. Part I: Microstructural evolution. In: *Surface and Coatings Technology* 254 (2014), S. 79–96
- [82] BAUFELD, B. ; SCHMÜCKER, M.: Microstructural evolution of a NiCoCrAlY coating on an IN100 substrate. In: *Surface and Coatings Technology* 199 (2005), Nr. 1, S. 49–56
- [83] ANTON, R. ; BIRKNER, J. ; CZECH, N. ; STAMM, W.: Degradation of Advanced MCrAlY Coatings by Oxidation and Interdiffusion. In: *Materials Science Forum Vols. 369-372* (2001), S. 719–726
- [84] WANG, Ruili ; GONG, Xueyuan ; PENG, Hui ; MA, Yue ; GUO, Hongbo: Interdiffusion behavior between NiAlHf coating and Ni-based single crystal superalloy with different crystal orientations. In: *Applied Surface Science* 326 (2015), S. 124–130
- [85] SAKAI, Takashi ; SHIBATA, Mitsuhiro ; MURAKAMI, Hideyuki ; KURODA, Seiji: Microstructural Investigation of CoNiCrAlY Coated Ni-Based Single Crystal Superalloy Prepared by LPPS. In: *Materials Transactions* 47 (2006), Nr. 7, S. 1665–1670
- [86] MURAKAMI, H. ; SAKAI, T. ; SHIBATA, M. ; YAMAGUCHI, A. ; KURODA, S.: Orientation dependence of secondary reaction zones in surface modified Ni-based single crystal superalloys. In: LECOMTE-BECKERS, J. (Hrsg.): *Proceedings Eighth Liege Conference: Materials for Advanced Power Engineering*, 2006, S. 541–548
- [87] WEBLER, Ralf ; ZIENER, Marco ; NEUMEIER, Steffen ; TERBERGER, Philipp J. ; VASSEN, Robert ; GÖKEN, Mathias: Evolution of microstructure and mechanical properties of coated Co-base superalloys during heat treatment and thermal exposure. In: *Materials Science and Engineering: A* 628 (2015), S. 374–381

- [88] LIANG, J.J. ; WEI, H. ; ZHU, Y.L. ; JIN, T. ; SUN, X.F. ; HU, Z.Q.: Phase stabilities in a NiCrAlYRe coating alloy. In: *Surface and Coatings Technology* 206 (2012), Nr. 11-12, S. 2746–2750
- [89] CREMER, R. ; WITTHAUT, M. ; REICHERT, K. ; SCHIERLING, M. ; NEUSCHÜTZ, D.: Thermal stability of Al-O-N PVD diffusion barriers. In: *Surface and Coatings Technology* 108 (1998), Nr. 1-3, S. 48–58
- [90] MÜLLER, J. ; SCHIERLING, M. ; ZIMMERMANN, E. ; NEUSCHÜTZ, D.: Chemical vapor deposition of smooth alpha-Al₂O₃ films on nickel base superalloys as diffusion barriers. In: *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999), S. 16–21
- [91] MÜLLER, Jürgen ; NEUSCHÜTZ, Dieter: Efficiency of alpha-alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades. In: *Vacuum* 71 (2003), Nr. 1-2, S. 247–251
- [92] NARITA, T. ; THOSIN, K. Z. ; FENGQUN, L. ; HAYASHI, S. ; MURAKAMI, H. ; GLEESON, B. ; YOUNG, D.: Development of Re-based diffusion barrier coatings on nickel based superalloys. In: *Materials and Corrosion* 56 (2005), Nr. 12, S. 923–929
- [93] NARITA, T.: Diffusion barrier coating system concept for high temperature applications. In: *Canadian Metallurgical Quarterly* 50 (2011), Nr. 3, S. 278–290
- [94] DAROLIA, R. ; LAHRMAN, D.F. ; FIELD, R.D: Formation of Topologically Closed Packed Phases in Nickel Base Single Crystal Superalloys. In: *Superalloys 1988* (1988), S. 255–264
- [95] PESSAH, M. ; CARON, P. ; KHAN, T.: Effect of μ -phase on the Mechanical-properties of a Nickel-base Single-crystal Superalloy. In: *Superalloys 1992* (1992), S. 567–576
- [96] RAE, C. M. F. ; KARUNARATNE, M. S. A. ; SMALL, C. J. ; BROOMFIELD, R. W. ; JONES, C. N. ; REED, R. C.: Topologically close packed phases in an experimental rhenium-containing single crystal superalloy. In: *Superalloys 2000* (2000), S. 767–776
- [97] RAE, C. M. F. ; REED, R. C.: The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys. In: *Acta Materialia* 49 (2001), Nr. 19, S. 4113–4125
- [98] *Vom Atom zur Turbinenschaufel - wissenschaftliche Grundlagen für eine neue Generation einkristalliner Superlegierungen.* Finanzierungsantrag SFB/Transregio 103, 2011

- [99] KOSSMANN, J. ; ZENK, C. H. ; LOPEZ-GALILEA, I. ; NEUMEIER, S. ; KOSTKA, A. ; HUTH, S. ; THEISEN, W. ; GOKEN, M. ; DRAUTZ, R. ; HAMMERSCHMIDT, T.: Microsegregation and precipitates of an as-cast Co-based superalloy – microstructural characterization and phase stability modelling. In: *Journal of Materials Science* 50 (2015), Nr. 19, S. 6329–6338
- [100] BACH, F.-W. ; MÖHWALD, K. ; LAARMANN, A. ; WENZ, T.: *Moderne Beschichtungsverfahren*. Wiley-VCH, 2004
- [101] FAUCHAIS, Pierre L. ; BOULOS, Maher I. ; HEBERLEIN, Joachim V.: *Thermal Spray Fundamentals*. Springer, Boston, 2014
- [102] MOREAU, C ; LEBLANC, L: Optimization and process control for high performance thermal spray coatings. In: *Key Engineering Materials* 197 (2001), S. 27–57
- [103] FAUCHAIS, P ; VARDELLE, A ; DUSSOUBS, B: Quo vadis thermal spraying? In: *Journal of Thermal Spray Technology* 10 (2001), Nr. 1, S. 44–66
- [104] DAY, James ; HUANG, Xiao ; RICHARDS, N. L.: Examination of a grit-blasting process for thermal spraying using statistical methods. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (2005), Nr. 4, S. 471–479
- [105] GRIFFITHS, Brian J. ; GAWNE, David T. ; DONG, Guishu: The erosion of steel surfaces by grit-blasting as a preparation for plasma spraying. In: *Wear* 194 (1996), Nr. 1-2, S. 95–102
- [106] CHEN, W. R. ; WU, X. ; MARPLE, B. R. ; LIMA, R. S. ; PATNAIK, P. C.: Pre-oxidation and TGO growth behaviour of an air-plasma-sprayed thermal barrier coating. In: *Surface and Coatings Technology* 202 (2008), Nr. 16, S. 3787–3796
- [107] BOER, G. B. J. ; WEERD, C. de ; THOENES, D. ; GOOSSENS, H. W. J.: Laser Diffraction Spectrometry - Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering. In: *Particle Characterization* 4 (1987), Nr. 1, S. 14–19
- [108] WALSTON, W. ; BERNSTEIN, I. ; THOMPSON, A.: The Role of the γ/γ' eutectic and porosity on the tensile behavior of a single-crystal nickel-base superalloy. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 22 (1991), Nr. 6, S. 1443–1451
- [109] PARSA, A. B. ; WOLLGRAMM, P. ; BUCK, H. ; SOMSEN, C. ; KOSTKA, A. ; POVSTUGAR, I. ; CHOI, P. P. ; RAABE, D. ; DLOUHY, A. ; MÜLLER, J. ; SPIECKER, E. ; DENTRODER, K. ; SCHREUER, J. ; NEUKING, K. ; EGgeler, G.: Advanced Scale Bridging Microstructure Analysis of Single Crystal Ni-Base Superalloys. In: *Advanced Engineering Materials* 17 (2015), Nr. 2, S. 216–230

- [110] LOPEZ-GALILEA, I. ; HUTH, S. ; THEISEN, W.: Effect of the cooling rate during heat treatment and hot isostatic pressing on the microstructure of a SX Ni-superalloy. In: *Eurosuperalloys 2014 - 2nd European Symposium On Superalloys and Their Applications 14* (2014), S. 13009
- [111] SCHMIDT, Peter F.: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Expert Verlag, 1994
- [112] LUKAS, Hans L. ; FRIES, Suzana G. ; SUNDMAN, Bo: *Computational Thermodynamics - The Calphad Method*. Cambridge University Press, 2007
- [113] TOSCANO, Juan: *Influence of Composition and Processing on the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications*. Bd. 28. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, 2009
- [114] FRITSCHER, K. ; LEYENS, C. ; SCHULZ, U.: Why do EB-PVD NiCoCrAlY coatings oxidize faster than their LPPS counterparts? In: *Materials Science Forum* 369-372 (2001), S. 703–710
- [115] FRITSCHER, K. ; LEE, Y. T.: Investigation of an as-sprayed NiCoCrAlY overlay coating – microstructure and evolution of the coating. In: *Materials and Corrosion* 56 (2005), Nr. 1, S. 5–14
- [116] SAEIDI, Samane: *Microstructure, Oxidation & Mechanical Properties of As-sprayed and Annealed HVOF & VPS CoNiCrAlY Coatings*. Dissertation, University of Nottingham, 2010
- [117] NOGUCHI, K. ; NISHIDA, M. ; CHIBA, A.: Transmission electron microscopy of low pressure plasma sprayed CoNiCrAlY coating. In: *Scripta Materialia* 35 (1996), Nr. 11, S. 1359–1364
- [118] POZA, P. ; GRANT, P. S.: Microstructure evolution of vacuum plasma sprayed CoNiCrAlY coatings after heat treatment and isothermal oxidation. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), Nr. 6, S. 2887–2896
- [119] MENDIS, B. G. ; TRYON, B. ; POLLOCK, T. M. ; HEMKER, K. J.: Microstructural observations of as-prepared and thermal cycled NiCoCrAlY bond coats. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), Nr. 7, S. 3918–3925
- [120] HEMKER, K.J. ; MENDIS, B.G. ; EBERL, C.: Characterizing the microstructure and mechanical behavior of a two-phase NiCoCrAlY bond coat for thermal barrier systems. In: *Materials Science and Engineering: A* 483-484 (2008), S. 727–730

- [121] ZOTOV, N. ; BARTSCH, M. ; CHERNOVA, L. ; SCHMIDT, D. A. ; HAVENITH, M. ; EGGELER, G.: Effects of annealing on the microstructure and the mechanical properties of EB-PVD thermal barrier coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2010), Nr. 2, S. 452–464
- [122] LIANG, J. J. ; WEI, H. ; ZHU, Y. L. ; SUN, X. F. ; JIN, T. ; HU, Z. Q. ; DARGUSCH, M. S. ; YAO, X.: Influence of Co addition on constituent phases and performance of a NiCrAlYRe alloy system. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2011), Nr. 21-22, S. 4968–4979
- [123] ELLISON, K. A. ; DALEO, J. A. ; HUSSAIN, K.: A new method of metal temperature estimation for service-run blades and vanes. In: *Superalloys 2004* (2004), S. 759–768
- [124] REHFELDT, T. ; SCHUMACHER, G. ; VASSEN, R. ; WAHI, R. P.: Order-disorder transformation in a NiCoCrAlY bond coat alloy at high temperature. In: *Scripta Materialia* 43 (2000), Nr. 11, S. 963–968
- [125] NAUMENKO, D. ; KOCHUBEY, V. ; NIEWOLAK, L. ; DYMIATI, A. ; MAYER, J. ; SINGHEISER, L. ; QUADAKKERS, W. J.: Modification of alumina scale formation on FeCrAlY alloys by minor additions of group IVa elements. In: *Journal of Materials Science* 43 (2008), Nr. 13, S. 4550–4560
- [126] NAUMENKO, D. ; GLEESON, B. ; WESSEL, E. ; SINGHEISER, L. ; QUADAKKERS, W.J.: Correlation between the Microstructure, Growth Mechanism, and Growth Kinetics of Alumina Scales on a FeCrAlY Alloy. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 38 (2007), Nr. 12, S. 2974–2983
- [127] FABRICHNAYA, O. ; MERCER, C.: Phase relations in the HfO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ system. In: *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 29 (2005), Nr. 3, S. 239–246
- [128] NIJDAM, T. J. ; SLOOF, W. G.: Effect of Y distribution on the oxidation kinetics of NiCoCrAlY bond coat alloys. In: *Oxidation of Metals* 69 (2008), Nr. 1-2, S. 1–12
- [129] TANG, Feng ; SCHOENUNG, Julie M.: Local accumulation of thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings with rough top-coat/bond-coat interfaces. In: *Scripta Materialia* 52 (2005), Nr. 9, S. 905–909
- [130] ECHSLER, H. ; RENUSCH, D. ; SCHÜTZE, M.: Bond coat oxidation and its significance for life expectancy of thermal barrier coating systems. In: *Materials Science and Technology* 20 (2004), Nr. 3, S. 307–318

- [131] BECK, T. ; HERZOG, R. ; TRUNOVA, O. ; OFFERMANN, M. ; STEINBRECH, R. W. ; SINGHEISER, L.: Damage mechanisms and lifetime behavior of plasma-sprayed thermal barrier coating systems for gas turbines - Part II: Modeling. In: *Surface and Coatings Technology* 202 (2008), Nr. 24, S. 5901–5908
- [132] NORDHORN, Christian: *Spannungsinduziertes Versagen in Hochtemperaturschichtsystemen*. Bd. 241. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, 2014
- [133] YANG, J. X. ; ZHENG, Q. ; SUN, X. F. ; GUAN, H. R. ; HU, Z. Q.: Topologically close-packed phase precipitation in a nickel-base superalloy during thermal exposure. In: *Materials Science and Engineering: A* 465 (2007), Nr. 1-2, S. 100–108
- [134] HOBBS, R.A. ; ZHANG, L. ; RAE, C.M.F. ; TIN, S.: Mechanisms of Topologically Close-Packed Phase Suppression in an Experimental Ruthenium-Bearing Single-Crystal Nickel-Base Superalloy at 1100 °C. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 39 (2008), Nr. 5, S. 1014–1025
- [135] TAN, X. P. ; HONG, H. U. ; CHOI, B. G. ; KIM, I. S. ; JO, C. Y. ; JIN, T. ; HU, Z. Q.: Characterization of topologically close-packed phases in secondary reaction zone in a coated CMSX-4 single crystal Ni-based superalloy. In: *Journal of Materials Science* 48 (2013), Nr. 3, S. 1085–1089
- [136] MATUSZEWSKI, K. ; RETTIG, R. ; MATYSIAK, H. ; PENG, Z. ; POVSTUGAR, I. ; CHOI, P. ; MÜLLER, J. ; RAABE, D. ; SPIECKER, E. ; KURZYDŁOWSKI, K.J. ; SINGER, R.F.: Effect of ruthenium on the precipitation of topologically close packed phases in Ni-based superalloys of 3rd and 4th generation. In: *Acta Materialia* 95 (2015), S. 274–283
- [137] PENG, Z. R. ; POVSTUGAR, I. ; MATUSZEWSKI, K. ; RETTIG, R. ; SINGER, R. ; KOSTKA, A. ; CHOI, P. P. ; RAABE, D.: Effects of Ru on elemental partitioning and precipitation of topologically close-packed phases in Ni-based superalloys. In: *Scripta Materialia* 101 (2015), S. 44–47
- [138] LARSON, J. M.: Carbide Morphology In P-m In-792. In: *Metallurgical Transactions A* 7 (1976), Nr. 10, S. 1497–1502
- [139] VILLARS, P. ; PRINCE, A. ; OKAMOTO, H.: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 1995
- [140] ENGSTRÖM, A. ; MORRAL, J. E. ; ÅGREN, J.: Computer simulations of Ni-Cr-Al multiphase diffusion couples. In: *Acta Materialia* 45 (1997), Nr. 3, S. 1189–1199

- [141] VARACALLE, D. J. ; HARTLEY, R. S. ; LUNDBERG, L. B. ; WALKER, J. ; RIGGS, W. L.: Surface preparation via grit-blasting for thermal spraying. In: *Advances in Thermal Spray Science and Technology* (1995), S. 359–363
- [142] MATUSZEWSKI, K. ; RETTIG, R. ; RASINSKI, M. ; KURZYDŁOWSKI, K. J. ; SINGER, R. F.: The Three-Dimensional Morphology of Topologically Close Packed Phases in a High Rhenium Containing Nickel Based Superalloy. In: *Advanced Engineering Materials* 16 (2014), Nr. 2, S. 171–175
- [143] ZHANG, Y.H. ; KNOWLES, D.M. ; WITHERS, P.J.: Microstructural development in Pt-aluminide coating on CMSX-4 superalloy during TMF. In: *Surface and Coatings Technology* 107 (1998), Nr. 1, S. 76–83
- [144] ANGENETE, J. ; STILLER, K.: A comparative study of two inward grown Pt modified Al diffusion coatings on a single crystal Ni base superalloy. In: *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 316 (2001), Nr. 1-2, S. 182–194
- [145] TERBERGER, Philipp J. ; SEBOLD, Doris ; WEBLER, Ralf ; ZIENER, Marco ; NEUMEIER, Steffen ; KLEIN, Leonhard ; VIRTANEN, Sannakaisa ; GÖKEN, Mathias ; VASSEN, Robert: Isothermal aging of a γ' -strengthened Co-Al-W alloy coated with vacuum plasma-sprayed MCrAlY bond coats. In: *Surface and Coatings Technology* 276 (2015), S. 360–367
- [146] MEHER, S. ; NAG, S. ; TILEY, J. ; GOEL, A. ; BANERJEE, R.: Coarsening kinetics of γ' precipitates in cobalt-base alloys. In: *Acta Materialia* 61 (2013), Nr. 11, S. 4266–4276
- [147] PYCZAK, F. ; BAUER, A. ; GÖKEN, M. ; LORENZ, U. ; NEUMEIER, S. ; OEHRING, M. ; PAUL, J. ; SCHELL, N. ; SCHREYER, A. ; STARK, A. ; SYMANZIK, F.: The effect of tungsten content on the properties of L1(2)-hardened Co-Al-W alloys. In: *Journal of Alloys and Compounds* 632 (2015), S. 110–115
- [148] TSUKAMOTO, Y. ; KOBAYASHI, S. ; TAKASUGI, T.: The Stability of γ' -Co₃(Al,W) Phase in Co-Al-W Ternary System. In: *Materials Science Forum* 654-656 (2010), S. 448–451
- [149] LASS, E. A. ; WILLIAMS, M. E. ; CAMPBELL, C. E. ; MOON, K. W. ; KATTNER, U. R.: γ' Phase Stability and Phase Equilibrium in Ternary Co-Al-W at 900 °C. In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 35 (2014), Nr. 6, S. 711–723

- [150] ZENK, C. H. ; NEUMEIER, S. ; STONE, H. J. ; GÖKEN, M.: Mechanical properties and lattice misfit of γ/γ' strengthened Co-base superalloys in the Co-W-Al-Ti quaternary system. In: *Intermetallics* 55 (2014), S. 28–39
- [151] BAUER, A. ; NEUMEIER, S. ; PYCZAK, F. ; GÖKEN, M.: Creep Strength and Microstructure of Polycrystalline γ' -Strengthened Cobalt-Base Superalloys. In: *Superalloys 2012* (2012), S. 695–703
- [152] SHINAGAWA, K. ; OMORI, T. ; SATO, J. ; OIKAWA, K. ; OHNUMA, I. ; KAINUMA, R. ; ISHIDA, K.: Phase equilibria and microstructure on γ' phase in Co-Ni-Al-W system. In: *Materials Transactions* 49 (2008), Nr. 6, S. 1474–1479
- [153] OMORI, Toshihiro ; OIKAWA, Katsunari ; SATO, Jun ; OHNUMA, Ikuo ; KATTNER, Ursula R. ; KAINUMA, Ryosuke ; ISHIDA, Kiyohito: Partition behavior of alloying elements and phase transformation temperatures in Co-Al-W-base quaternary systems. In: *Intermetallics* 32 (2013), S. 274–283
- [154] KOBAYASHI, Satoru ; TSUKAMOTO, Yuki ; TAKASUGI, Takayuki ; CHINEN, Hibiki ; OMORI, Toshihiro ; ISHIDA, Kiyohito ; ZAEFFERER, Stefan: Determination of phase equilibria in the Co-rich Co-Al-W ternary system with a diffusion-couple technique. In: *Intermetallics* 17 (2009), Nr. 12, S. 1085–1089
- [155] MEHER, S. ; YAN, H. Y. ; NAG, S. ; DYE, D. ; BANERJEE, R.: Solute partitioning and site preference in γ/γ' cobalt-base alloys. In: *Scripta Materialia* 67 (2012), Nr. 10, S. 850–853
- [156] POVSTUGAR, I. ; CHOI, P. P. ; NEUMEIER, S. ; BAUER, A. ; ZENK, C. H. ; GÖKEN, M. ; RAABE, D.: Elemental partitioning and mechanical properties of Ti- and Ta-containing Co-Al-W-base superalloys studied by atom probe tomography and nanoindentation. In: *Acta Materialia* 78 (2014), S. 78–85
- [157] VERMAAK, N. ; MOTTURA, A. ; POLLOCK, T. M.: Cyclic oxidation of high temperature coatings on new γ' -strengthened cobalt-based alloys. In: *Corrosion Science* 75 (2013), S. 300–308
- [158] ZHANG, X. Q. ; YANG, S. Y. ; ZHAO, C. C. ; LU, Y. ; LIU, X. J. ; WANG, C. P.: Experimental investigation of phase equilibria in the Co-Cr-W ternary system. In: *International Journal of Materials Research* 104 (2013), Nr. 9, S. 836–842
- [159] KNACKE, O. ; KUBASCHEWSKI, O. ; HESSELMANN, K.: *Thermochemical properties of inorganic substances, Vol. 1.* Springer, Berlin, 1991
- [160] KNACKE, O. ; KUBASCHEWSKI, O. ; HESSELMANN, K.: *Thermochemical properties of inorganic substances, Vol. 2.* Springer, Berlin, 1991

- [161] SEISER, Bernhard: *Topologically close-packed phase prediction in Ni-based superalloys: phenomenological structure maps and bond-order potential theory*, University of Oxford, Diss., 2011
- [162] SEISER, B. ; DRAUTZ, R. ; PETTIFOR, D. G.: TCP phase predictions in Ni-based superalloys: Structure maps revisited. In: *Acta Materialia* 59 (2011), Nr. 2, S. 749–763
- [163] SCHULZE-KÜPPERS, Falk: *Entwicklung geträgerter $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ Sauerstoff-Permeationsmembranen*, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2011
- [164] HOLT, Désirée van: *Keramische Membranen für die H_2 -Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren*, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2014

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Energie- und Klimaforschung: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) des Forschungszentrums Jülich. Sie wurde finanziert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) über den SFB/Transregio 103: „Vom Atom zur Turbinenschaufel – wissenschaftliche Grundlagen für eine neue Generation einkristalliner Superlegierungen“ über das Teilprojekt B6: „Herstellung und Eigenschaften von Oxidationsschutzschichtsystemen auf einkristallinen Superlegierungen“.

Ganz besonders danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Vaßen für die interessante Aufgabenstellung, die Übernahme des Hauptreferats, viele wertvolle Anregungen und dafür, dass er stets ein offenes Ohr für mich hatte. Ich hatte viel Freiraum bei der Arbeit und konnte gleichzeitig auf Rückendeckung und Unterstützung zählen.

Prof. Dr. Gunther Eggeler danke ich für die Übernahme des Koreferats und seinen unermüdlichen Einsatz für den SFB/Transregio 103. Prof. Dr. Romuald Skoda danke ich für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen beigetragen, die mich bei den Experimenten unterstützt haben. Ich danke Dr. Doris Sebold für die hervorragenden REM-Analysen, die kurzweiligen und informativen gemeinsamen Stunden am REM und die großartige fachliche Unterstützung, die weit über übliche REM-Untersuchungen hinaus ging. Dr. Yoo Jung Sohn und Dr. Daniel Röhrens waren mir unerschöpfliche Quelle für XRD-Wissen, vielen Dank dafür. Alles was ich übers Einbetten und Querschleifen von Proben weiß, habe ich von Mark Kappertz gelernt, der in der Literatur als „weltbesten Materialograph“ bekannt ist [163, 164]. Er war immer mit Rat und Tat zur Stelle. Ich danke Volker Bader für die unzähligen Wärmebehandlungen, Ralf Laufs und Karl-Heinz Rauwald für das Plasmaspritzen, Andrea Hilgers und Sigrid Schwartz-Lückge für Partikelgrößenbestimmungen und Roxana Pohl für die Hilfe beim Probenätzen. Gerd Mattonet und seinem Werkstatt-Team um Fred Oellers, Tobias Offermanns und Erhan Sucuoglu danke ich für unkomplizierte, schnelle Hilfe in allen technischen Angelegenheiten.

Bei Computertemen waren mir Rainer Kriescher und das Team von IT-Services eine unersetzliche Hilfe. Ich bedanke mich bei Hiltrud Moitroux für die professionellen Proben-Fotos. Für alle administrativen Fragen hatte ich freundliche und geduldige Un-

terstützung von Stefan Weitz, Vicky Rostin, Marianne Meyer, Marlene Pionke und Iris Schönneis-Vogel. Vielen Dank! Zudem bedanke ich mich bei Dr. Hans Peter Buchkremer und Prof. Dr. Olivier Guillon für ihren Einsatz als Institutsleiter im IEK-1 und für fachliche Diskussionen in meinen Quartalsvorträgen.

Den Kollegen vom ZEA-1 danke ich für die Probenzuschnitte mittels Funkenerosion. Hannelore Lippert und ihrem Team am ZEA-3 danke ich für die Durchführung der Elementanalysen mit ICP-OES. Den Kollegen vom IEK-2 danke ich für die Möglichkeit, ThermoCalc-Berechnungen durchführen zu können und Dr. Vadym Kochubey für die Einführung in das Programm. Bei Prof. Dr. Willem J. Quadackers bedanke ich mich für die lehrreichen Gespräche in meinen Quartalsvorträgen.

Ich möchte mich bei allen Projektpartnern im SFB/Transregio 103 bedanken. Die interessanten, wegweisenden Kooperationen und das unkomplizierte, freundschaftliche Miteinander während der Projekttreffen haben bei mir den Eindruck erweckt, nicht nur Kollegen in Jülich, sondern auch in Erlangen, Bochum, Köln und Düsseldorf zu haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Mathias Göken und Dr. Steffen Neumeier (FAU Erlangen) für die Co-bas. Superlegierungen und die Hilfe bei allen Fragen, die damit zusammenhängen. Dr. Aleksander Kostka (MPIE Düsseldorf/RUB) hat für mich die TEM-Untersuchungen durchgeführt. Vielen Dank für die Messungen und die detaillierten Erklärungen. Ich bedanke mich bei Dr. Jörg Koßmann (ICAMS, RUB) für die Berechnung der Strukturkarten und dass er mich mit seiner mitreißenden Art für diese begeistert hat. Philip Wollgramm (RUB) hat ERBO1-Platten für mich orientiert und sich um die Zuschnitte gekümmert. Danke!

Ich bedanke mich bei allen Kollegen am IEK-1 für die angenehme Zusammenarbeit und die fröhliche Arbeitsatmosphäre. Meinem langjährigen Platznachbarn Dr. Thomas Keuter danke ich für seine freundliche, hilfsbereite Art und die zahlreichen fachlichen Diskussionen über die grundlegend unterschiedlichen Themen unserer beiden Arbeiten. Ihm sowie Dr. Emine Bakan und Dr. Malte Willberg danke ich für die tollste Arbeitsatmosphäre die man sich wünschen kann im Containerbüro 2001. Cornelius Berger danke ich für die Durchsicht des Manuskripts und seine nette Gesellschaft bei den Fahrten zwischen Köln und Jülich. Neben den Vorgenannten haben vor allem Dr. Yanli Zhang, Peter Orzessek und Dr. Manuel Krott dafür gesorgt, dass ich mich immer wieder gefreut habe, wenn ich morgens unseren Container betreten habe. Nach dem Umzug haben Dr. Balasundaram Rajasekaran, Denise Koch und Dr. Nadin Schlegel dafür gesorgt, dass ich mich auch im Institutsgebäude wohl gefühlt habe. Letztere hat mich vor allem vor meiner mündlichen Prüfung großartig unterstützt. Vielen Dank dafür! Meine Begeisterung für MCrAlY-Bondcoats teile ich mit Jan Bergholz. Danke für die interessanten Gespräche und für viel Gutes zu Lesen. Dr. Robert Mücke danke ich für wertvolle Unterstützung bei den Simulationen. Dr. Georg Mauer und Dr. Daniel E. Mack haben sich immer für

mich Zeit genommen, wenn ich Fragen hatte. Ihre Erfahrung war für mich eine Goldgrube des Wissens rund um Plasmaspritzen, Wärmedämmschichten und Thermozyklisierung. Ich bedanke mich bei Dr. Reeti Singh, Dr. Diana Marcano, Dr. Wendelin Deibert, Frank Kurze, David Udomsilp und dem unglaublichen Dr. Norbert Menzler für viele fröhliche, unterhaltsame Mittags- und Kaffeepausen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meinen Schwiegereltern und meinen Geschwistern für ihre Anteilnahme und bedingungslose Unterstützung über all die Jahre während meines Studiums und meiner Promotion und für ihr Verständnis bei schlechten Launen in diesen Zeiten. Meiner Ehefrau Melanie und meinem Sohn Frederik danke ich ganz herzlich für ihre grenzenlose Geduld während der letzten Monate und dafür, dass sie bei allen Höhen und Tiefen im Leben für mich da sind.

Band / Volume 288

**Aktivitätsuntersuchungen und Methoden zur Regeneration von
Katalysatoren für die autotherme Reformierung von Dieselmotorkraftstoffen**

K. Löhken (2015), II, 147 pp
ISBN: 978-3-95806-093-7

Band / Volume 289

**Large-Scale Three Dimensional Modelling
of a Direct Methanol Fuel Cell Stack**

J. W. McIntyre (2015), 138 pp
ISBN: 978-3-95806-094-4

Band / Volume 290

**Abscheidung von Wärmedämmschichtsystemen mit dem Plasma Spray-
Physical Vapor Deposition- (PS-PVD-) Prozess – Untersuchung des
Prozesses und der hergestellten Schichten**

S. Rezanka (2015), XII, 204 pp
ISBN: 978-3-95806-095-1

Band / Volume 291

**Characterization & Modification of Copper and Iron Oxide Nanoparticles
for Application as Absorber Material in Silicon based Thin Film Solar Cells**

M. R. Nuys (2015), XII, 123 pp
ISBN: 978-3-95806-096-8

Band / Volume 292

**Interpretation of L-band brightness temperatures of
differently tilled bare soil plots**

M. Dimitrov (2015), XIV, 116 pp
ISBN: 978-3-95806-098-2

Band / Volume 293

**Atrazine in the environment 20 years after its ban: long-term monitoring
of a shallow aquifer (in western Germany) and soil residue analysis**

D. S. Vonberg (2015), 149 pp
ISBN: 978-3-95806-099-9

Band / Volume 294

**Yttria-Stabilized Zirconia / Gadolinium Zirconate Double-Layer
Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating Systems (TBCs)**

E. Bakan (2015), vi, 132 pp
ISBN: 978-3-95806-100-2

Band / Volume 295

Hydration and dehydration at the tropical tropopause

C. Schiller (2015), 72 pp

ISBN: 978-3-95806-101-9

Band / Volume 296

Influence of Impurities on the Fuel Retention in Fusion Reactors

M. Reinhart (2015), 140 pp

ISBN: 978-3-95806-105-7

Band / Volume 297

The role of abiotic processes in the formation and degradation of gaseous nitrogen compounds in the soil

J. Heil (2015), XIV, 106 pp

ISBN: 978-3-95806-106-4

Band / Volume 298

12th Carolus Magnus Summer School on Plasma and Fusion Energy Physics

edited by Kristel Crombé (2015), 468 pp

ISBN: 978-3-95806-107-1

Band / Volume 299

Optical near-field investigations of photonic structures for application in silicon-based thin-film solar cells

A. M. Ermes (2015), vi, 157 pp

ISBN: 978-3-95806-108-8

Band / Volume 300

Strom- und Gasmärkte zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff

M. Robinius (2015), VI, 255 pp

ISBN: 978-3-95806-110-1

Band / Volume 301

Alterung von Vakuum-plasmagespritzten MCrAlY-Schutzschichten und ihre Wechselwirkung mit Nickel- und Cobalt-basierten γ/γ' -Superlegierungen

P. J. Terberger (2015), IX, 149 pp

ISBN: 978-3-95806-113-2

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Alterung von Vakuum-plasmagespritzten MCrAlY-Schutzschichten und ihre Wechselwirkung mit Nickel- und Cobalt-basierten γ/γ' -Superlegierungen

Philipp J. Terberger

