



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften

***Untersuchungen zu den Versagensmechanismen
von Wärmedämmschicht-Systemen im
Temperaturbereich von 900°C bis 1050°C bei
zyklischer Temperaturbelastung***

Reiner Anton, Willem J. Quadackers

***Untersuchungen zu den Versagensmechanismen
von Wärmedämmschicht-Systemen im
Temperaturbereich von 900°C bis 1050°C bei
zyklischer Temperaturbelastung***

Reiner Anton, Willem J. Quadackers*

** Dissertation*

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4056

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften Jül-4056
D82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

„Untersuchungen zu den Versagensmechanismen von Wärmedämmschicht-Systemen im Temperaturbereich von 900°C bis 1050°C bei zyklischer Temperaturbelastung“

In der vorliegenden Arbeit werden die Versagensmechanismen von WDS-beschichteten Systemen bei zyklischer Temperaturbelastung ohne zusätzliche mechanische Einwirkungen im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1050°C untersucht.

Wenn bis zu einer Versuchsdauer von 5000h im Temperaturbereich zwischen 900°C und 950°C Versagen auftrat, war dies auf die Bildung eines spröden Chromcarbidsaums in der Interdiffusionszone zwischen Grundwerkstoff und MCrAlY-Haftvermittlerschicht zurück zu führen. Dabei können zwei Fälle unterschieden werden. Bei einer geringen Aktivität von Chrom in der MCrAlY kann der Kohlenstoff aus dem Grundwerkstoff in die Schicht eindiffundieren und dort zu lokaler Bildung von Chromcarbid führen, die jedoch keine Auswirkung auf die Haftung der Schicht ausüben. Ist die Aktivität von Chrom in der Haftvermittlerschicht hingegen hoch, kommt es zur Bildung eines geschlossenen Chromcarbidsaums und bedingt durch das Zyklieren zur Rißbildung. Es konnte gezeigt werden, daß speziell die Elemente Rhenium und Aluminium zu einer signifikanten Steigerung der Chromaktivität beitragen.

Wenn es im Temperaturbereich von 1000°C bis 1050°C zum Abplatzen der WDS kam, war dies mit der Oxidation der Haftvermittlerschicht korreliert, wobei eine reine, fehlerfreie α -Al₂O₃ Oxidschicht nicht unbedingt zu gesteigerten Laufzeiten beitragen muß. Da Risse an Fehlstellen ihren Ursprung haben, erfolgt die Rißausbreitung bei Komponenten mit einer reinen Oxidschicht und einer glatten MCrAlY-Oberfläche entlang der Grenze zwischen HVS und Oxidschicht. Hingegen wird ein Riß bei einer rauhen MCrAlY-Oberfläche entlang der Grenze zwischen Oxid und WDS initiiert. In einer defektbehafteten Oxidschicht bilden sich hingegen Risse innerhalb des Oxids aus, die an Defekten (Poren, Spinelle) gestoppt werden können. Eine optimale Haftvermittlerschicht scheint somit eine MCrAlY-Schicht zu sein, die eine existierende optimale Rauhgigkeit einstellt und eine defektbehaftete Oxidschicht mit geringer Wachstumsrate ausbildet.

Abstract

“Investigations of the failure mechanisms of Thermal Barrier coated systems in the temperature range from 900°C to 1050°C during cyclic temperature exposure”

The present work examines the failure mechanisms of TBC-coated systems during cyclic temperature exposure without additional mechanical load in the temperature range between 900°C and 1050°C.

If failure appeared until a testing duration of 5000h in the temperature range between 900°C and 950°C, it was driven by the formation of a brittle chromium-carbide layer in the interdiffusion zone between the substrate and the MCrAlY bond coating. It can be distinguished between two cases. At a low activity of chrome in the MCrAlY, the carbon from the substrate can diffuse into the bond coating and leads there to local precipitations of chromium-carbide, that doesn't exert, however, any effect on the bonding of the MCrAlY. If the activity of chrome in the bond coating is however high, the formation of a closed chromium-carbide layer caused cracks and subsequent spallation during temperature changes. It could be shown that specifically the elements rhenium and aluminum contribute to a significant increase of the chrome activity.

If spallation of the TBC occurred in the temperature range between 1000°C to 1050°C, it was correlated with the oxidation of the bond coating. A flawless α -Al₂O₃ oxide layer doesn't necessarily need to contribute to increased lifetimes. Since cracks have their origin generally at defects, the crack propagation takes place along the border between the bond coating and the oxide layer for components with a pure oxide layer and a smooth MCrAlY-surface. Considering a rough bond coating surface, a crack will be initiated along the border between oxide and TBC. In a defect containing oxide layer, however, cracks that develop within the oxide can be stopped at flaws. Consequently, an optimal bond coating seems to be one that develops an existing optimal surface roughness and trains a defect containing oxide layer with a slow growth rate.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Werkstoffe in Wärmedämmschicht-Systemen	3
2.1 Schutzschichten gegen Oxidation und Sulfatkorrosion	3
2.2 MCrAlY Schutz- und Haftvermittlerschichten	4
2.3 Keramische Wärmedämmschichten	8
2.4 Herstellung von keramischen Wärmedämmschichten	10
2.4.1 Atmosphärisches Plasmaspritzen	10
2.4.2 Elektronenstrahl-Aufdampfen (EB-PVD)	11
2.5 Entwicklungen zur Optimierung keramischer Wärmedämmschichten	13
2.5.1 Geringere Wärmeleitfähigkeit der Keramik	13
2.5.2 Neue Stabilisatorelemente	13
3 Schädigung von WDS-beschichteten Komponenten	14
3.1 Allgemeines	14
3.2 Schädigung der keramischen Deckschicht	15
3.2.1 Schädigung durch Erosion	15
3.2.2 Schädigung von Wärmedämmschichten durch Sintern	16
3.2.3 Schädigung durch Phasenumwandlung	16
3.3 Einfluß der BC-Oxidation	17
3.3.1 Al ₂ O ₃ -Modifikationen	17
3.3.2 Einfluß von Spinellen	20
3.3.3 Schädigung durch Ratcheting	21
3.4 Diffusionsbedingte Schädigungseinflüsse des WDS-Systems	22
3.4.1 Interdiffusion zwischen HVS und Grundwerkstoff	22
3.4.2 Der Schwefel-Effekt	23
3.4.3 Schädigung durch Rumpling	25
4 Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit	27
4.1 Problemstellung	27
4.2 Zielsetzung	29
4.3 Experimentelle Grundlagen	30
4.3.1 Untersuchtes Probenmaterial	30
4.3.2 Probenherstellung und-vorbereitung	31
4.3.2.1 Herstellung und Vorbereitung der freistehenden MCrAlY-Schichten für thermogravimetrische, zyklische und Dilatometerversuche	31
4.3.2.2 Herstellung und Vorbereitung der WDS-beschichteten Proben	31

4.4	Oxidationsversuche	32
4.4.1	Thermogravimetrische Untersuchungen an freistehenden MCrAlY-Schichten in Ar-20% O ₂ und Luft	32
4.4.2	Quasi-Isotherme Langzeit-Oxidationsversuche von WDS-beschichteten Proben	32
4.4.3	Zyklische Oxidationsversuche an freistehenden MCrAlY-Schichten und WDS-beschichteten Proben	33
4.5	Metallographische Präparation	33
4.5.1	Freistehende MCrAlY-Schichten	33
4.5.2	WDS- beschichtete Proben	33
4.6	Verwendete Nachuntersuchungsverfahren	35
4.6.1	Rasterelektronen-Mikroskopie	35
4.6.2	Röntgenfeinstrukturanalysen	35
4.6.3	Dilatometrie	35
4.6.4	Elektronenstrahl-Mikroanalyse (Mikrosonde)	36
5	Schädigung durch chemische Inkompatibilität zwischen Grundwerkstoff und Haftvermittlerschicht	37
5.1	Problemstellung	37
5.2	Untersuchte Werkstoffe und durchgeführte Versuche	37
5.3	Untersuchung der Wechselwirkung zwischen MAR-M 509 und der Schicht FTR	39
5.3.1	Quasi-Isotherme Auslagerung bei 900°C	39
5.3.2	Quasi-Isotherme Auslagerung bei 950°C	40
5.3.3	Zyklische Auslagerung bei 1000°C	41
5.4	Untersuchung der Wechselwirkung zwischen MAR-M 509 und der Schicht FTS	42
5.4.1	Quasi-Isotherme Auslagerung bei 900°C	42
5.4.2	Quasi-Isotherme Auslagerung bei 950°C	43
5.4.3	Zyklische Auslagerung bei 1000°C	44
5.5	Untersuchung der Wechselwirkung zwischen MAR-M 509 und der Schicht FTT	45
5.5.1	Quasi-Isotherme Auslagerung bei 900°C	45
5.5.2	Quasi-Isotherme Auslagerung bei 950°C	46
5.5.3	Zyklische Auslagerung bei 1000°C	47

5.6	Untersuchung der Wechselwirkung zwischen MAR-M 509 mit der gradierten Schicht FTR / FTU	47
5.6.1	Quasi-Isotherme Auslagerung bei 900°C	47
5.6.2	Quasi-Isotherme Auslagerung bei 950°C	48
5.6.3	Zyklische Auslagerung bei 1000°C	49
5.7	Untersuchung der Wechselwirkung zwischen MAR-M 509 und der Schicht FTW	50
5.7.1	Quasi-Isotherme Auslagerung bei 900°C	50
5.7.2	Quasi-Isotherme Auslagerung bei 950°C	51
5.7.3	Zyklische Versuche bei 1000°C	52
5.8	Untersuchung der Wechselwirkung zwischen MAR-M 509 und der Schicht FTW	52
5.8.1	Anlieferungszustand und isotherme Versuche bei 900°C	52
5.9	Deutung der Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen den verschiedenen MCrAlY-Haftvermittlerschichten und MAR-M 509	54
6	Einfluß der HVS-Oxidation auf die Lebensdauer von WDS-beschichteten Komponenten	62
6.1	Grundlagen der Oxidation	62
6.1.1	Allgemeines	62
6.1.2	Thermodynamik der Oxidbildung	62
6.1.3	Kinetik der Oxidbildung	64
6.2	Oxidationsverhalten der untersuchten Haftvermittlerschichten	66
6.2.1	Ausgangszustände der freistehenden Schichten	67
6.2.2	Isotherme Oxidation	70
6.2.2.1	Isotherme Oxidation bei 1000°C	70
6.2.2.2	Isotherme Oxidation bei 1050°C	75
6.3	Zyklische Oxidationsversuche an freistehenden MCrAlY-Schichten	81
6.3.1	Zyklische Oxidation bei 1000°C	81
6.3.2	Zyklische Oxidation bei 1050°C	87
6.4	Diskussion der Oxidationsversuche an freistehenden Schichten	92
6.4.1	Einfluß von Chrom	92
6.4.2	Einfluß von Rhenium	92
6.4.3	Einfluß von Titan	92
6.5	Zyklische Oxidationsversuche an Proben mit Wärmedämmschicht	96

6.5.1	Allgemeines	96
6.5.2	Charakterisierung der WDS-beschichteten Ausgangsproben	97
6.5.3	Lebensdauerversuche an WDS-beschichteten Proben bei 1000°C	98
6.5.4	Lebensdauerversuche an WDS-beschichteten Proben bei 1050°C	110
6.5.5	Diskussion der Ergebnisse von Lebensdauerversuchen an Proben mit Wärmedämmschichten bei 1000 und 1050°C	122
7	Herstellungsbedingte Beeinflussung der TGO-Zusammensetzung und Morphologie	130
7.1	Allgemeines	130
7.2	Einfluß der Wärmebehandlung	130
7.2.1	β-Phasenanreicherung während Diffusionswärmebehandlung	130
7.2.2	β-Phasenanreicherung mit gleichzeitiger Carbidbildung	132
7.3	Voroxidation der Haftvermittlerschicht-Oberfläche	135
7.3.1	Einfluß der Voroxidation auf die Lebensdauer von APS-Wärmedämmschichten	137
7.3.2	Einfluß der Voroxidation auf die Lebensdauer von PVD-Wärmedämmschichten	139
7.3.3	Interpretation der Untersuchungen zur Voroxidation	141
7.4	Oberflächenmodifikation der HVS mittels Elektronenstrahl	142
7.4.1	Allgemeines	142
7.4.2	Einfluß einer Elektronenstrahl-Behandlung auf die WDS-Lebensdauer	143
7.4.3	Diskussion der Ergebnisse zur Elektronenstrahl-Oberflächenvorbehandlung	147
7.5	Einfluß einer MCrAlY-Edelmetallbeschichtung auf die WDS-Lebensdauer	151
7.5.1	Ergebnisse der Untersuchungen zu den mit Edelmetall behandelten Proben	151
8	Einfluß der Grundwerkstoffdiffusion und der Komponentengeometrie auf die WDS-Lebensdauer	155
8.1	Einfluß von Schwefel aus dem Grundwerkstoff	155
8.1.1	Allgemeines	155

8.1.2	Oxidationskinetik der Haftvermittlerschicht auf den unterschiedlichen Grundwerkstoffen	155
8.1.3	Zyklische Oxidationsversuche an APS-beschichteten Proben	156
8.1.4	Einfluß von Y im Grundwerkstoff auf die Lebensdauer von PVD-beschichteten Proben	158
8.1.5	Diskussion der Ergebnisse zum Einfluß von S auf die WDS-Lebensdauer	159
8.2	Einfluß der Probengeometrie auf die Lebensdauer	160
9	Diskussion der oxidationsbedingten Versagensmechanismen von Wärmedämmschichten bei 1000°C und 1050°C	162
9.1	Makroskopisches Versagensbild von Wärmedämmschichten	162
9.2	Mikroskopisches Versagensbild bei Wärmedämmschichten	163
9.3	Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf das WDS-Versagen	165
9.4	Einfluß von Defekten auf die Haftung der Oxidschicht	169
9.5	Oxidationsverhalten von freistehenden MCrAlY-Schichten und Lebensdauern von Wärmedämmschichten	172
9.6	Einfluß einer Edelmetall-Behandlung der MCrAlY-Oberfläche auf die WDS-Lebensdauer	174
10	Zusammenfassung	175
11	Literaturverzeichnis	179

1 Einleitung

Nach einer Prognose des Weltenergieverbrauches wird der Verbrauch an Energie innerhalb der nächsten Jahre einen deutlichen Anstieg erfahren (Abb.1). Bei den zur Herstellung benötigten Energieträgern wird auch zukünftig Erdöl und Erdgas einen erheblichen Anteil aufweisen.

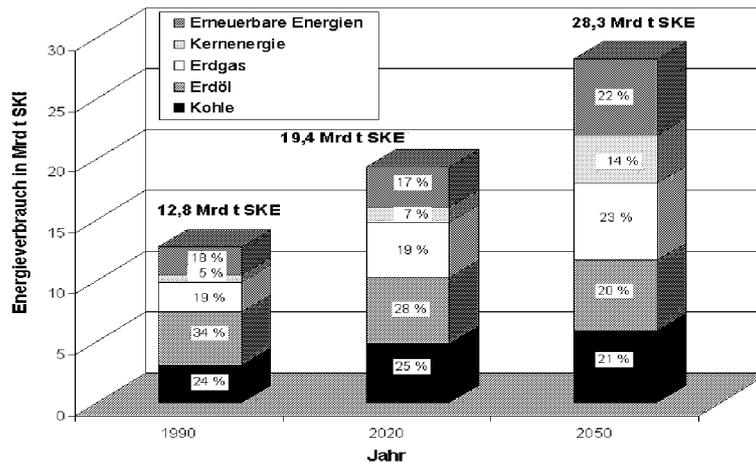


Abb. 1: Prognose des Weltenergieverbrauchs bis 2050 [1]

Durch die gleichzeitige Forderung nach geringeren Umweltbelastungen und der Reduzierung der Kosten ist eine effizientere Nutzung der eingesetzten Brennstoffressourcen von entscheidender Bedeutung. Diesen Ansprüchen kommen moderne Gas- und Dampfkraftwerke (GuD) mit einem Wirkungsgrad von bis zu 58,5 % nahe. Eine wichtige Komponente dieser GuD-Kraftwerke ist die Gasturbine.

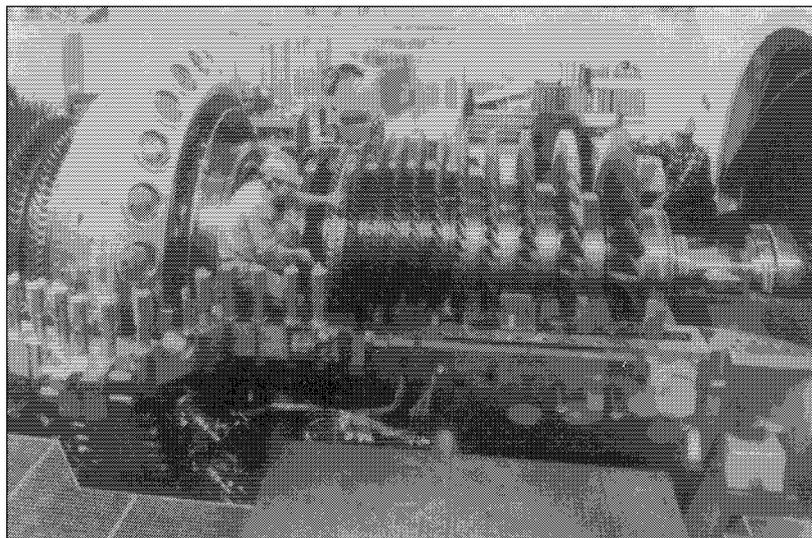


Abb. 2: Foto einer Gasturbine

Ein weiterer Anstieg des Wirkungsgrades heutiger Gasturbinen kann zum einen über eine Erhöhung des Druckniveaus, aber vor allem durch eine Steigerung der

Verbrennungstemperatur erfolgen. Damit verbunden sind jedoch gleichzeitig höhere Anforderungen an die eingesetzten Werkstoffe, die mit den ursprünglich hierfür verwendeten polykristallinen Ni- bzw. Co-Basis-Legierungen nicht erreicht werden konnten. Im Zuge der Werkstoffentwicklung wurden zunächst gerichtet erstarrte und anschließend einkristalline Werkstoffe eingesetzt. Da die Grundwerkstoffe auf mechanische Festigkeit ausgelegt sind, weisen sie meistens einen geringen Widerstand gegen die im Verbrennungsgas enthaltenen Korrosionsprodukte auf. Aus diesem Grund werden die Komponenten aus diesen Werkstoffen mit Korrosions- bzw. Oxidations-Schutzschichten versehen. Ein dabei häufig zur Verwendung kommendes System sind die MCrAlY-Legierungen (M= Ni, Co oder NiCo). Sie bilden während der Auslagerung eine schützende Oxidschicht auf ihrer Oberfläche aus, durch die ein weiteres Voranschreiten der Korrosionsschädigung verzögert wird.

Da die metallischen Werkstoffe bis an ihre mechanischen Festigkeitsgrenzen beansprucht werden, verfolgen neuere Konzepte die Beschichtung der thermisch am stärksten belasteten Komponenten, wie die Brennkammer und die Leit- und Laufschaufeln, mit einer keramischen Wärmedämmschicht. In der Regel wird hierfür ZrO_2 verwendet, das aufgrund seiner Polymorphie mit 6-8 Massen-% Y_2O_3 teilstabilisiert wird. ZrO_2 zeichnet sich durch einen relativ hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten und eine gute Thermoschockresistenz aus. Während die MCrAlY-Schicht hauptsächlich durch Vakuum-Plasmaspritzen (VPS) aufgebracht wird, verwendet man zur Aufbringung der Keramik das Atmosphärische Plasmaspritzen (APS) und das EB-PVD-Verfahren (Electron Beam- Physical Vapour Deposition). Aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit bildet sich über ihrem Querschnitt ein Temperaturgefälle auf den innengekühlten Schaufeln aus. Dadurch kann unter Beibehaltung der Oberflächentemperatur der metallischen Werkstoffe eine höhere Gas-Eingangstemperatur erreicht werden. Da ZrO_2 durchlässig für Sauerstoff ist, kommt es zur Oxidation der MCrAlY-Legierung, die als Haftvermittlerschicht für die keramischen Wärmedämmschichten dient. Im Betrieb ist sicherzustellen, daß die Wärmedämmschicht über lange Zeiten haften bleibt. Von primärem Interesse ist daher die im Betrieb auf der MCrAlY-Oberflächen aufwachsende Oxidschicht, da ihr Versagen einen Verlust der Wärmedämmschicht zur Folge hat.

In der vorliegenden Arbeit werden die Versagensmechanismen von WDS-beschichteten Systemen bei zyklischer Temperaturbelastung ohne zusätzliche mechanische Einwirkungen im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1050°C untersucht. Dabei wird speziell auf die Oxidation der Haftvermittlerschicht und die Interdiffusion zwischen Grundwerkstoff und Haftvermittlerschicht als Versagensursachen eingegangen.

2 Werkstoffe in Wärmedämmschicht-Systemen

2.1 Schutzschichten gegen Oxidation und Sulfatkorrosion

Einhergehend mit den Fortschritten in der Turbinentechnologie war die Entwicklung von Schutzschichtsystemen. Bei Verbrennungsgastemperaturen unterhalb von 950°C und Dieselöl als überwiegendem Brennstoff, mußten die Bauteile zunächst vor sulfatinduzierter Hochtemperaturkorrosion geschützt werden. Ausgelöst durch Natrium und Schwefel aus dem Brennstoff und der Umgebung können sich Ablagerungen auf den Bauteiloberflächen anreichern. Die Tieftemperatur- Heißgaskorrosion (Typ II) findet bei Temperaturen zwischen 650 und 850°C statt. Dabei wird die schützende Oxidschicht durch sulfathaltige Kondensate zerstört. Als Folge oxidieren die Bestandteile der Legierung, wobei die sich bildenden Oxidschichten porös sind und über eine mangelhafte Schutzwirkung verfügen. Die Hochtemperatur- Heißgaskorrosion (Typ I) tritt bei Temperaturen zwischen 850 und 950°C auf. Bei diesen Temperaturen liegt Na_2SO_4 schmelzflüssig vor. Zunächst löst die Salzschnmelze die schützende Oxidschicht auf, im weiteren Verlauf kann Schwefel in die Legierung eindiffundieren. Es kommt zur inneren Sulfidierung und zur Bildung von CrS. Wenn das Cr der Legierung abgebunden ist, steigt die S-Aktivität an und es bilden sich niedrig schmelzende Ni-NiS Eutektika, wodurch die Korrosionsrate weiter ansteigt [2].

Da Sulfate wegen ihres hohen Dampfdruckes bei hohen Betriebstemperaturen nicht auf den Schaufeln kondensieren können, wurde die Hochtemperaturoxidation mit steigender Verbrennungsgastemperatur der entscheidende Schädigungsmechanismus. Zusätzlich wurde in den letzten Jahren sauberes Erdgas als Brennstoff eingesetzt. Da die Strukturwerkstoffe auf mechanische Festigkeit und weniger auf Oxidationsbeständigkeit ausgelegt waren, sah die Entwicklung der Schutzschichten zunächst das Chromieren bzw. Alitieren vor. Dabei wird die Oberfläche mit Al oder Cr angereichert. Ein häufig eingesetztes Verfahren hierfür war die Pack-Alitierung [3]. Durch ihre größere Flexibilität bezüglich der chemischen Zusammensetzung und gezielten Einstellung der Schichtdicke gewannen später Auflageschichten vom Typ MCrAlY (M= Ni, Co, NiCo) immer mehr an Bedeutung. Sie werden meistens durch Vakuum-Plasma-Spritzen aufgebracht [4].

2.2 MCrAlY Schutz- und Haftvermittlerschichten

MCrAlY Legierungen werden häufig eingesetzt um Komponenten einer Gasturbine, wie z.B. die Leit- und Laufschaufeln, vor Korrosions- und Oxidationsangriff zu schützen. Der Hauptbestandteil einer MCrAlY- Legierung ist das Basismetall M, wobei M für Ni, Co oder eine Kombination aus beiden steht. Die meisten modernen MCrAlY's enthalten daneben 17-30 Massen-% Chrom und 8-15 Massen-% Aluminium. Der Cobalt-Gehalt variiert typischerweise zwischen 10-30 Massen-% [5]. Von besonderer Bedeutung ist die Zugabe geringer Mengen von reaktiven Elementen (RE), wie z.B. Zr, Y oder Hf. Das wichtigste Nebenelement ist dabei Yttrium, das in Mengen von 0,1-1 Massen-% beigemischt wird. Bei höheren Gehalten kommt es zur Ausscheidung von intermetallischen Phasen wie Ni_5Y und wegen der großen Affinität zu Sauerstoff zur Bildung von starker innerer Oxidation. Die Löslichkeitsgrenze für Y in einer NiCrAl-Legierung wird von Singheiser [6] mit 0,1% angegeben. Der positive Einfluß solch geringer Mengen besteht hauptsächlich in einer gesteigerten Haftung des Oxides an die MCrAlY-Schicht. Der genaue Mechanismus ist jedoch noch nicht geklärt. Von verschiedenen Autoren wurden folgende Deutungen vorgeschlagen:

- RE führen zur mechanischen Verankerung der Oxidschicht an das metallische Substrat [7]
- RE bilden alternative Senken für Leerstellen und vermeiden somit die Entstehung von Poren an der Grenze Metall/Oxid [8]
- Reduzierung der Wachstumsspannungen im Oxid durch Änderung der Diffusionsmechanismen [9]
- Verbesserte Plastizität der Oxidschicht [10]
- Bildung einer Übergangsschicht mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen dem von Metall und Oxid [11]

In Legierungen die Cr_2O_3 bilden, trägt die Anwesenheit von Yttrium zur Reduzierung der Oxidationsrate und zu einer besseren Schichthaftung bei. Gleichzeitig wird eine Absenkung der Mindestkonzentration an Chrom zur Bildung einer reinen Al_2O_3 erreicht. Bei Al_2O_3 - Bildnern ist der Haupteinfluß des Yttriums eine bessere Oxidschichthaftung [12].

Zur Verbesserung des thermomechanischen Verhaltens und der Interdiffusionseigenschaften werden einigen technisch eingesetzten MCrAlY-Schichten 3-10 Massen-% Rhenium zulegiert. Gleichzeitig bewirkt das Rhenium eine Verringerung der Oxidationsrate [13, 14].

Eine Anwesenheit von Rhenium in der Oxidschicht konnte bisher jedoch nicht nachgewiesen werden [15].

In der neueren Literatur gibt es Untersuchungen zum Einfluß von Titan auf das Oxidationsverhalten von MCrAlY-Legierungen. Von einigen Autoren wird berichtet, daß sich die Zugabe von geringen Mengen Titan (0,4 Massen-%) günstig auf das langzeitige Oxidationsverhalten von MCrAlY-Legierungen auswirken kann [16].

MCrAlY-Auflageschichten werden im wesentlichen durch thermische Spritzverfahren (Vakuum-Plasmaspritzen) und in weit geringerem Umfang durch Elektronenstrahl-Verdampfung (EB-PVD) auf den Grundwerkstoff aufgebracht. Das VPS-Verfahren bietet den Vorteil, daß das Ausgangsmaterial im pulverförmigen Zustand vorliegen kann, wodurch eine flexible Zusammensetzung möglich ist [17]. Durch geeignete Auswahl der Legierungselemente ist eine gute Beständigkeit gegen Oxidations- und Heißgaskorrosionsangriff erreichbar. Zusätzlich läßt sich die Schichtdicke variieren, die für Schaufeln in einem Bereich von 100-300µm liegt. Ein weiteres Herstellungsverfahren stellt das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (High Velocity Oxygen Fuel; HVOF) dar. Durch die hohe Partikelgeschwindigkeit können sehr dichte Schichten hergestellt werden. Toma et. al. [18] fanden, daß die Oxidwachstumsraten von HVOF-MCrAlY's deutlich unter denen von VPS-Schichten liegen. Taylor et. al. [19] berichten, daß ca. 2 Massen-% Aluminium während des Spritzprozesses durch Sauerstoff abgebunden werden. Die geringere Wachstumsrate bei HVOF-Schichten ist vermutlich auf die Voroxidation von Y während des Spritzprozesses zurückzuführen und somit eine Unterart der inneren Oxidation.

Wie aus dem ternären Phasendiagramm des Systems Ni-Cr-Al in Abbildung 3 hervorgeht, handelt es sich bei MCrAlY-Schichten um komplexe Mehrphasensysteme. Die Matrix besteht aus einem γ -Ni Mischkristall mit Anteilen gelöster Legierungselemente. Eingebettet in die Matrix findet man die aluminiumreiche β -NiAl bzw. β -CoAl Phase mit kubisch-raumzentrierter Gitterstruktur. Die β -Phase dient als „Reservoir“ zur Bereitstellung von Aluminium für den Oxidschichtaufbau und sollte feindispers verteilt vorliegen. In Abhängigkeit von der genauen Legierungszusammensetzung können weitere Phasen auftreten. So wird bei Nickel als Basiselement und gleichzeitig niedrigem Kobaltgehalt die γ (Ni₃Al)-Phase auftreten. Durch die Steigerung des Co-Gehaltes wird das γ -Phasenfeld erweitert und dadurch gleichzeitig das γ' -Feld verkleinert. Zusätzlich scheidet sich eine Cr-reiche α -MK-Phase in der Schicht aus. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rhenium in der

MCrAlY kann die σ -(CrRe)-Phase identifiziert werden [20]. Die Größe der Körner im Ausgangszustand beträgt etwa $1\mu\text{m}$, was jedoch von der Wärmebehandlung abhängt. Im Ausgangszustand liegt üblicherweise eine gleichmäßige Verteilung der Phasen vor, die sich bei hoher Temperatur mit zunehmender Zeit ändert. Hierbei vergrößern sich die Phasen zunächst. Im oberen Bereich der Schicht löst die β -Phase sich unter Bereitstellung des Aluminiums für die Oxidschichtbildung auf und verschwindet. Dieser Effekt ist bei Reihaltigen Schichten weniger stark ausgeprägt [21].

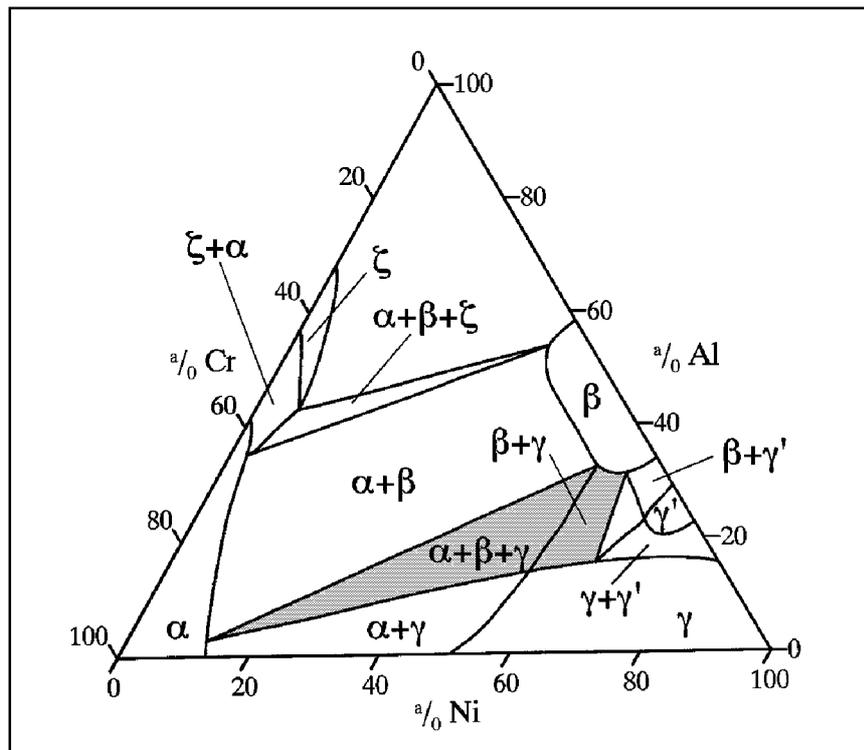


Abb. 3: Phasendiagramm Ni-Cr-Al bei 1025°C [22]

Die Oxidationsbeständigkeit der Schichten ist vor allem auf die Elemente Aluminium und Chrom zurückzuführen, die während des Betriebes eine Al_2O_3 - bzw. Cr_2O_3 -Deckschicht bilden. Welches Oxid entsteht, hängt von der Konzentration der Elemente Al und Cr in der MCrAlY-Schicht ab. Da Cr_2O_3 eine höhere Wachstumsrate aufweist und sich bei ca. 950°C in eine flüchtige Spezies (z.B. CrO_3) umwandelt und abdampft, wird die Bildung von Al_2O_3 angestrebt [23]. Möchte man sicherstellen, daß trotz Abplatzens des Oxides eine Al_2O_3 -Schicht über lange Zeiten gebildet wird, so ist eine hohe Konzentration von Aluminium in der MCrAlY-Schicht nötig. Dies wirkt sich jedoch negativ auf die Duktilität der Schicht aus. Durch Zulegieren von Chrom kann der für Al_2O_3 -Bildung benötigte Al-Gehalt verringert werden. Dieser Effekt beruht darauf, daß der Sauerstoff durch Chrom gegettert wird. Unterhalb von Cr_2O_3 ist anschließend nur noch Al_2O_3 thermodynamisch stabil. Stott erwähnt, daß Chrom die Aktivität von Aluminium erhöht [24].

Wird eine MCrAlY-Schicht lediglich zwecks Korrosions- bzw. Oxidationsschutz eingesetzt, ist bei Schädigung durch Abplatzen eine schnelle Selbstheilung wichtig. Dies wird durch ein ausreichendes Aluminiumreservoir in der Deckschicht sichergestellt. Bedingt durch Schichtwachstum und Schichtausheilen wird das Aluminium jedoch mit der Zeit verbraucht. Ist nicht mehr genügend Aluminium in der MCrAlY-Legierung vorhanden, kommt es zur Bildung anderer Oxide, die gewöhnlich schneller wachsen und schlechter haften als Al_2O_3 . Dieses beschleunigte Wachstum wird als breakaway oxidation bezeichnet (siehe Kurve 1 in Abb.4).

Für den Einsatz von MCrAlY-Legierungen als Haftvermittlerschichten ist der Selbstheilungseffekt jedoch unbedeutend. Die Lebensdauer der keramischen Deckschicht wird vielmehr durch das erstmalige Versagen der Oxidschicht bestimmt. Die wichtigste Eigenschaft der MCrAlY-Haftvermittlerschicht (bond coat) ist daher, eine optimale Haftung der Al_2O_3 -Schicht über einen möglichst langen Zeitraum sicherzustellen. Wie in Abbildung 4 ersichtlich ist, kann eine Verlängerung der Lebensdauer von Wärmedämmschichten über zwei Wege erfolgen. Zum einen durch ein verlangsamtetes Wachstum der Oxidschicht, was in Kurve 2 gezeigt wird. Die andere Möglichkeit ist, eine bessere Haftung der Oxidschicht an das BC zu erreichen (Kurve 3).

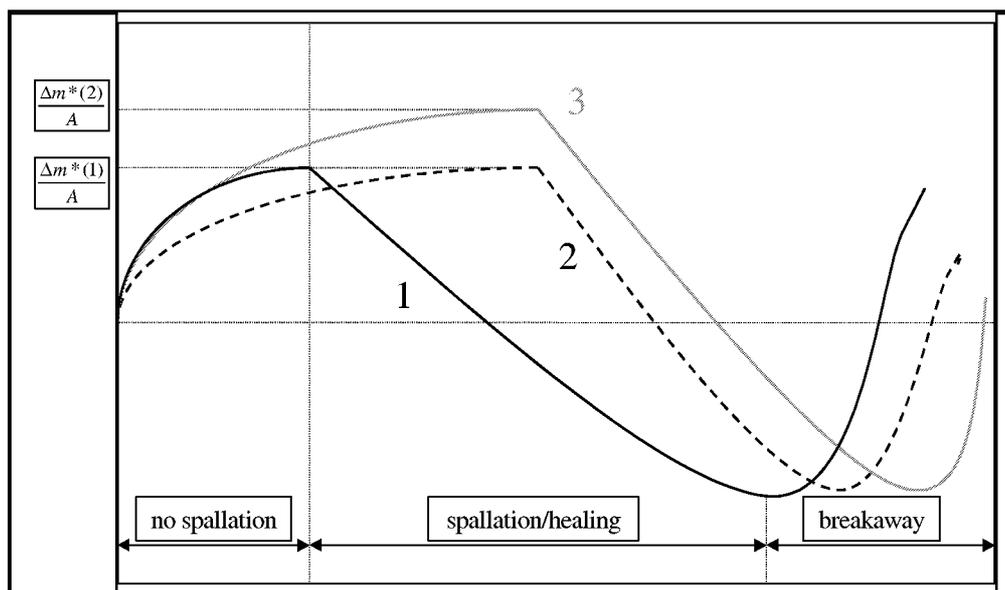


Abb. 4: Schematische Darstellung des Oxidationsverhaltens von MCrAlY-Schichten;
 1) Standardmäßiger Verlauf der oxidationsbedingten Massenänderung und Möglichkeiten zur Steigerung der WDS-Lebensdauer durch 2.) geringere Oxid-Wachstumsraten oder 3.) bessere Haftung der Oxidschicht

Neben den eben genannten Faktoren hat die Haftvermittlerschicht drei weitere Aufgaben: 1.) Verbesserung der Haftung zwischen keramischer Deckschicht und metallischem Substrat, 2.) Ausgleich der Unterschiede in den Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Keramik und 3.) Schutz des Grundwerkstoffes vor Oxidation / Korrosion.

2.3 Keramische Wärmedämmschichten

Da die verwendeten metallischen Werkstoffe bei den auftretenden Temperaturen bis an die Festigkeitsgrenzen belastet werden, verfolgt man seit einiger Zeit das Ziel, eine keramische Deckschicht auf die thermisch höchstbelasteten Turbinenteile aufzubringen. Der heutige Stand der Technik sieht den Einsatz von keramischen Wärmedämmschichten sowohl bei der Brennkammerauskleidung, als auch auf rotierenden Teilen wie Leit- und Laufschaufeln vor. Die keramische Deckschicht übernimmt dabei die Aufgabe einer thermischen Isolierung der metallischen Strukturwerkstoffe [25]. Bedingt durch die große Konzentration an Sauerstoffleerstellen sowie der Porosität der Keramik weist diese eine hohe Durchlässigkeit für Sauerstoff auf [26]. Wegen ihrer im Vergleich zum Metall geringeren Wärmeleitfähigkeit entsteht bei innengekühlten Bauteilen über dem Querschnitt der WDS ein Temperaturgradient. Die Steigerung des Wirkungsgrades erfolgt bei Verwendung einer Wärmedämmschicht über eine gesteigerte Turbineneintrittstemperatur (TIT) oder durch einen geringeren Bedarf an Kühlluft (Abb. 5).

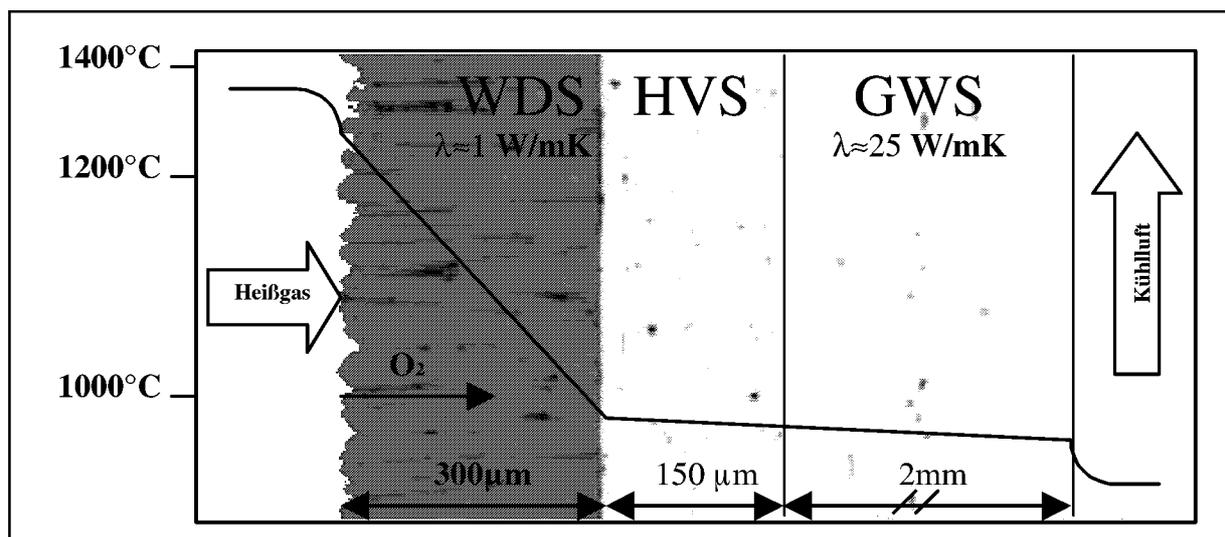


Abb. 5: Schematischer Schnitt durch eine WDS-beschichtete Turbinenschaufel mit Temperaturgefälle

Ein heute üblicherweise eingesetztes WDS-System ist ein Duplex-System bestehend aus einer PtAl- oder MCrAlY-Haftvermittlerschicht und der keramischen Deckschicht (WDS).

Bedingt durch die großen Differenzen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen HVS und WDS und den daraus resultierenden Spannungen wurde im Rahmen einer frühen Entwicklung ein gradierter Übergang zwischen Keramik und HVS untersucht [27-29]. Bei Mehrlagenschichten wurde versucht, die WDS aus vielen aufeinanderfolgenden Lagen mit gasdichten Zwischenschichten aufzubauen [30].

Aufgrund seiner geringen thermischen Leitfähigkeit und des relativ hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten hat sich ZrO_2 als geeignetes Material für WDS-Anwendungen durchgesetzt. Reines ZrO_2 kann abhängig von der Temperatur in verschiedenen Modifikationen auftreten (s. Abb. 6). Zwischen der Schmelztemperatur von $2680^\circ C$ bis $2370^\circ C$ liegt es als kubische Phase (c) und darunter bis $1170^\circ C$ in tetragonaler Modifikation (t) vor. Bei etwa $1170^\circ C$ wandelt sich die tetragonale Form martensitisch in die monokline Phase (m) um.

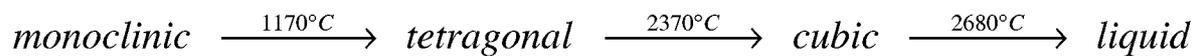


Abb. 6: Polymorphie von reinem ZrO_2 [31]

Die martensitische Umwandlung von tetragonal nach monoklin ist mit einer

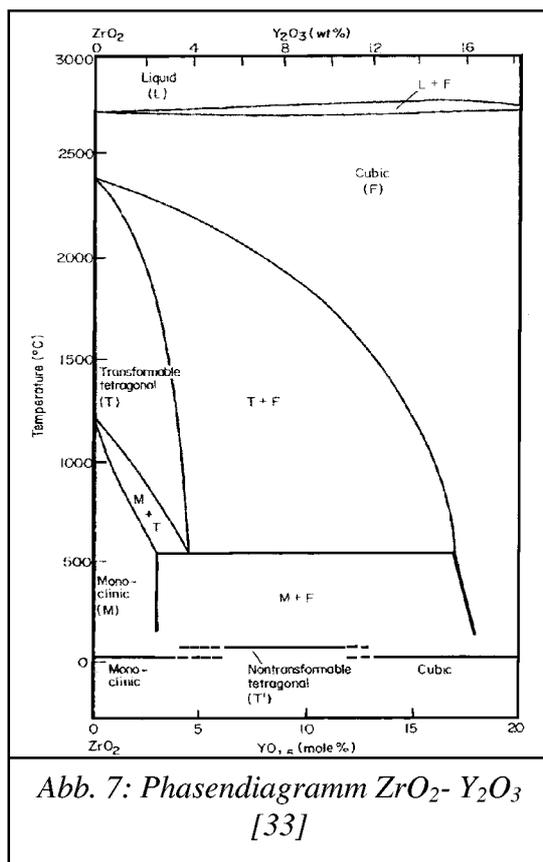


Abb. 7: Phasendiagramm ZrO_2 - Y_2O_3 [33]

Volumenzunahme von ca. 5-6% verbunden, was bei Bauteilen zu einer Zerstörung führen würde [32]. Für den technischen Einsatz muß eine der ZrO_2 -Modifikationen über den gesamten Temperaturbereich stabilisiert werden. Durch die Zugabe von geeigneten Oxiden kann die martensitische Umwandlung unterdrückt werden. Wegen seines niedrigen Dampfdruckes eignet sich Y_2O_3 als Stabilisierungsoxid. Die bis zur Raumtemperatur vollstabilisierte c-Phase erhält man durch die Zugabe von mehr als 17 Massen-% Y_2O_3 . Durch die Teilstabilisierung mit 6-8% Y_2O_3 erhält man die t'-Phase mit hohem Y_2O_3 -Gehalt. Sie zeichnet sich durch eine bessere Thermoschockbeständigkeit aus als die c-Phase [34]. Stecura [35] führte Versuche mit verschiedenen Stabilisatorgehalten durch. Die beste Thermoschockbeständigkeit fand er bei 6.1% Y_2O_3 .

2.4 Herstellung von keramischen Wärmedämmschichten

2.4.1 Atmosphärisches Plasmaspritzen

Die industrielle Herstellung von keramischen Wärmedämmschichten auf ZrO_2 -Basis erfolgt im wesentlichen durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) oder durch Electron Beam Physical Vapour Deposition (EB-PVD). Beim **APS-Verfahren** wird mittels eines Lichtbogens die Dissoziation und Ionisation der Plasmagase (Ar, H_2) bewirkt. Durch die bei der Rekombination der Gase freiwerdende Energie kann die Temperatur auf bis zu 20.000K ansteigen. Diese hohen Prozeßtemperaturen stellen sicher, daß selbst höchstschmelzende Werkstoffe verarbeitet werden können. Gleichzeitig nimmt die Geschwindigkeit in der Austrittsdüse auf 600 m/s zu. Das pulverförmige Spritzgut wird mit Hilfe eines Trägergases in den Plasmastrahl eingedüst und dort an- oder aufgeschmolzen und mit hoher Geschwindigkeit auf die vorbereitete Spritzfläche aufgeschleudert. Beim Auftreffen auf die Werkstückoberfläche zerplatzen die teigigen oder aufgeschmolzenen Tropfen und breiten sich lamellenartig oder auch fladenartig aus (lamellare Schichten), woraus sich der typische Schichtaufbau ergibt (s. Abb. 8). Um eine gute Anbindung an die Haftvermittlerschicht zu gewährleisten werden die Oberflächen mit einem Lichtbogen von Oxiden befreit. Die Anbindung bei dieser Beschichtungsmethode erfolgt im wesentlichen über mechanische Verklammerung. Als Schwachstellen treten hierbei sowohl Trennungen parallel als auch Mikrorisse senkrecht zur Oberfläche auf. Ein Verschweißen der einzelnen Tropfen findet aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit von 10^6 K/s kaum statt. Einzelne Autoren berichten jedoch von einer amorphen Phase von 50-200 μ m zwischen HVS und WDS. Sie glauben, daß dieser Film durch das Aufschmelzen und Abschrecken der kalten HVS durch die ersten heißen Keramiktropfen erzeugt wird [36, 37]. Fehler im Mikrobereich sind jedoch durchaus positiv, da sie zum Abbau von Spannungsspitzen beitragen. Durch die entstehende Porosität von 10-20% in der Keramiksicht wird zum einen der E-Modul abgesenkt und zum anderen die Wärmeleitfähigkeit auf 1 W/mK herabgesetzt [38]. Die Ablösung der Keramik findet bei diesem Schichttyp an der Grenzfläche zwischen WDS und TGO statt. Bei Anwendung für Turbinenschaufeln hat das APS-Verfahren den Nachteil, daß Kühlluftbohrungen verschlossen werden. Im Gegensatz dazu bleiben die Bohrungen beim EB-PVD-Verfahren offen.

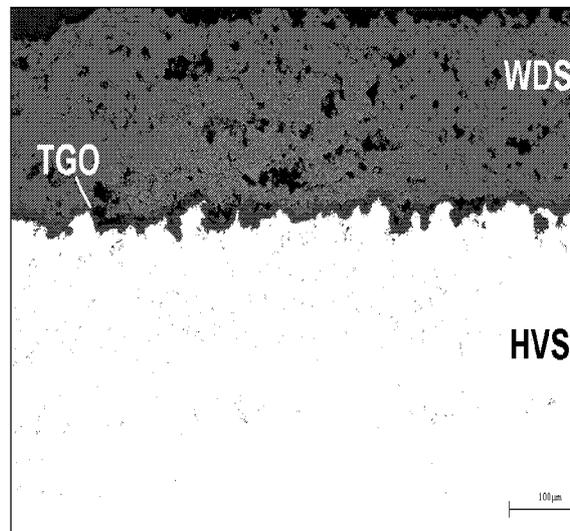


Abb. 8: Querschliff einer Probe mit APS-Wärmedämmschicht

2.4.2 Elektronenstrahl-Aufdampfen (EB-PVD)

Beim **EB-PVD-Verfahren** wird im Vakuum mittels eines Elektronenstrahls das Beschichtungsmaterial, welches in Form von Ingots vorliegt, bei Temperaturen von 5000°C verdampft und auf das Substrat übertragen. Der Dampf kondensiert auf den in der Vakuumkammer befindlichen und drehbar gelagerten Bauteilen, die zur Einstellung der Mikrostruktur zuvor erhitzt werden. Bei diesem Verfahren bilden sich keramische Deckschichten mit kolumnarer Struktur, wobei die Stengeldurchmesser zwischen 5 und 15 µm variieren (s. Abb. 9). Durch diese Mikrostruktur weist die EB-PVD- Schicht eine relativ große Toleranz gegenüber thermischen Dehnungen auf [39].

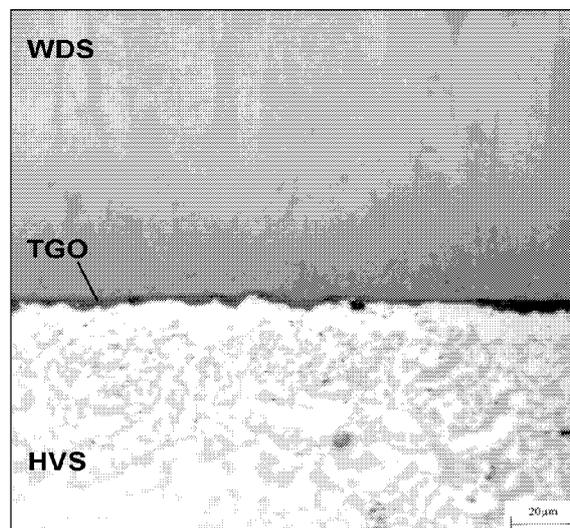


Abb. 9: Querschliff einer Probe mit PVD-Wärmedämmschicht

Die Anbindung der PVD-Schichten an die MCrAlY erfolgt durch chemische Bindung, für die ein vorheriges Aufwachsen einer Oxidschicht auf der HVS-Oberfläche notwendig ist. Sie weisen eine bessere Beständigkeit gegenüber Thermoschockbeanspruchung und geringere Erosionserscheinungen als die APS-Schichten auf. Gleichzeitig jedoch bilden die Grenzen der Kolumnen eine Bahn für eindringende Reaktionsprodukte des Verbrennungsgases. Da die Morphologie der endgültigen Schichtoberfläche der PVD-Keramik der darunterliegenden Haftvermittlerschicht entspricht, sollte dessen Oberfläche möglichst glatt sein. Der Einsatz der Elektronenstrahltechnologie erlaubt hohe Beschichtungsraten, eine gute Prozeßkontrolle und hohe Reinheit der entstehenden Schichten. Der Aufbau einer PVD-Schicht besitzt, wie bereits erwähnt, eine Stengelkristallstruktur. Hierbei hat die Substrattemperatur großen Einfluß auf die entstehende Schichtstruktur. Dies erkannte zuerst Movchan [40], der für die aufgedampften Schichten ein Modell entwickelte, das in Abhängigkeit von der Substrattemperatur die entstehende Schichtstruktur beschreibt. Das Modell war ursprünglich unterteilt in drei Zonen, die in Abhängigkeit von der Substrattemperatur zur Schmelztemperatur des Beschichtungswerkstoffes aufgetragen werden (s. Abb. 10). Die erste Zone besteht dabei aus kegeligen Körnern, die über eine poröse Stengelstruktur verfügen. Sie entsteht bei $T_S/T_M < 0,3$. Die Struktur der zweiten Zone wird durch Oberflächendiffusion bestimmt. Hier entstehen bei einer Temperatur von $0,3 < T_S/T_M < 0,45$ säulenförmige Kristallite mit gegenseitiger Verbindung. Der strukturbestimmende Faktor in der dritten Zone ist die Volumendiffusion bei der rekristallisierte Körner entstehen. Bei zunehmender Temperatur werden dichtere Schichten erzeugt. Bei weiteren Untersuchungen wurde das Strukturzonenmodell derart verbessert, daß neben der Temperatur auch der Gasdruck als wichtige Größe berücksichtigt wurde. Innerhalb dieser Arbeit ergab sich, daß zwischen der ersten und zweiten Zone eine weitere Zone vorhanden ist, die T-Zone genannt wird. In der T-Zone wird eine dichtgepackte, faserige Struktur mit glatter Schichtoberfläche erreicht. Während des Beschichtungsprozesses wird die Einstellung der zuletzt genannten Zone angestrebt.

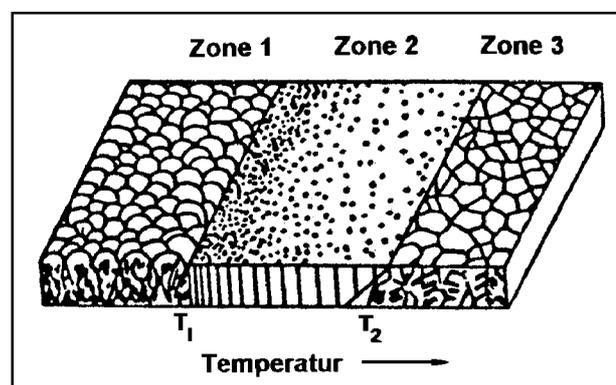


Abb. 10: Strukturzonenmodell zur Erklärung verschiedener Strukturen in Wärmedämmschichten als Funktion der Herstellungstemperatur [40]

Derzeitige Entwicklungen auf dem Gebiet der Wärmedämmschichten zielen unter anderem auf eine Absenkung der Wärmeleitfähigkeit.

2.5 Entwicklungen zur Optimierung keramischer Wärmedämmschichten

2.5.1 Geringere Wärmeleitfähigkeit der Keramik

Während eine EB-PVD-Wärmedämmschicht einige bedeutende Vorteile, wie die höhere Dehnungstoleranz, gegenüber dem APS-System bietet, ist ihre Wärmeleitfähigkeit jedoch um etwa den Faktor zwei höher. Dies ist in der Mikrostruktur begründet, wobei die Lamellengrenzen der APS-Schicht einen besseren Widerstand gegen Wärmeleitung darstellen, als die Kolumnen der EB-PVD-Schichten [41, 42]. Die gesamte Wärmeleitung setzt sich dabei aus einem Strahlungsanteil und einem Anteil aus Gitterschwingungen (Phononen) zusammen. Die Durchlässigkeit für Infrarotstrahlung hat hierbei einen besonderen Einfluß.

Ein effektiver Weg zur Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit ist das Einbringen von Defekten in das Gitter, wie z.B. durch Porosität oder den Einbau von Fremdatomen [43-45]. Eine größere Anzahl von Grenzflächen parallel zur Oberfläche, die mit einer Veränderung der lokalen Dichte verbunden ist, erwies sich ebenfalls als günstig.

Mittels plasmaunterstütztem Ionenbeschuß während des Aufdampfens der Keramik brachten Nicholls et. al. [46] verdichtete Bereiche von 0,5 bis 2µm Dicke in periodischen Abständen in die Keramik ein. Mit dieser Methode erreichten sie eine bis zu 45% geringere thermische Leitfähigkeit gegenüber einer üblichen EB-PVD Keramik.

2.5.2 Neue Stabilisatorelemente

Die Destabilisierung der t' -Phase bei ca. 1200°C stellt für zukünftige Turbinen, die im Bereich bis 1400°C betrieben werden sollen, ein Problem dar [47]. Aus diesem Grund ist man auf der Suche nach alternativen Stabilisatoren für Zirkondioxid. Neben Y_2O_3 wurden Untersuchungen mit Sc_2O_3 durchgeführt. Dieses weist eine geringere Anfälligkeit gegenüber Vanadiumkorrosion auf und die Phasenstabilität von Sc-dotiertem ZrO_2 ist bei 1400°C höher als bei Y_2O_3 -stabilisiertem ZrO_2 [48, 49]. Als vielversprechend erwies sich auch die Stabilisierung mit CeO_2 . Das Ce-dotierte ZrO_2 zeigte neben verbesserter Erosionsbeständigkeit eine höhere Stabilität der t' -Phase bei hohen Temperaturen [50, 51].

3 Schädigung von WDS-beschichteten Komponenten

3.1 Allgemeines

Die Mechanismen, die zu einem Verlust der keramischen Deckschicht führen können, sind vielfältig und beschränken sich nicht ausschließlich auf diese. Will man die Ursachen aufklären, die für das Versagen verantwortlich sind, so muß der gesamte Werkstoffverbund, bestehend aus Grundwerkstoff (GWS), Haftvermittlerschicht (HVS), thermisch gewachsenem Oxid (TGO) und keramischer Deckschicht, in Betracht gezogen werden. Einen zusammenfassenden Überblick über versagensrelevante Ursachen der einzelnen Werkstoffbereiche gibt Abbildung 11.

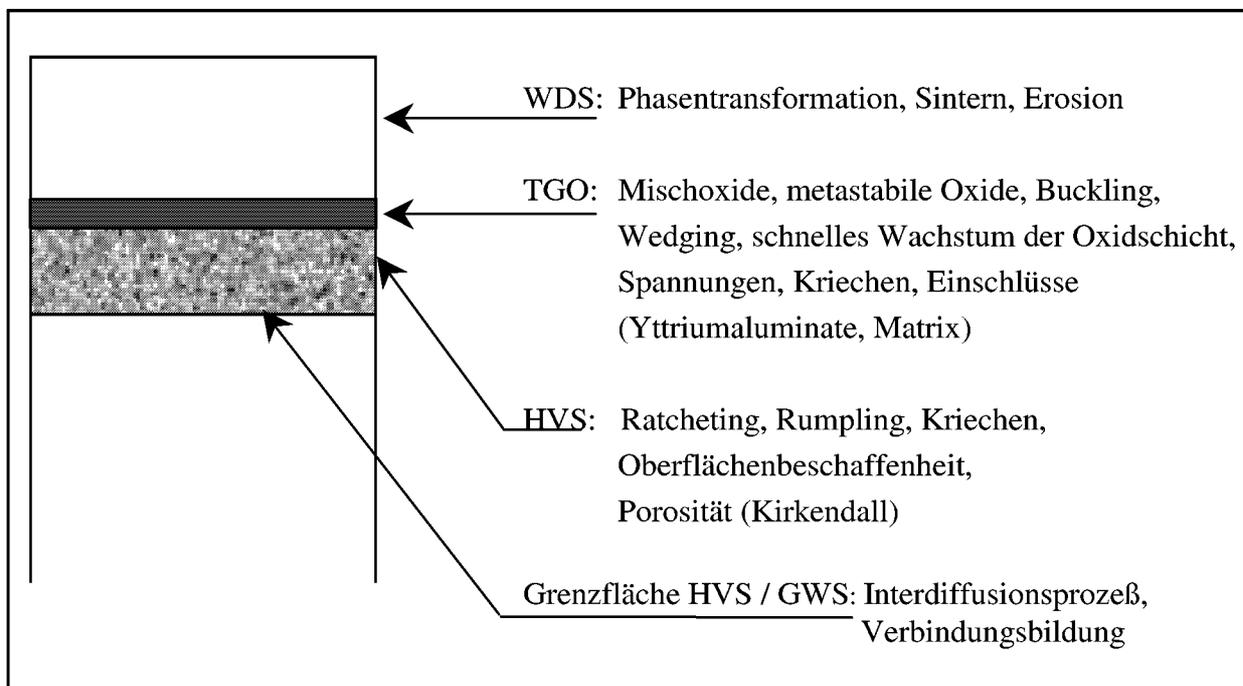


Abb. 11 Mögliche Versagensursachen in Wärmedämmschicht-Systemen

Zusätzlich gibt es Einflußfaktoren, die für den gesamten Werkstoffverbund von Bedeutung sind: die Bauteilgeometrie, Unterschiede im Wärmeausdehnungskoeffizienten sowohl zwischen den einzelnen Schichten als auch innerhalb einer Schicht sowie die daraus resultierenden Spannungen, Reproduzierbarkeit während der Produktion.

3.2 Schädigung der keramischen Deckschicht

3.2.1 Schädigung durch Erosion

Erosion in einer Turbine wird durch Partikel im Gasstrom verursacht. Diese können aus der Umgebung angesaugt werden, während des Verbrennungsprozesses entstehen oder von Teilen der Turbine selbst, wie der Brennkammerverkleidung, stammen. Durch den Abtrag der Oberfläche nimmt die Isolierwirkung der Keramik ab, was einen direkten Einfluß auf die Lebensdauer der metallischen Strukturwerkstoffe hat. Dabei erweisen sich poröse Wärmedämmschichten als empfindlicher gegenüber Erosion als dichte Keramiken, da ihre Mikrostruktur den Fortschritt von Rissen erleichtert. Die Erosion bei APS Schichten beinhaltet das Entfernen der mechanisch miteinander verankerten Lamellen. Hierfür ist eine relativ geringe Energie notwendig, da bereits Mikrorisse und Poren vorhanden sind. Im Gegensatz dazu müssen bei EB-PVD Schichten erst laterale Risse erzeugt werden, was größerer Energien bedarf. Bedingt durch die Mikrostruktur werden Risse an den Grenzen der einzelnen Kolumnen gestoppt und können sich nicht weiter ausbreiten. Im Bereich unterhalb des Risses findet dabei eine Verdichtung des Werkstoffes statt. Wie von einigen Autoren [52-54] gezeigt wurde, hängt der Grad der Erosionsschäden von der Dichte der Partikel im Gasstrom, der Auftreffgeschwindigkeit und vom Auftreffwinkel ab. In mehreren Untersuchungen wurde gezeigt, daß plasmagespritzte Wärmedämmschichten eine 7-10 fach höhere Erosionsneigung als EB-PVD Keramiken aufweisen [55]. Durch den geringeren Abtrag wird die Oberflächengüte der EB-PVD durch Erosion nur wenig beeinflusst [56].

Nicholls et. al. [54] führten Untersuchungen zum Erosionsverhalten an EB-PVD Keramiken mit Al_2O_3 - und SiO_2 -Partikeln durch. Bei Raumtemperatur traten die größten Erosionsraten für Auftreffwinkeln von 90° auf, wobei die Schädigung durch SiO_2 geringer war als die durch Al_2O_3 . Bei Versuchstemperatur von 910°C erfolgte der größte Abtrag für SiO_2 bei einem Einfallswinkel von 30° . Bei Verwendung von Al_2O_3 lag die höchste Erosionsrate unabhängig von der Temperatur bei 90° .

In ihren Versuchen an APS-Keramiken zeigten Gutleber et al. [57] sowie Eaton et al. [58, 59], daß der Grad der Erosion von der Pulverkörnigkeit des Wärmedämmschicht-Ausgangsmaterials abhängt. Sie fanden geringere Abtragungsraten bei Verwendung von feinkörnigem Ausgangsmaterial und geringerer Porosität. Zurückgeführt wurde dies auf ein besseres Aufschmelzen während des Spritzvorganges. In weiteren Versuchen zeigten sie, daß eine

weitere Reduzierung der Erosionsrate erfolgt, wenn die Keramik auf vorgeheizte Substrate aufgebracht wurde. Als Versagensmechanismus identifizierten sie eine Trennung zwischen einzelnen Lamellen oder zwischen Poren / Korngrenzen.

Auch wenn es sich streng genommen ebenfalls um Erosion handelt, unterscheidet sich der für den Einsatz wichtige Fremdkörpererschlag (Foreign Object Damage = FOD) durch einen deutlich unterschiedlichen Schädigungsmechanismus. Bei FOD kommt es durch den Einschlag eines größeren Partikels zu einer Deformierung der WDS und Kraterbildung. Dabei wird eine Vielzahl von Säulen abgeknickt oder abgebrochen [56]

3.2.2 Schädigung von Wärmedämmschichten durch Sintern

Merkliches Sintern setzt bei teilstabilisiertem Zirkondioxid ab ca. 1350°C ein. Das Sintern der Keramik bei hohen Temperaturen führt zu einer Verdichtung des Materials und somit zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls und der auftretenden Spannungen. Durch die gleichzeitige Zunahme der Wärmeleitfähigkeit steigt die Temperatur der darunterliegenden metallischen Strukturwerkstoffe an. Zhu und Miller [60] fanden, daß Verunreinigungen in der Keramik und aus der umgebenden Atmosphäre das Sinterverhalten deutlich beeinflussen können. Durch Dilatometermessungen an plasmagesritzten Wärmedämmschichten konnte eine Schrumpfung von 0,1% gemessen werden.

Wie aus den Untersuchungen von Eaton et al. [61] an APS-Keramiken hervorging, hat Si einen Einfluß auf die Sintergeschwindigkeit. Mit zunehmendem Si-Gehalt von 0,2% bis 4% in der WDS nahm die Schrumpfung der Schicht um ein fünffaches zu. Sie konnten eine Si-, Al- und Y – reiche Phase an den Korngrenzen nachweisen. Zwar konnte der genaue Mechanismus nicht eindeutig geklärt werden, jedoch gab es Hinweise, daß Silizium zur Bildung von Sinterbrücken zwischen einzelnen Lamellen beiträgt. Johnson et. al. [39] berichteten von Druck-Eigenstressungen von etwa 200 MPa und einen E-Modul von bis zu 116 GPa bei EB-PVD Systemen. Dabei versintern die Säule der einzelnen Säulen.

3.2.3 Schädigung durch Phasenumwandlung

Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, wird die metastabile Phase t' mit hohem Y_2O_3 -Gehalt beim Spritzprozeß durch eine schnelle, diffusionslose Umwandlung aus der c-Phase gebildet. Sie kann sich in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur diffusionsgesteuert in die tetragonale

und kubische Phasen mit niedrigem Y_2O_3 -Anteil umwandeln [62]. Bennett [63] beobachtete, daß diese Umwandlung erst bei Temperaturen von über $1400^\circ C$ und nach längeren Zeiten stattfindet. Anschließend kann sich die t-Phase martensitisch in die monokline m-Phase umwandeln. Dieser Prozeß hängt jedoch stark von der nichtumwandelbaren Matrix ab, in der die t-Phase eingebettet ist. Da der Übergang von t zu m mit einer Volumenzunahme verbunden ist, kann sie eine Zerstörung der Schicht bewirken.

Von anderen Autoren [64] wird zunächst die Umwandlung der t' Phase in die t'' vorgeschlagen, die sich durch Abdiffusion von Y_2O_3 ausbildet. In einem weiteren Schritt wandelt sich diese dann in die tetragonale und kubische Phase um.

3.3 Einfluß der BC-Oxidation

3.3.1 Al_2O_3 - Modifikationen

In der neueren Literatur wird die Phasenumwandlung in der Oxidschicht auf der Haftvermittlerschicht von θ - in α - Al_2O_3 als ein möglicher Grund für das Versagen der Wärmedämmschichten gesehen. Einhergehend mit der Umwandlung ist eine Volumenreduzierung von 4,7% [65]. Wird eine Wärmedämmschicht vor der vollständigen Phasenumwandlung der Al_2O_3 -Schicht aufgebracht, so wird die Phasentransformation geometrisch behindert. Da sich α - Al_2O_3 -Kristalle als Inseln im θ - Al_2O_3 bilden und die Umwandlung auf der Haftvermittlerschicht somit nicht gleichmäßig erfolgt, kommt es durch die Volumenreduzierung zu Zugspannungen im Oxid. Daraus können Defekte an der Metall/Oxid- bzw. Oxid/WDS-Grenzfläche entstehen, die genügend groß sind um zum Verlust der Haftung und somit dem Versagen der WDS zu führen. Stott [66] zeigte bei theoretischen Analysen, daß es zum Versagen kommt, wenn eine kritische Dicke des nichtumgewandelten Oxides überschritten wird.

Bei der Oxidation von Al_2O_3 -bildenden Legierungen kann das Al_2O_3 in verschiedenen Modifikationen auftreten. Bei niedrigen Temperaturen und / oder im Anfangsstadium der Oxidation bilden sich die metastabilen Modifikationen γ , δ und θ . Bei hohen Temperaturen ($>1000^\circ C$) erfolgt die Umwandlung von γ und δ in die monokline θ -Modifikation. Während der weiteren Auslagerung bildet sich daraus das für eine Schutzschicht benötigte dichte,

langsam wachsende α -Al₂O₃. Die Umwandlungen der metastabilen Modifikationen in die thermodynamisch stabile α -Modifikation mit hexagonalem Gitter ist im folgenden Schema dargestellt (siehe Abb. 12):

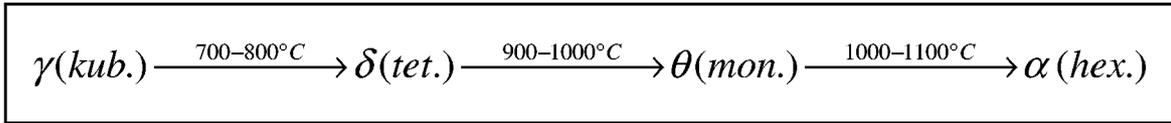


Abb. 12: Umwandlungsschema für Al₂O₃ nach [67]

Die Umwandlung von metastabilem Al₂O₃ in das stabile α -Al₂O₃ ist mit einer Änderung der Transporteigenschaften innerhalb des Oxides verbunden. Die metastabilen Oxide mit Spinellstruktur wachsen bedingt durch die höhere Fehlordnung im Kationenteilgitter durch Al-Diffusion an der Grenzfläche Oxid/Gas. Durch die Kationendiffusion weisen sie eine nadel – bzw. plattenförmige Whiskermorphologie auf [68]. Dagegen findet das Schichtwachstum bei α -Al₂O₃ vorwiegend über Anionenwanderung an der Metall/Oxid Grenze statt [69]. Dabei können zuvor entstandene Poren, die während der transienten Oxidation gebildet wurden, mit Oxid gefüllt und geschlossen werden [70, 71]. Die Morphologie der stabilen Modifikation kann als flache Platten, die mit einem Netzwerk von Rippen durchzogen sind, beschrieben werden. Das Netzwerk entsteht durch Rißbildung bei der Umwandlung der metastabilen Modifikation. Die Risse stellen schnelle Transportwege für molekularen Sauerstoff dar [72]. Tolpygo und Clarke [73] berichten, daß α -Al₂O₃ nach der Umwandlung die typische plattenförmige Whiskerstruktur von θ -Al₂O₃ beibehält. Zusätzlich fanden sie, daß die Umwandlung auf einer rauhen Metalloberfläche schneller abläuft als auf einer polierten. Durch die höhere Symmetrie von α -Al₂O₃ kommt es gleichzeitig zur Reduzierung der Oxidationsrate.

Doychak et. al. [74] fanden bei ihren Untersuchungen an β -NiAl, das sich α -Al₂O₃ an der Oxid / Gas-Grenzfläche bildet und lateral wächst. Jedoch bildet sich die α -Modifikation nach Hou et. al. [75] an der Grenzfläche Metall / Oxid, was mit der Entstehung von Poren verbunden ist. Die Zeit für die Umwandlung von θ -Al₂O₃ in α -Al₂O₃ auf β -NiAl wird mit >50h bei 1000°C, bzw. 2h bei 1100°C angegeben [76].

Neben der Temperaturabhängigkeit hat die Anwesenheit von weiteren Legierungselementen einen bedeutenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der α -Al₂O₃ Entstehung. Das Vorhandensein von Chrom fördert die schnelle Entstehung von α -Al₂O₃ aus θ -Al₂O₃ [77].

Dieses Verhalten erklärt sich durch die Bildung von Cr_2O_3 in den Anfangsstadien, da dieses Oxid die gleiche Gitterstruktur wie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufweist und als Nukleus für dessen Bildung dient (Third Element Effect) [77]. Pint et. al. [78] führten Untersuchungen zur $\theta \rightarrow \alpha$ -Transformation in Abhängigkeit von verschiedenen Oxiddispersionen an $\beta\text{-NiAl}$ durch. Es zeigte sich, daß die Umwandlung bei Zugabe von Elementen mit größeren Atomradien wie Y und Zr verlangsamt wird. Durch das Zulegieren von Elementen mit kleineren Atomradien wie Ti wurde die Umwandlung beschleunigt. Prasanna et. al. [79] berichten hingegen, daß neben Ti auch Y zur beschleunigten Umwandlung in die stabile α -Modifikation beiträgt.

Von einigen Autoren [80] wird berichtet, daß sich im Anfangsstadium der Oxidation auf den verschiedenen Phasen einer MCrAlY -Legierung bzw. -Schicht unterschiedliche Oxidmodifikationen bilden. Dabei entsteht im Anfangsstadium der Oxidation $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf der γ -Matrix und $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf der $\beta\text{-NiAl}$ Phase. Andere Autoren [81] berichten, daß sich auf $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ nach nur wenigen Minuten bei 1000°C das stabile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus einer amorphen Phase bildet. Bedingt durch die unterschiedlichen Oxidationsraten kann es zur Aufräuhung der Oberfläche kommen. Die Amplitude der Rauigkeit wird zusätzlich dadurch verstärkt, daß sich $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch nach innen gerichtete Anionendiffusion bildet, während $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch Auswärtswachstum entsteht.

Eine neuere Methode zur Untersuchung der Bildung und Umwandlung von $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ stellt die photostimulierte Lumineszenz (PSLS) dar [82-85]. Sie erlaubt die Bestimmung der Oxidmodifikation auch unterhalb einer keramischen Wärmedämmschicht. Zusätzlich können die vorhandenen Spannungen in der Oxidschicht ermittelt werden. Untersuchungen an WDS-beschichteten Proben mit dieser Methode [86] berichten von der Anwesenheit von $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach 100h bei 1100°C . Die Autoren konnten in Bereichen, in denen die WDS versagt hatte, keine θ -Phase nachweisen. Somit war die Umwandlung bereits abgeschlossen. Neben diesen Stellen gab es Bereiche im Oxid mit $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und einer intakten, haftenden Keramiksicht. Die Autoren berichten von Druck-Eigenspannungen im Oxid, die nach Abkühlung auf Raumtemperatur je nach Ort zwischen 0 und 7GPa lagen.

Eine Möglichkeit, die Schädigung der Oxidschicht durch Phasentransformation zu verhindern besteht in der Voroxidation [87, 88] der Bauteile vor dem Aufbringen einer keramischen Deckschicht oder durch das Aufbringen einer Al_2O_3 -Diffusionsbarriere [89]. Mennicke et. al.

[82] berichten, daß nach der selektiven Ätzung der an Aluminium reichen β -Phase direkt α - Al_2O_3 entsteht.

3.3.2 Einfluß von Spinellen

Die Entstehung von anderen Oxiden als Al_2O_3 , wie z.B. Spinelle hängt von der Zusammensetzung und der Konzentration von Aluminium in der Haftvermittlerschicht ab. Diese Oxide können in den Anfangsstadien der Oxidation entstehen, jedoch auch nach langen Zeiten. Bei Al_2O_3 -Bildnern verarmt die MCrAlY-Schicht an Aluminium und gleichzeitig steigt die Konzentration der anderen Elemente an. Entsprechend der Oxidkarte in Abb. 13 kann es zur Bildung von Spinellen und anderen Oxiden kommen, wenn eine kritische Al-Konzentration unterschritten wird. Im Ni-Cr-Al System liegt diese Mindestkonzentration bei ca. 5 Gew.-% Al. Spinellphasen können sich auch im Anfangsstadium der Oxidation bilden [90]. Bedingt durch die Mehrphasigkeit einer MCrAlY-Schicht können an deren Oberfläche die hoch Cr-haltigen σ bzw. α -Phasen auftreten, über denen zunächst Chromoxid entstehen wird [80]. Einige Autoren berichten von der Schädigung einer Wärmedämmschicht durch die Bildung von anderen Oxiden als Al_2O_3 . Lee et. al. [91] beobachteten die Entstehung von Poren an der Grenzfläche zwischen Spinell und Al_2O_3 . Weiterhin stellten sie fest, daß Risse im Oxid im wesentlichen in der Spinellzone verlaufen.

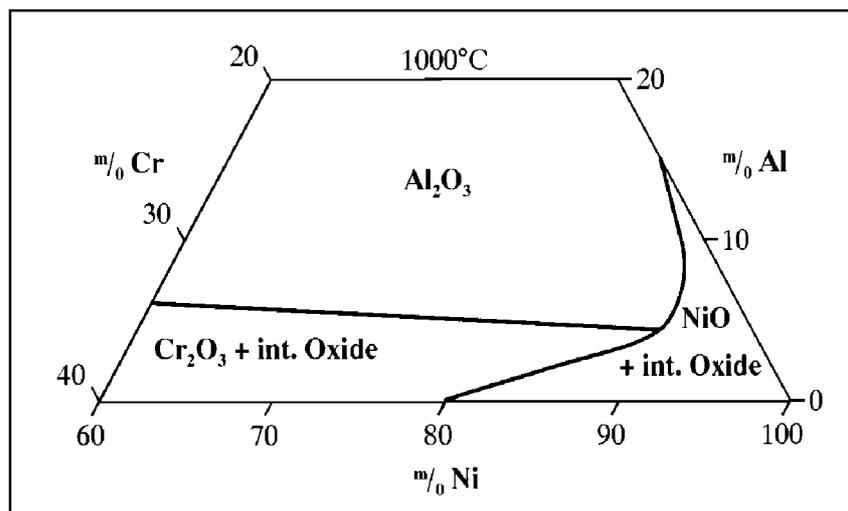


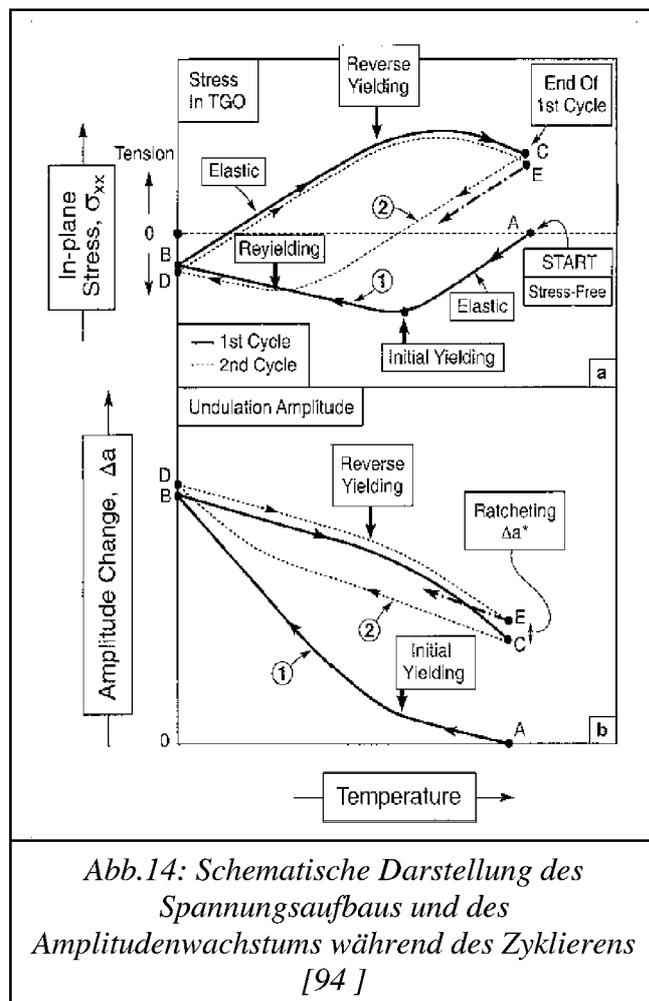
Abb. 13: Oxidkarte des Systems Ni-Cr-Al bei 1000°C [92]

Bei ihren Nachuntersuchungen an Proben mit keramischer Deckschicht beobachteten Shillington et. al. [93], daß ein Versagen der Keramik kurz nach der Bildung von Chromoxid und Spinellphasen auftrat. Mittels photostimulierter Lumineszenz stellten sie eine Korrelation zwischen den Eigenspannungen im Oxid und der Bildung von Chromoxid fest, wodurch sie eine Möglichkeit zur Lebensdauervorhersage sehen. Wenn die Volumenänderungen im Oxid

durch eine WDS behindert werden, können die entstehenden Spannungen zur Reißinitiierung im Oxid beitragen. Dadurch wird die Al-Verarmung beschleunigt und gleichzeitig kommt es zur Anreicherung von spinellbildenden Elementen wie Co, Ni, und Cr.

3.3.3 Schädigung durch Ratcheting

Der Begriff Ratcheting bezeichnet das Wachstum einer Unstetigkeit an der Oberfläche eines metallischen Werkstoffes im Verlauf einer zyklischen Temperaturbelastung.



Grundvoraussetzungen für das Auftreten von Ratcheting sind zwei Materialien mit einem deutlichen Unterschied in den Wärmeausdehnungskoeffizienten. Zusätzlich muß bereits zu Beginn der Auslagerung eine geometrische Unstetigkeit in der Oberfläche vorhanden sein. Evans et. al. [94] zeigten, daß ein minimaler Wert für die Anfangsauslenkung überschritten werden muß, damit diese Unstetigkeit während des Zyklierens weiter wachsen kann (Abb.14). Unter bestimmten Bedingungen kann sich die Amplitude der Auslenkung mit jedem Zyklus vergrößern. Ausgehend von einem anfangs spannungsfreien Zustand bei hoher Temperatur bauen sich beim Abkühlen, bedingt durch die

Unterschiede im Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Oxidschicht und Metall hohe Druckspannungen im Oxid auf. Gleichzeitig werden Zugspannungen in den direkt an den Oxidfilm angrenzenden Bereich der Haftvermittlerschicht induziert. Übersteigen die Spannungen die Fließgrenze der HVS, verformt dieses sich plastisch. Für ein kontinuierliches Vorschreiten der Amplitudenzunahme werden Wachstumsdehnungen des Oxides verantwortlich gemacht.

Befindet sich eine Wärmedämmschicht über der HVS, wird durch das Wachstum der Unstetigkeit eine Zugdehnung in die Keramikschiicht induziert. Diese führt durch Reißbildung zum Versagen der Wärmedämmschicht. Die Auswirkung von Ratcheting kann durch die Verwendung einer kriechfesten Haftvermittlerschicht vermindert werden, da in diesem Fall die Elastizitätsgrenze nicht überschritten wird.

3.4 Diffusionsbedingte Schädigungseinflüsse des WDS-Systems

3.4.1 Interdiffusion zwischen Haftvermittlerschicht und Grundwerkstoff

Begünstigt durch hohe Temperaturen tritt durch Interdiffusion ein Transport von Schichtelementen in den Grundwerkstoff und umgekehrt auf. Die Interdiffusion, bedingt durch Aktivitätsunterschiede der Legierungskomponenten, führt zu einer Änderung der Zusammensetzung und der mechanischen Eigenschaften von Schicht und GWS. Durch die Abwanderung von Al aus der Schicht verarmt diese an dem schichtbildenden Element, was zu einer Verkürzung der Lebensdauer beiträgt. Durch die Diffusion von Aluminium in den oberen Bereich des GWS findet gleichzeitig eine Vergrößerung der γ' -Phase statt. Gleichzeitig diffundiert Kobalt aus der Schicht in Richtung GWS und löst die γ' -Phase auf [95].

Da die Haftvermittlerschicht als ein Al-Reservoir für die Bildung von Al_2O_3 dient, wird die Al-Konzentration in der Schutzschicht höher als im Substrat gewählt. Diese Differenz in den Al-Gehalten stellt eine Triebkraft für die Al-Diffusion aus der Haftvermittlerschicht in den Grundwerkstoff dar. Gleichzeitig diffundieren Elemente des Grundwerkstoffes in die HVS. So berichtet Pint [96] von der Anwesenheit von Ti, Ta und Re in der Oxidschicht, obwohl die genannten Elemente nicht in der MCrAlY vorliegen. Die Bildung von diesen weiteren Oxiden kann in zusätzlichen Spannungen resultieren und somit zu einem frühzeitigen Schichtversagen beitragen.

Durch die Diffusion ausgelöst, entstehen in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Konzentrationsunterschied im oberen Bereich der Interdiffusionszone Kirkendall-Poren. Sie sind auf unterschiedliche Diffusionsraten der verschiedenen Elemente in einem Legierungssystem zurückzuführen. In der neueren Literatur werden Versuche beschrieben, um mittels Berechnungen [97, 98] oder Interdiffusions- Karten [99, 100] die entstehenden Mikrostrukturen in der Interdiffusionszone vorherzusagen.

Eine Möglichkeit die Interdiffusion zu verringern, besteht in der Aufbringung von Diffusionsbarrieren zwischen Grundwerkstoff und MCrAlY-Schicht. In früheren Untersuchungen wurde die Eignung einer dünnen W-Schicht als Diffusionsbarriere zwischen einer NiCrAl-Schicht und einem Ni-Basis Substrat untersucht [101]. Durch die Zwischenschicht konnte die Diffusion von Cr und Nb reduziert werden. Jedoch verringerte sich die Dicke der Wolframschicht mit der Zeit durch Diffusion in den Grundwerkstoff und in die NiCrAl-Auflageschicht.

Lugscheider et. al. [102] erreichten eine Verringerung der Interdiffusion zwischen MCrAlY-Schicht und einer Ni-Basislegierung durch Aufbringung einer 1-1.5 μm dicken Al-O-N Schicht. Die Kristallisation der amorphen Diffusionsbarriere wird durch den Stickstoff verhindert. Durch die Zugabe von reaktiven Elementen konnte die Haftung zur Ni-Legierung und zur MCrAlY gesteigert werden [103]. Reichert [104] und Cremer et. al. [105] führten ebenfalls Untersuchungen an Al-O-N Diffusionsbarrieren durch. Sie fanden, daß dieses System wirksam zur Reduzierung der Diffusion von W, Ta und speziell Ti ist. Die von den gleichen Autoren ebenfalls untersuchten Diffusionsbarrieren aus amorphem Al_2O_3 erwiesen sich als wenig geeignet. Sie wandelten sich nach kurzer Zeit in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ um. Müller et. al. [106] und Nesbitt et. al. [107] hingegen berichten von einer guten Sperrschichtwirkung durch aufgesputtertes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Leverant und Page brachten eine Re- [108] und eine Ni-Re-Schicht [109] zwischen MCrAlY-Legierung und Grundwerkstoff auf. Sie beobachteten eine deutliche Reduzierung der Interdiffusion bei Verwendung einer 0,5 μm dicken Ni-Re-Lage an der Grenze MCrAlY-Legierung/Substrat. Das Ausmaß der Interdiffusion wurde dabei durch die Auflösung der β -Phase in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur bestimmt.

3.4.2 Der Schwefel-Effekt

Alle kommerziellen Legierungen und Schichten enthalten 10-20ppm an Schwefel als Verunreinigung [110]. In vielen Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß S zur Segregation an Oberflächen und Grenzflächen neigt [111-113]. Dort trägt es zur Schwächung der Bindung zwischen Metall und Oxid bei und führt zu einem schnellen Versagen der Oxidschicht [114]. Zwischen Oberflächen- und Grenzflächensegregation gibt es zwei bedeutende Unterschiede. Die Segregation an einer freien Oberfläche ist um eine Größenordnung schneller als an einer

Grenzfläche, jedoch ist die endgültige Konzentration an der Grenzfläche Metall / Oxid um mehr als das Doppelte höher als an einer freien Oberfläche [115, 116]. In Abhängigkeit vom Werkstoff wurde eine Sättigung der Grenzfläche mit S bei 1000°C nach nur 3 min. bei FeAl und nach 10min. bei einer FeCrAl-Legierung erreicht. Obwohl in der Legierung nur ca. 50ppm S enthalten waren, erreichte der S-Gehalt nach dieser Zeit eine Konzentration von ca. 25% an der Grenzfläche Oxid / Legierung und blieb anschließend konstant. Dieses Verhalten erwies sich als unabhängig von der Abkühlrate, der Oxidationszeit und der Morphologie der Oberfläche. Die Verteilung von Schwefel war nicht gleichmäßig. Vielmehr konnten einzelne Stellen mit wesentlich höheren S-Gehalten nachgewiesen und mit einer höheren Konzentration an Chrom korreliert werden [117].

Einige Autoren [118] vermuten, daß Spannungen, die in der Oxidschicht und der darunterliegenden Legierung während der Auslagerung entstehen, zur Segregation von Schwefel beitragen. Eine Reihe von Untersuchungen belegt, daß mit einer Reduzierung des S-Gehaltes in der Legierung oder Schicht die Haftung der Oxidschicht verbessert werden kann [119, 120]. Als effektiver Weg zur Reduzierung des S-Gehaltes hat sich die Glühung in H₂-Atmosphäre erwiesen. Aus seinen Versuchen mit Glühung in H₂ bei 1200°C zogen Smialek et. al. [121] den Schluß, daß eine Reduzierung des S-Gehaltes auf unter 1ppm zu einer deutlichen Steigerung der zyklischen Lebensdauer beiträgt. Ebenfalls ein wiederholtes Glühen und anschließendes Polieren der Oberfläche trägt zur Reduzierung des S-Gehaltes bei [120]. Bei weiteren Versuchen mit S/Zr doping fanden die Autoren eine sehr hohe Oxidationsrate. Im Oxid lagen Mikrokanäle vor. Als Grund nahmen sie die Bildung von SO₂ unter hohem Druck und großem Volumen an. Das SO₂ bildet Mikrokanäle und somit eine poröse Schicht, durch die ein schneller Gastransport stattfindet [122]. Von einigen Autoren [123-125] wird berichtet, daß reaktive Elemente Schwefel binden. Smeggil [126] führte Untersuchungen an NiCrAl-Legierungen durch. Bei der undotierten Legierung und bei Zugabe von Y₂S₃ trat ein schnelles Versagen der Oxidschicht durch Abplatzen auf. Er führte dies auf die Zersetzung von Y₂S₃ und die darauf folgende Freisetzung von S zurück. Durch die Zugabe von Y konnte die Lebensdauer beider Legierungen deutlich gesteigert werden, was er auf eine Abbindung des freien Schwefels zurückführte.

3.4.3 Schädigung durch Rumpling

Deb et. al. [127] führten isotherme und zyklische Untersuchungen an PtAl-Haftvermittlerschichten ohne Wärmedämmschichten durch. Die isotherme Probe zeigte nach der Auslagerung keine Oberflächenrauigkeit. Bei zyklisch oxidierten Proben war die Rauigkeit mit der Zyklenzahl korrelierbar. PtAl-Schichten neigten stärker zur Aufrauung der Oberfläche als reine Aluminidschichten. Jedoch erwies sich die Lebensdauer der Oxidschichten auf Aluminidschichten als kürzer als bei PtAl-Schichten. Bei ihren Untersuchungen stellten sie eine Dickenabhängigkeit der PtAl-Schichten für das Auftreten von Rumpling fest. Generell neigen dünnere Schichten zur stärkeren Wellenbildung. Bei dicken Schichten beobachteten die Autoren hingegen die Entstehung von Rissen.

Pennefather et. al. [128] berichten von der Entstehung einer wellenförmigen Oberfläche auf unterschiedlichen Hochtemperaturlegierungen. Sie begründeten den Effekt mit den Unterschieden in den Wärmeausdehnungskoeffizienten und mechanischen Eigenschaften von Substrat und Oxid.

Bei ihren Untersuchungen an PtAl-Schichten stellten Tolpygo et. al. [129] fest, daß eine zunächst glatte Oberfläche mit der Zeit rauher wurde (Abb. 15). Sie führen dies auf eine Phasenumwandlung in der PtAl-Schicht zurück. Bedingt durch die Bereitstellung des Aluminiums für den Oxidschichtaufbau verarmt die β -NiAl Phase. Sie wandelt sich dabei in die γ -Ni₃Al Phase um. Die hierdurch bedingte Änderung in der Mikrostruktur geht mit einer Volumenänderung einher. Das berechnete Volumenverhältnis der einzelnen Phasen, ist dabei:

$$V(\gamma) = 0,62 V(\beta)$$

Tritt die Umwandlung zu verschiedenen Zeiten und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten auf, führt dies zu einer lokalen Aufrauung der Oberfläche. Gleichzeitig setzt Rumpling eine plastische Verformung der Oxidschicht voraus. In einer MCrAlY-Schicht kann die Umwandlung der β -Phase wegen des höheren Chromgehaltes zur Bildung der γ -Phase führen. Durch die höhere Dichte von γ ist der Rumpling-Effekt in einer MCrAlY-Legierung stärker ausgeprägt. In einem Wärmedämmschicht-System kann Rumpling zur Trennung von WDS und TGO führen. Dadurch kann es bei einer genügend großen Trennung zum Aufwölben und Versagen der keramischen Deckschicht kommen.

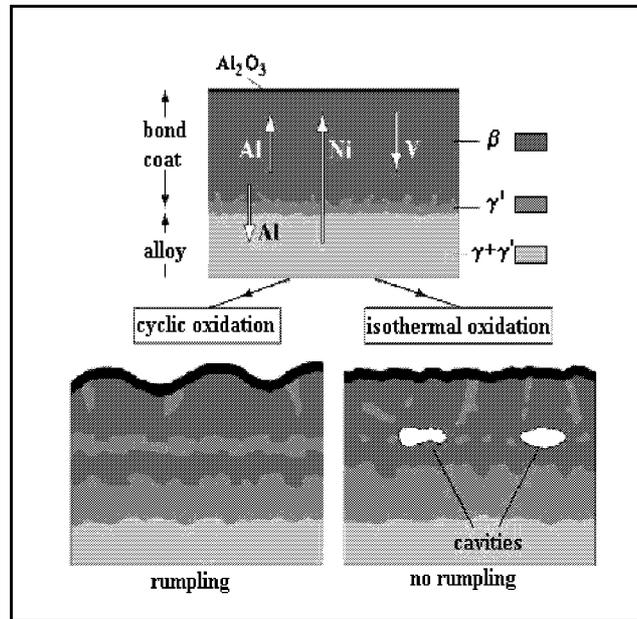


Abb. 15: Auswirkung der Oxidation auf die Oberflächenrauigkeit von PtAl-Schichten [129]

4 Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

4.1 Problemstellung

Aus Vorversuchen an Proben mit Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung ergaben sich für unterschiedliche Temperaturbereiche verschiedene Versagensmechanismen. In Abhängigkeit von den verwendeten Werkstoffsystemen trat ein Versagen der Proben bei tiefen Temperaturen von 900°C bis 950°C durch Wechselwirkung zwischen Substrat und Haftvermittlerschicht ein. Dabei kam es zur Ausbildung einer Zwischenschicht an der Grenzfläche. Bedingt durch Temperaturwechsel bildeten sich Risse in diesem Bereich, die zum Versagen der Proben führten. In Abbildung 16 ist exemplarisch eine Probe nach 1000h Auslagerung bei 900°C dargestellt. In der Interdiffusionszone zwischen Grundwerkstoff und Haftvermittlerschicht hat sich eine neue Phase gebildet. In vergrößerter Darstellung ist die Interdiffusionszone in Abbildung 17 gezeigt. Wie deutlich zu erkennen ist, verläuft innerhalb der Zwischenschicht ein Riß. Bei längerer Auslagerung trat eine Trennung zwischen der Haftvermittlerschicht und dem Substrat auf.

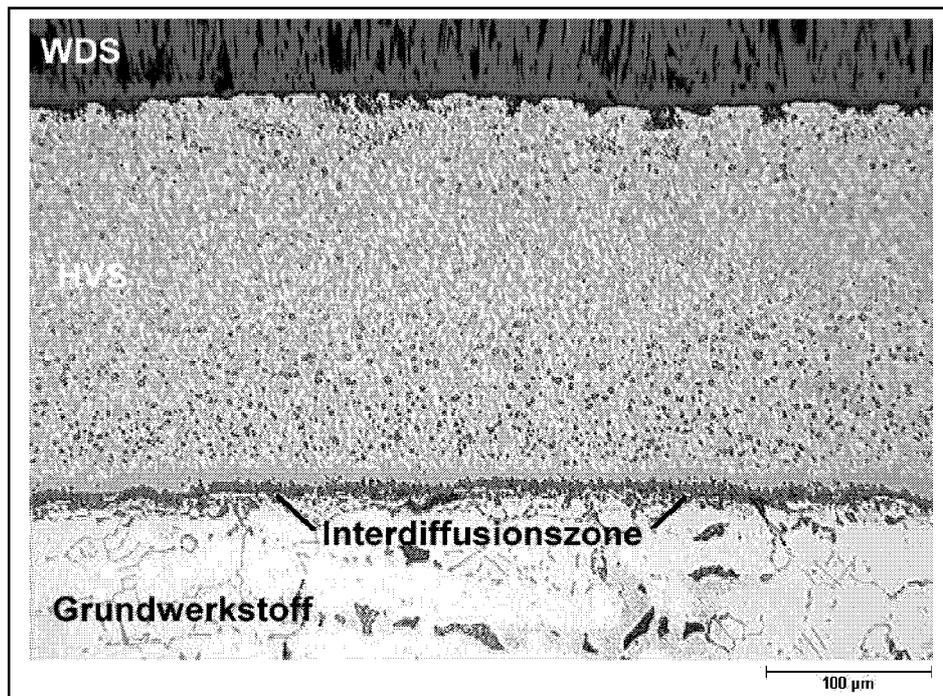


Abb. 16: Querschliff einer Probe mit MAR-M 509, Ni-Basis Haftvermittlerschicht und EB-PVD Wärmedämmschicht nach 1000h Auslagerung bei 900°C in Luft. Schädigung des Wärmedämmschicht-Systems durch Rißbildung in der Nähe von Phasen, die sich in der Interdiffusionszone zwischen HVS und GWS gebildet haben.

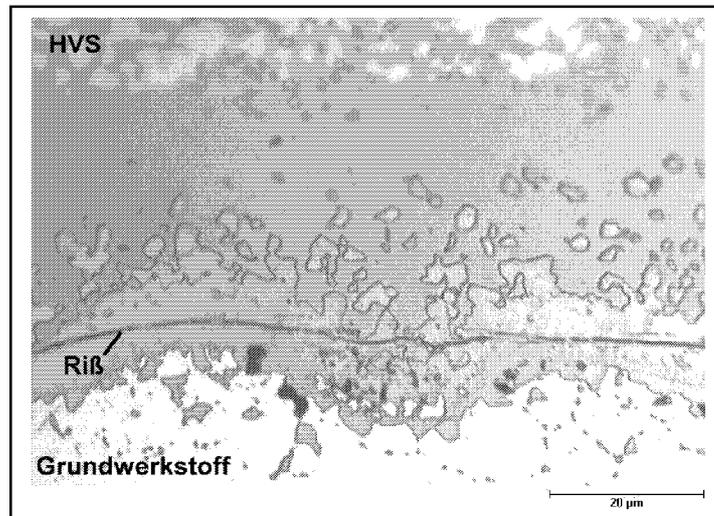


Abb. 17: Vergrößerte Darstellung der Interdiffusionszone des in Abb. 16 dargestellten Systems einer Probe mit dem Grundwerkstoff MAR-M 509, Haftvermittlerschicht FTW und EB-PVD Wärmedämmschicht nach 1000h Auslagerung bei 900°C in Luft (vgl. Abb. 16). In der Interdiffusionszone verläuft ein Riß, der nach längeren Laufzeiten zum Abplatzen der Haftvermittlerschicht und somit zum Versagen der WDS-beschichteten Komponente führt.

Ein Abplatzen der auf den Haftvermittlerschichten aufgewachsenen Oxidschicht und somit der keramischen Wärmedämmschicht konnte bei den tiefen Temperaturen bis zu der maximalen Laufzeit von 5000h nicht beobachtet werden. Im Gegensatz dazu trat bei hohen Temperaturen von 1000°C bis 1050°C ein anderer Versagensmechanismus auf. Dabei kam es vorwiegend zum Abplatzen der keramischen Wärmedämmschicht in der Nähe der Oxidschicht auf der Haftvermittlerschicht. In Abbildung 18 ist der Querschliff einer Probe nach 2000h Auslagerung bei 1000°C gezeigt.

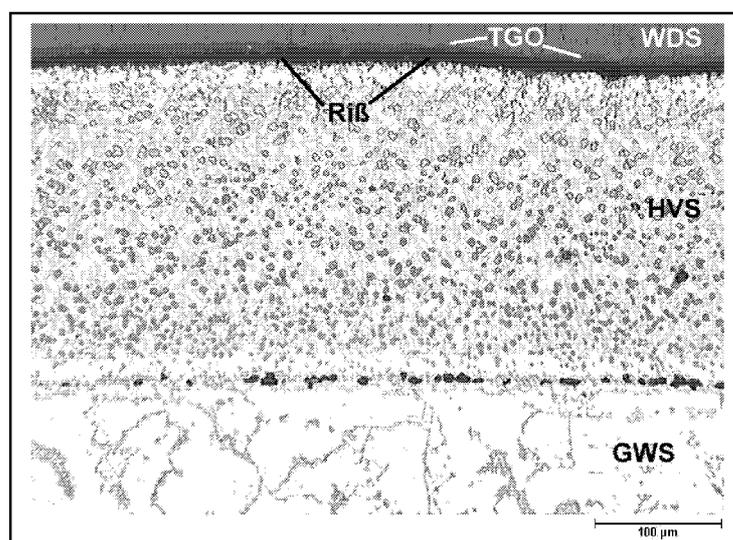


Abb. 18 : Querschliff einer Probe mit der Haftvermittlerschicht FTS auf MAR-M 509 nach 2000h Auslagerung bei 1000°C. Eine Schädigung trat durch Abplatzen der Oxidschicht auf. Die Auswirkung der Interdiffusion zwischen HVS und GWS war bei dieser Probe nicht versagensrelevant.

4.2 Zielsetzung

Vor diesem Hintergrund verfolgt die vorliegende Arbeit daher das Ziel die Versagensmechanismen bei zyklischer Temperaturbelastung in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Dabei soll zunächst der Einfluß der Wechselwirkung zwischen Grundwerkstoff und Haftvermittlerschicht untersucht werden, also der dominierende Versagensmechanismus bei tieferen Betriebstemperaturen. Da die Wechselwirkung neben der Temperatur von den verwendeten Werkstoffkombinationen abhängt, sollen zur Aufklärung des Versagensmechanismus Untersuchungen an verschiedenen Haftvermittlerschichten durchgeführt werden. Gleichzeitig wird die Abhängigkeit von den Temperaturzyklen mit einbezogen.

Anschließend sollen die versagensrelevanten Mechanismen bei hohen Temperaturen, die durch die Oxidation der Haftvermittlerschichten bestimmt werden, untersucht werden. Dafür wird zunächst das Oxidationsverhalten der verwendeten Haftvermittlerschichten anhand von freistehenden MCrAlY-Schichten analysiert.

Die Charakterisierung der Grundwerkstoffe, MCrAlY-Schichten, Oxidations- und Interdiffusionsprodukte wird neben der Metallographie durch die Verwendung von Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie erfolgen. Im Anschluß daran sollen Versuche an Proben mit Wärmedämmschichten erfolgen. In die Untersuchungen werden sowohl APS-Wärmedämmschichten als auch EB-PVD-Wärmedämmschichten einbezogen. Zusätzlich soll gezeigt werden, welchen Einfluß Modifikationen der Haftvermittlerschicht-Oberfläche auf die Lebensdauern der Wärmedämmschichten haben. Im speziellen wird der Einfluß der Wärmebehandlung, die Voroxidation der Haftvermittlerschichten vor der Aufbringung einer WDS, das Umschmelzen der Haftvermittlerschicht mittels Elektronenstrahl sowie die Behandlung der MCrAlY-Legierung mit Edelmetall untersucht werden. Die Zusammensetzungen der untersuchten Werkstoffe und die durchgeführten Versuche sowie Analysemethoden werden in Kapitel 4.3 angegeben.

4.3 Experimentelle Grundlagen

4.3.1 Untersuchtetes Probenmaterial

Die nominellen chemischen Zusammensetzungen der in der Arbeit untersuchten Werkstoffe sind in den Tabellen I und II in Massen-% dargestellt.

Grundwerkstoffe:

Substrat	Ni	Co	Cr	Al	Mo	W	Ta	Ti	Nb	C	Rest
IN738LC	Basis	8,5	16	3,4	1,7	2,6	1,7	3,4	0,9	0,15	Zr, B
PWA1483	Basis	9	12,2	3,6	1,9	3,8	5	4,2	-	0,07	Zr, B
MAR-M509	11	Basis	24,5	-	-	7,5	4	0,3	-	0,65	0,6 Zr, B

Tabelle I: Nominelle Chemische Zusammensetzung der Grundwerkstoffe in Massen-%

Charge	Hauptelemente	Al	Y	sonstige
FTR	Co, Ni, Cr	8	0,6	Si
FTS	Co, Ni, Cr	12	0,6	Re
FTT	Co, Ni, Cr	9	0,6	Re
FTW	Ni, Co, Cr	12,5	0,6	Si, Hf
FTU	Ni, Co, Cr	12	0,6	Re
FMA	Ni, Co, Cr	12	0,2	Re, Ti
FMB	Ni, Co, Cr	12	0,2	Re
FMC	Ni, Co, Cr	12	0,2	Re, Ti
FUB	Ni, Co, Cr	12	0,6	-
FUC	Ni, Co, Cr	10	0,6	Re
FUD	Ni, Co, Cr	10	0,6	Re
FUE	Co, Ni, Cr	10	0,6	-
HJD	Ni, Co, Cr	10	0,6	Re
HJE	Ni, Co, Cr	10	0,6	Re

Tabelle II: Nominelle chemische Zusammensetzungen der untersuchten MCrAlY-HVS in Massen-%.

Die verwendeten APS- als auch EB-PVD-Wärmedämmschichten bestanden aus mit 6-8 Massen-% Y_2O_3 teilstabilisiertem Zirkondioxid.

4.3.2 Probenherstellung und -vorbereitung

4.3.2.1 Herstellung und Vorbereitung der freistehenden MCrAlY-Schichten für thermogravimetrische, zyklische und Dilatometerversuche

Zur Herstellung der freistehenden Schichten wurde im FZ Jülich MCrAlY-Pulver mittels Vakuum-Plasmaspritzens zunächst auf Stahlträger aufgebracht. Die Dicken der aufgespritzten MCrAlY-Schichten betragen etwa 2mm. Die Entnahme der freistehenden Schichten mit den Maßen 1x10x10 mm und von Dilatometerproben der Abmessungen 2x5x25mm aus dem Verbund erfolgte funkenerosiv. Die Proben wurden vor der Auslagerung mit Bohrungen von $\varnothing 2$ mm versehen. Anschließend wurden die Oberflächen mit SiC-Papier bis zur Körnung 1200 geschliffen. Dilatometerproben und TG-Proben, die für Oxidmorphologiestudien vorgesehen waren, wurden zusätzlich mit Diamantpaste ($6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ und $1\mu\text{m}$) sowie mit SiO_2 -Suspension zur physikalisch-chemischen Oberflächenätzung der Körnung $0,25\mu\text{m}$ poliert. Vor den Versuchen wurden die Proben im Ultraschallbad mit Aceton und mit Ethanol gereinigt.

4.3.2.2 Herstellung und Vorbereitung der WDS-beschichteten Proben

Als Probenform für zyklische Tests wurden aus den Rundproben mit 10mm Durchmesser und 30mm Länge verwendet, die an beiden Enden eine leicht konische Abschrägung hatten (Abb. 19). Das Probenmaterial für isotherme Versuche lag ebenfalls in Stabform mit 10mm Durchmesser und 100mm Länge vor. Die untersuchten Proben bestanden aus einer hochtemperaturbeständigen Nickel- bzw. Cobaltbasislegierung deren Zusammensetzungen in Tabelle I angegeben sind. Die Substrate wurden mittels LPPS mit einer MCrAlY-Haftvermittlerschicht versehen. Die Wärmebehandlungen wurden entsprechend den verwendeten Grundwerkstoffen durchgeführt.

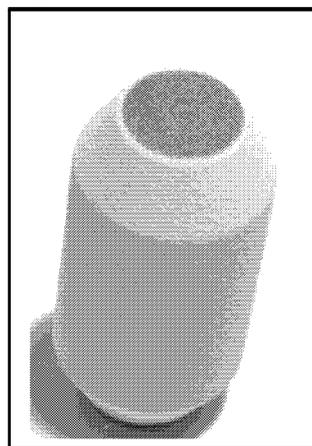


Abb. 19: Makroaufnahme einer Probe mit konisch abgeschrägten Enden für zyklische Oxidationsversuche

Die Herstellung der **APS-Wärmedämmschicht** Proben erfolgte auf einer Anlage der Firma Sulzer Metco vom Typ A 3000 mit Triplex-Brenner innerhalb des FZ Jülich / IWV-1. Eine besondere Vorbereitung der MCrAlY-Oberfläche vor dem Aufbringen der Keramik war nicht erforderlich. Die zur Verklammerung von Keramik an das Metall geforderte Oberflächenrauigkeit wird durch die Korngröße des MCrAlY-Pulvers eingestellt.

Die **EB-PVD-Wärmedämmschichten** wurden von TACR/Berlin bzw. TACR/Chromalloy hergestellt. Die Vorbehandlung der Haftvermittlerschicht-Oberfläche vor der EB-PVD Keramikbeschichtung hatte zum Ziel, eine definierte Rauigkeit von $R_a \leq 2\mu\text{m}$ einzustellen. Das Aufheizen der Proben unmittelbar vor dem Beschichtungsprozeß auf 950-1000°C erfolgte bei TACR/Berlin mittels Elektronenstrahl. Bei TACR/Chromalloy wurden die Proben in einer mit Graphitheizern bestückten Vorkammer auf Beschichtungstemperatur aufgeheizt.

4.4 Oxidationsversuche

Die Experimente sahen sowohl thermogravimetrische, isotherme Langzeitversuche als auch zyklische Oxidationsversuche vor.

4.4.1 Thermogravimetrische Untersuchungen an freistehenden MCrAlY-Schichten in Ar-20% O₂ und Luft

Um die Oxidationskinetik der verschiedenen MCrAlY-Schichten zu bestimmen, wurden Versuche bei 1000°C, 1050°C und 1100°C in einer Atmosphäre aus Ar-20%O₂ oder Luft bis zu 100h durchgeführt. Die Proben wurden dazu an einem Pt-Draht aufgehängt. Die Messung der kontinuierlichen oxidationsbedingten Massenänderung erfolgte mittels einer Thermowaage der Firma SETARAM (TG 92). Die erreichte Genauigkeit der Messung liegt bei $\pm 5\mu\text{g}$. Die Aufheizrate des Ofens beträgt maximal 90K/min und die Strömungsrate des Testgases 2l/h.

4.4.2 Quasi-Isotherme Langzeit-Oxidationsversuche von WDS-beschichteten Proben

Isotherme Versuche an Stabproben aus IN 738LC und PWA 1483 wurden bei 900°C, 950°C und 1000°C durchgeführt. Zur Charakterisierung des Anlieferungszustandes wurde vor

Versuchsbeginn ein etwa 10mm langes Stück abtrennt. Um eine Aussage zum zeitlichen Verlauf der Schädigung treffen zu können, wurden die Versuche zu definierten Zeiten (300h, 1000h, 3000h und 5000h) unterbrochen. Zu diesen Zeitpunkten wurden Stücke von ca. 10mm von den Stäben abgetrennt und metallographisch untersucht. Nach 2000h und 4000h erfolgte eine Unterbrechung der Versuche, um den Probenzustand visuell zu bestimmen.

4.4.3 Zyklische Oxidationsversuche an freistehenden MCrAlY-Schichten und WDS-beschichteten Proben

Zyklische Oxidationsversuche wurden bei 900°, 950°C, 1000°C, 1050°C und 1100°C an Luft durchgeführt. Jeder Zyklus bestand dabei aus 120 min. bei Versuchstemperatur mit anschließender Abkühlung der Proben durch Preßluft auf Raumtemperatur für 15 min. Dadurch sollen definierte Abkühlbedingungen gewährleistet werden. Die WDS-Proben befinden sich stehend in einem Quarzglashalter wohingegen die freistehenden Schichten mittels Pt-Draht an den Quarzglashalter gehängt werden. Der Quarzglashalter wird automatisch durch ein pneumatisches System in und aus dem Ofen gefahren. Zur optischen Überprüfung des Probenzustandes und zur Messung der Massenänderung wurden die Versuche alle 36h unterbrochen. Die Erfassung der gravimetrischen Daten erfolgte mit einer Mikrowaage der Firma Satorius mit einer Genauigkeit von ± 1 mg.

4.5 Metallographische Präparation

4.5.1 Freistehende MCrAlY-Schichten

Nach der Auslagerung wurden die Proben zunächst mit Aceton gereinigt und mit Gold besputtert. Im Anschluß daran erfolgte eine galvanische Vernickelung (0,12A, 0,2V, 20 min.) und eine Heißeinbettung in Phenolharz.

4.5.2 WDS- beschichtete Proben

Die Proben wurden ohne weitere Vorbehandlung direkt in kaltaushärtendem Epoxidharz (Araldit D / Härter HY 951 im Verhältnis 9:1) eingebettet.

Die metallographische Präparation sah sowohl für freistehende Schichten und WDS-beschichtete Proben die gleiche Vorgehensweise vor. Zunächst wurde eine Stirnfläche der Probe mit SiC-Papier der Körnungen 80 bis 1200 geschliffen und anschließend mit Diamantpaste der Stufen $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ und $1\mu\text{m}$ poliert. Die Feinpolitur erfolgte mit Mastermet der Körnung $0,25\mu\text{m}$.

Nach der Präparation wurden zunächst Aufnahmen der Querschliffe aufgenommen. Um die Mikrostruktur deutlich sichtbar zu machen, erfolgte eine Ätzung an ausgewählten Proben. Je nach Ziel kamen folgende Ätzungen in Frage:

Ätzung 1: Molybdänsäure-Ätzung zur besseren Unterscheidung zwischen der γ -Matrix und der Al-reichen β -Phase in der MCrAlY.

- 85 ml H_2O
- 15 ml HF
- die Lösung wurde erhitzt und mit MoO_3 gesättigt

Die Ätzdauer der Proben betrug in Abhängigkeit vom Al-Gehalt ca. 10s

Ätzung 2: Um Carbide sichtbar zu machen und deutlich von anderen Phasen unterscheiden zu können, wurde eine galvanische Ätzung mit Ammoniakwasser durchgeführt.

- 80ml NH_3 (25 %-ig)
- 140ml H_2O

Die Proben wurden mit 3 Volt für 5-10s angeätzt. Carbide erscheinen nach der Ätzung unter dem Lichtmikroskop blau-grau und umrandet.

4.6 Verwendete Nachuntersuchungsverfahren

4.6.1 Rasterelektronen-Mikroskopie

Für die Rasterelektronenmikroskopie standen die folgenden Geräte zur Verfügung.:

- LEO 440 ausgestattet mit einem Oxford ISIS 300 EDX-Analysesystem. Das Gerät wurde sowohl für quantitative als auch qualitative Analysen benutzt. Da eine eindeutige Trennung zwischen verschiedenen Elementen (z.B. Molybdän und Schwefel) mittels EDX problematisch ist, erfolgte die Unterscheidung mit einem angeschlossenen Oxford WDX 400 System mit PET-Kristall. Die energetische Auflösung des WDX liegt bei 1 eV.
- LEO 1530 mit einem Oxford ISIS 300 EDX-Analysesystem. Das hochauflösende Gerät ist mit einer Feldemissionskathode ausgestattet und ermöglicht eine Auflösung von bis zu 1nm bei einer Beschleunigungsspannung von 20kV.
- Zeiss DSM 962 mit einer lateralen Auflösung von 2,5nm für das Standardgerät und 1nm für das hochauflösende Feldemissions-REM. Mit dem EDX-System Oxford ISIS können Elemente ab $Z > 4$ bestimmt werden. Die Detektionsgrenze liegt bei etwa 0,1 Massen-%.

4.6.2 Röntgenfeinstrukturanalysen

Die Röntgenfeinstruktur-Analyse der oxidierten freistehenden Schichten wurde mit einem Siemens Diffraktometer vom Typ D5000 durchgeführt. Das System ist mit einem frei beweglichen Probenhalter ausgerüstet. Das Diffraktometer kann sowohl im Transmissions- als auch im Reflektionsmodus betrieben werden.

4.6.3 Dilatometrie

Die Messung des technischen Wärmeausdehnungskoeffizienten von MCrAlY Haftvermittlerschichten erfolgte mit einem Dilatometer vom Typ Netzsch DIL 402E. Das Gerät kann von Raumtemperatur bis 1500°C wahlweise in Ar-Atmosphäre oder Vakuum betrieben werden. Der Wärmeausdehnungskoeffizient der Proben wurde bis 1100°C gemessen. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug dabei 3K/min.

4.6.4 Elektronenstrahl-Mikroanalyse (Mikrosonde)

Zum eindeutigen Nachweis von Carbiden wurde bei ausgewählten Proben eine Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESMA) eingesetzt. Die Mikrosonde liefert quantitative, chemische Analysen von Mikrobereichen in Festkörpern aller Art. Analysiert wurde an Schliffen oder Oberflächen. Bei Nachweisgrenzen $>20\text{ppm}$ erfaßt die ESMA alle Elemente von B bis U und erreicht relative Genauigkeiten von 1-5% bei einer Quantifizierung der Zusammensetzungen. Eine besondere Stärke ist der empfindliche Nachweis leichter Elemente.

5 Schädigung durch chemische Inkompatibilität zwischen Grundwerkstoff und Haftvermittlerschicht

5.1 Problemstellung

Durch die Diffusion von Elementen aus dem Grundwerkstoff in die MCrAlY und umgekehrt kann es zu Veränderungen in der Zusammensetzung von Schicht und Substrat kommen. In den durchgeführten Versuchen trat bei einigen Werkstoffkombinationen eine Schädigung in der Interdiffusionszone auf.

5.2 Untersuchte Werkstoffe und durchgeführte Versuche

Es wurde das Verhalten von unterschiedlichen MCrAlY-Schichten auf dem Co-Basis Grundwerkstoff MAR-M 509 untersucht. Dabei wurden zwei NiCoCrAlY-Schichten mit 12 Massen-% Al und unterschiedlichen Co-Gehalten sowie 3 CoCrAlY-Schichten als HVS verwendet. Zusätzlich befand sich eine gradierte Schicht im Test. Dabei wurde unmittelbar auf den Grundwerkstoff die CoCrAlY-Schicht *FTR* aufgebracht, da geringere Interdiffusionserscheinungen zwischen einer Co-Basis MCrAlY auf einem Co-Basis Grundwerkstoff erwartet werden. Darauf wurde, wegen des höheren Al-Reservoirs für die Oxidschichtbildung, die NiCoCrAlY-Schicht *FTU* gespritzt. Die Proben waren anschließend mit einer EB-PVD Wärmedämmschicht bedampft worden. Die Basis-Zusammensetzungen der MCrAlY-Schichten und des Substrats sind in den Tabellen III und IV angegeben. Generell unterscheiden sich die Schichten in ihren Konzentrationen an Chrom und Aluminium. Zusätzlich enthalten einige Schichten geringe Prozentanteile an Rhenium.

Schicht	Hauptelemente	Al	Y	sonstige
FTR	Co, Ni, Cr	8	0,6	Si
FTS	Co, Ni, Cr	12	0,6	Re
FTT	Co, Ni, Cr	9	0,6	Re
FTW	Ni, Co, Cr	12,5	0,6	Si, Hf
FTU	Ni, Co, Cr	12	0,6	Re

Tabelle III: Nominelle Zusammensetzungen der untersuchten MCrAlY-Schichten für Wechselwirkungsversuche in Massen-%

Ni	Co	Cr	C	W	Ta	Ti	Zr	B
11	Basis	24,5	0,65	7,5	4	0,3	0,6	0,01

Tabelle IV: Nominelle Zusammensetzung des Grundwerkstoffes MAR-M 509 in Massen-%

In Abbildung 20 ist das Rückstreubild der Interdiffusionszone einer Probe nach 3000h Auslagerung bei 950°C gezeigt. Neben einzelnen Cr-reichen Phasen innerhalb der Haftvermittlerschicht zeigt die Elementverteilung am Übergang zwischen Grundwerkstoff und Haftvermittlerschicht eine Anreicherung von Chrom. Die Cr-Anreicherung kann mit der Elementverteilung für Kohlenstoff korreliert werden (s. Abb.20c-d). Im unmittelbaren Bereich über dieser Zone findet sich ein an Chrom verarmter Bereich. Hier liegt eine hohe Konzentration an Aluminium vor, die einer β -Phasenanreicherung zuzuordnen ist.

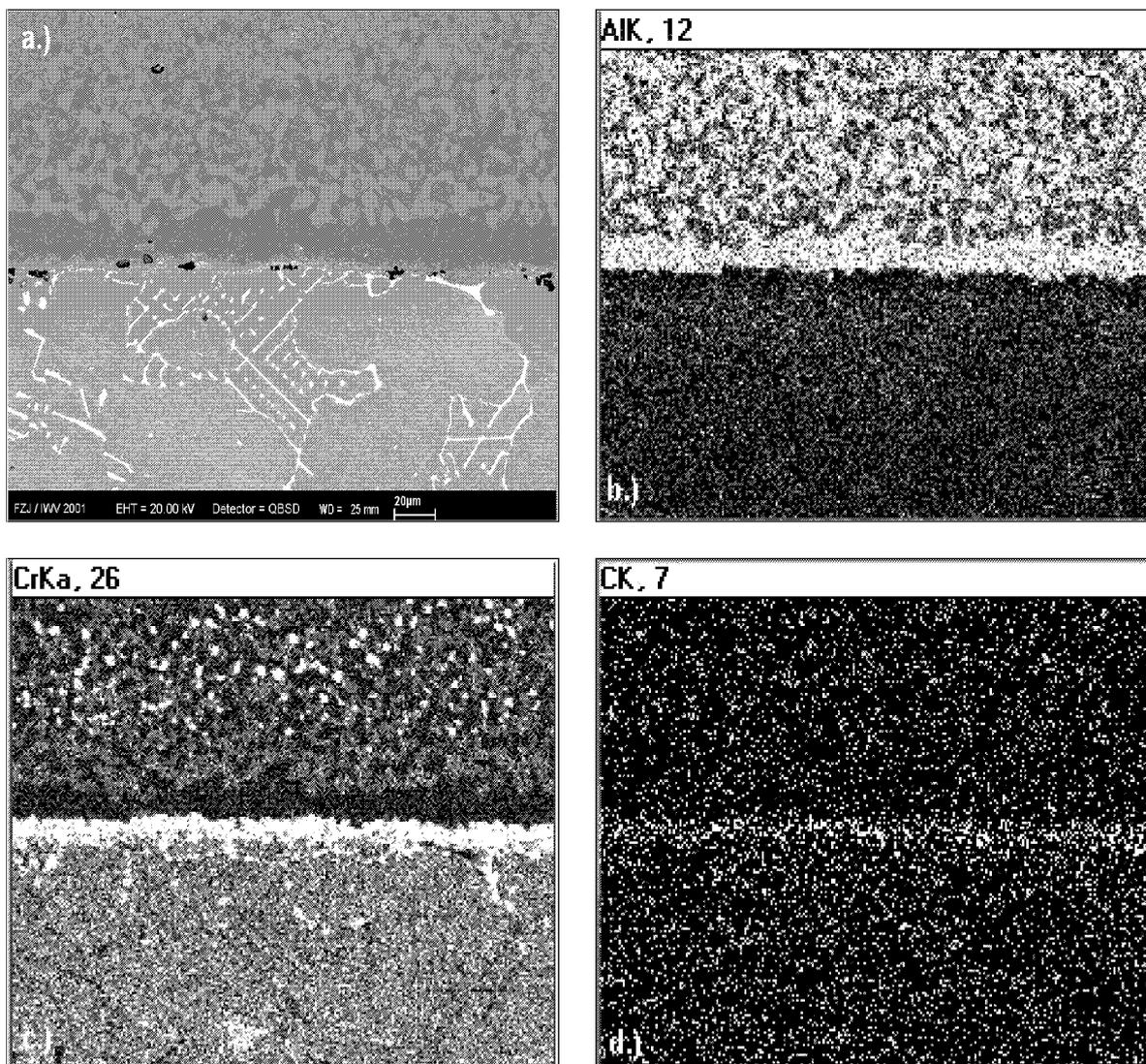


Abb. 20: a.) REM-Aufnahme und Elementverteilung für b.) Aluminium, c.) Chrom und d.) Kohlenstoff in der Interdiffusionszone zwischen MAR-M 509 und der MCrAlY-Schicht FTW (Tab. III) nach 3000h isothermer Auslagerung bei 950°C

In Abbildung 21a ist der Interdiffusionsbereich der Probe bei höherer Vergrößerung dargestellt. Die Ergebnisse des durchgeführten Linescans sind in Abbildung 21b dargestellt. In der dunkleren Phase ist ein deutlicher Anstieg der Elemente Chrom und Kohlenstoff zu erkennen. Hingegen nehmen sowohl die Intensitäten für Chrom als auch für Kohlenstoff im Grundwerkstoff wieder ab.

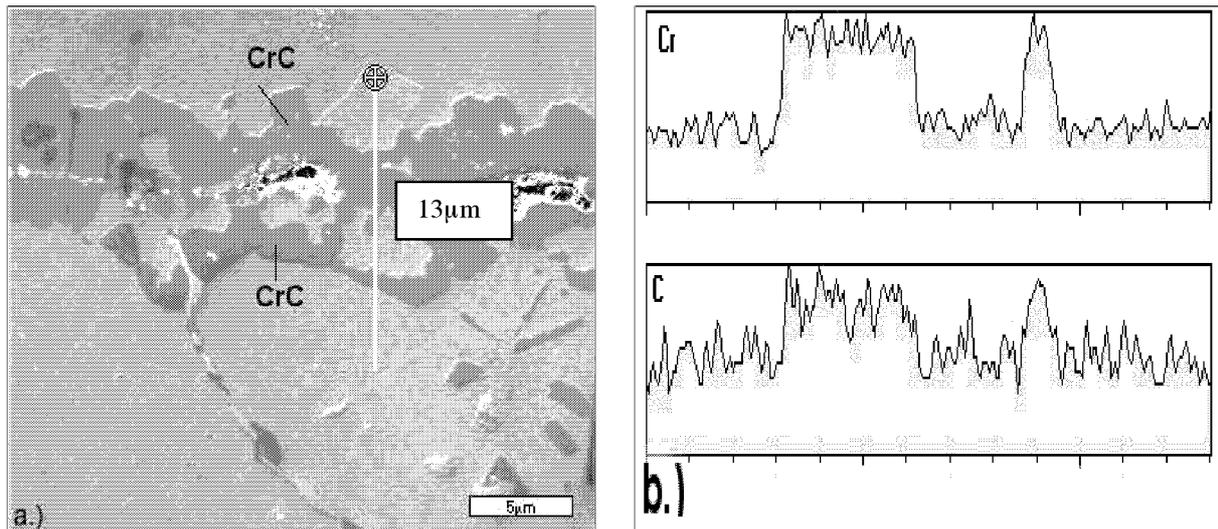


Abb. 21: a.) REM-Aufnahme mit b.) Linescans der Elemente Cr und C in der Interdiffusionszone zwischen MAR-M 509 und der MCrAlY-Schicht FTW nach 3000h isothermer Auslagerung bei 950°C

5.3 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen MAR-M 509 und der Schicht FTR

5.3.1 Quasi-Isotherme Auslagerung bei 900°C

In Abbildung 22a ist der Anlieferungszustand von Proben mit der Schicht *FTR* auf MAR-M 509 dargestellt. An der Grenzfläche liegt bereits ein dünnes Carbidgebiet vor, das jedoch nicht durchgehend ist. Dagegen finden sich in der MCrAlY-Schicht lediglich kleine Carbide. In Abbildung 22b ist die *FTR*-Probe nach 1000h isothermer Oxidation bei 900°C dargestellt. Die Carbide im Interdiffusionsbereich haben sich gegenüber dem Anlieferungszustand deutlich vergrößert (vgl. Abb. 22a). Ein geschlossener Carbidsaum liegt jedoch nicht vor. An einzelnen Stellen werden die Carbide von β -Phasen anreicherung begleitet. Auch in der Haftvermittlerschicht selbst trat eine Vergrößerung der vorhandenen Carbide auf. Abbildung 22c zeigt die Probe nach 3000h isothermer Auslagerung. Das Carbidgebiet ist nun nahezu

durchgehend und weist eine Dicke von 2-5 μ m auf. An vereinzelt Stellen finden sich β -Phasenreicherungen oberhalb der Carbide. In der unmittelbar daran angrenzenden Zone sind innerhalb der MCrAlY nahezu keine Carbide anzutreffen. Der Querschliff nach einer Auslagerungsdauer von 5000h ist in Abbildung 22d gezeigt. Nach dieser Zeit hat sich im Interdiffusionsbereich ein kontinuierliches Carbidband gebildet. Es wird von einer β -Phasenanreicherung begleitet.

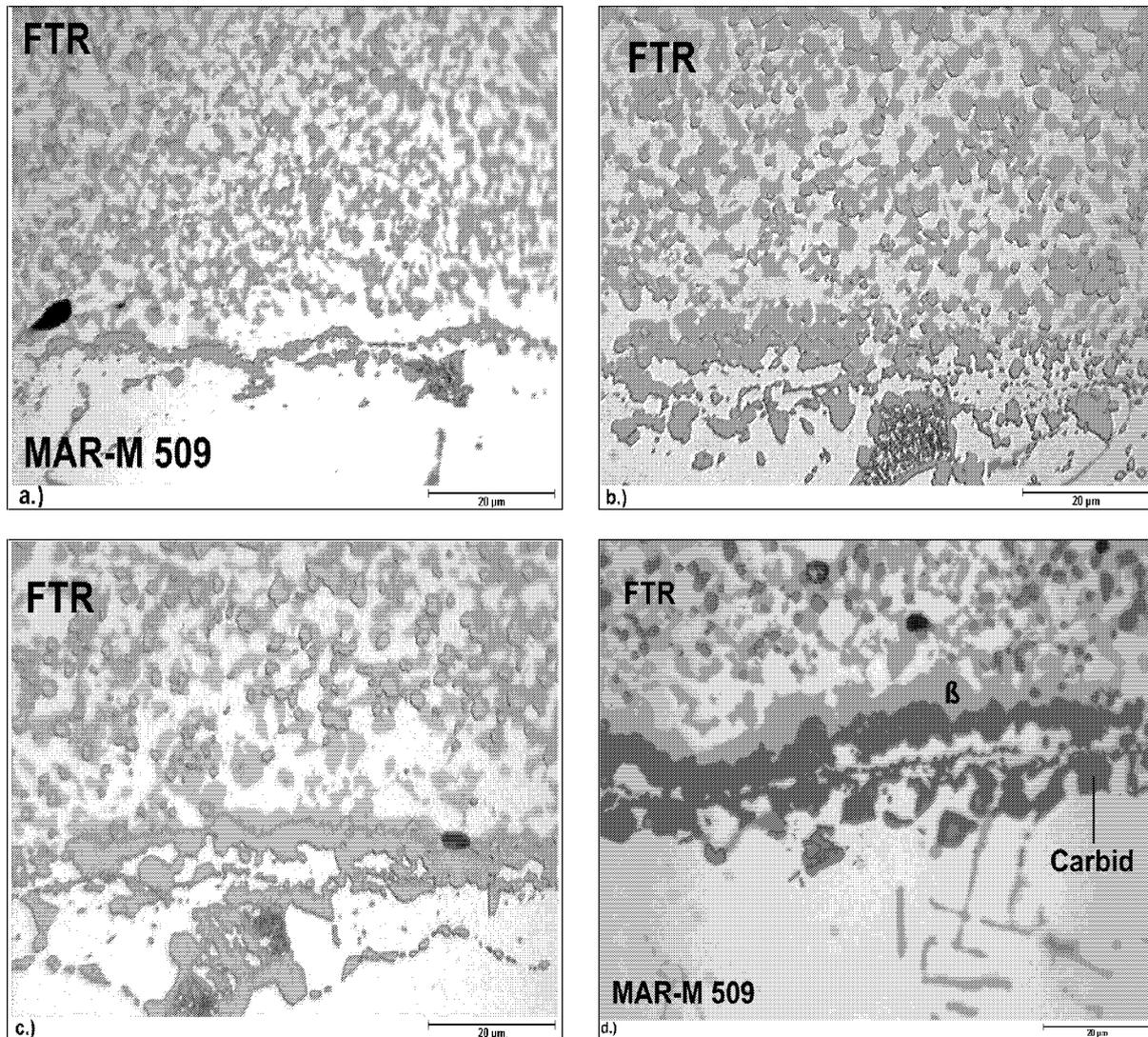


Abb. 22: Querschliffe der Haftvermittlerschicht FTR auf MAR-M 509 im a.) Anlieferungszustand und nach b.) 1000h; c.) 3000h und d.) 5000h isothermer Auslagerung bei 900°C

5.3.2 Quasi-Isotherme Auslagerung bei 950°C

Abbildung 23a zeigt den Querschliff einer Probe mit der Schicht **FTR** nach 1000h Auslagerung bei 950°C. Im Gegensatz zur Auslagerung bei 900°C (vgl. Abb. 22b) hat sich

hier bereits ein geschlossenes Carbiddband gebildet, das eine Breite von ca. $5\mu\text{m}$ aufweist. Innerhalb der MCrAlY-Schicht treten verstärkt Ausscheidungen von Chromcarbiden auf. Der Querschliff der Probe nach 3000h Auslagerung ist in Abbildung 23b dargestellt. Im Gegensatz zum durchgängigen Band nach 1000h haben sich die Carbide vergrößert und sind nicht mehr kontinuierlich über den Bereich verteilt. Auch die Carbide innerhalb der MCrAlY haben sich vergrößert.

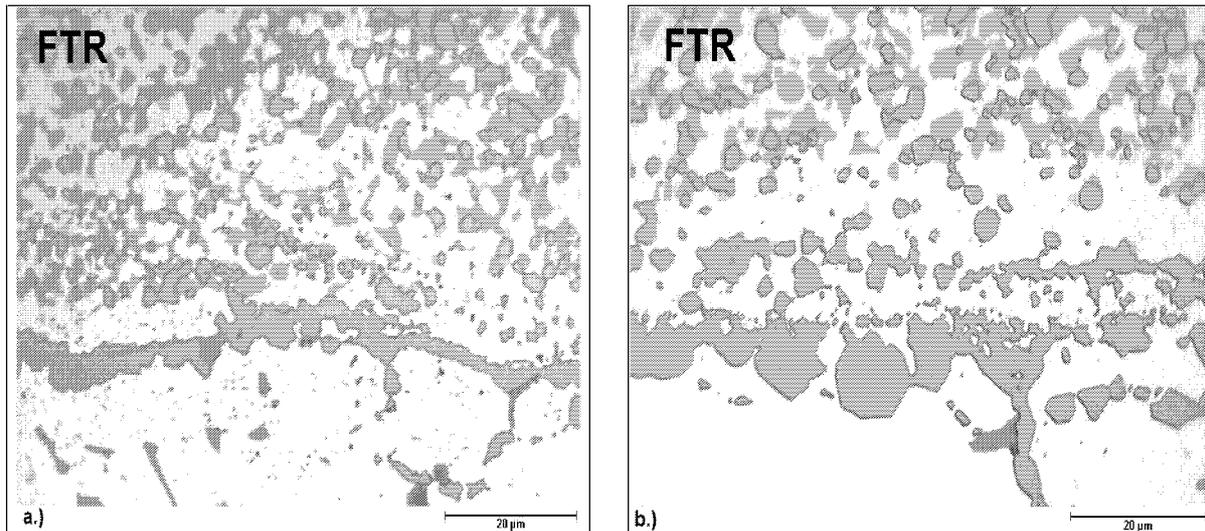


Abb. 23: Querschliffe der Haftvermittlerschicht FTR auf MAR-M 509 nach a.) 1000h und b.) 3000h isothermer Auslagerung bei 950°C

5.3.3 Zyklische Auslagerung bei 1000°C

Der Interdiffusionsbereich in Abbildung 24 zeigt die Probe nach 2000h Auslagerung bei 1000°C . Es hat sich ein nahezu kontinuierliches Carbiddband zwischen dem Grundwerkstoff und der MCrAlY-Schicht **FTR** gebildet. Die Ausdehnung ist etwa mit der nach 1000h Auslagerung bei 950°C vergleichbar. An einzelnen Stellen tritt eine β -Phasenreicherung auf. In der Haftvermittlerschicht selbst können grobe Carbide nachgewiesen werden.

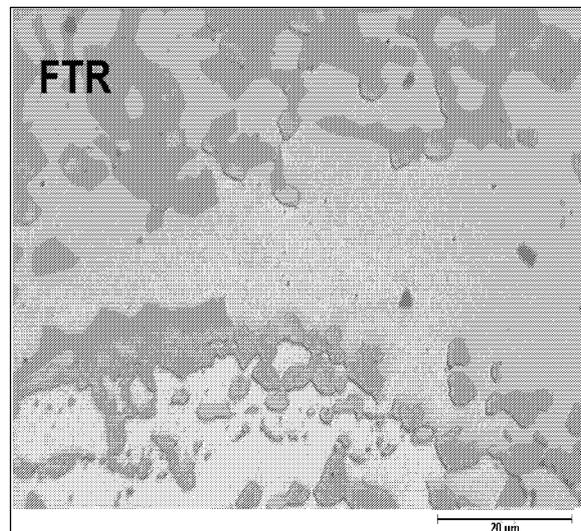


Abb. 24: Querschliff der Haftvermittlerschicht FTR auf MAR-M 509 nach 2000h zyklischer Auslagerung bei 1000°C

5.4 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen MAR-M 509 und der Schicht FTS

5.4.1 Quasi-Isotherme Auslagerung bei 900°C

Der Ausgangszustand der Probe *FTS* in Abbildung 25a zeigt ein dem Anlieferungszustand von FTR (vgl. Abb. 22a) ähnliches Bild. Auch bei dieser Co-Basislegierung existiert bereits im Ausgangszustand ein sehr schmales Carbidband, das an einigen Stellen unterbrochen ist. Daneben finden sich einzelne Carbide in der Haftvermittlerschicht. Ihre Anzahl und Größe ist stärker ausgeprägt als bei der Probe mit der Haftvermittlerschicht FTR. Die Probe mit der Haftvermittlerschicht *FTS* nach 1000h Auslagerung ist in Abbildung 25b dargestellt. Ein Wachstum des Carbidbandes im Vergleich zum Anlieferungszustandes ist nicht erkennbar. Die Carbide haben sich noch nicht zu einem geschlossenen Band entwickelt. Abbildung 25c stellt die Grenzfläche zwischen MAR-M 509 und der MCrAlY-Schicht *FTS* nach 3000h Auslagerung dar. Das Carbidband im Interdiffusionsbereich hat sich verglichen mit der 1000h Probe in Abbildung 25b nahezu nicht verändert. Lediglich die in der Haftvermittlerschicht vorhandenen Carbide weisen eine Vergrößerung auf. Nach 5000h Auslagerung liegt ein sehr inhomogener Carbidsaum vor (Abb. 25d). Während an einigen Stellen die Carbide bis zu 10μm breit sind, treten sie an anderen Stellen mit lediglich 1 bis 2μm auf. In der MCrAlY-Schicht darüber befinden sich viele Carbide.

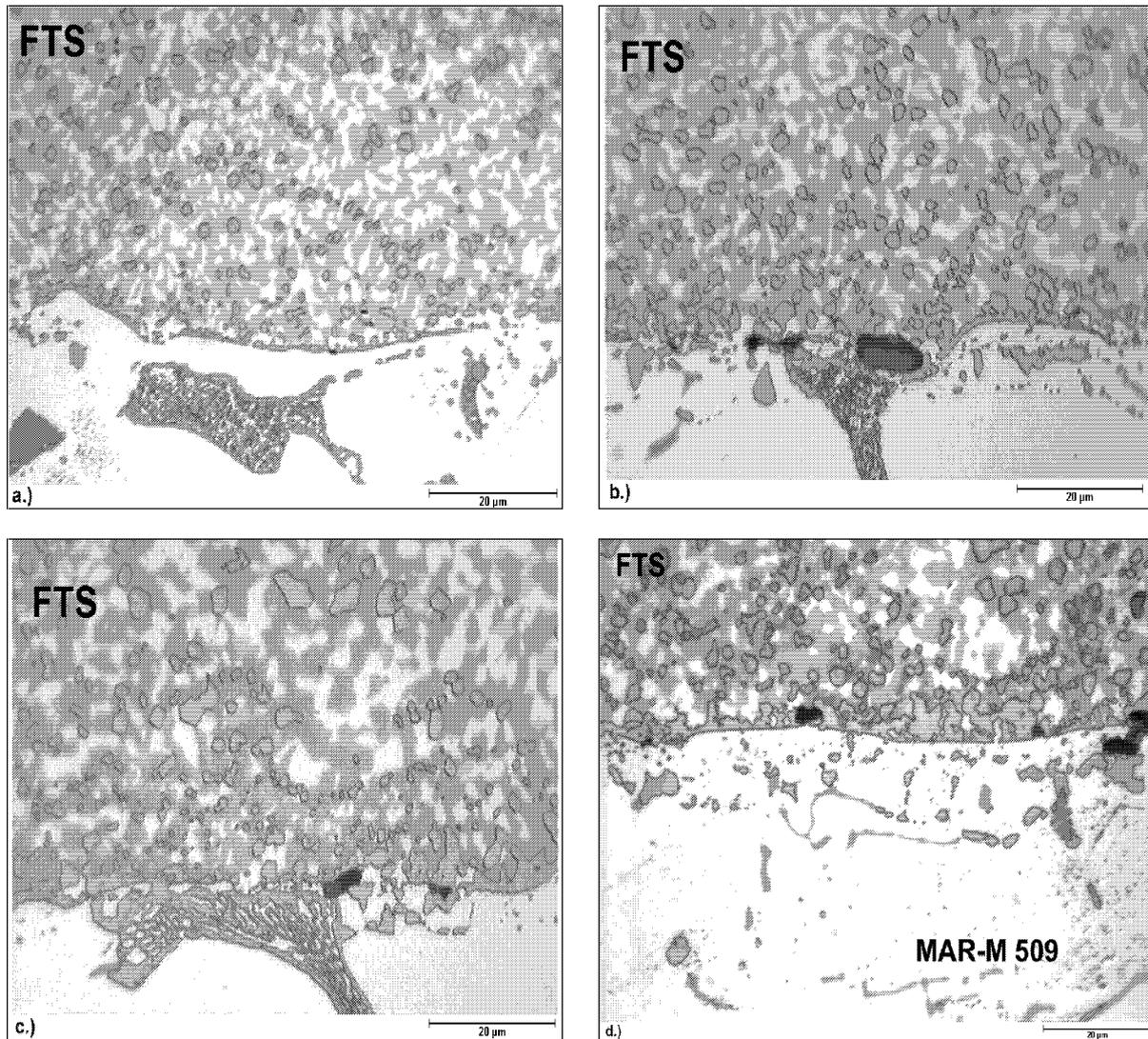


Abb. 25 : Querschliffe der Haftvermittlerschicht FTS auf MAR-M 509 im a.) Anlieferungszustand und nach b.) 1000h; c.) 3000h und d.) 5000h isothermer Auslagerung bei 900°C

5.4.2 Quasi-Isotherme Auslagerung bei 950°C

Ein ähnliches Bild wie in Abbildung 25b findet sich bei der Probe mit der MCrAlY-Schicht *FTS* nach 100h Auslagerung bei 950°C in Abbildung 26a. Auch hier hat sich ein geschlossenes Carbidband im Grenzbereich gebildet. Es ist jedoch weniger stark ausgeprägt als bei FTR, allerdings treten innerhalb der MCrAlY-Schicht mehr Carbide auf. Im Querschliff der Probe in Abbildung 26b findet sich ein durchgehendes Carbidband. Die Breite ist stark inhomogen und schwankt zwischen 2 und 10µm. Die Konzentration an Carbiden innerhalb der Haftvermittlerschicht ist mit der nach 1000h vergleichbar.

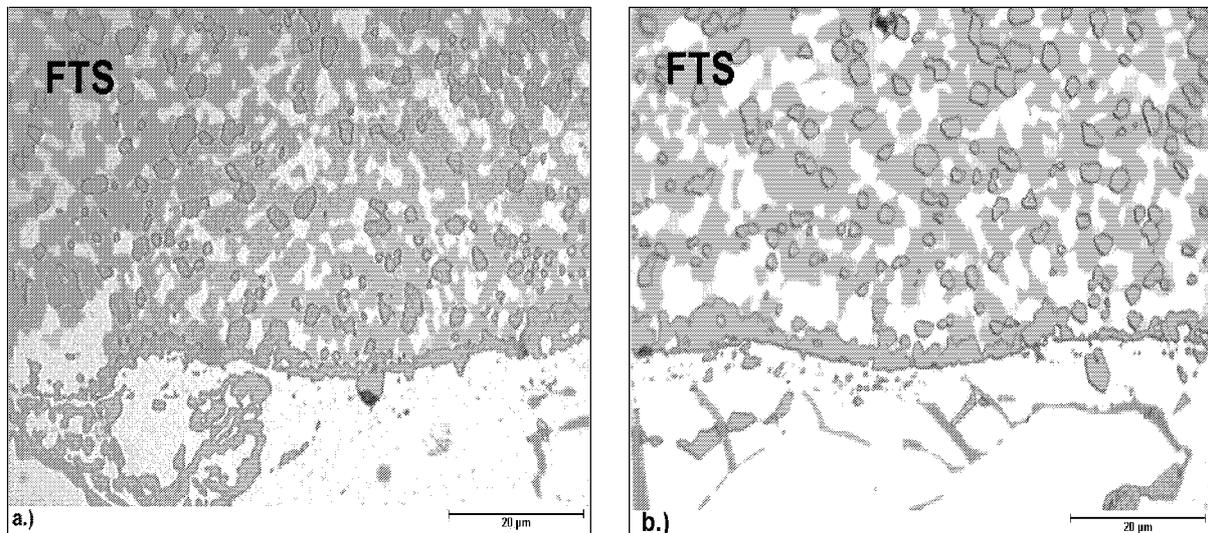


Abb. 26: Querschliffe der Haftvermittlerschicht *FTS* auf MAR-M 509 nach a.) 1000h und b.) 3000h isothermer Auslagerung bei 950°C

5.4.3 Zyklische Auslagerung bei 1000°C

Abbildung 27 stellt die Grenzfläche von MAR-M 509 und der Schicht *FTS* nach 2000h Auslagerung bei 1000°C dar. Im Grenzbereich der beiden Werkstoffe findet sich ein nahezu geschlossenes Carbidband. In diesem Bereich sind an einzelnen Stellen Poren zu erkennen. Grobe Carbide treten in der MCrAlY auf.

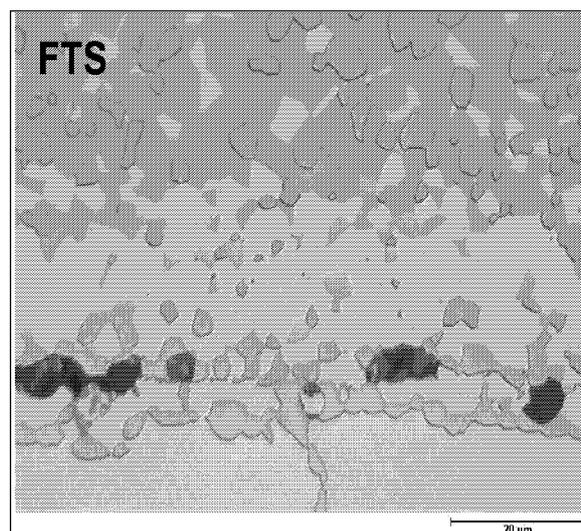


Abb. 27: Querschliff der Haftvermittlerschicht *FTS* auf MAR-M 509 nach 2000h zyklischer Auslagerung bei 1000°C

5.5 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen MAR-M 509 und der Schicht FTT

5.5.1 Quasi-Isotherme Auslagerung bei 900°C

Auch im Fall der Co-Basis-Schicht *FTT* in Abbildung 28a ist kein durchgehendes Carbiddband im Querschliff des Interdiffusionsbereichs im Anlieferungszustand zu erkennen. Innerhalb der MCrAlY-Schicht liegen nur vereinzelte Carbide von geringer Größe vor. Die gradierte Schicht sieht in der Interdiffusionszone zum Grundwerkstoff ähnlich aus wie die Probe FTR. Nach 1000h Auslagerungsdauer sind an der Grenze zwischen Substrat und der Haftvermittlerschicht *FTT* in Abbildung 28b lediglich vereinzelte kleine Carbide zu sehen. Im Vergleich zum Anlieferungszustand kann eine sowohl quantitative als auch qualitative Zunahme beobachtet werden. Wie aus Abbildung 28c hervorgeht, tritt auch nach 3000h Auslagerung keine verstärkte Bildung von Carbiden auf. Bei der Probe *FTT* in Abbildung 28d zeigt sich auch nach 5000h Auslagerung kein durchgehendes Carbiddband. An der Grenzfläche zwischen GWS und MCrAlY-Schicht sind einzelne Carbide ausgeschieden. Auch innerhalb der MCrAlY finden sich nur vereinzelt Carbide, deren Größe hinsichtlich mechanischer Verträglichkeit zwischen Schicht und Grundwerkstoff von vernachlässigbarer Bedeutung sind.

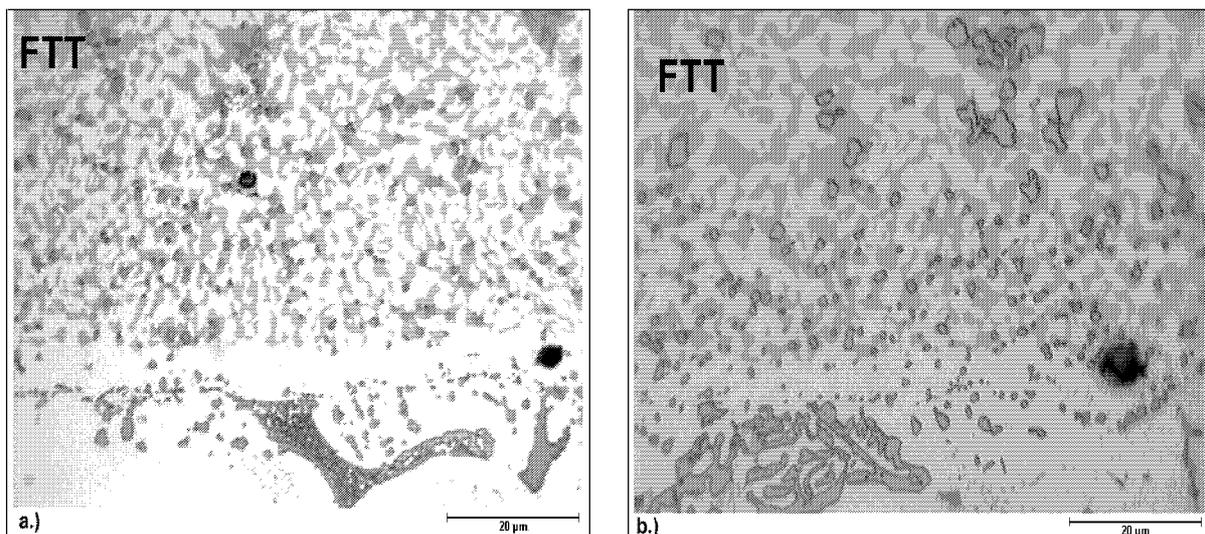


Abb. 28: Querschliffe der Haftvermittlerschicht *FTT* auf MAR-M 509 im a.) Anlieferungszustand und nach b.) 1000h; c.) 3000h und d.) 5000h isothermer Auslagerung bei 900°C

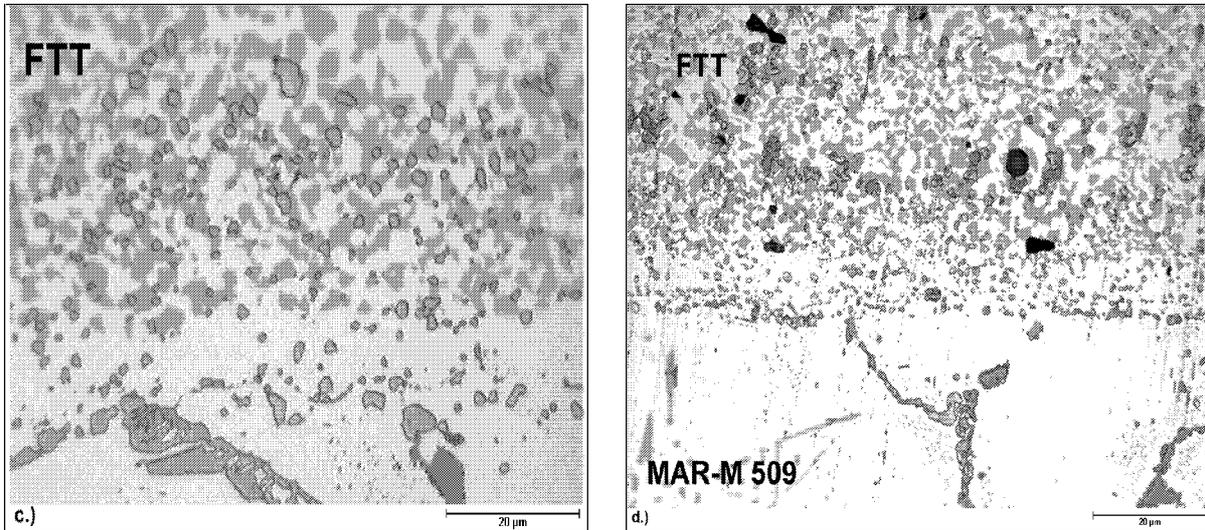


Abb. 28ff: Querschliffe der Haftvermittlerschicht *FTT* auf *MAR-M 509* im a.) Anlieferungszustand und nach b.) 1000h; c.) 3000h und d.) 5000h isothermer Auslagerung bei 900°C

5.5.2 Quasi-Isotherme Auslagerung bei 950°C

Die Probe *FTT* nach 1000h bei 950°C ist in Abbildung 29a dargestellt. Die Carbidbildung ist durchaus mit den Auslagerungsversuchen bei 900°C vergleichbar (Abb. 28b). Es haben sich nur vereinzelte Carbide entlang der Grenze zwischen BC und *MAR-M 509* ausgeschieden. Sie bilden kein geschlossenes Band. Innerhalb der *MCrAlY*-Schicht finden sich kleine Carbide. Auch nach 3000h hat sich das Bild der Schicht *FTT* in Abbildung 29b kaum verändert. Sowohl die Anzahl, als auch die Größe der Carbide entsprechen denen nach 3000h Auslagerung bei 900°C.

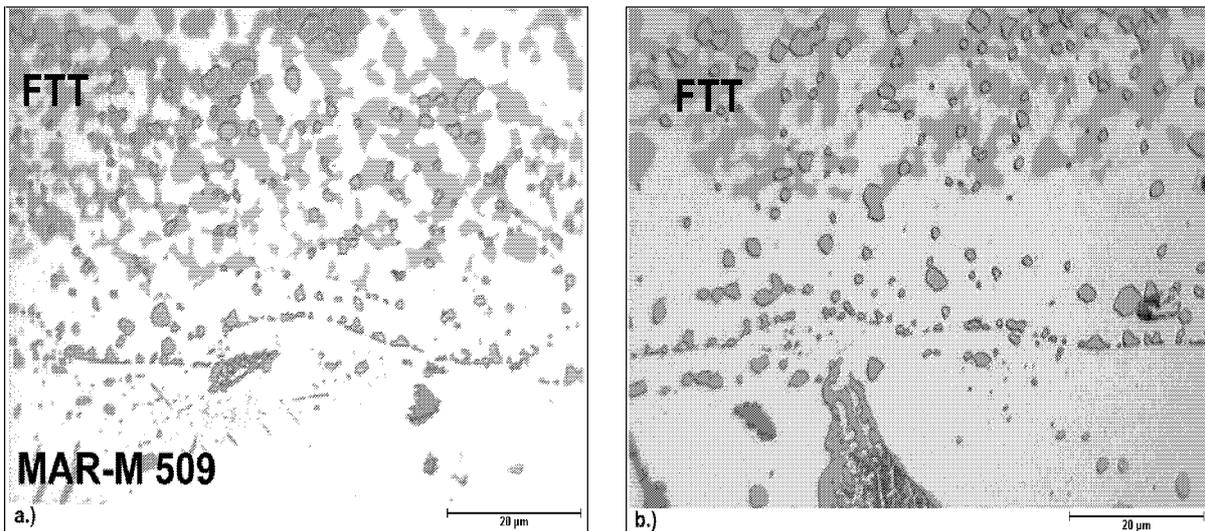


Abb. 29: Querschliffe der Haftvermittlerschicht *FTT* auf *MAR-M 509* nach a.) 1000h und b.) 3000h isothermer Auslagerung bei 950°C

5.5.3 Zyklische Auslagerung bei 1000°C

Nach 2000h Auslagerungszeit bei 1000°C findet sich bei Probe *FTT* ein nur an wenigen Stellen unterbrochenes Carbidband im Anbindungsbereich (Abb. 30). Darüber hat sich eine an β -Phase verarmte Zone gebildet, in der nur wenige kleine Carbide auszumachen sind. Grobe Carbide treten erst wieder in der intakten Haftvermittlerschicht auf.

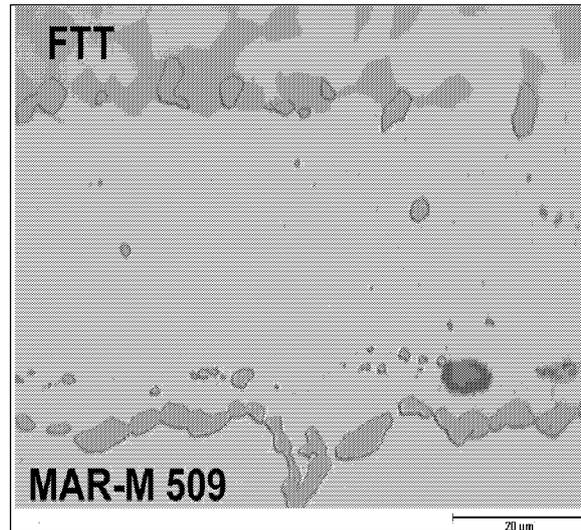


Abb. 30: Querschliff der Haftvermittlerschicht *FTT* auf *MAR-M 509* nach 2000h zyklischer Auslagerung bei 1000°C

5.6 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen MAR-M 509 mit der gradierten Schicht FTR / FTU

5.6.1 Quasi-Isotherme Auslagerung bei 900°C

Der Übergang zwischen den beiden MCrAlY's *FTR / FTU* im Ausgangszustand ist in Abbildung 31a dargestellt. An der Grenze zwischen den Schichten FTU und FTR befinden sich bereits in diesem frühen Stadium grobe Carbide. Sie sind in einem Saum aus β -Phasenreicherung eingebettet. Oberhalb dieser Doppelschicht treten vereinzelte Carbide auf. Nach 1000h hat sich die β -Phasenreicherung im Grenzbereich zwischen *FTR / FTU* bei der gradierten MCrAlY-Schicht in Abbildung 31b auf 20-30µm verbreitert. Carbide sind hauptsächlich in diesem Bereich vergrößert. Oberhalb dieser Zone befindet sich ein schmaler Bereich, der nahezu frei von Carbiden ist. Die Grenze zwischen den beiden Haftvermittlerschichten der gradierten Probe nach 3000h ist in Abbildung 31c dargestellt. Dabei ist die β -Phasenreicherung am Übergang zwischen den beiden MCrAlY's weiter in die *FTU*-Schicht gewachsen. Sie hat sich auf ca. 40µm verbreitert. In diesem Bereich

scheiden sich grobe Carbide aus, die jedoch kein geschlossenes Band bilden. Es deutet sich an, daß der Bereich unmittelbar oberhalb dieser Zone frei von Carbiden ist. In Abbildung 31d findet sich der Bereich zwischen den Schichten *FTR* und *FTU* nach 5000h Auslagerung. Bei einem direkten Vergleich mit anderen Bildern muß hier die abweichende Vergrößerung beachtet werden. Die durch Interdiffusion beeinflusste Zone ist auf ca. 50µm angewachsen. Zusätzlich ist die Interdiffusionszone zwischen der Schicht *FTR* und dem Grundwerkstoff zu erkennen. Sie ist mit dem Zustand von *FTR* in Abbildung 22d vergleichbar.

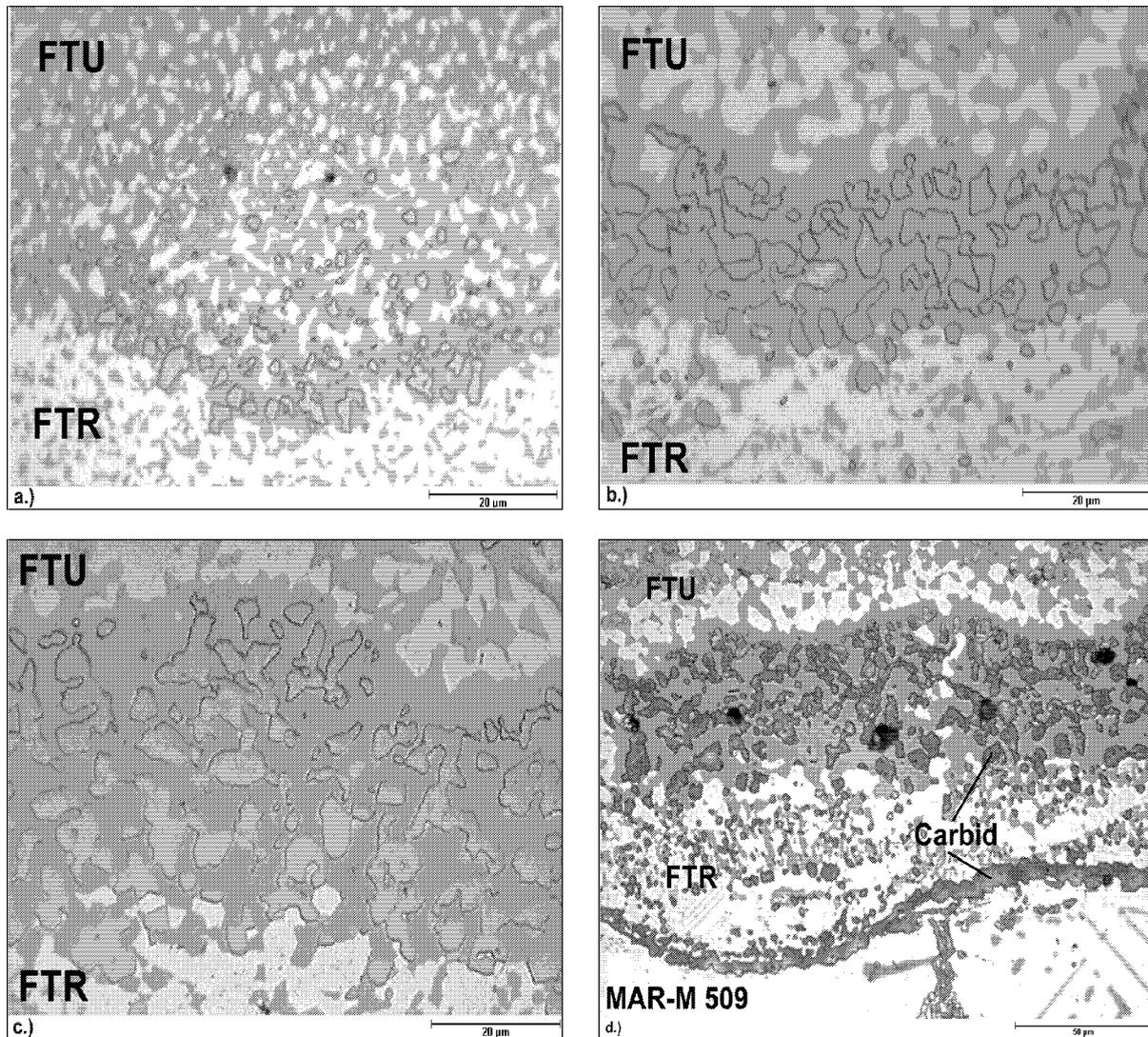


Abb. 31: Querschliffe der gradierten Haftvermittlerschichten *FTR* / *FTU* auf MAR-M 509 im a.) Anlieferungszustand und nach b.) 1000h; c.) 3000h und d.) 5000h isothermer Auslagerung bei 900°C

5.6.2 Quasi-Isotherme Auslagerung bei 950°C

Abbildung 32a stellt die Grenze zwischen den Schichten *FTR* und *FTU* nach 1000h Auslagerung dar. Zu erkennen ist ein breites β -Phasenband, in dem sich grobe Carbide ausgeschieden haben. Diese Zone hat eine Breite von ca. 40µm. Bei der gradierten Probe in

Abbildung 32b, die den Zustand nach 3000h Auslagerung charakterisiert, hat sich das mit β -Phase angereicherte Band zwischen den beiden Haftvermittlerschichten nicht weiter verbreitert. Eine quantitative Zunahme von Carbiden in diesem Bereich ist nicht festzustellen. Das Erscheinungsbild ähnelt dem der Probe nach 3000h bei 900°C in Abbildung 31c.

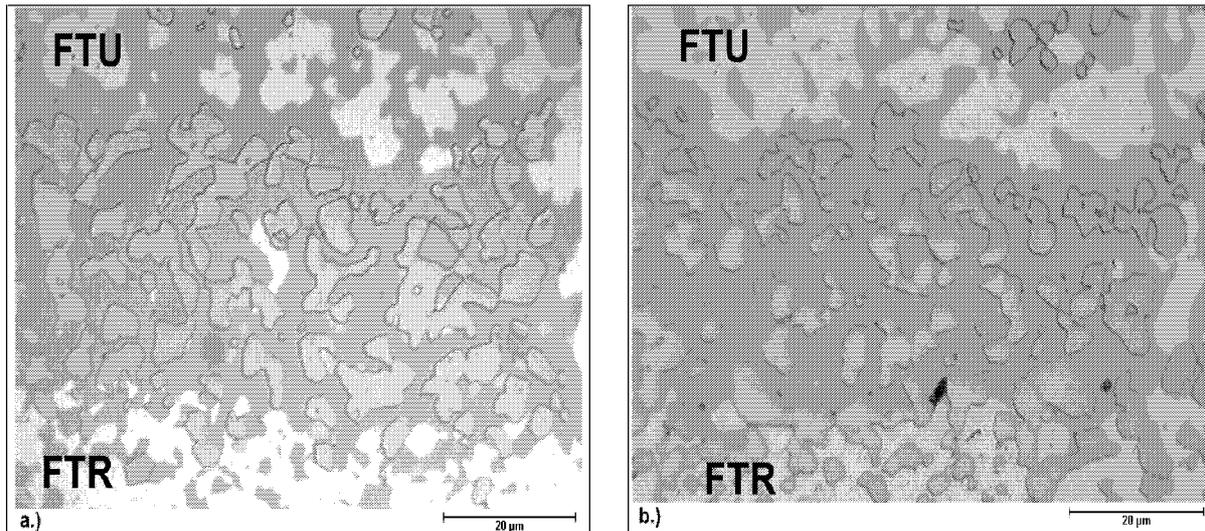


Abb. 32: Querschliffe der gradierten Haftvermittlerschicht *FTR / FTU* auf *MAR-M 509* nach a.) 1000h und b.) 3000h isothermer Auslagerung bei 950°C

5.6.3 Zyklische Auslagerung bei 1000°C

Abbildung 33a zeigt den Übergangsbereich der gradierten Probe *FTR / FTU* nach Auslagerung für 2000h. Im Grenzbereich ist eine breite β -Phasen-anreicherung erkennbar. In ihr finden sich grobe Carbide, die jedoch keinen durchgehenden Saum bilden.

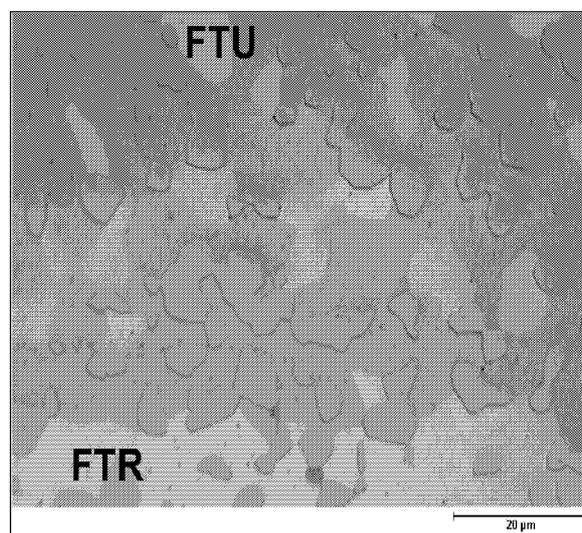


Abb. 33: Querschliff der gradierten Haftvermittlerschicht *FTR / FTU* auf *MAR-M 509* nach 2000h zyklischer Auslagerung bei 1000°C

5.7 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen MAR-M 509 und der Schicht FTW

5.7.1 Quasi-Isotherme Versuche bei 900°C

Abbildung 34a zeigt den Anlieferungszustand der Probe mit der Haftvermittlerschicht *FTW* auf MAR-M 509. Zu erkennen ist ein ca. 3-5 μm breites Carbidband an der Grenze zwischen MCrAlY und Grundwerkstoff. Oberhalb des Carbidbandes kam es zur Anreicherung der β -Phase. Zusätzlich deutet sich ein Riß innerhalb des Carbidbandes an. Unmittelbar oberhalb dieses Bereiches finden sich wenige Carbide. Der Querschliff der Probe *FTW* nach 1000h Auslagerung ist in Abbildung 34b dargestellt. Im Vergleich zum Anlieferungszustand hat sich das kontinuierliche Carbidband auf ca. 10-15 μm verbreitert. Es wird von einer β -Phasenreicherung begleitet, die sich gegenüber dem Anlieferungszustand wesentlich verbreitert hat. Deutlich zu erkennen ist ein Bereich oberhalb der β -Phase, der frei von Carbiden ist. Carbide treten erst wieder in der intakten Mitte der MCrAlY auf. Grundsätzlich vergleichbar mit dem Zustand der Probe nach 1000h sind die Proben nach den Auslagerungsdauern von 3000h in Abbildung 34c und 5000h in Abbildung 34d. Lediglich die β -Phasenreicherung erscheint stärker ausgeprägt und es können einige Poren erkannt werden.

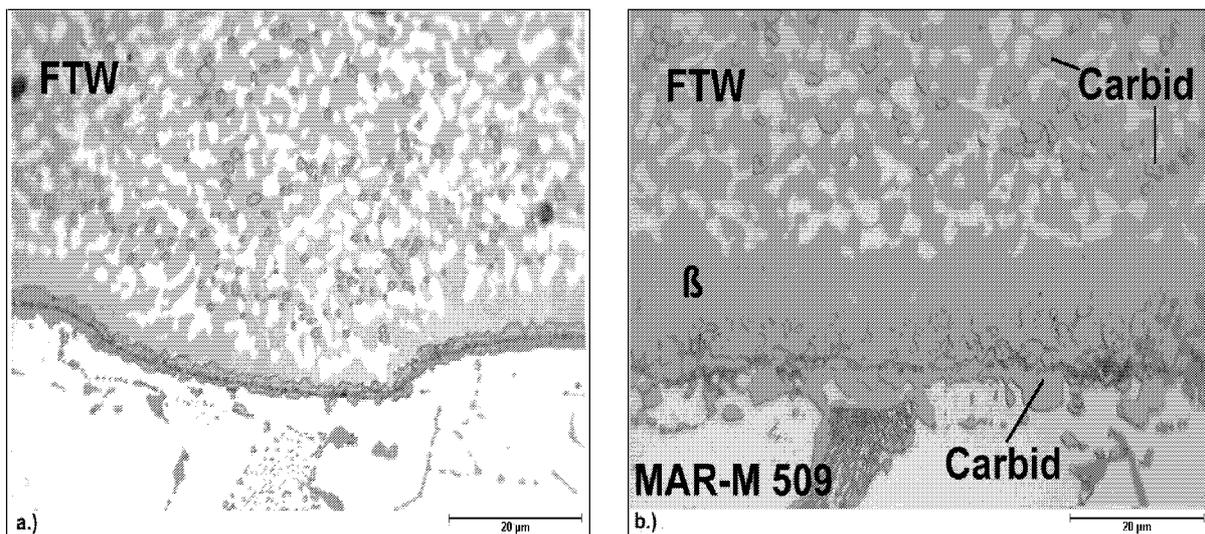


Abb. 34: Querschliffe der Haftvermittlerschicht *FTW* auf MAR-M 509 im
 a.) Anlieferungszustand und nach b.) 1000h; c.) 3000h und d.) 5000h isothermer
 Auslagerung bei 900°C

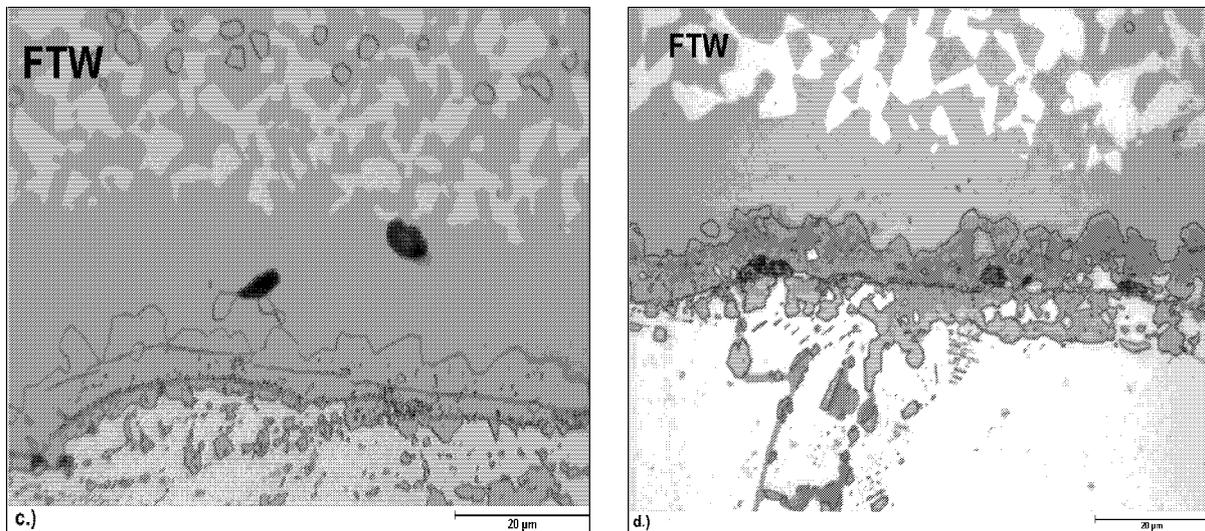


Abb. 34ff: Querschliffe der Haftvermittlerschicht FTW auf MAR-M 509 im a.) Anlieferungszustand und nach b.) 1000h; c.) 3000h und d.) 5000h isothermer Auslagerung bei 900°C

5.7.2 Quasi-Isotherme Versuche bei 950°C

Bei der Schicht *FTW* in Abbildung 35a liegt nach 1000h Auslagerung bei 950°C ein kontinuierliches Band vor. Es wird begleitet von einer aus β -Phase bestehenden Zone, die sich oberhalb des Carbids gebildet hat. Ein Vergleich mit der für 1000h bei 900°C ausgelagerten Probe (Abb. 34b) weist ein nahezu identisches Bild auf. Lediglich die β -Phasenanreicherung erscheint bei 950°C stärker ausgeprägt. Eine deutliche Änderung trat hingegen bei der Probe *FTW* nach 3000h Auslagerung in Abbildung 35b auf. Neben dem Wachstum der Carbidzone befinden sich in diesem Bereich Risse. Die mit β -Phase angereicherte Zone ist nicht mehr erkennbar. Dafür finden sich nun Oxide im Bereich der Carbidzone. Denkbar ist, daß während der Auslagerung Sauerstoff durch die Risse eingedrungen ist. Dabei oxidierte die β -Phase und löste sich unter Bereitstellung des Aluminiums für die Oxidbildung auf.

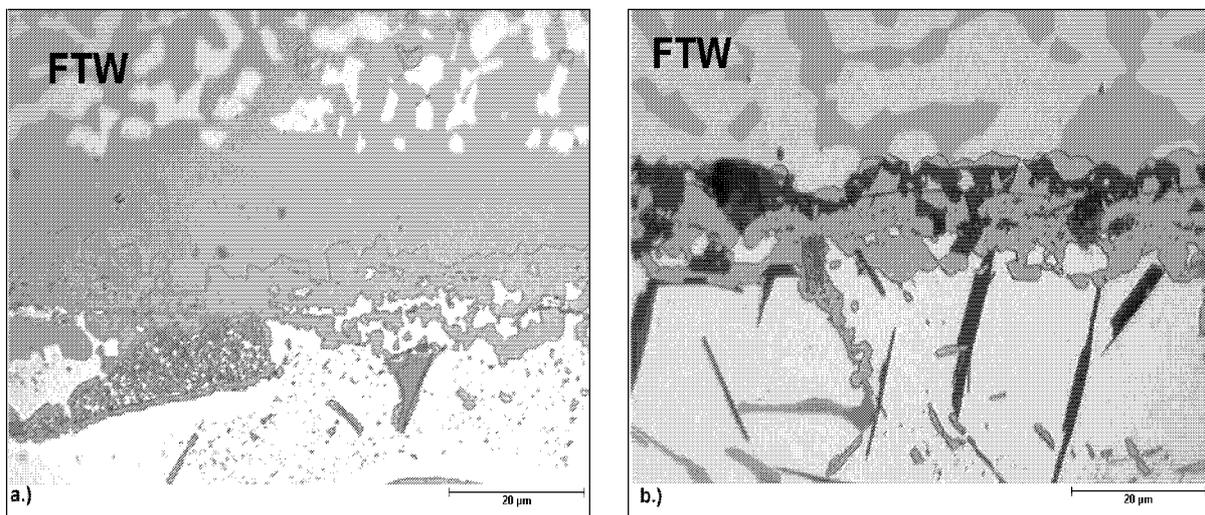


Abb. 35: Querschliffe der Haftvermittlerschicht FTW auf MAR-M 509 nach a.) 1000h und b.) 3000h isothermer Auslagerung bei 950°C

5.7.3 Zyklische Versuche bei 1000°C

In Abbildung 36 ist der Querschliff der *FTW* nach 972h dargestellt. Nach dieser Zeit versagte bei dieser Probe die Wärmedämmschicht durch Abplatzen. In der Grenzfläche zwischen MAR-M 509 und der MCrAlY-Schicht hat sich ein durchgehendes Carbidband von ca. 5µm gebildet. Bei einem direkten Vergleich mit den bei 900°C bzw. 950°C für 1000h ausgelagerten Proben erkennt man, daß das Carbidband nun eine geringere Dicke aufweist. Anders als im Fall der 900°C und 950°C -Versuche tritt hier keine β -Phasenanreicherung auf.

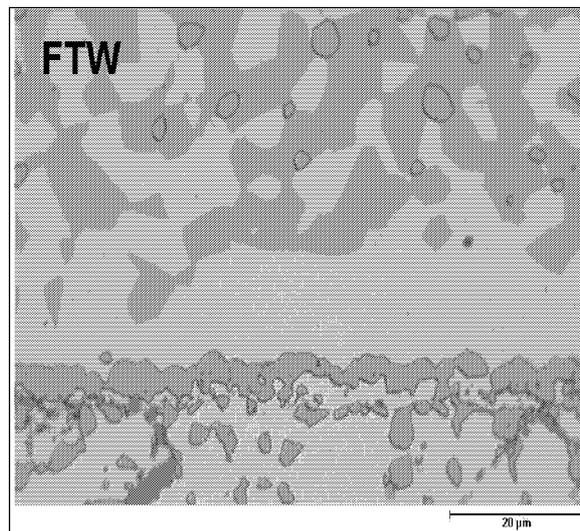


Abb. 36: Querschliff der Haftvermittlerschicht *FTW* auf MAR-M 509 nach 2000h zyklischer Auslagerung bei 1000°C

5.8 Untersuchung der Wechselwirkung zwischen MAR-M 509 und der Schicht FTU

5.8.1 Anlieferungszustand und Quasi-Isotherme Versuche bei 900°C

Die Probe mit der Schicht *FTU* in Abbildung 37a zeigt bereits im Anlieferungszustand ein ausgeprägtes Carbidband von ca. 5µm Dicke. Darüber befindet sich eine durchgehende Schicht mit β -Phase. Über die MCrAlY-Schicht selbst sind viele Carbide verteilt. Eine erste Bewertung des Anlieferungszustandes zeigt eine deutlich stärkere Neigung zur Carbidbildung bei den Ni-Basis-Schichten als bei den Proben mit einer Co-Basis Haftvermittlerschicht. Von den beiden NiCoCrAlY-Schichten weist die Schicht *FTU* die höhere Anfälligkeit auf. Der Querschliff in Abbildung 37b stellt die Probe mit der *FTU* nach 1000h Auslagerung dar. Die durchgehende Carbidzone ist auf eine Breite von ca. 15µm angewachsen und sie wird von

einem Riß durchzogen, der parallel zur Grenzfläche Grundwerkstoff / MCrAlY-Schicht verläuft. Gleichzeitig hat sich auch die mit β -Phase angereicherte Zone von ursprünglich 15 μm auf jetzt 30 μm vergrößert. Abbildung 37c zeigt den geätzten Querschliff der Probe *FTU* nach 3000h Auslagerungsdauer. Die Breite der Carbidzone ist auf ca. 20 μm angewachsen. In der Mitte dieses Bereiches ist der Riß erkennbar. Das β -Phasenband hat sich deutlich erweitert und ragt bei der vorliegenden Vergrößerung aus dem Bildausschnitt heraus. Stellenweise reichen Carbide in die β -Phase hinein.

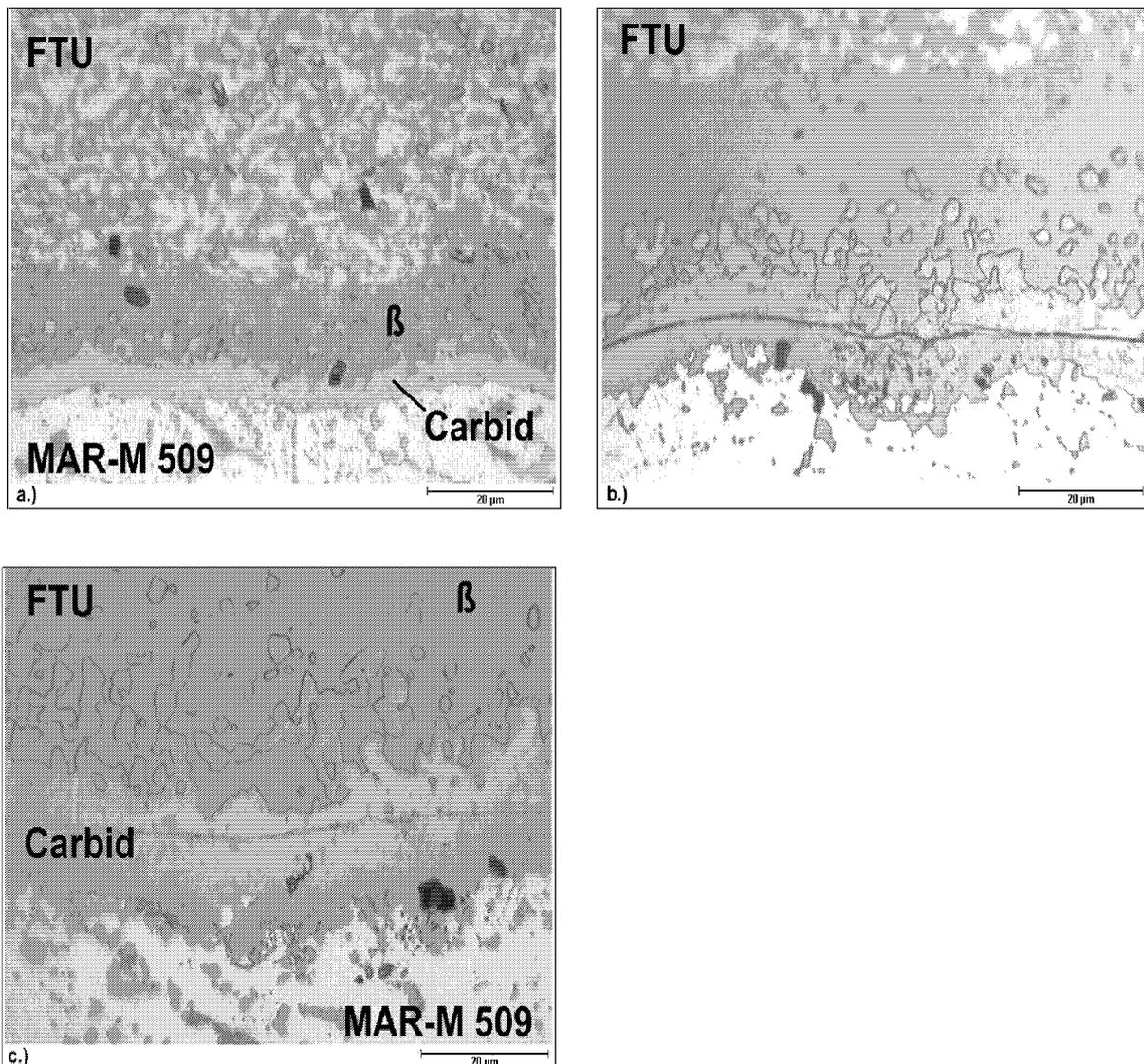


Abb. 37: Querschliffe der Haftvermittlerschicht *FTU* auf *MAR-M 509* im a.) Anlieferungszustand und nach b.) 1000h und c.) 3000h isothermer Auslagerung bei 900°C

In Tabelle V findet sich eine Wertung der untersuchten Schichten bezüglich der Neigung zur Ausbildung eines Carbidsaums an der Grenze zwischen MCrAlY und MAR-M 509 bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Schicht FTT zeigt die beste Kompatibilität zum Grundwerkstoff bei allen Temperaturen.

++ sehr geringe Tendenz zur Carbiddbildung + geringe Tendenz zur Carbiddbildung
 -- starke Neigung zur Carbiddbildung - geringe Neigung zur Carbiddbildung

	Quasi-isotherme Auslagerung		Zyklische Auslagerung
	900°C	950°C	1000°C
FTR	+	+	+
FTS	+	+	+
FTT	++	++	++
FTR/FTU	+	+	+
FTU	--	Keine Werte	Keine Werte
FTW	--	--	--

Tab. V: Zusammenfassende Bewertung der untersuchten Schichten in Hinsicht auf die Bildung eines Carbidsaums an der Grenzfläche zwischen Schicht und MAR-M 509

5.9 Deutung der Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen den verschiedenen MCrAlY-Haftvermittlerschichten und MAR-M 509

Ausgehend von einer Cr-reichen NiCrAl-Schicht mit den Phasen γ ($+\beta + \alpha$) und Kohlenstoff aus dem Grundwerkstoff kann es durch Reaktion von Chrom mit Kohlenstoff zur Bildung von Carbid kommen. Für diese Reaktion läßt sich die folgende Gleichung aufstellen, wobei angenommen wurde, daß ein Carbid mit der Zusammensetzung $Cr_{23}C_6$ entsteht.



Aus der in Gleichung 5.1 angegebenen Reaktion ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante K:

$$K = \frac{a_{Cr_{23}C_6}}{a_{Cr}^{23} \cdot a_C^6} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

In Gleichung 5.2 ist a_i die Aktivität der Substanz i . Sie ist mit der Konzentration $[C_i]$ des in der γ -Matrix gelösten Elements über den Aktivitätskoeffizienten γ_i in folgender Weise verknüpft:

$$a_i = \gamma_i \cdot [C_i] \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Da das Carbid eine feste Substanz darstellt, kann seine Aktivität definitionsgemäß zu eins gesetzt werden ($a_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} = 1$) und Gleichung 5.2 vereinfacht sich zu :

$$K = \frac{1}{a_{\text{Cr}}^{23} \cdot a_{\text{C}}^6} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Carbidbildung wird auftreten, wenn die Löslichkeitsgrenze von Cr und C in der γ -Matrix überschritten ist, d.h. falls:

$$a_{\text{Cr}}^{23} \cdot a_{\text{C}}^6 > \frac{1}{K} \quad (\text{Gl. 5.5})$$

Diese thermodynamische Betrachtung definiert Bedingungen, unter der Carbidbildung auftreten kann. In dem Verbund GWS / HVS sind für Morphologie und Bildung der Carbide zusätzlich kinetische Aspekte von Bedeutung. Für das Element Kohlenstoff mit einem geringen Atomradius kann davon ausgegangen werden, daß es schneller diffundiert als z.B. Chrom. Diese Annahme wird durch die in [130] angegebenen Diffusionskoeffizienten der einzelnen Legierungselemente in einer NiCr-Legierung bestätigt. Der Diffusionskoeffizient von Chrom D_{Cr} liegt bei 850°C um mehrere Größenordnungen höher als der von Kohlenstoff D_{C} .

$$D_{\text{C}} (\approx 10^{-13}) \ll D_{\text{Cr}} (\approx 10^{-8})$$

Für die Praxis ergeben sich zwei Möglichkeiten. Wenn die Aktivität von Chrom in der HVS gering ist, kann Kohlenstoff aus dem Grundwerkstoff nahezu ungehindert in die MCrAlY-Schicht eindiffundieren und dort lokal zu vereinzelter Carbidbildung führen (Abb. 38). Innerhalb der eigenen Untersuchungen konnte dies bei den Schichten FTT und FTS beobachtet werden. Für die Haftung der MCrAlY scheint eine derartige Morphologie von kleinen Carbidausscheidungen innerhalb der Schicht von untergeordneter Bedeutung zu sein.

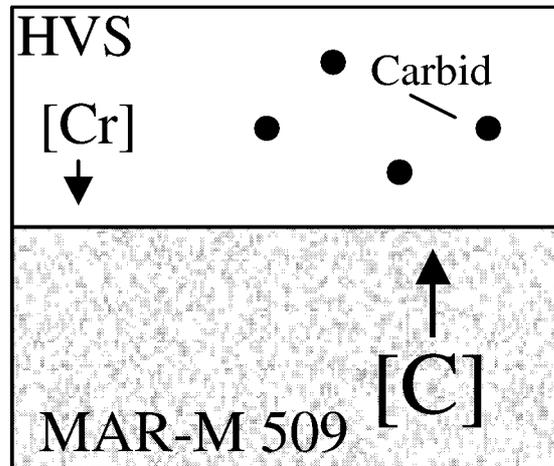


Abb. 38: Schematisches Modell für die Bildung von vereinzelt Carbiden innerhalb der MCrAlY-Schicht bei niedriger Aktivität von Chrom in der HVS

Die während des Zyklierens zum Versagen durch Abplatzen führende Bildung eines geschlossenen Carbidsaums an der Grenzfläche MAR-M 509 zur HVS stellt eine zweite Möglichkeit dar. Dabei ist die Aktivität von Chrom in der HVS so hoch, daß der Kohlenstoff nicht in die Schicht diffundieren kann. Vielmehr wird der Kohlenstoff bereits an der Grenzfläche MAR-M 509 / HVS abgebunden und es kommt zur Bildung eines Carbidsaums (Abb. 39), wie es im Fall der Schichten FTU und FTW beobachtet wurde. Zusätzlich kam es hier zur Ribbildung innerhalb des Carbidsaums.

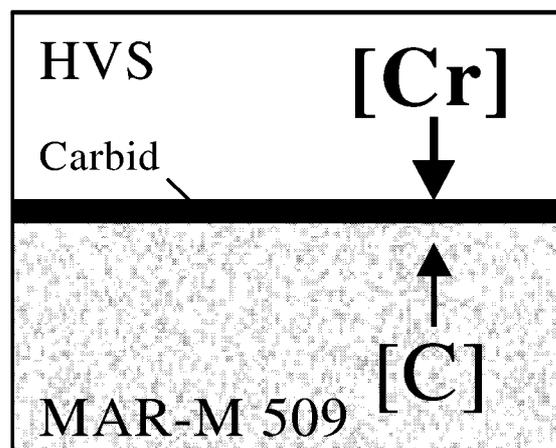


Abb. 39: Schematisches Modell für die Bildung eines Carbidsaums an der Grenzfläche MAR-M 509 zur HVS bei hoher Aktivität von Chrom in der HVS

Die Frage, ob das Carbid in Form eines Saums an der Grenzfläche HVS / GWS oder in Form feiner Ausscheidungen innerhalb der MCrAlY-Schicht entsteht, hängt von den Produkten der

Konzentrationen der Elemente C und Cr in der γ -Matrix ($[C_{Cr}]$ bzw. $[C_C]$) sowie den Diffusionskoeffizienten ab:

Falls $[C_C] * D_C \gg [C_{Cr}] * D_{Cr}$

so wird C aus dem Grundwerkstoff weit in die HVS diffundieren und somit tendiert das Carbid zur Bildung feiner Ausscheidungen innerhalb der Haftvermittlerschicht.

Falls jedoch $[C_C] * D_C \ll [C_{Cr}] * D_{Cr}$

so tendiert das Carbid zur Bildung eines „Saums“ an der Grenzfläche GWS / HVS. Letztgenannter Fall wird also bei gleichbleibendem GW auftreten, falls in der MCrAlY-Schicht eine hohe Cr-Aktivität vorliegt.

Aus den Untersuchungen ging hervor, daß Rhenium zu einer gesteigerten Aktivität von Chrom beiträgt. Anhand der Schichten FTU (mit Re) und FUB (ohne Re) soll dies verdeutlicht werden (Abb. 40). Die beiden Schichten unterscheiden sich lediglich hinsichtlich ihres Rheniumgehaltes. In Abbildung 40a ist die Schicht FTU und in Abbildung 40b die Schicht FUB dargestellt. Die Mikrostruktur der Schichten besteht hauptsächlich aus γ - und β -Phase. Aufgrund der gesteigerten Cr-Aktivität werden bei FTU zusätzlich Cr-reiche α und σ -Phasen ausgeschieden.

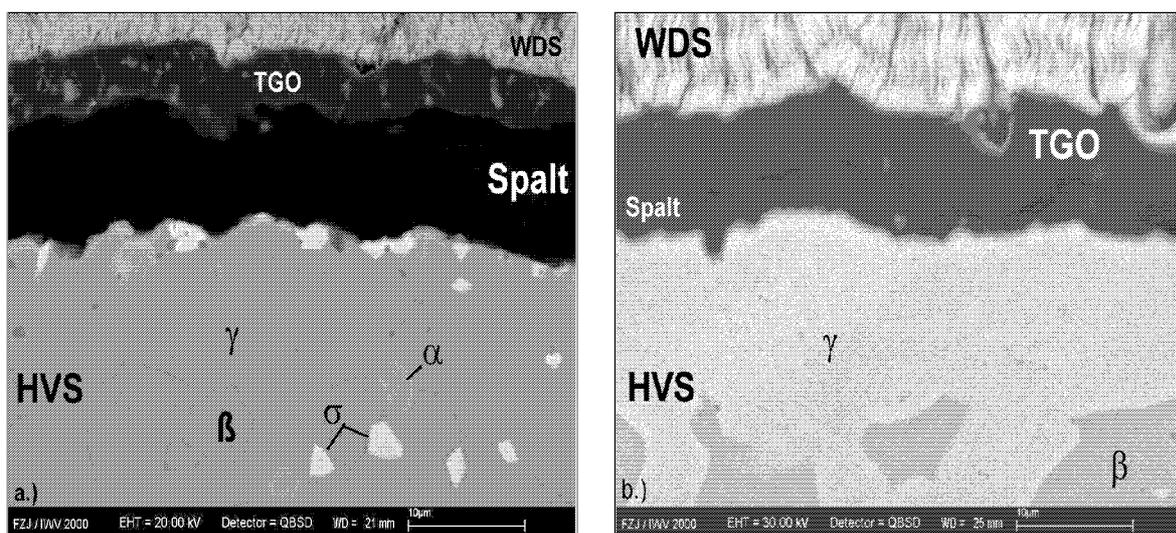


Abb. 40: Vergleich der Mikrostrukturen der Schichten FTU (mit Re) und FUB (ohne Re). In der Schicht mit Rhenium finden sich Cr-reiche α und σ -Phasen, was auf eine erhöhte Aktivität von Cr hindeutet

Daneben führt die Anwesenheit von Aluminium in der HVS zu einer Steigerung des Aktivitätskoeffizienten von Chrom. Verdeutlichen lässt sich dies schematisch am Phasendiagramm Ni-Cr-Al in Abbildung 41. Betrachtet man eine Schicht mit 10 Massen-% Al (20 at.-%), die sich aufgrund ihrer Zusammensetzung im Zwei-Phasenfeld ($\gamma+\beta$) befindet. Wird der Al-Gehalt erhöht, so verschiebt sich das Phasengleichgewicht in das Drei-Phasenfeld ($\gamma + \beta + \alpha$). Die dabei zusätzlich auftretende Cr-reiche Phase α weist auf eine erhöhte Aktivität von Chrom hin (Pfeil in Abbildung 41).

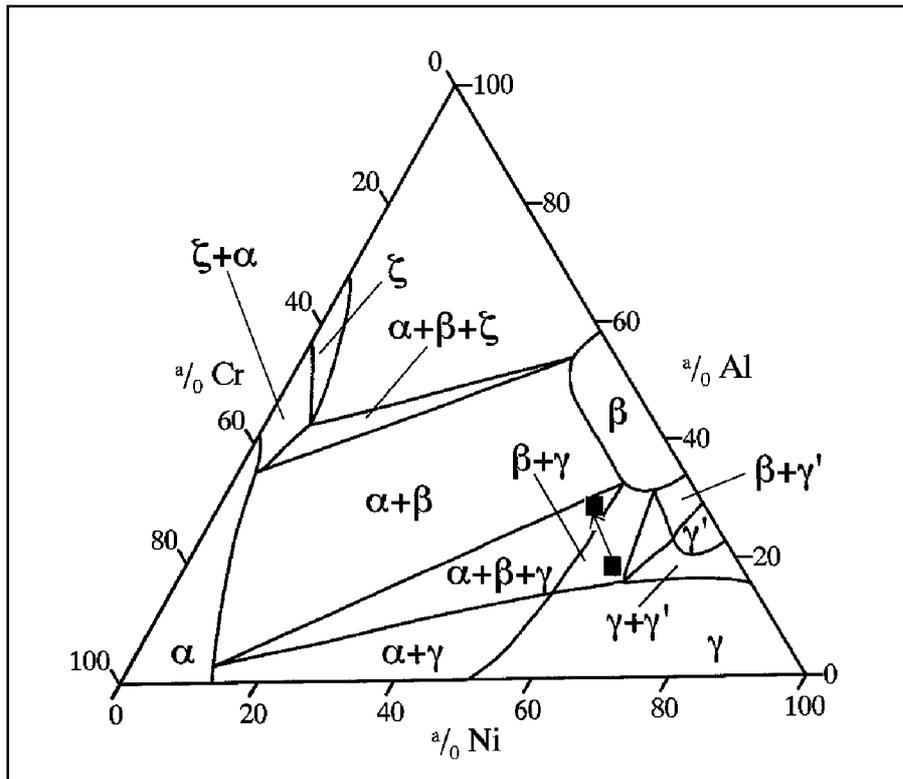


Abb. 41: Phasendiagramm des Systems Ni-Cr-Al bei 1025°C [22], der Pfeil illustriert die Änderung der Phasenanteile bei Erhöhung des Al-Gehaltes in einer ($\gamma+\beta$)-Legierung. Die Steigerung des Al-Gehaltes führt zur Bildung von α -Chrom

Das beste Verhalten bezüglich schädlicher Carbidbildung durch Interdiffusion an der Grenzfläche HVS / MAR-M 509 weisen die Co-Basis-Schichten auf. Die Probe **FTT** zeigte auch nach 5000h bei 900°C keine Anreicherung von Carbiden im Interdiffusionsbereich. Die Schichten **FTS** und **FTR** bildeten lediglich einen schmalen Saum aus, der an einigen Stellen unterbrochen ist. Im Gegensatz dazu fanden sich bei den Ni-Basis-Schichten massive Carbidsäume. Diese führten durch Ribbildung zu einer Schädigung des Schichtsystems. Die gradierte Schicht bildete einen breiten Saum mit β -Phase aus, der von groben Carbiden durchsetzt war.

Zum einen ist das bessere Verhalten der Co-Basis Schichten in den geringeren Unterschieden der Zusammensetzungen zwischen GWS und Haftvermittlerschicht begründet. Zum anderen ist für die Entstehung des Chromcarbid-Bandes in der Interdiffusionszone neben dem Kohlenstoffgehalt im Grundwerkstoff die Aktivität von Chrom in der Haftvermittlerschicht von entscheidender Bedeutung. Durch die Anwesenheit weiterer Elemente in der Legierung kann die Aktivität von Cr zusätzlich gesteigert werden. Dieser Effekt scheint im Fall der Schicht *FTU* durch Rhenium gegeben zu sein und äußert sich durch verstärkte σ und α Phasenbildung [15].

Befindet sich ein Schichtwerkstoff mit seiner Ausgangszusammensetzung im Drei-Phasenfeld ($\gamma + \beta + \alpha$), so bewirkt die Carbidbildung eine lokale Verarmung von Cr in der γ -Matrix. Hierdurch wird die Zusammensetzung der HVS lokal verändert und verschiebt sich in das β -Phasenfeld. Dies deutet der schwarze Pfeil im Phasendiagramm in Abbildung 42 an. Dadurch bedingt kommt es zur β -Phasenanreicherung oberhalb des Carbidsaums (vgl. Abb. 37b). Durch den Verbrauch an Chrom aus dem unteren Bereich der MCrAlY steht hier nicht mehr genügend Chrom für die Carbidbildung bereit. Dies erklärt, warum bei einigen Proben Carbide erst in einiger Entfernung von der Grenzfläche MCrAlY / Grundwerkstoff oberhalb der β -Phase auftreten. Wenn sich die ursprüngliche Zusammensetzung der Schicht im Zwei-Phasengebiet ($\gamma + \beta$) befindet, so verschiebt sich die Matrix-Zusammensetzung durch den Entzug von Chrom in das ($\gamma + \beta$) Phasenfeld. Dadurch kann eine Anreicherung an β -Phase oberhalb des Carbidsaums verringert, bzw. wie im Fall der Schicht *FTT*, vermieden werden. Ohne die Bildung eines Carbidsaums würden sich die Legierungen durch die Diffusion von Aluminium und Chrom in den Grundwerkstoff in das Zwei-Phasenfeld ($\gamma + \gamma'$) verschieben.

Das Auftreten von Carbidanreicherungen an der Grenzfläche MCrAlY / Grundwerkstoff kann somit vermieden werden, wenn eine geringere Aktivität von Chrom innerhalb der Haftvermittlerschicht vorliegt. Dies kann durch eine Reduzierung des Chromgehaltes bzw. durch eine Vermeidung von Rhenium erreicht werden. Dies alleine würde jedoch den Ausgangspunkt im Phasendiagramm lediglich entlang der in Abbildung 42 dargestellten Pfeile verschieben, wodurch es immer noch zur Entstehung der β -Phasenanreicherung kommen würde. Um zusätzlich die Bildung der β -Phasenanreicherung zu vermeiden, muß eine Verringerung der Aluminiumkonzentration in den Schichten, wie im Fall von *FTT*, erfolgen.

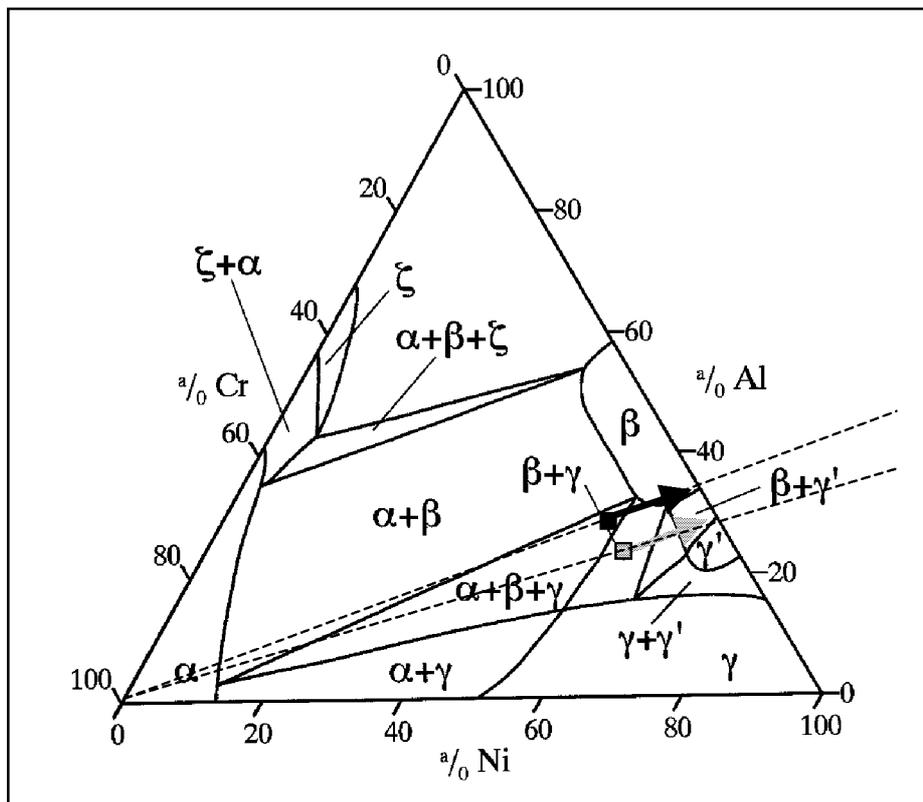


Abb. 42: Phasendiagramm des Systems Ni-Cr-Al bei 1025°C [22], die Pfeile stellen die Verschiebung des Phasengleichgewichts bei Abdiffusion von Chrom oder Cr-Verarmung durch Carbidbildung dar.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen zeigen somit, daß im Hinblick auf die Bildung spröder Carbidgephasen an der Grenzfläche GWS / HVS die Auswahl einer einzigen MCrAlY-Schicht für alle Komponenten einer Turbine nicht möglich ist. Vielmehr muß die MCrAlY-Zusammensetzung auf die Zusammensetzung des Grundwerkstoffes und die jeweiligen Betriebstemperaturen abgestimmt sein. Vor diesem Aspekt liefern beschleunigte Tests bei höheren Temperaturen nicht immer zuverlässige Aussagen, da sich die entstehende Morphologie von der bei Betriebsbedingungen unterscheiden kann. Generell kann gesagt werden, daß die Tendenz zur Bildung eines schädlichen Carbidsaums verstärkt wird durch:

- hohe Cr-Aktivität in der Haftvermittlerschicht.

Die Cr-Aktivität in der MCrAlY-Schicht wird durch Zusätze von Cr, Al und Re erhöht.

- hohe C-Aktivität im Grundwerkstoff.

Die C-Aktivität im GWS wird bestimmt durch die C-Konzentration, jedoch auch durch geringe Anteile an carbidbildenden Elementen (Cr, Ti etc.)

Im Vergleich zu den Schichten mit hohen Anteilen von Chrom, Aluminium und Rhenium erweist sich ein MCrAlY-Typ mit geringerem Chrom-Gehalt und zusätzlich einem abgesenkten Al-Gehalt vom Standpunkt der Schädigung durch Bildung eines Carbidsaums als geeignetere Wahl für den Einsatz.

6 Einfluß der HVS-Oxidation auf die Lebensdauer von WDS-beschichteten Komponenten

6.1 Grundlagen der Oxidation

6.1.1 Allgemeines

Bei den heutigen Einsatztemperaturen der Bauteile mit Oberflächentemperaturen von 950°C und höher ist die Beständigkeit gegenüber Oxidationsangriff ein für die Lebensdauer entscheidender Faktor. Werkstoffschädigung durch sulfatinduzierte Korrosion [130] ist von untergeordneter Bedeutung, da bei diesen hohen Temperaturen der Dampfdruck von Sulfaten so hoch ist, daß sie nicht auf den Komponentenoberflächen kondensieren können.

6.1.2 Thermodynamik der Oxidbildung

Wird ein reines Metall einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt, so kann die dabei auftretende Reaktion folgendermaßen beschrieben werden [131]:



Entscheidend dafür, daß die Reaktion von links nach rechts abläuft, ist, daß die Enthalpiedifferenz negativ ist.

$$\Delta G = G_{\text{Produkte}} - G_{\text{Edukte}} < 0 \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Für die freie Enthalpie kann auch der folgende Ansatz gewählt werden, der eine Beziehung zwischen der freien Enthalpie im Standardzustand ΔG^O und der Gleichgewichtskonstanten K herstellt:

$$\Delta G = \Delta G^O + RT \ln K \quad (\text{Gl. 6.3})$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur in Kelvin. Befindet sich die Reaktion im Gleichgewicht, so ist die Änderung der freien Enthalpie ΔG gleich null und Gl. 6.3 vereinfacht sich somit zu:

$$\Delta G^O = -RT \ln K \quad (\text{Gl. 6.4})$$

oder nach K aufgelöst:
$$K = e^{-\Delta G^O/RT} \quad (\text{Gl. 6.5})$$

Die Gleichgewichtskonstante K der in Gl. 6.1 dargestellten Reaktion kann ebenfalls durch die Aktivitäten bzw. Partialdrücke der beteiligten Reaktionspartner ausgedrückt werden. Dabei ist die Aktivität a_n einer Spezies definiert durch das Verhältnis des Dampfdruckes der Komponente bei Versuchsbedingungen p_n dividiert durch den Dampfdruck der Komponente bei Standardbedingungen p_n^0 .

$$a_n = \frac{p_n}{p_n^0} \quad (\text{Gl. 6.6})$$

Die Gleichgewichtskonstante K ist dann gegeben durch:

$$K = \frac{a_{M_xO_y}}{a_M^x p_{O_2}^{y/2}} \quad (\text{Gl. 6.7})$$

Da definitionsgemäß die Aktivitäten der reinen Komponenten a_M und $a_{M_xO_y}$ gleich 1 sind, ergibt sich:

$$K = \frac{1}{p_{O_2}^{y/2}} \quad (\text{Gl. 6.8})$$

Aus Kombination der Gl. 6.5 mit Gl. 6.8 und anschließender Auflösung nach p ergibt sich der Bildungsdruck bzw. Zersetzungsdruck p^* des Oxides:

$$p_{O_2}^{y/2*} = e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (\text{Gl. 6.9})$$

Eine Auftragung von freier Enthalpie gegen die Temperatur verschiedener Oxide ist im Ellingham-Richardson-Diagramm zu finden [132]. Es erlaubt eine Aussage, ob sich ein Oxid unter bestimmten Bedingungen bildet oder nicht. Gleichzeitig gibt es Aufschluß über die relativen Stabilitäten verschiedener Spezies. Je niedriger die Gerade im Diagramm liegt, desto thermodynamisch stabiler ist das Oxid. Gleichzeitig erlaubt es eine Aussage zur Stabilität von Oxiden in verschiedenen Atmosphären (O_2 , H_2/H_2O , CO/CO_2). Aus dem Ellingham-Richardson Diagramm in Abbildung 43 wird ersichtlich, dass die Sauerstoffpartialdrücke in technischen Atmosphären die Bildungsdrücke der Oxide von technischer Bedeutung (Oxide von Fe, Ni, Cr, Al) in den meisten Anwendungsfällen überschreiten und deren Bildung somit nicht verhindert werden kann.

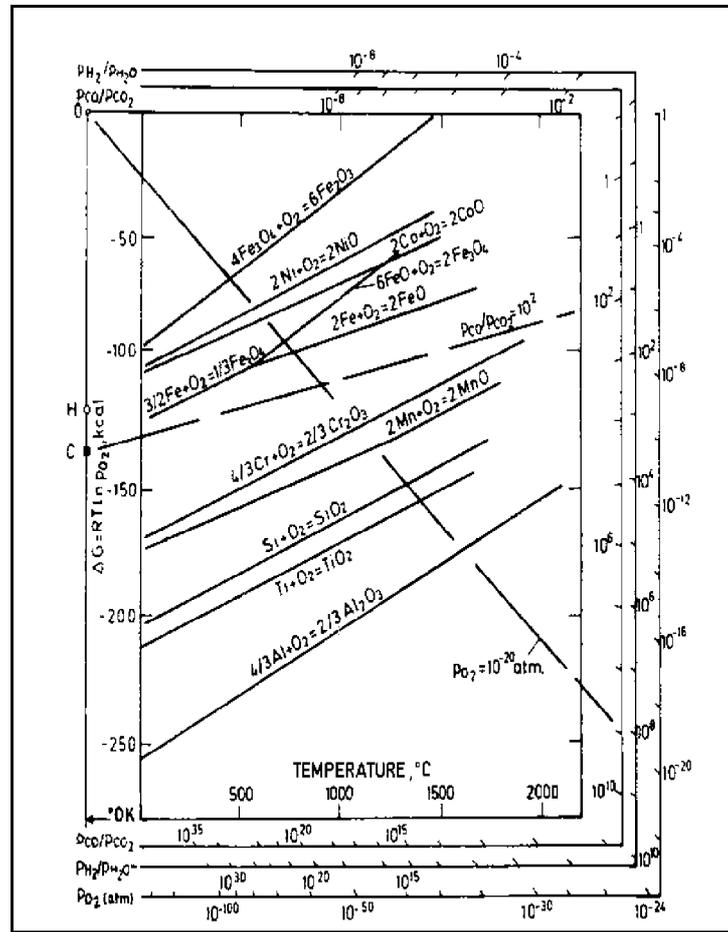


Abb. 43: Ellingham-Richardson-Diagramm [132]

Für den praktischen Einsatz sind jedoch nicht nur Aussagen zur Thermodynamik von Oxiden, sondern ebenfalls Kenntnisse zu deren Wachstumsraten von großer Bedeutung.

6.1.3 Kinetik der Oxidbildung

Die Wagner'sche Theorie des Oxidwachstums geht davon aus, daß der geschwindigkeitsbestimmende Faktor des Wachstums bei der Oxidation eines Metalls die Diffusion von Atomen oder Ionen durch das Gitter ist. Somit kann dieser Diffusionsprozeß durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden. Nimmt man an, daß Kationenleerstellen die dominierenden Fehlstellen im Oxid sind, so gilt:

$$j = -D \frac{c''_{V_M} - c'_{V_M}}{x} = \frac{const.}{x} \quad (Gl. 6.10)$$

Dabei sind j die Diffusionsstromdichte, D_{V_M} der Diffusionskoeffizient der Kationenleerstellen, c_{V_M}'' die Konzentration der Kationenleerstellen an der Gas/Oxid-Grenzfläche, c_{V_M}' die Konzentration der Kationenleerstellen an der Metall/Oxid-Grenzfläche und x die Oxidschichtdicke. Die Zeitabhängigkeit der Oxiddicken ergibt sich aus:

$$j = \text{const.} \frac{dx}{dt} \quad (\text{Gl. 6.11})$$

Nach Kombination der Gleichungen 6.10 und 6.11 erhält man einen Ausdruck für die Dicke der Oxidschicht.

$$x^2 = 2 k t \quad (\text{Gl. 6.12})$$

mit $k = D_{V_M} \frac{C_{V_M}'' - C_{V_M}'}{\text{const.}}$ (Gl. 6.13)

Da x proportional zur Massenzunahme (Sauerstoffaufnahme Δm) ist, läßt sich Gleichung 6.12 auch schreiben als :

$$\left(\frac{\Delta m}{A} \right)^2 = k_p t \quad (\text{Gl. 6.14})$$

Dabei ist k_p die parabolische Wachstumskonstante.

Diese von C. Wagner aufgestellte Beschreibung des Oxidwachstums ist eine Idealisierung, die nur unter den folgenden Annahmen gilt [133]:

- Perfektes Oxid ohne Risse, gute Haftung
- Diffusion von Ionen und Elektronen durch das Gitter sind geschwindigkeitsbestimmend
- An den Phasengrenzen Metall/Oxid und Oxid/Gas liegt thermodynamisches Gleichgewicht vor
- Keine bevorzugte Diffusion entlang von Korngrenzen oder Poren

Da diese Voraussetzungen in der Realität insbesondere bei Al_2O_3 -Deckschichten in vielen Fällen nicht immer erfüllt werden, hat sich häufig ein subparabolisches Wachstumsgesetz der folgenden Form als geeigneter für die Beschreibung des Oxidwachstums erwiesen [134]:

$$\frac{\Delta m}{A} = k_n t^n \quad (\text{Gl. 6.15})$$

Dabei ist $\Delta m/A$ die flächenbezogene Massenzunahme in mg/cm^2 , k_n die Wachstumskonstante und n der Wachstumsexponent für die Bildung von Al_2O_3 -Schichten, wobei n häufig nahe bei 0,3 liegt.

Als Grundlage für die Entstehung einer gut haftenden und gasdichten Schicht definierten Pilling und Bedworth 1923 [135] ausgehend von ihren Untersuchungen die folgende Regel, die als Pilling-Bedworth ratio (PBR) bekannt ist. Hierbei steht M_{Ox} für das Molekulargewicht des Oxides und M_{M} für das Molekulargewicht des Metalls. ρ_{Ox} und ρ_{M} sind die Dichten des Oxides bzw. des Metalls.

$$PBR = \frac{M_{\text{Ox}} \rho_{\text{M}}}{M_{\text{M}} \rho_{\text{Ox}}} \quad (\text{Gl. 6.16})$$

Für Werte des PBR < 1 ist das Oxid unter Zugspannungen und somit nicht haftend. Für die technisch wichtigen Oxide liegen die Werte zwischen 1,28 (Al_2O_3) und 2,07 (Cr_2O_3).

6.2 Oxidationsverhalten der untersuchten Haftvermittlerschichten

In die Untersuchungen von neuen Haftvermittlerschichten wurden sieben Ni-Basis und zwei Co-Basis Schichten einbezogen. In Tabelle VI sind die nominellen Zusammensetzungen der untersuchten Werkstoffe aufgeführt. Dabei handelt es sich um freistehende MCrAlY-Proben, die mittels VPS hergestellt wurden. Bei den Hauptlegierungselementen besteht eine gute Übereinstimmung zwischen der nominellen und der realen Zusammensetzung. Der geringere Yttriumanteil kann durch in der Spritzkammer vorhandenen Restsauerstoff während der Herstellung der Schicht abgebunden worden sein. In den Schichten FMA, FMB, FMC und FTU findet sich ein relativ hoher Silizium-Gehalt. Die Herkunft konnte nicht geklärt werden. Sonstige Elemente liegen nur im ppm-Bereich.

Charge	Hauptelemente	Al	Y	sonstige
FMA	Ni, Co, Cr	12	0,2	Re, Ti
FMB	Ni, Co, Cr	12	0,2	Re
FMC	Ni, Co, Cr	12	0,2	Re, Ti
FUB	Ni, Co, Cr	12	0,6	-
FUC	Ni, Co, Cr	10	0,6	Re
FUD	Ni, Co, Cr	10	0,6	Re
FUE	Co, Ni, Cr	10	0,6	-
FTU	Ni, Co, Cr	12	0,6	Re
FTR	Co, Ni, Cr	8	0,6	Si

Tab. VI: Nominelle Zusammensetzungen der untersuchten Schichten in Massen-%

6.2.1 Ausgangszustände der freistehenden Schichten

In den Abbildungen 44a und 44b sind exemplarisch die metallographischen Querschliffe der Schichten FMA und FMB nach Spritzen und ohne anschließende Wärmebehandlung dargestellt. Die Gefüge beider Schichten zeigen feindispers verteilte globulare Phasen von wenigen μm Durchmesser. Sie liegen teils inhomogen verteilt vor. Einige Gebiete mit vergrößerten Phasen können ausgemacht werden. Die Schichten sind vereinzelt von groben Poren durchsetzt.

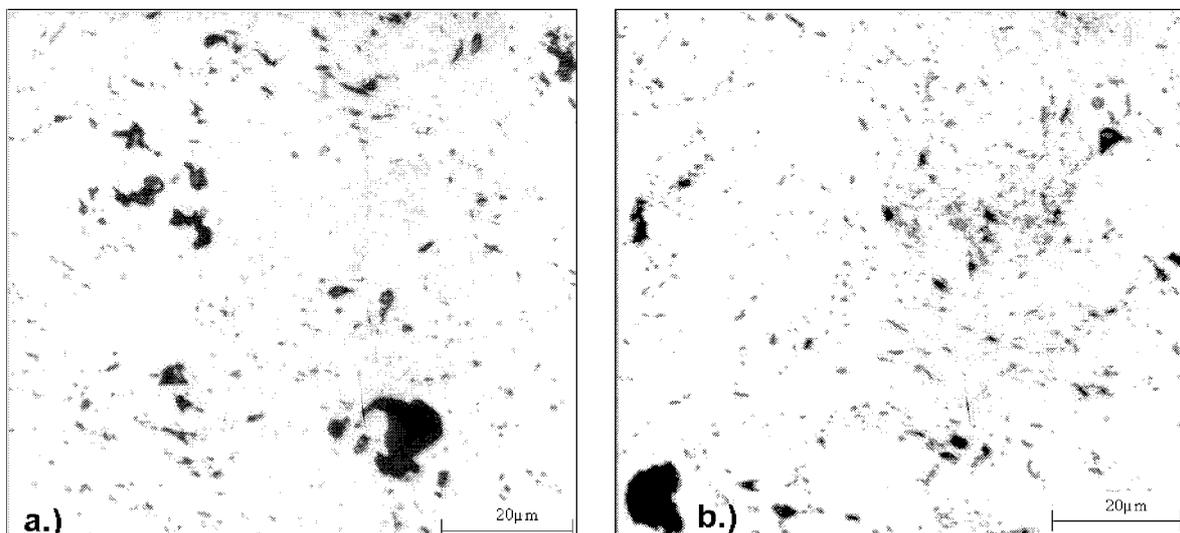


Abb. 44: Querschliff durch die Proben der Schichtwerkstoffe a.) FMA und b.) FMB im gespritzten Zustand

Im Phasendiagramm des ternären Systems Ni-Cr-Al bei 1025°C in Abbildung 45 sind die untersuchten Schichten eingetragen. Dabei befinden sich die Ni-Basis Werkstoffe FMA und FUB sowie die Co-Basis Schicht FUE im Drei-Phasengebiet ($\alpha + \beta + \gamma$). Das Gefüge der Schicht FUD sollte aus dem γ -Ni Mischkristall sowie der β -Phase bestehen. Da dieser Werkstoff an der Grenze zwischen dem ($\gamma + \beta$) Zwei-Phasenfeld und dem Drei-Phasengebiet ($\gamma + \beta + \alpha$) liegt, ist mit Ausscheidungen der Cr-reichen α -Phase zu rechnen. Die Schichten FMB und FMC befinden sich an der Grenze des Zwei-Phasenfeldes ($\gamma + \beta$) zum Drei-Phasengebiet ($\gamma + \beta + \gamma'$). Somit kann es hier zu Ausscheidungen von γ' -Ni₃Al kommen. Als einziger der untersuchten Werkstoffe befindet sich die Schicht FUC eindeutig im Phasenfeld ($\gamma + \beta + \gamma'$).

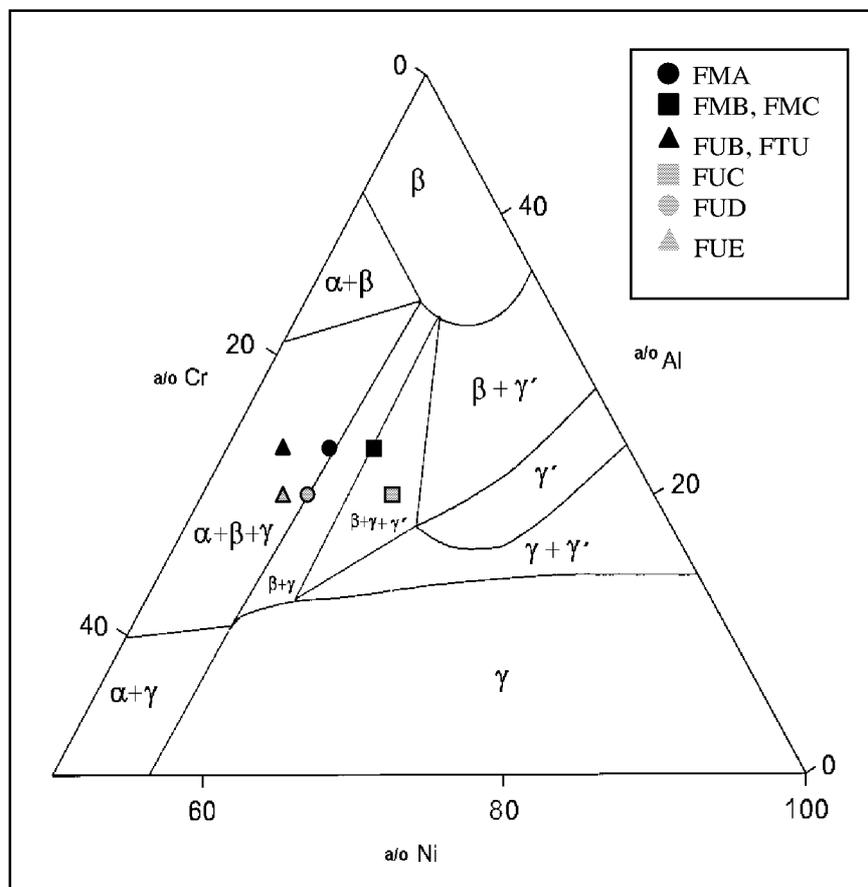


Abb. 45: Zusammensetzung der untersuchten VPS-Schichten (Tab. V) im Phasendiagramm des ternären Systems Ni-Cr-Al bei 1025°C [22]

Eine genaue Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Schichten erfolgte mittels Röntgenfeinstruktur-Untersuchungen (Abb. 46 und Abb. 47). Wie die Ergebnisse belegen, bestehen die Ni-Basis Schichten nach dem Spritzen aus dem γ -Ni Mischkristall und der intermetallischen β -NiAl Phase. Mit Ausnahme der Schichten FUB und FUE findet sich in geringen Mengen die γ' -Ni₃Al Phase. Es ist anzumerken, daß die Trennung von γ und γ' mittels XRD aufgrund der geringen Unterschiede in den Gitterparametern schwierig ist.

Zusätzlich zeigen die Röntgenfeinstruktur-Analysen des Anlieferungszustandes bei den Schichten mit 3 Massen-% Re die Anwesenheit geringer Anteile der Cr-reichen α -Phase. Sie ist bei FMA mit 23 Massen-% Cr am deutlichsten ausgeprägt und konnte in Schichten ohne, bzw. mit nur 1,5 Massen-% Re, nicht nachgewiesen werden. Die Matrix der Co-Basis Schicht FUE besteht aus einem γ -Co/Ni Mischkristall, in dem hohe Anteile an β -Phase eingelagert sind.

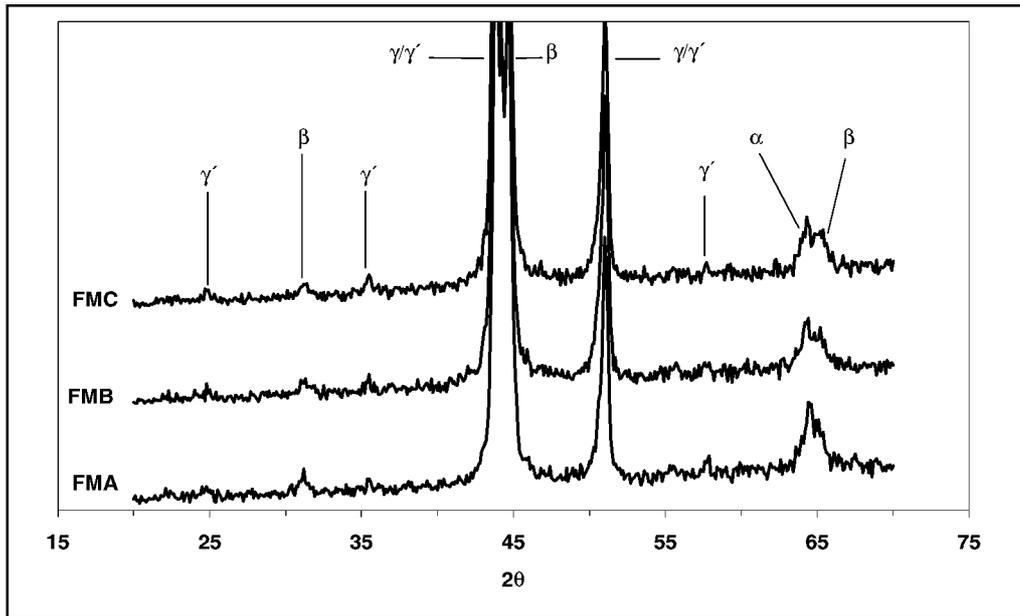


Abb. 46: Röntgenfeinstruktur-Analyse drei freistehender Schichten mit 0,2 Massen-% Y im Ausgangszustand

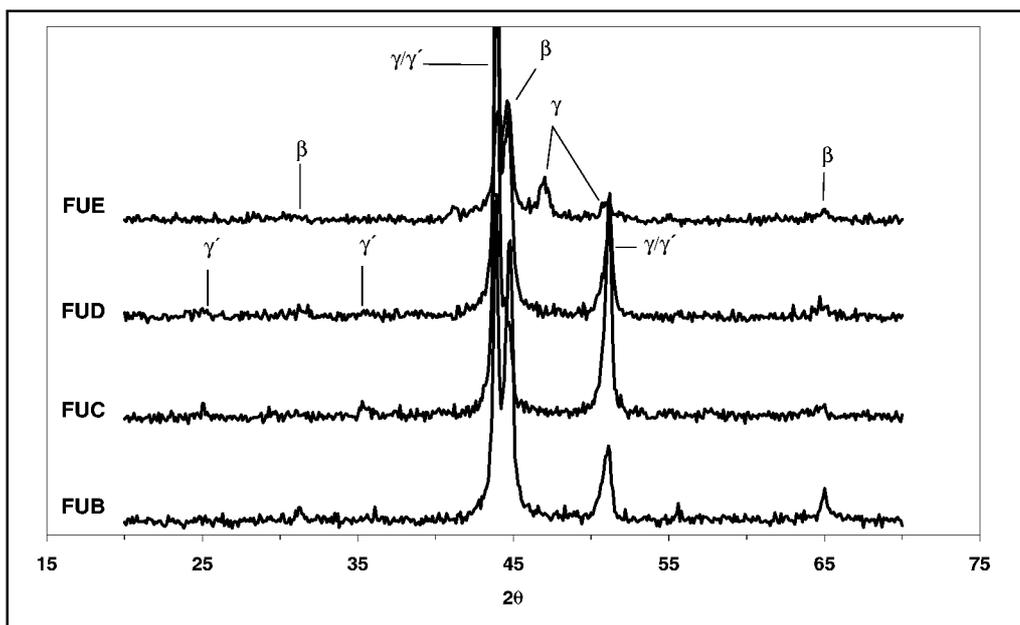


Abb. 47: Röntgenfeinstruktur-Analyse vier freistehender Schichten mit 0,6 Massen-% Y im Ausgangszustand

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann sich während der Auslagerung zusätzlich die σ -Phase ausscheiden. Wie aus dem Phasendiagramm des Systems Co-Cr-Al bei 1000°C in Abbildung 48 hervorgeht, hat die σ -Phase sowohl einen hohen Chrom- als auch Cobalt-Gehalt bei gleichzeitig niedrigem Al-Anteil.

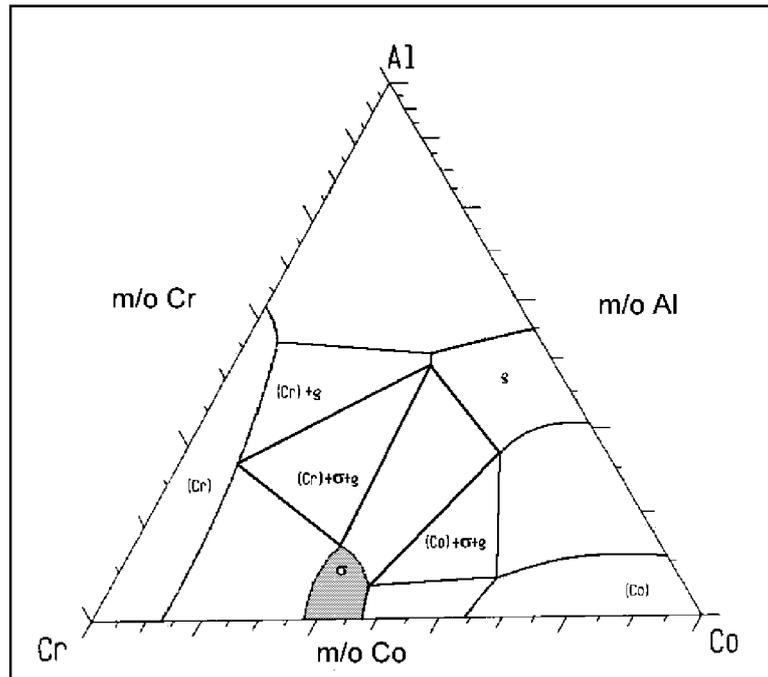


Abb.48: Phasendiagramm des Systems Co-Cr-Al bei 1000°C [22]

6.2.2 Isotherme Oxidation

Um das isotherme Oxidationsverhalten der Schichten zu untersuchen, werden zunächst thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Zusätzlich erfolgen Tests der Schichten unter thermozyklischen Bedingungen. Alle Untersuchungen erfolgen an Proben gefertigt aus freistehenden Schichten mit Kantenlängen von 10x10x1 mm.

6.2.2.1 Isotherme Oxidation bei 1000°C

Die Kurven der Massenänderung als Funktion der Zeit während der isothermen Oxidation für Schichten mit 3 Massen-% Re sind in Abbildung 49 zusammengefaßt. Im Anfangsstadium der Oxidation weisen die Schichten ein ähnliches Verhalten auf. Nach der transienten Phase mit beschleunigter Oxidbildung flachen die Kurven ab und die Massenzunahme deutet auf ein stabiles Wachstum der Deckschicht hin. Die geringsten Massenänderungen weisen die Schichten FMA und FMC, beide mit 0,2 Massen-% Y und geringen Zusätzen an Titan, auf.

Zu Beginn der Auslagerung zeigt die Schicht FTU eine geringere Steigung als FMB und FMA auf, jedoch ist die Oxidationsrate k_p in Abbildung 51 höher. Die Kurven für die Schicht FTU werden von der inneren Oxidation stark beeinflusst (vgl. Abb. 53h). In Abbildung 50 sind die Massenänderungen als Funktion der Zeit für Schichten ohne bzw. mit 1,5 Massen-% Re aufgetragen. Die beiden Co-Basis Schichten FUE und FTR weisen die größten Massenänderungen auf. Mit einer Gewichtszunahme von 0,58 mg/cm nach 100h liegt die Co-Basis Schicht um mehr als das doppelte höher als Charge FMC mit 0,24 mg/cm. Ein Versagen der Oxidschichten vor Versuchsende in Form von Schichtabplatzen, welches sich durch einen Massenverlust in der Kurve bemerkbar machen würde, ist bei keiner Probe festzustellen. Eine Bestätigung der geringeren Oxidationsraten der Schichten mit Zusätzen von Titan findet sich auch, wenn man die Oxidationsrate k_p als Funktion der Zeit aufträgt (Abb. 51). Die Oxidationsraten für die Schichten mit 0,2 Massen-% Y und Titan (FMA und FMC) liegen etwa um eine Größenordnung niedriger als die der übrigen Schichten (Abb. 52).

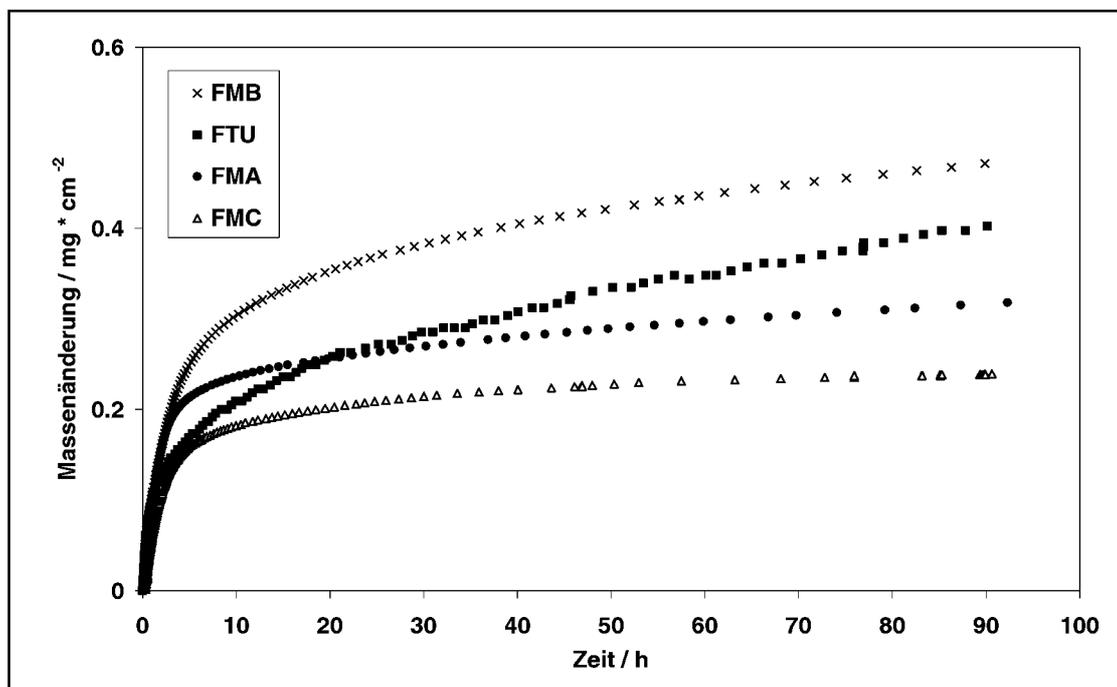


Abb. 49: Massenänderung als Funktion der Zeit für freistehende MCrAlY-Schichten mit 3 Massen-% Re während der isothermen Oxidation bei 1000°C in Ar-20% O₂

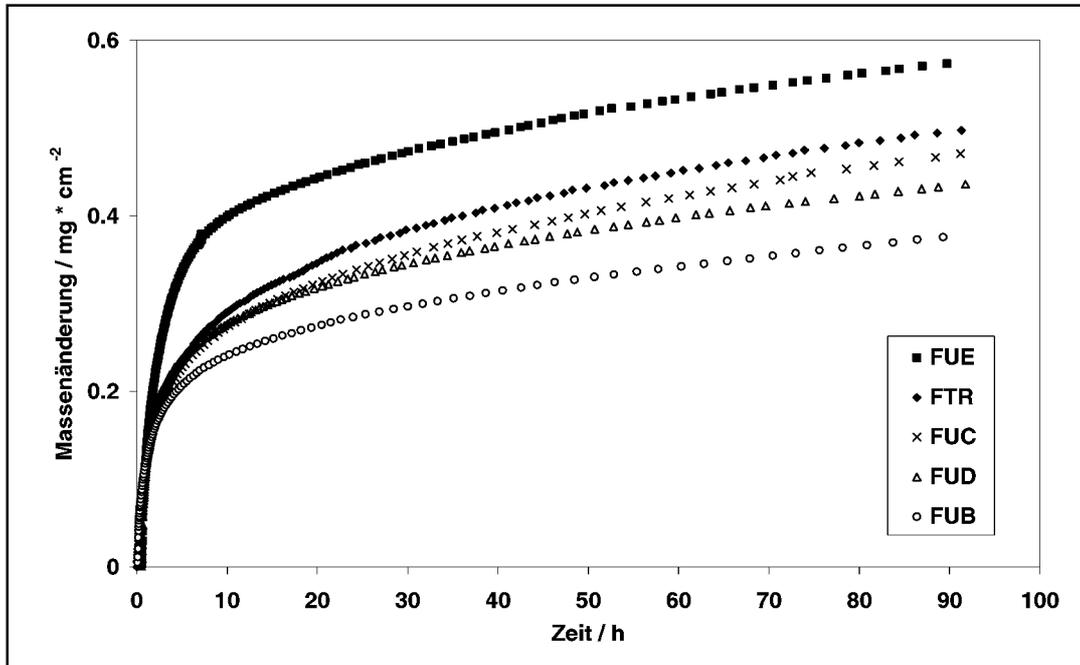


Abb. 50: Massenänderung als Funktion der Zeit für freistehende MCrAlY-Schichten ohne bzw. mit 1,5 Massen-% Re während der isothermen Oxidation bei 1000°C in Ar-20% O₂

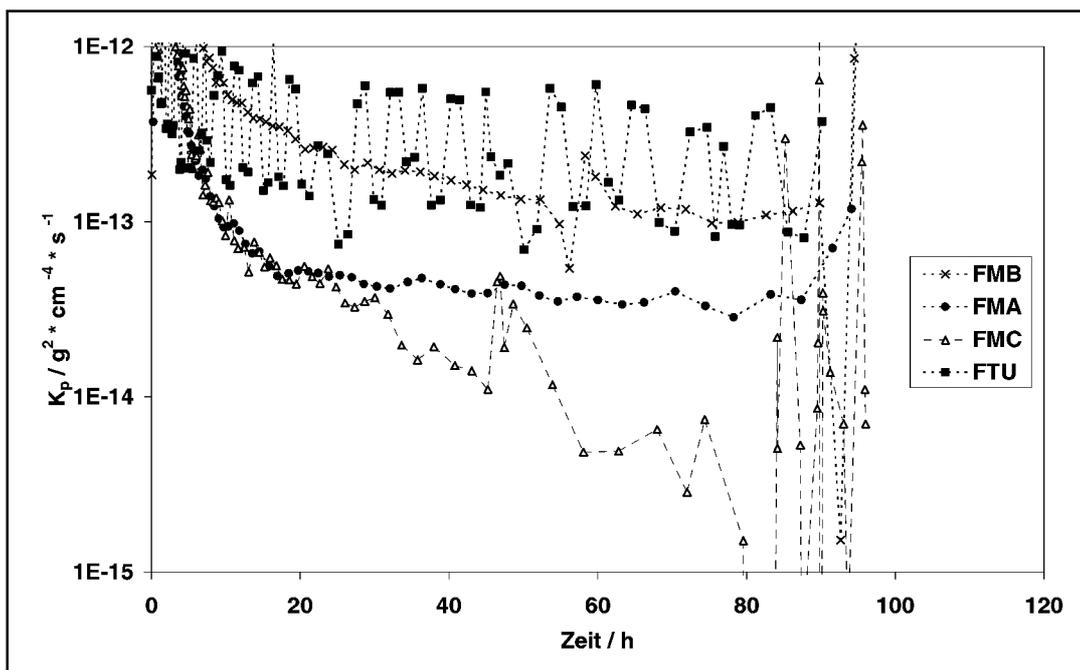


Abb. 51: Oxidationsrate k_p als Funktion der Zeit für freistehende Schichten mit 3 Massen-% Re während der isothermen Oxidation bei 1000°C in Ar-20% O₂

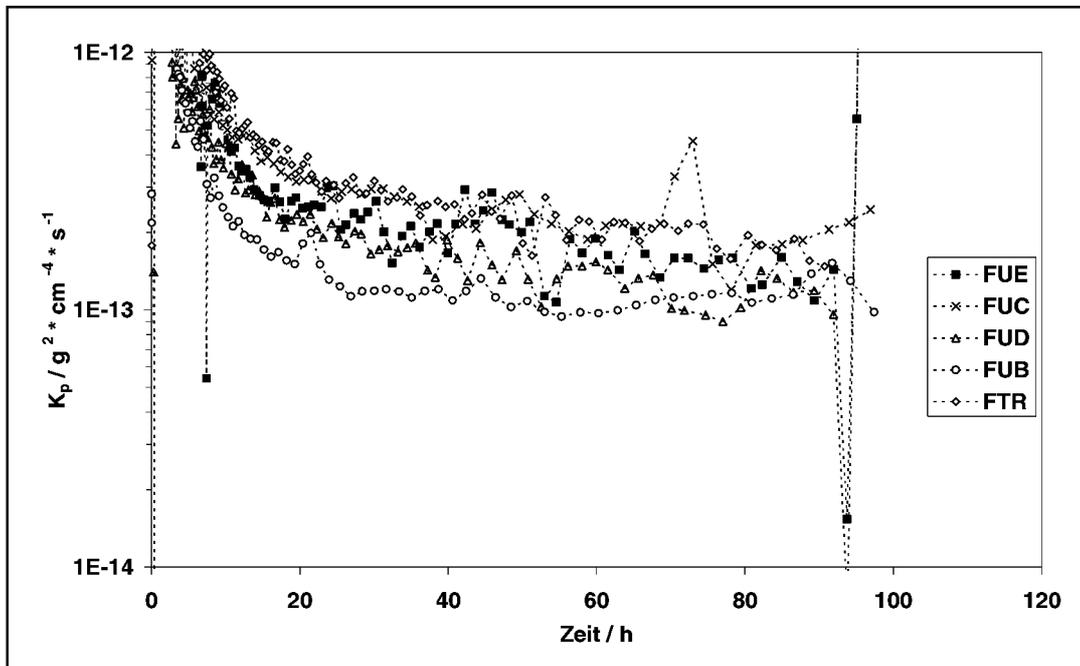


Abb. 52: Oxidationsrate k_p als Funktion der Zeit für freistehende Schichten ohne bzw. mit 1,5 Massen-% Re während der isothermen Oxidation bei 1000°C in Ar-20% O₂

In den Abbildungen 53 a-i sind die Querschliffe der Proben nach 100h bzw. 200h isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar-20% O₂ gezeigt. Im Anschluß an die Auslagerung ist eine deutlich vergrößerte β -Phase im Querschliff zu erkennen. Durch die Oxidschichtbildung bedingt, tritt im oberflächennahen Bereich eine β -verarmte Zone auf. Innere Oxidation ist bei den Schichten FMA, FMB und FMC mit einem Y-Gehalt von 0,2 Massen-% kaum zu beobachten, jedoch bei den Proben mit 0,6 Massen-% Yttrium deutlich erkennbar. Bei Schicht FMA trat während der metallographischen Präparation ein Abplatzen der Oxidschicht auf.

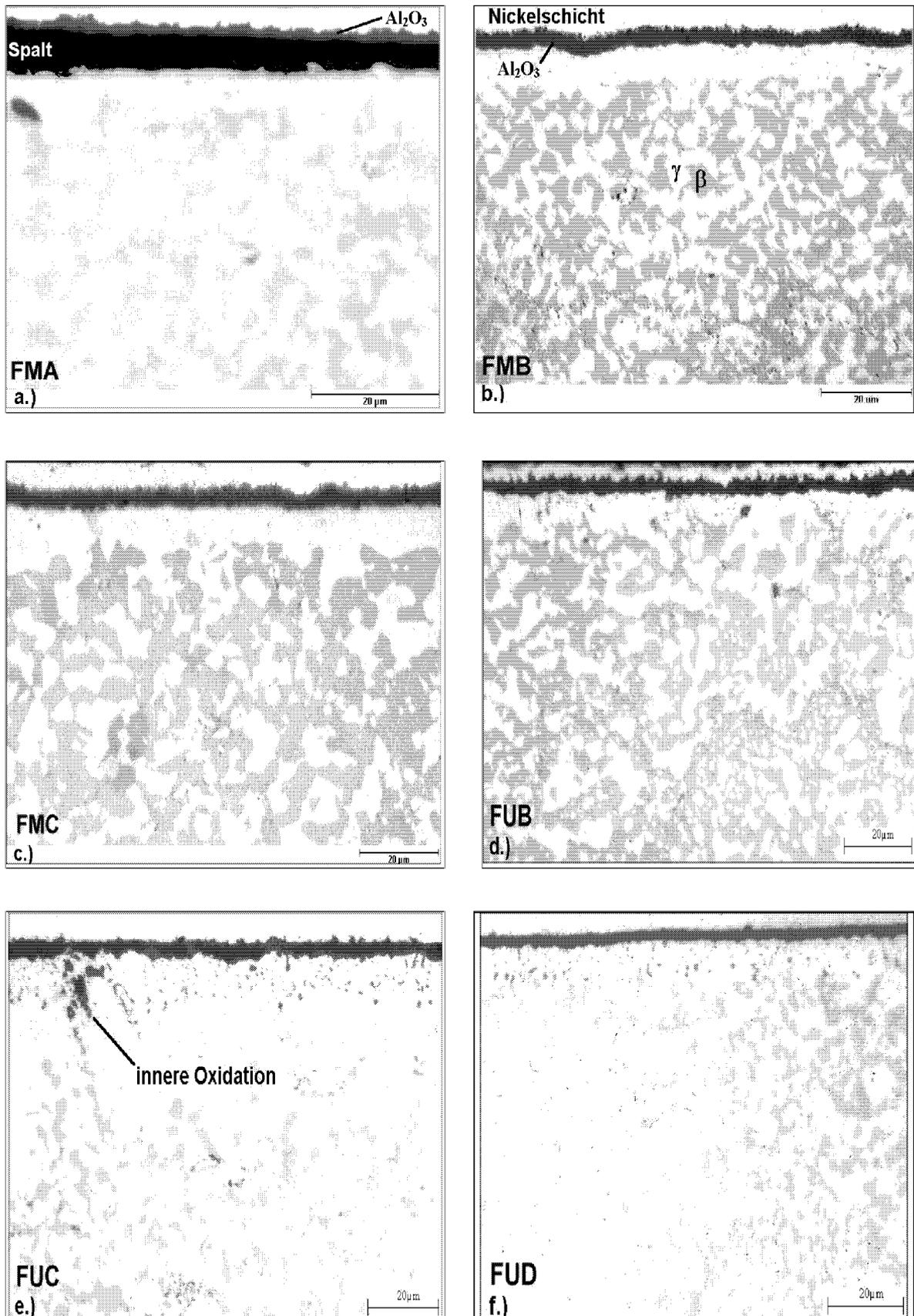


Abb. 53: Metallographische Querschliffe der untersuchten freistehenden Schichten (siehe Tabelle V) nach isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar-20% O₂

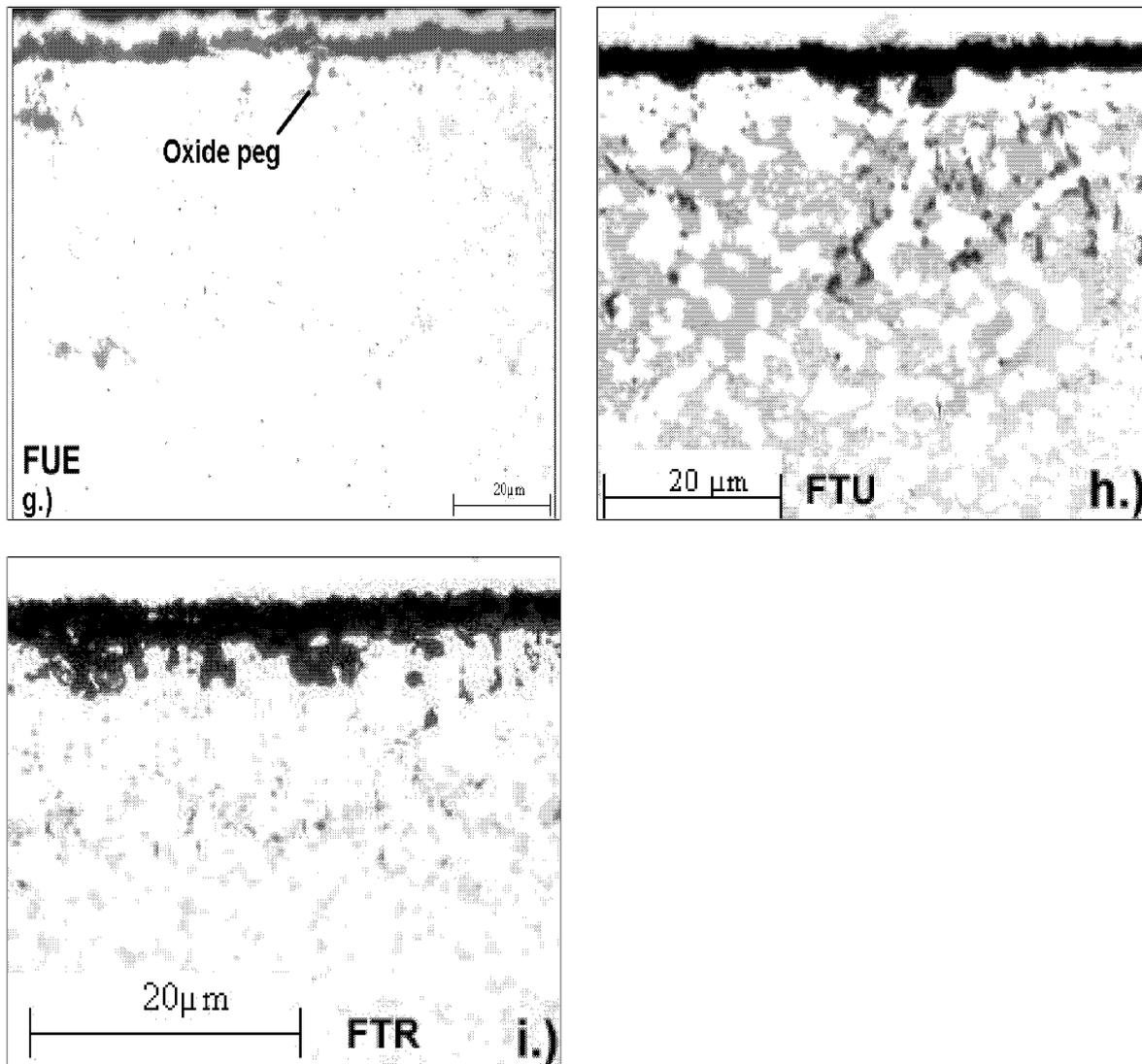


Abb. 53ff: Metallographische Querschliffe der untersuchten freistehenden Schichten (siehe Tabelle V) nach isothermer Oxidation bei 1000°C in Ar-20% O₂

6.2.2.2 Isotherme Oxidation bei 1050°C

Die Ergebnisse der TG-Messungen bei 1050°C für die untersuchten Schichten sind in den Abbildungen 54 und 55 dargestellt. Wie schon bei 1000°C weisen die Schichten mit 0,2 Massen-% Y eine geringere Massenzunahme auf als Proben mit 0,6 Massen-% Y. Die oxidationsbedingte Massenänderung für die Schichten FMA bei 1050°C entspricht in etwa der bei 1000°C. Bei FMB ist die Massenänderung nach 100h Oxidationsdauer bei 1050°C mit 0,5 mg/cm² niedriger als bei der gleichen Schicht bei 1000°C Auslagerungstemperatur. Die geringere Massenzunahme der Schicht FMB bei höherer Temperatur kann durch einen schnelleren Übergang des metastabilen θ -Aluminiumoxides in die stabile α -Al₂O₃ Modifikation erklärt werden. Ähnlich wie bei 1000°C weist die Co-Basis Schicht FUE die

größte Massenänderung auf. Bei den Schichten FTU in Abbildung 54 und FTR in Abbildung 55 findet ab 80h eine scheinbare Massenabnahme durch Abkühlung der Proben auf. In den k_p -plots in Abbildung 56 und 57 weisen wiederum die Schichten mit Ti-Zusätzen die geringsten Oxidationsraten auf.

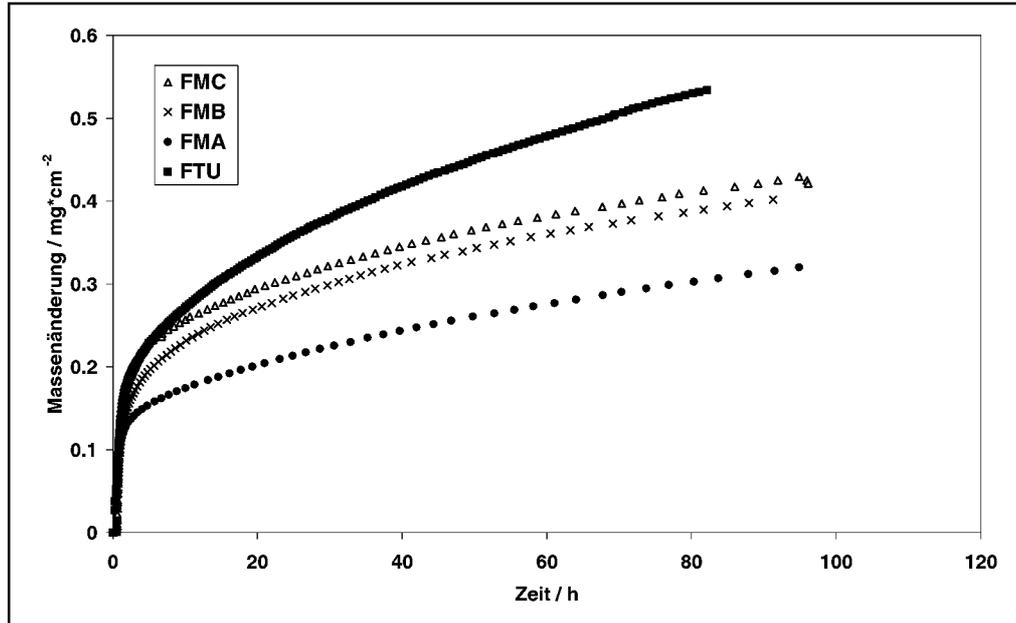


Abb. 54: Massenänderung als Funktion der Zeit für freistehende MCrAlY-Schichten mit 3 Massen-% Re während der isothermen Oxidation bei 1050°C in Ar-20% O₂

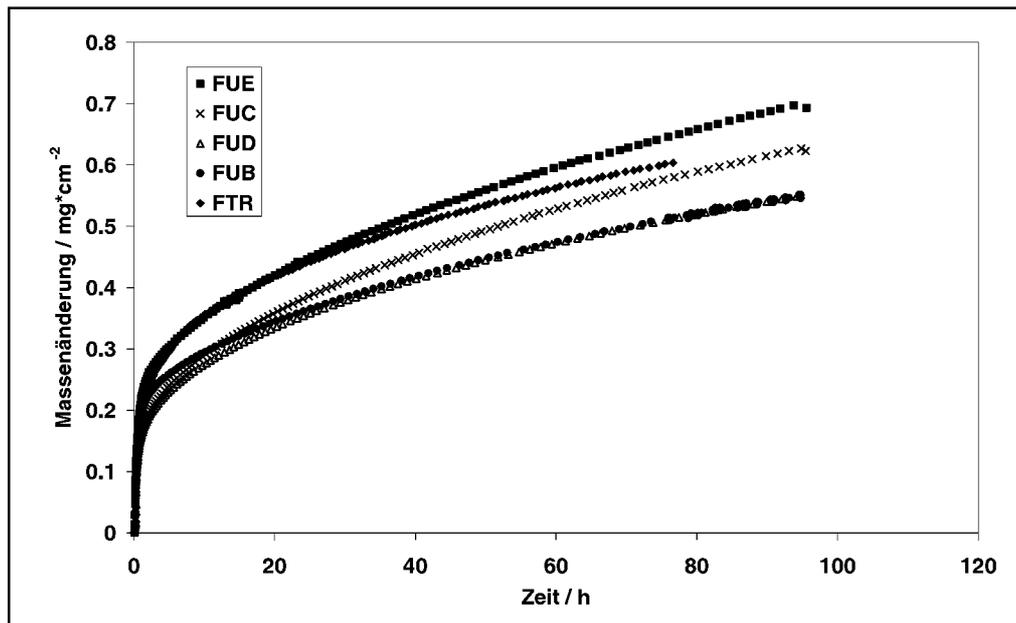


Abb. 55: Massenänderung als Funktion der Zeit für freistehende MCrAlY-Schichten ohne bzw. mit 1,5 Massen-% Re während der isothermen Oxidation bei 1050°C in Ar-20% O₂

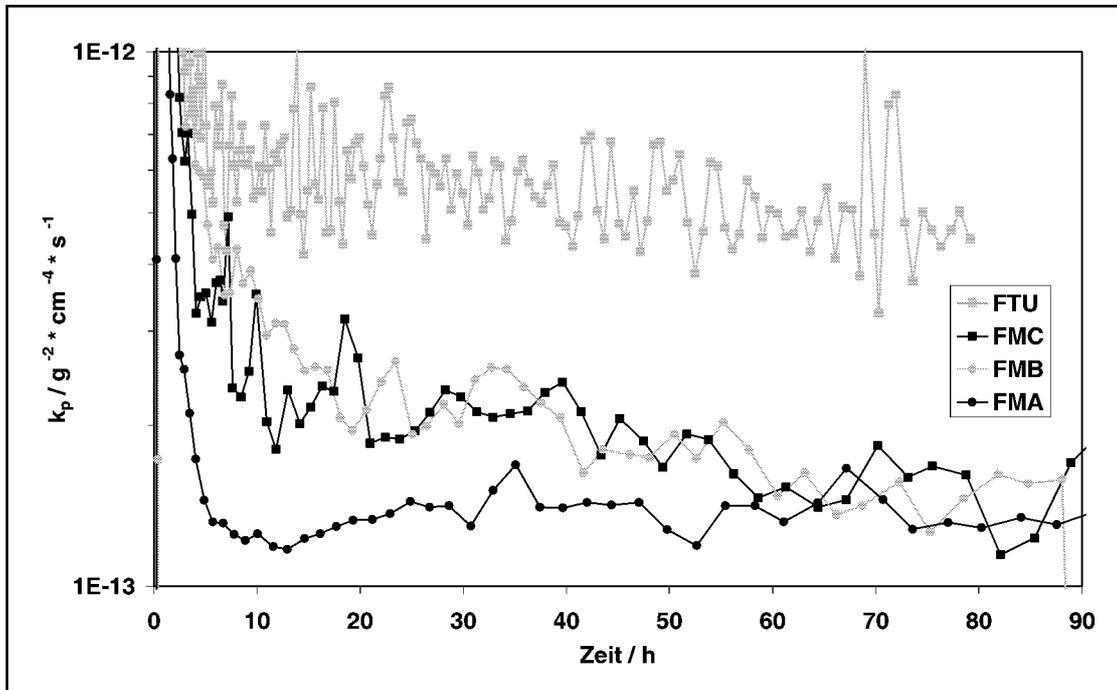


Abb. 56: Oxidationsrate k_p als Funktion der Zeit für freistehende Schichten mit 3 Massen-% Re während der isothermen Oxidation bei 1050°C in Ar-20% O₂

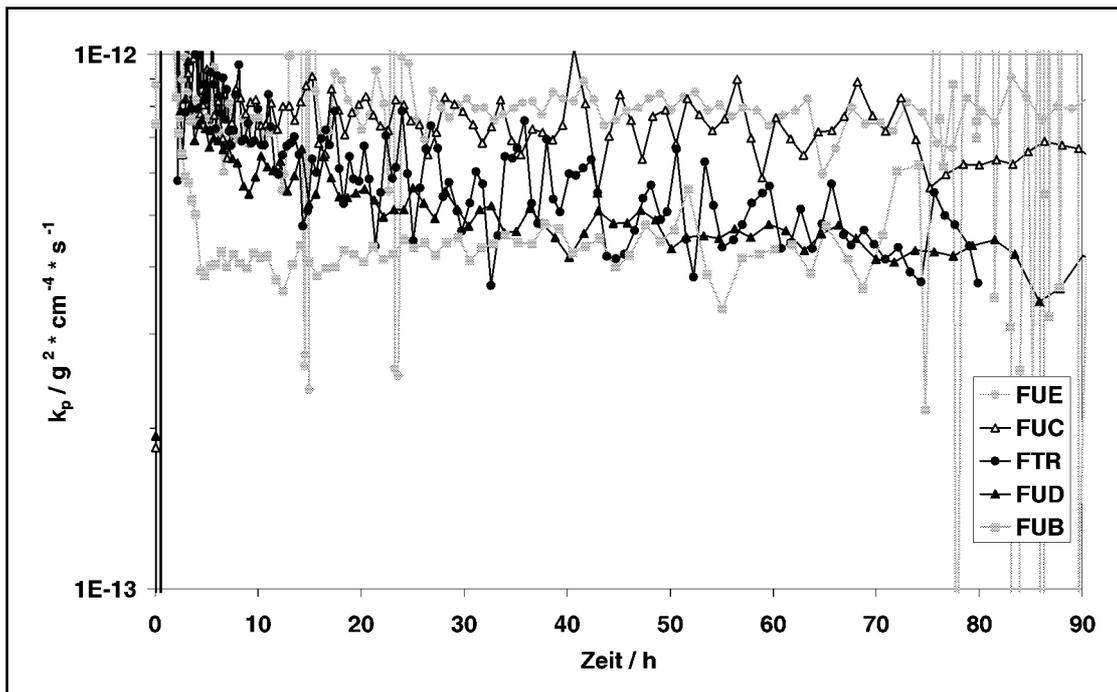


Abb. 57: Oxidationsrate k_p als Funktion der Zeit für freistehende Schichten ohne bzw. mit 1,5 Massen-% während der isothermen Oxidation bei 1050°C in Ar-20% O₂

In den Abb. 58a-i sind die Querschliffe der freistehenden Schichten nach 100h isothermer Oxidation bei 1050°C in Ar-20%O₂ dargestellt. Deutliche Unterschiede sind in den Dicken der Oxidschichten erkennbar, z.B. zwischen FMA und FUB. Bei den Schichten FUC in Abbildung 58e und speziell bei FUE in Abbildung 58g ist die innere Oxidation wesentlich ausgeprägter als bei FMA. Gleichzeitig weisen die Proben FUC und FUE eine starke Verarmung der β -Phase auf. In geringerer Form ist innere Oxidation bei FUB und FUD in Abbildung 58d und Abbildung 58f vorhanden.

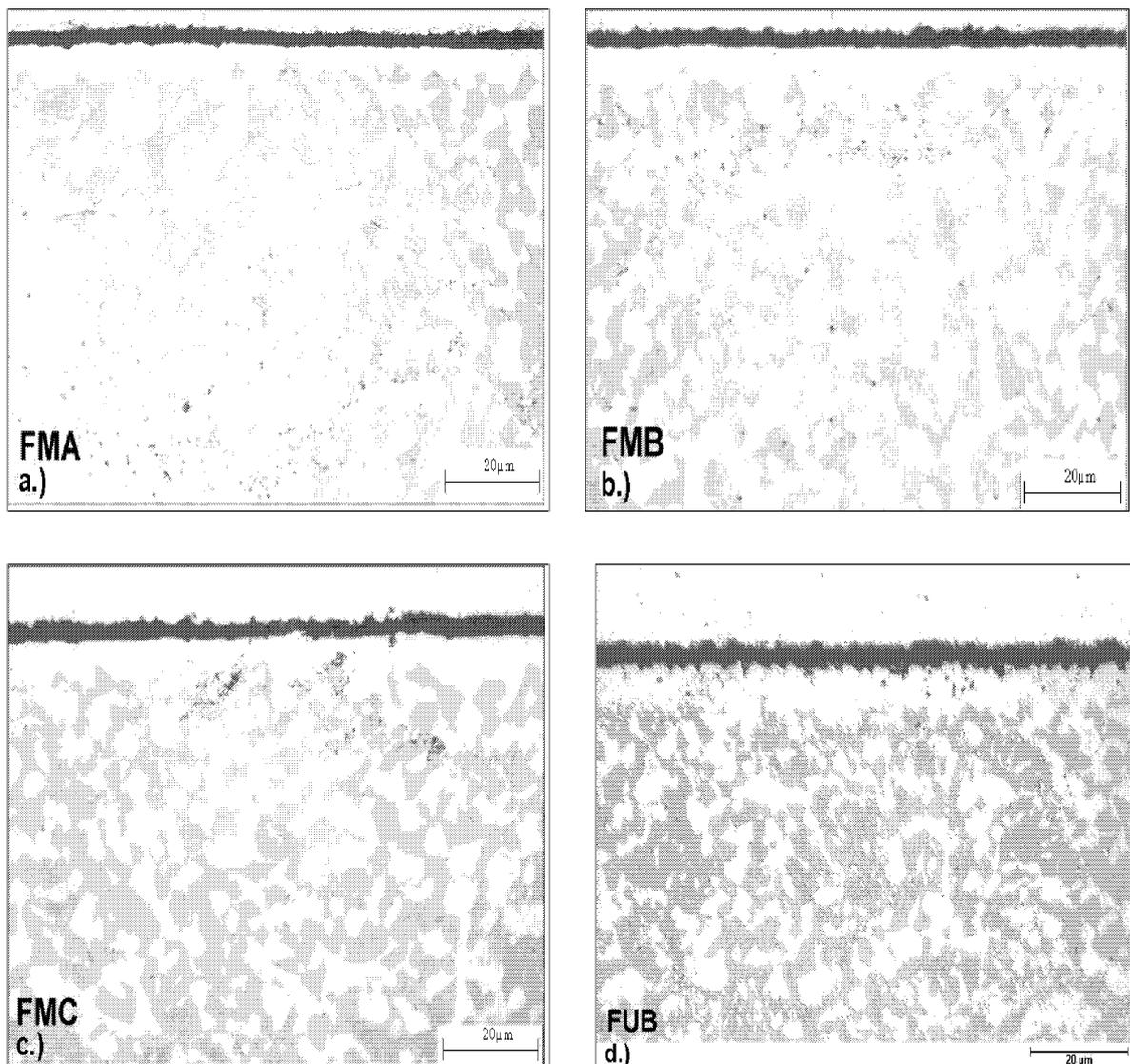


Abb. 58: Metallographische Querschliffe der untersuchten Schichten (Tab. V) nach isothermer Oxidation für 100h bei 1050°C in Ar- 20% O₂

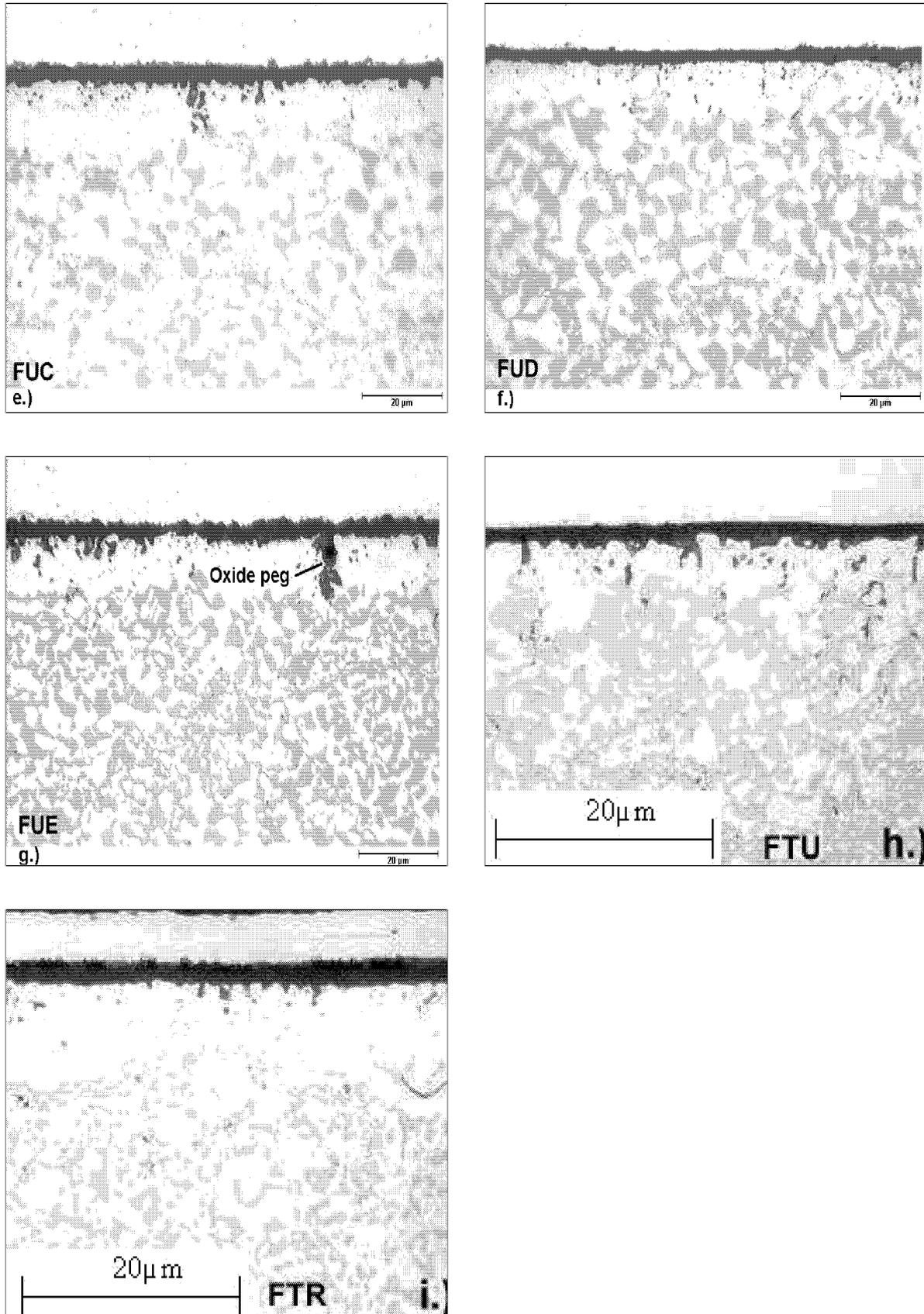


Abb. 58ff: Metallographische Querschliffe der untersuchten Schichten (Tab. V) nach isothermer Oxidation für 100h bei 1050°C in Ar- 20% O₂

Die Röntgenfeinstruktur-Analysen für Schichten mit 0,2 Massen-% Y sind in Abbildung 59 dargestellt. Neben der Hauptphase γ wurde auch die β -Phase detektiert. Die Intensität der β -Peaks ist jedoch im Vergleich zum Anlieferungszustand geringer ausgeprägt, da die Probe nun von einer Al_2O_3 -Oxidschicht bedeckt ist und zusätzlich eine Verarmung der β -Phase im oberen Bereich der Probe auftritt. Des weiteren konnte in einigen Fällen die γ' -Phase nachgewiesen werden. Sie ist besonders bei FMC ausgeprägt. Nach der Auslagerung können bei FMA neben der σ -Phase geringe Mengen der α -Phase analysiert werden. Diese Phasen sind bei FMB und FMC nicht nachweisbar.

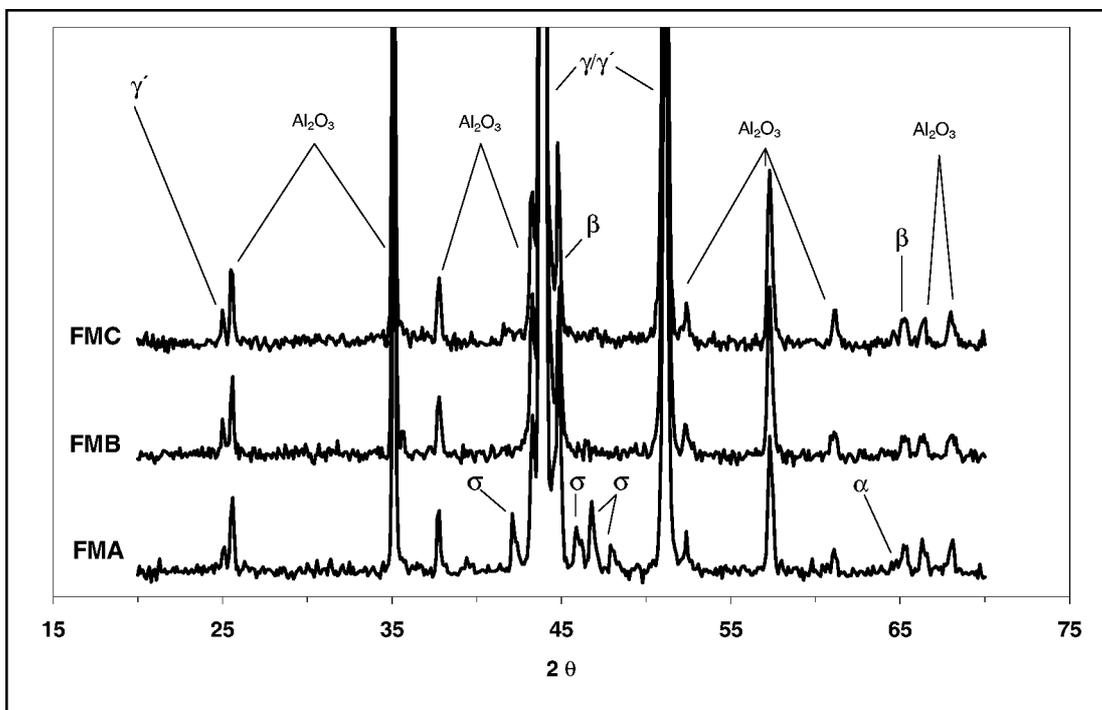


Abb. 59 : Röntgenfeinstruktur-Analyse der freistehenden Schichten mit 3 Massen-% Re nach 100h isothermer Oxidation bei 1050°C in Ar- 20% O_2

Abbildung 60 zeigt die Ergebnisse der Röntgenfeinstruktur-Analysen an den Schichten mit 0,6 Massen-% Y. Nach der Auslagerung können neben Al_2O_3 die Hauptphasen γ und β identifiziert werden. Die γ' -Phase war nur in FUC nachweisbar. Im Gegensatz zu den NiCoCrAlY-Schichten mit 0,2 Massen-% Y bildet sich bei diesen Schichten während der Oxidation neben Al_2O_3 auch Yttriumaluminat vom Typ YAlO_3 . In allen Schichten mit 0,6 Massen-% Y wurde ebenfalls Y_2O_3 detektiert.

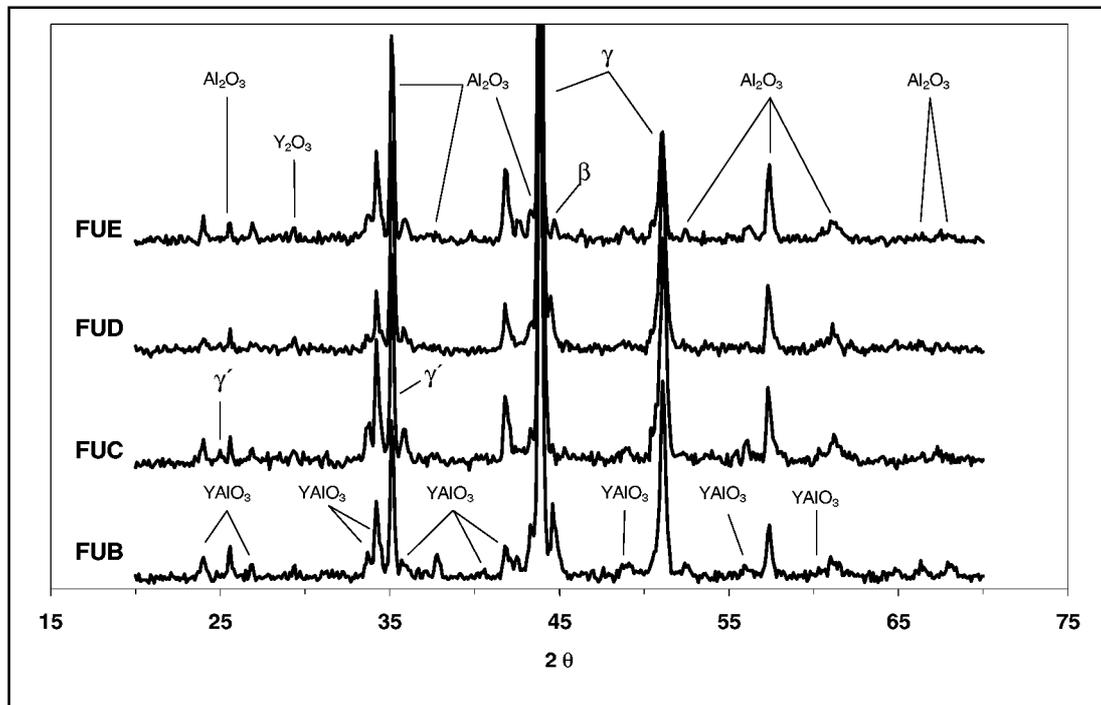


Abb. 60: Röntgenfeinstruktur-Analyse der freistehenden Schichten ohne bzw. mit 1,5 Massen-% Re nach 100h isothermer Oxidation bei 1050°C in Ar- 20% O₂

6.3 Zyklische Oxidationsversuche an freistehenden MCrAlY-Schichten

6.3.1 Zyklische Oxidation bei 1000°C

Die Gewichtskurven der Schichten mit 3 Massen-% Re während der zyklischen Oxidation bei 1000°C sind in Abbildung 61 dargestellt. Wie bei den isothermen Versuchen bei 1000°C weisen die Schichten mit 0,2 Massen-% Y eine geringere Massenzunahme auf als die Probe FTU mit 0,6 Massen-% Yttrium. Die Ergebnisse der Schichten ohne und mit 1,5 Massen-% Re in Abbildung 62 zeigen, wie schon bei den isothermen Versuchen, die geringste Massenzunahme bei der Schicht FUB ohne Re. Wiederum ist die Massenzunahme bei der Co-Basis Schicht FUE am größten. Zum Versuchsende weisen FMA und FMB vergleichbare Werte auf. Die höchste Massenzunahme zeigt wiederum die Co-Basis Schicht FUE.

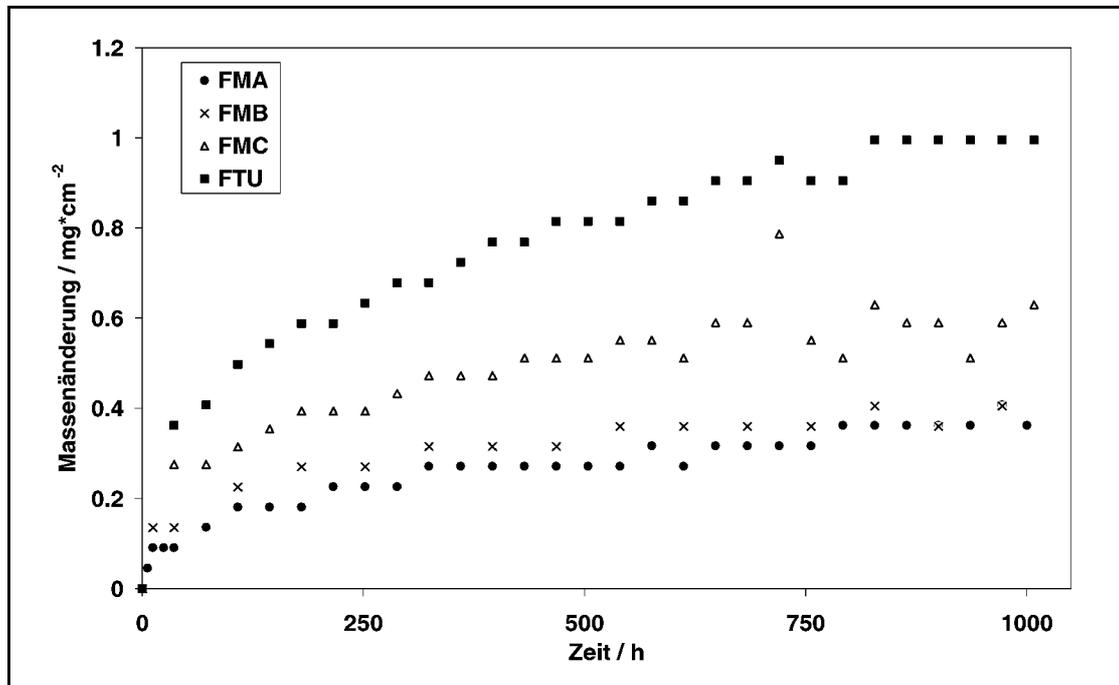


Abb. 61: Massenänderung als Funktion der Zeit für freistehende MCrAlY-Schichten mit 3 Massen-% Re während der zyklischen Oxidation bei 1000°C in Luft

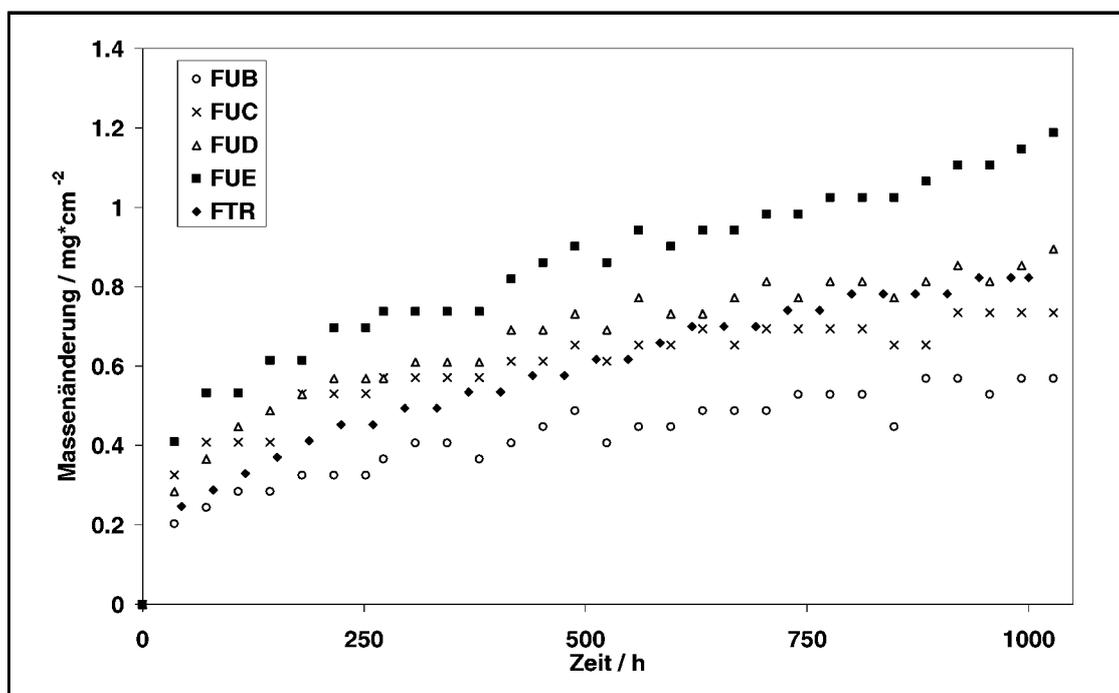


Abb. 62: Massenänderung als Funktion der Zeit für freistehende MCrAlY-Schichten ohne bzw. mit 1,5 Massen-% Re während der zyklischen Oxidation bei 1000°C in Luft

In der doppelt-logarithmischen Auftragung der Massenänderung über der Zeit in Abbildung 63 sind keine deutlichen Hinweise für ein Abplatzen der Oxidschichten zu erkennen.

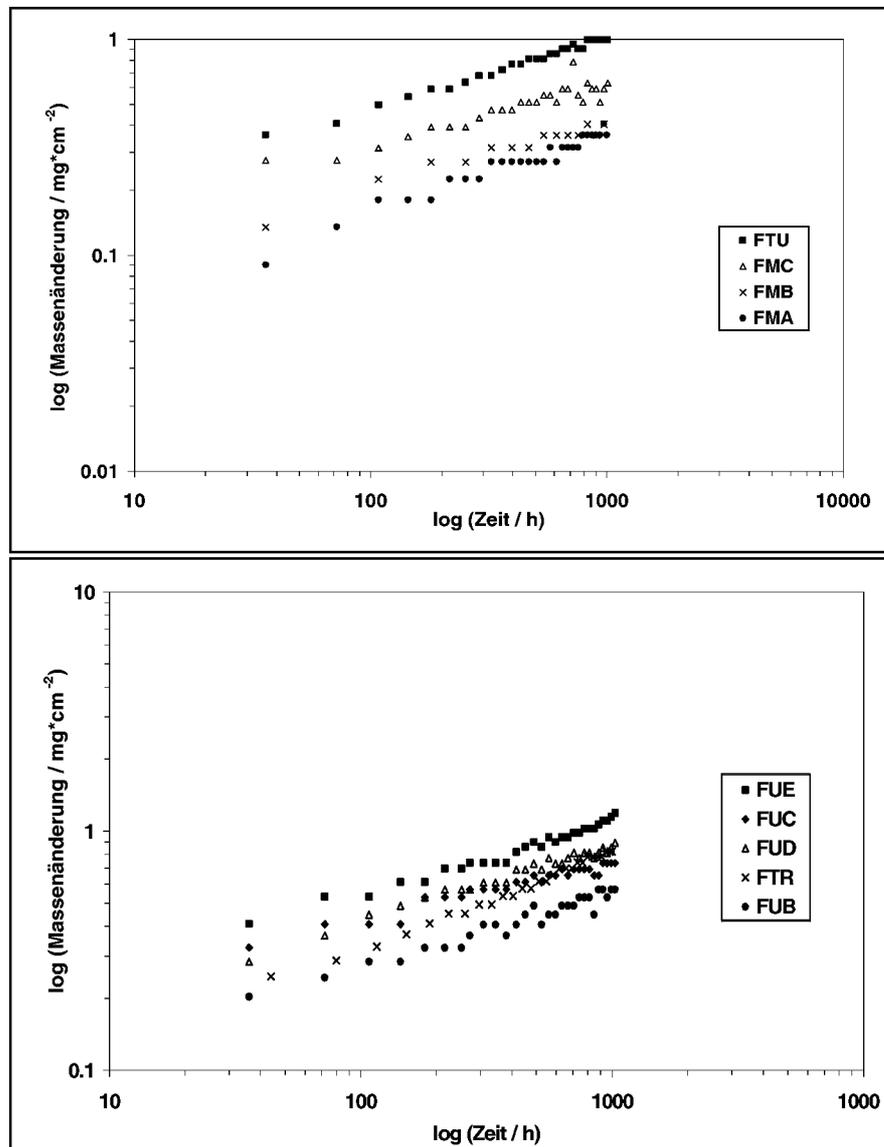


Abb. 63: Doppelt-logarithmische Auftragung der Massenänderung als Funktion der Zeit während der zyklischen Oxidation der freistehenden Schichten bei 1000°C in Luft

In Abbildung 64 a-i sind die metallographischen Querschliffe nach 1000h zyklischer Oxidation bei 1000°C in Luft dargestellt. Bedingt durch die lange Auslagerungszeit kam es zur starken Vergrößerung der β -Phase im Vergleich zum Anfangszustand. In einem schmalen Bereich im oberen Teil der freistehenden Schicht ist die β -Phase verarmt. Die Schichten mit 0,6 Massen-% Y (FUB, FUC, FUD, FUE, FTU und FTR) weisen eine inhomogene Oxidschicht auf, die teilweise von Poren durchsetzt ist.

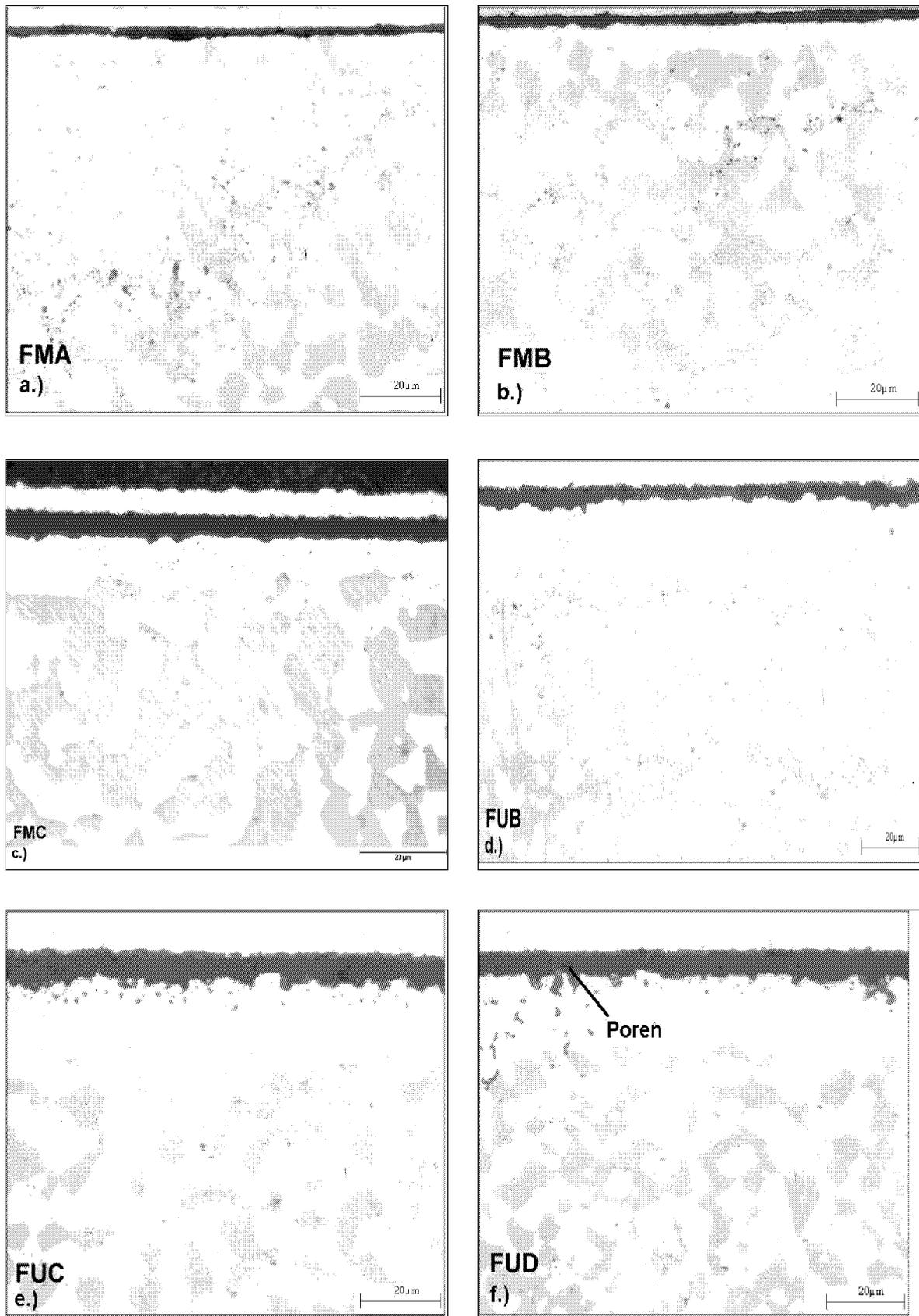


Abb. 64: Metallographische Querschliffe der untersuchten Schichten nach zyklischer Oxidation für 1000h bei 1000°C in Luft

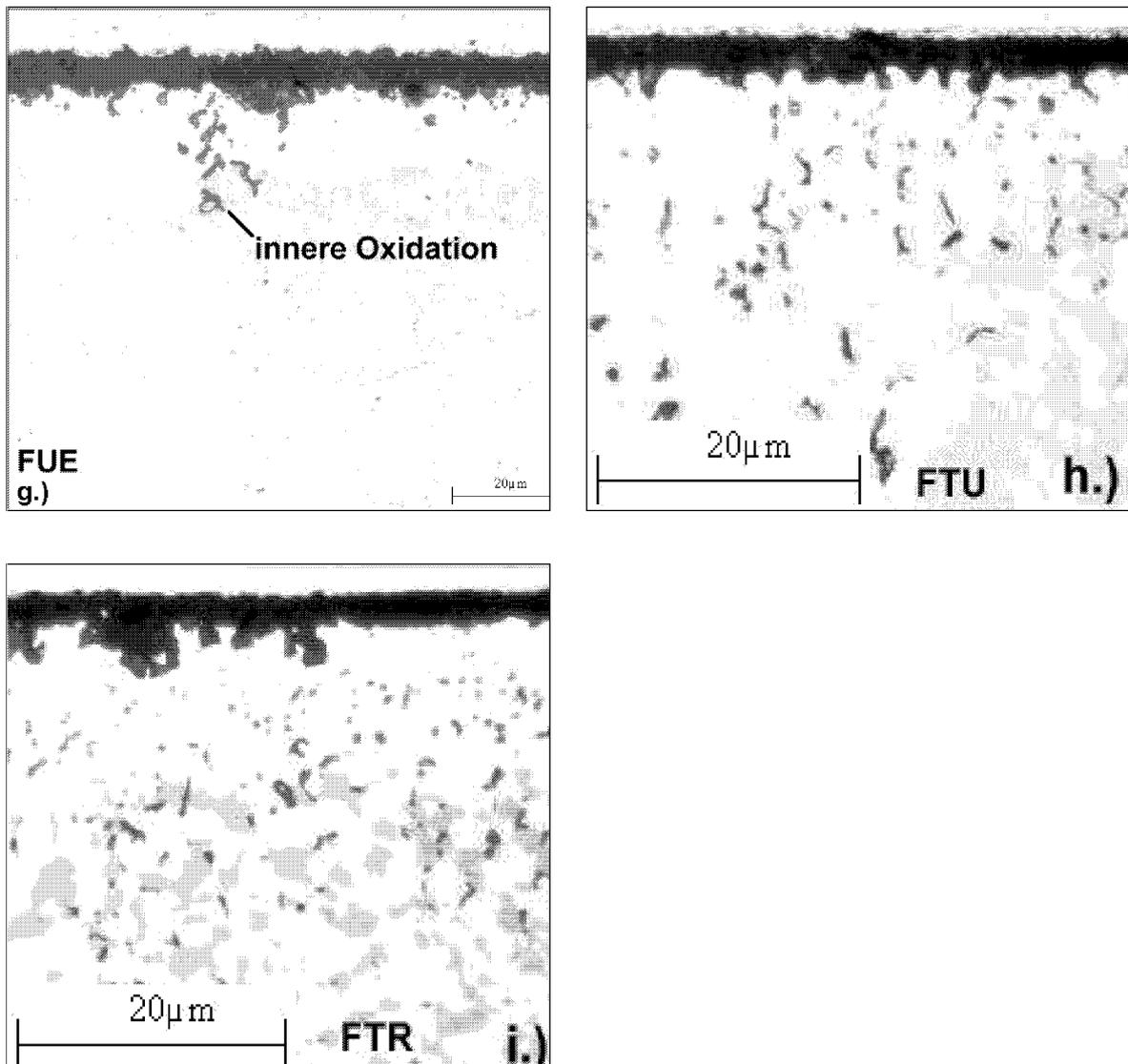


Abb. 64ff: Metallographische Querschliffe der untersuchten Schichten nach zyklischer Oxidation für 1000h bei 1000°C in Luft

In Abbildung 65 sind die Gewichtskurven für 2 Proben der Schicht FMA gezeigt. Die Kurven verlaufen in guter Übereinstimmung und zeigen somit eine gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse.

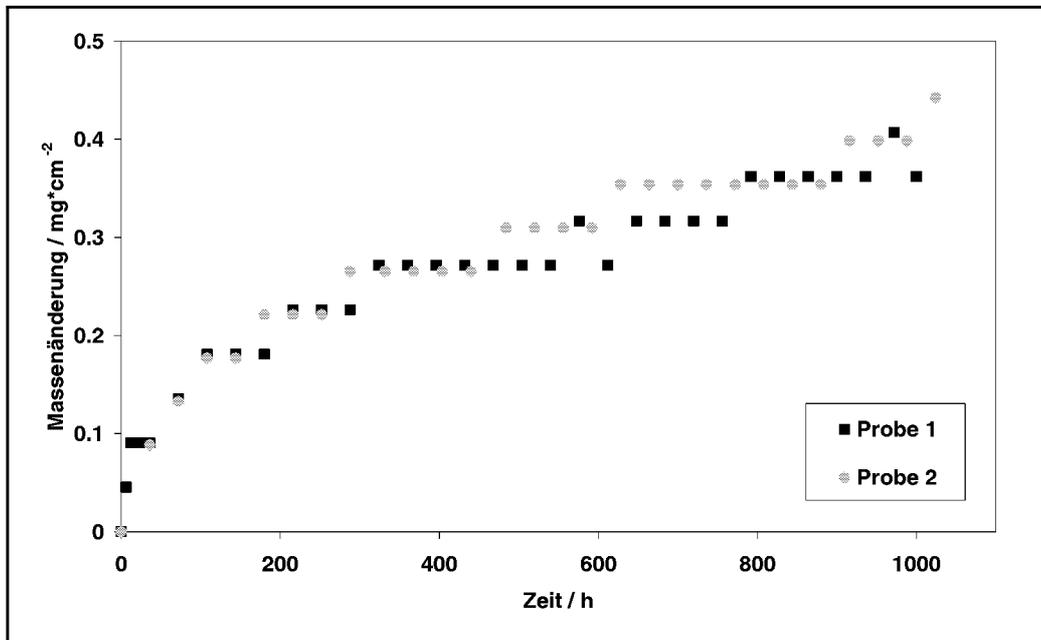


Abb. 65: Massenänderung als Funktion der Zeit von zwei Proben der Charge FMA während der zyklischen Oxidation bei 1000°C in Luft zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Abbildung 66 zeigt die XRD-Analysen der Schichten mit 0,2 Massen-% Y nach 1000h zyklischer Oxidation bei 1000°C in Luft. Neben der γ - und β -Phase kann in allen drei Schichten σ -Phase nachgewiesen werden, wobei sie in FMA am stärksten vertreten ist. Die aufgewachsene Oxidschicht besteht aus Al_2O_3 während keine Anreicherungen von Y-haltigen Oxiden beobachtet wird.

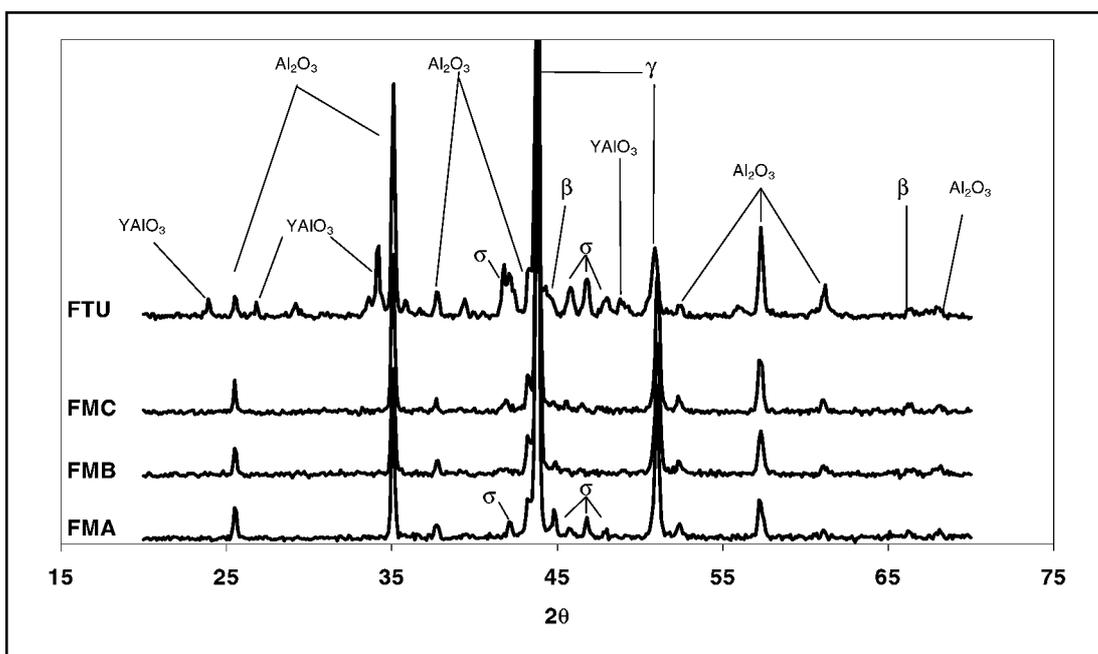


Abb. 66: Röntgenfeinstruktur-Analyse der freistehenden Schichten mit 0,2 Massen-% Y bzw. 0,6 Massen-% Y nach 1000h zyklischer Oxidation bei 1000°C in Luft

Die Ergebnisse der XRD-Messungen an den Schichten mit 0,6 Massen-% Y sind in Abbildung 67 aufgetragen. Aufgrund der Dicke der Al_2O_3 -Oxidschicht und durch die Umwandlung von β in γ unmittelbar unterhalb der Oxidschicht kann die β -Phase nur noch in Schicht FUB nachgewiesen werden. In allen Proben werden Yttrium-Aluminium-Oxide (YAlO_3) beobachtet. Sie sind in der Co-Basis Schicht am stärksten vertreten. Zusätzlich kann in allen Schichten Y_2O_3 detektiert werden. Auf der Schicht FUE wurden geringe Mengen von Mischoxiden der Form NiAl_2O_4 nachgewiesen.

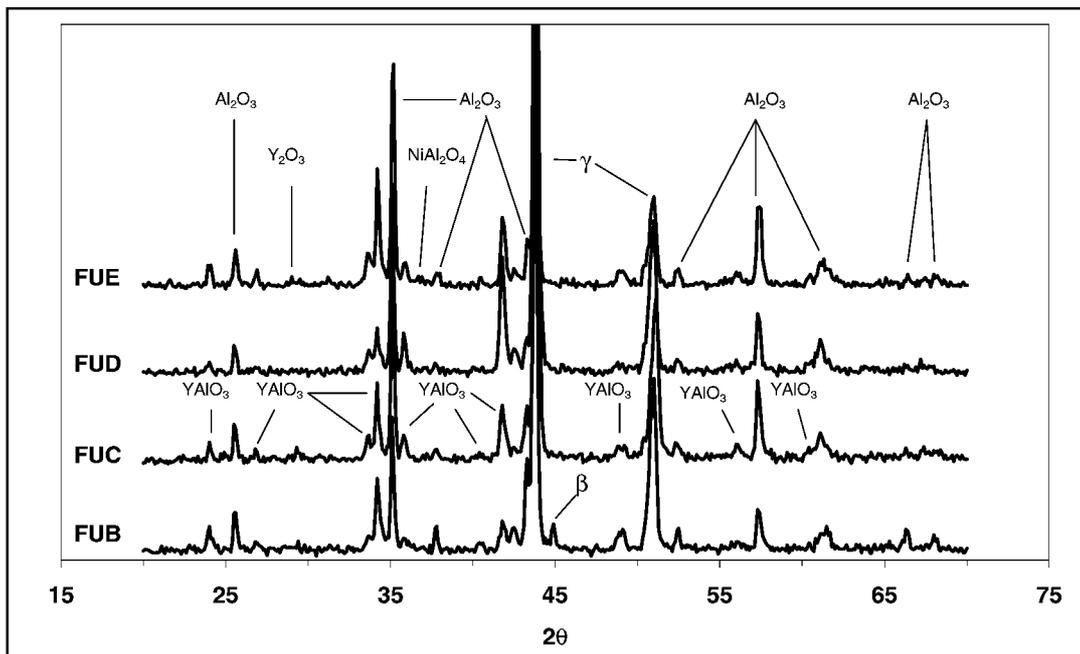


Abb. 67: Röntgenfeinstruktur-Analyse der freistehenden Schichten mit 0,6 Massen-% Y nach 1000h zyklischer Oxidation bei 1000°C in Luft

6.3.2 Zyklische Oxidation bei 1050°C

Die Massenänderungen als Funktion der Zeit für zyklische Versuche bei 1050°C an freistehenden Schichten mit 3 Massen-% Re sind in Abbildung 68 dargestellt. Bei der Schicht FUC in Abbildung 69 beginnt das Abplatzen des Oxids bereits nach wenigen hundert Stunden, angedeutet durch den Massenverlust. Die Schicht FMA zeigt nach ca. 180h einen Rückgang bei der Massenänderung auf null. Dies kann zum einen durch ein Abplatzen der Oxidschicht erfolgen oder durch die Auflösung bei der Meßgenauigkeit bedingt sein. Um den Zeitpunkt des ersten Abplatzens der Oxidschichten besser erkennen zu können, sind die Massenänderungen in Abbildung 70 in doppelt-logarithmischer Form aufgetragen. Die Schichten zeigen einen deutlichen Unterschied bei der Massenzunahme zu Beginn der

Auslagerung. Dies deutet auf einen unterschiedlich schnellen Übergang von der metastabilen in die stabile α -Al₂O₃ Modifikation bei den einzelnen Schichten hin. Ein Versagen durch Abplatzen der Oxidschicht ist bei den Schichten FMB und FMC erst nach ca. 1050h bzw. 1000h zu beobachten. Mit Ausnahme von FUC, die nach nur etwa 250h an Masse verliert, tritt bei den restlichen Schichten mit 0,6 Massen-% Y das Versagen nach ca. 1000h Auslagerungsdauer auf.

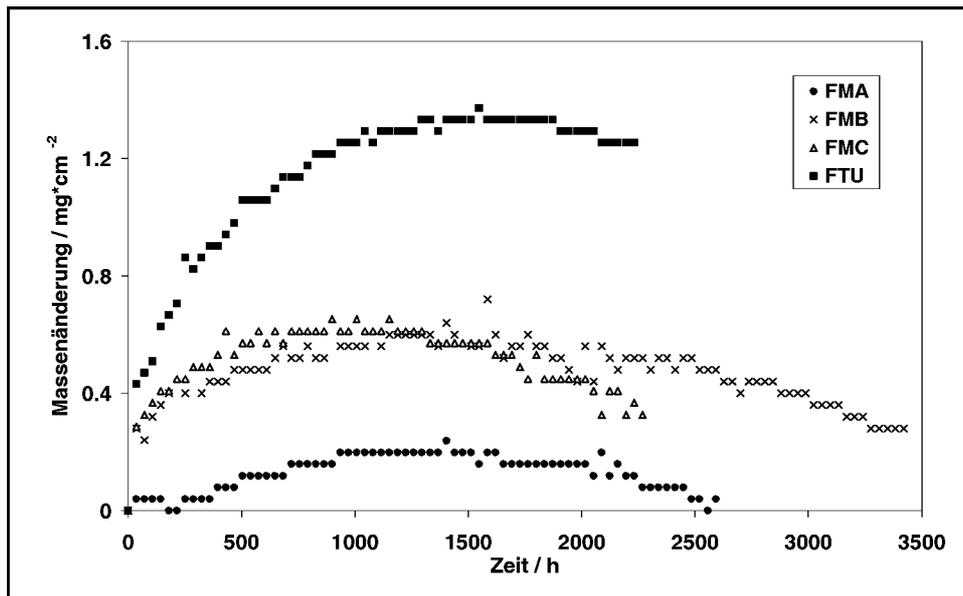


Abb. 68: Massenänderung als Funktion der Zeit für freistehende MCrAlY-Schichten mit 3 Massen-% Re während zyklischer Oxidation bei 1050°C in Ar-20% O₂

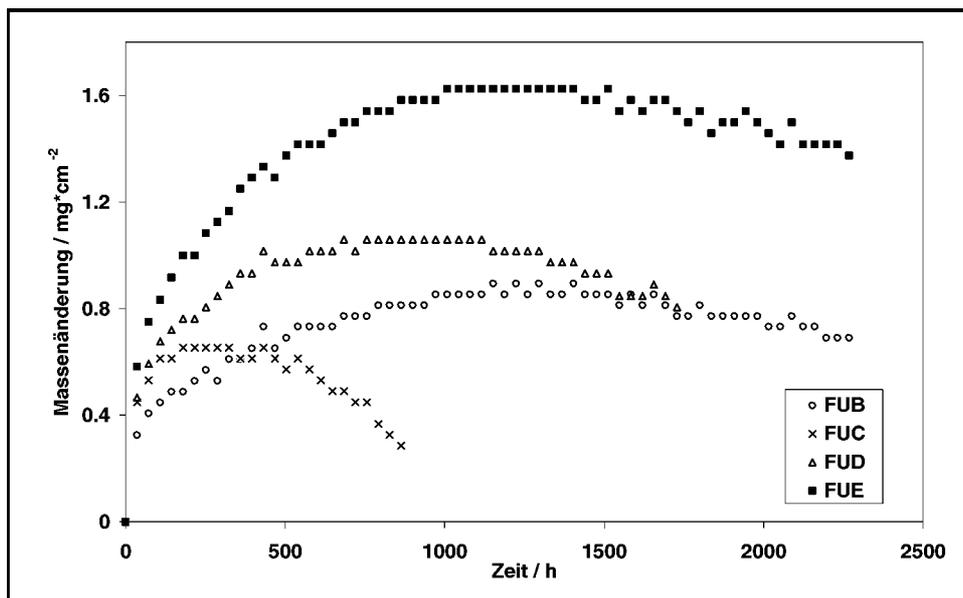


Abb. 69: Massenänderung als Funktion der Zeit für freistehende MCrAlY-Schichten ohne bzw. mit 1,5 Massen-% Re während zyklischer Oxidation bei 1050°C in Ar-20% O₂

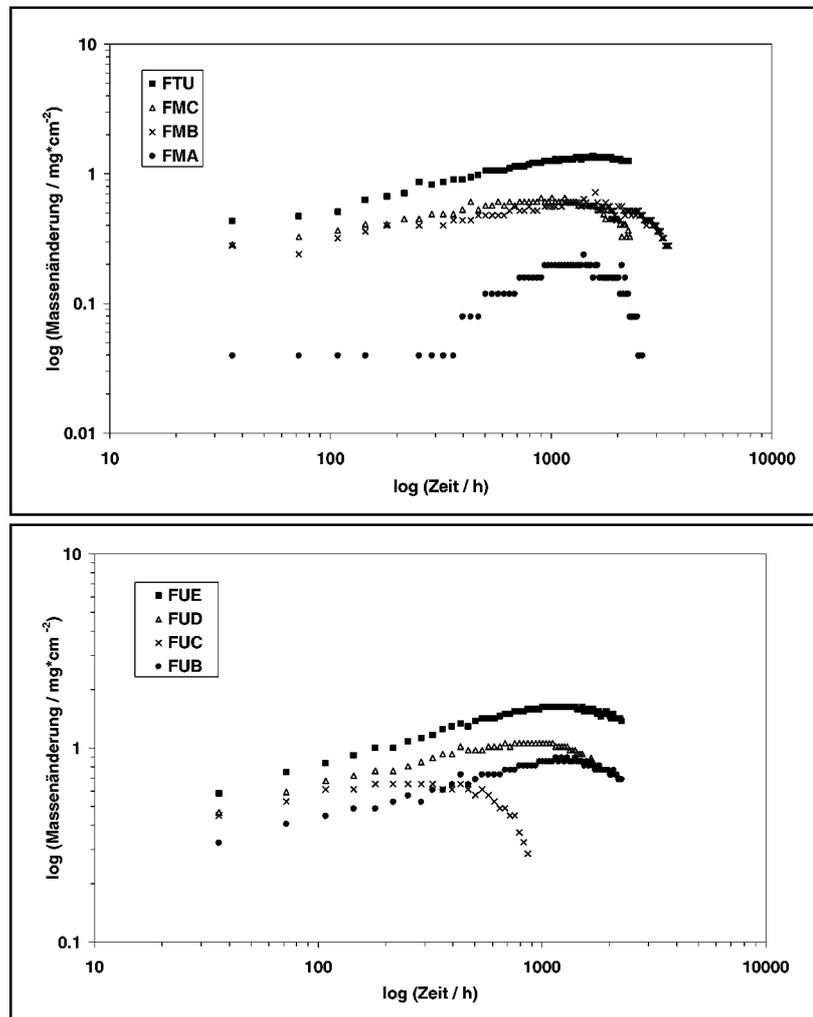


Abb. 70: Doppelt-Logarithmische Auftragung der Massenänderung von untersuchten Schichten während der zyklischen Oxidation bei 1050°C in Luft

Abbildung 71a-i zeigt die metallographischen Querschliffe der Proben nach zyklischer Oxidation bei 1050°C. Die β -Phasenverarmung ist bei allen Proben deutlich ausgeprägt, ebenso wie die Vergrößerung der β -Phase. Neben den Schichten FUD und FUE weist nun auch die Schicht FMA innere Oxidation auf. Gleichzeitig findet sich bei FMA eine ausgeprägte Zone in der die β -Phase verarmt ist. Ein Grund hierfür ist in Abbildung 70 zu erkennen. Bei FMA trat nach ca. 1500h eine wesentlich stärkere Massenabnahme durch Verlust der Oxidschicht auf als bei den Schichten FMB und FMC. Somit ist anzunehmen, daß während der anschließenden Neubildung mehr Al für den Aufbau der Oxidschicht verbraucht wurde. Auch kann nicht ausgeschlossen werden, daß es sich bei dem in Abbildung 68 nach ca. 180h auftretenden Massenverlust um ein Abplatzen der Schicht und nicht um ein Problem mit der Auflösung bei der Messung handelt. Die auf den Schichten mit 0,6 Massen-% Y aufgewachsenen Oxidschichten zeigen einen inhomogenen Aufbau und enthalten in unterschiedlichem Ausmaß Poren.

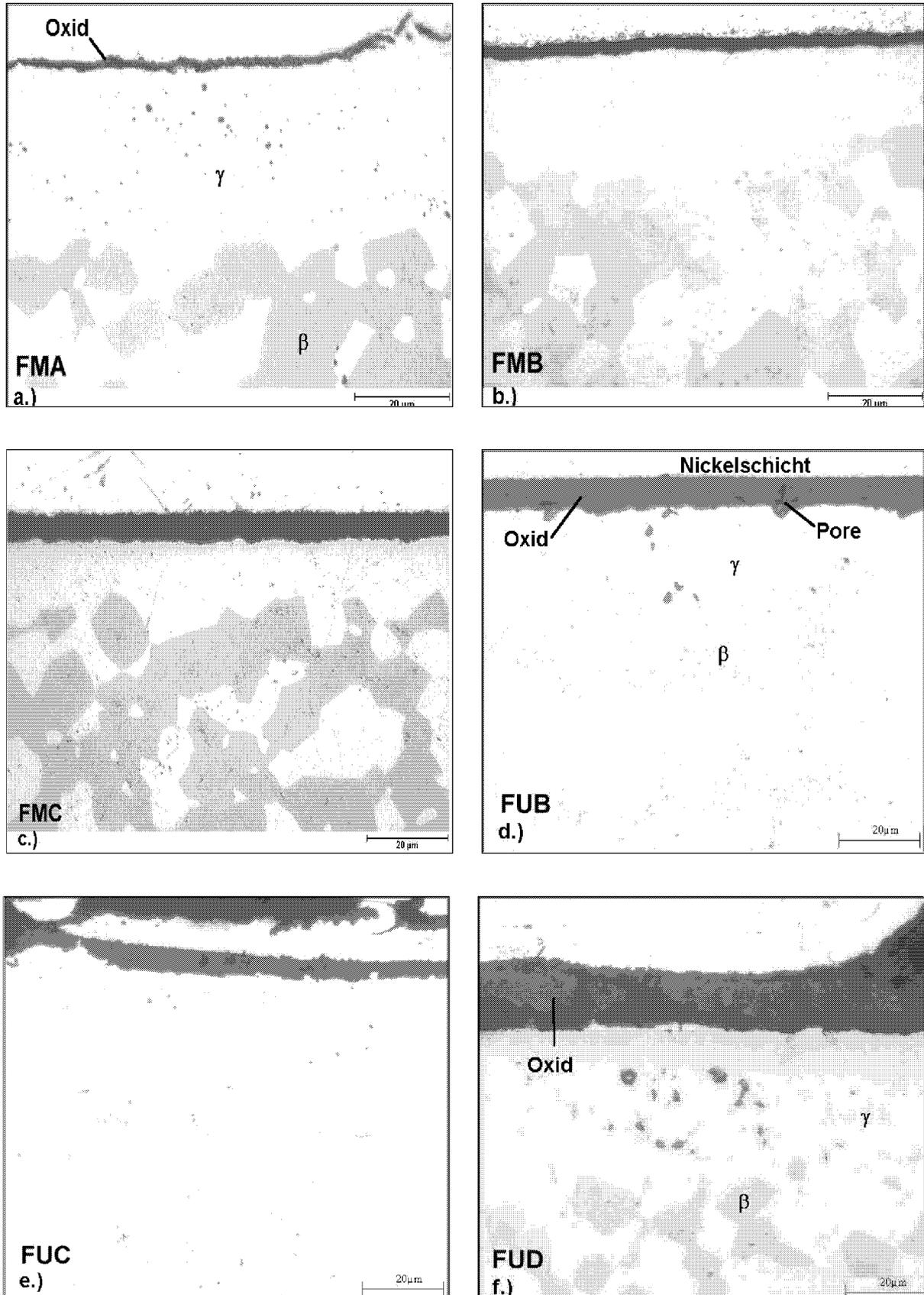


Abb. 71: Metallographische Querschliffe der untersuchten Schichten nach zyklischer Oxidation bei 1050°C in Luft bis Lebensdauerende

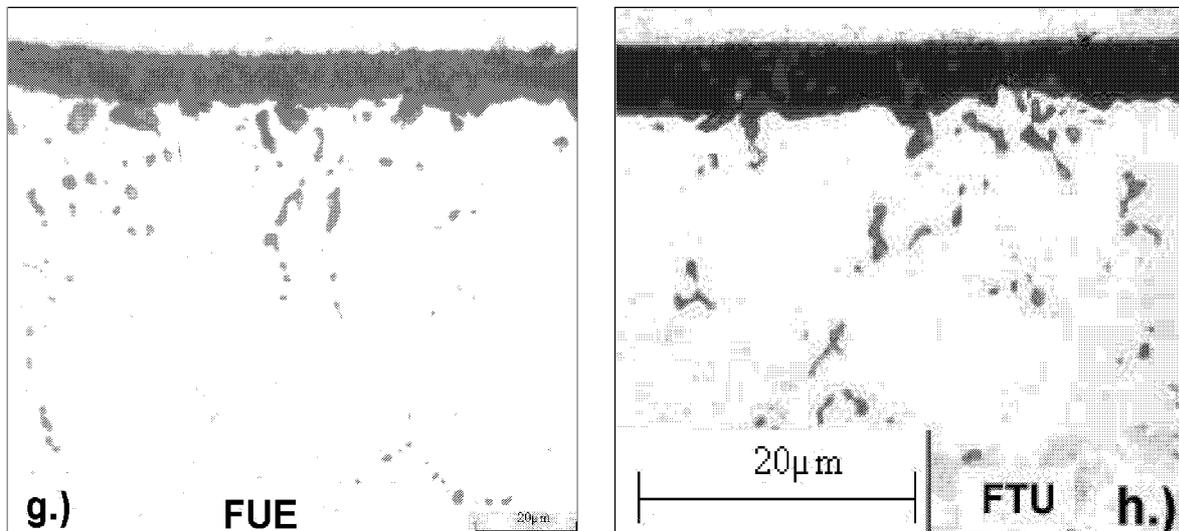


Abb. 71ff: Metallographische Querschliffe der untersuchten Schichten nach zyklischer Oxidation bei 1050°C in Luft bis Lebensdauerende

6.4 Diskussion der Oxidationsversuche an freistehenden Schichten

6.4.1 Einfluß von Chrom

Ein Vergleich der TG-Messungen zeigt, daß die Schicht FUD bei allen Temperaturen eine geringere Massenänderung aufweist als die Schicht FUC. Durch die höhere Konzentration an Cr bei FUD kommt es zur schnelleren Getterung von O_2 und die innere Oxidation nimmt ab, was speziell aus den Abbildungen 53e und f hervorgeht. Gleichzeitig wird die Bildung einer Al_2O_3 -Schicht gefördert [77]. Dieser Einfluß wird durch das Verhalten der Schichten FMA und FMC bestätigt. Mit Ausnahme der TG Messungen bei $1000^\circ C$ zeigt die Schicht FMA mit 20 Massen-% Cr bereits zu Anfang der Auslagerung eine geringere Massenänderung als FMC mit 17 Massen-% Cr. Einen weiteren Unterschied als Funktion des Cr-Gehalts weisen die XRD-Ergebnisse von FMA und FMC in Abbildung 59 auf. Dabei ist in der Schicht FMA eine verstärkte Tendenz zur Ausscheidung Cr-reicher α - und σ -Phasen zu beobachten.

6.4.2 Einfluß von Rhenium

Der Einfluß von Rhenium auf die Schicht soll anhand der Schichten FTU und FUB untersucht werden. Anhand der isothermen Versuche bei $1000^\circ C$ und $1050^\circ C$ kann ausgesagt werden, daß die Zugabe von Rhenium die Oxidationsrate geringfügig erhöht. Ein entscheidender Unterschied durch die Zugabe von Rhenium zeigt die XRD-Analyse in Abbildung 66. Die Schicht FTU mit Rhenium weist neben den Phasen γ und β zusätzlich die Cr-reiche σ -Phase auf. Dies läßt auf eine Steigerung der Aktivität von Chrom durch Rhenium schließen.

6.4.3 Einfluß von Titan

Ein Vergleich zwischen den Schichten FMB und FMC läßt den Einfluß von Ti-Zusätzen auf die Oxidation erkennen. Bei einem Vergleich von isothermer und zyklischer Oxidation bei $1000^\circ C$ kann jedoch kein eindeutiger Trend erkannt werden. So zeigt die Ti-haltige Schicht FMC im isothermen Versuch ein deutlich besseres Verhalten als die Schicht FMB ohne Ti, während ihre Oxidationsrate im zyklischen Versuch bei der gleichen Temperatur einen höheren Wert aufweist. Bei Steigerung der Versuchstemperatur auf $1050^\circ C$ sind die Ergebnisse der thermogravimetrischen und zyklischen Versuche für beide Schichten in etwa identisch. Dies deutet auf eine beschleunigte Umwandlung des metastabilen Al_2O_3 in die stabile Modifikation durch Anwesenheit von Titan bei höheren Temperaturen hin. In den

röntgenographischen Untersuchungen konnten keine zusätzlichen Phasen in den Schichten mit Titan detektiert werden.

In der Abbildung 72 ist die RBS-Messung und in Abbildung 73 die ermittelten Konzentrationen für die Schicht FMA mit 0,3 Massen-% Ti angegeben. In den Abbildungen 74 bzw. 75 finden sich die RBS-Messung bzw. das Konzentrationsprofil von FMB nach 100h isothermer Auslagerung bei 1000°C in Luft. Neben den oxidschichtbildenden Elementen Aluminium und Sauerstoff, konnten in geringeren Mengen Nickel und Yttrium in der Oxidschicht detektiert werden. Bei der Probe FMA liegt im gaseitigen Bereich der Oxidschicht eine relativ hohe Ni-Konzentration vor, die mit zunehmender Tiefe geringer wird. Der Nickelgehalt kann mit den Anfangsstadien der Oxidation erklärt werden, bei der zunächst alle Elemente gleichzeitig oxidiert werden. Die Konzentration von Yttrium in dieser Probe weist eine tendenzielle Zunahme mit Annäherung an die Schicht auf und ist geringer als bei der Schicht FMB. Es muß jedoch betont werden, daß der analysierte Y-Gehalt bei der Schicht FMA deutlich niedriger liegt als bei der Schicht FMB. Die Anwesenheit von Titan in der Oxidschicht konnte nicht nachgewiesen werden. Bei der Schicht FMB bleiben sowohl der Nickel- als auch der Yttriumgehalt über die untersuchte Tiefe von 2,5µm etwa konstant.

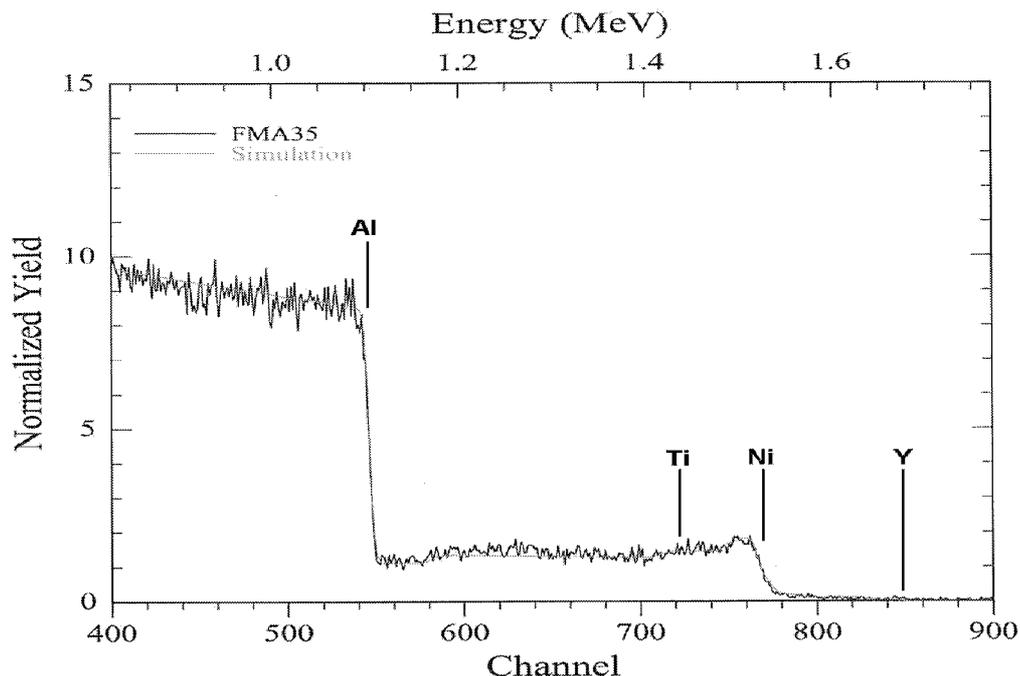


Abb. 72: RBS-Messung der Oxidschicht auf einer Probe FMA nach 100h isothermer Auslagerung bei 1000°C in Luft

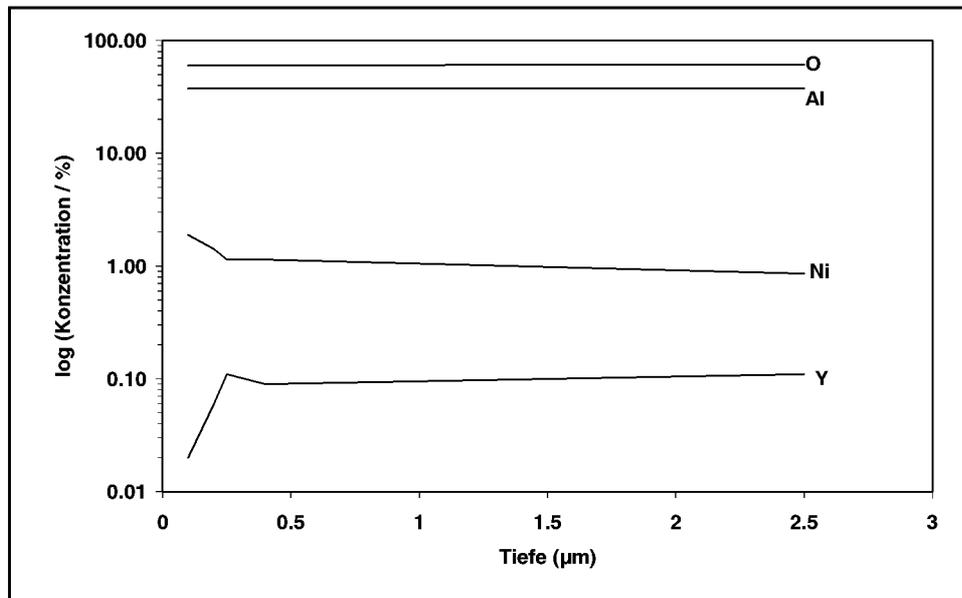


Abb. 73: Ergebnisse der RBS-Messungen der Ti-haltigen Schicht FMA nach 100h isothermer Oxidation bei 1000°C in Luft

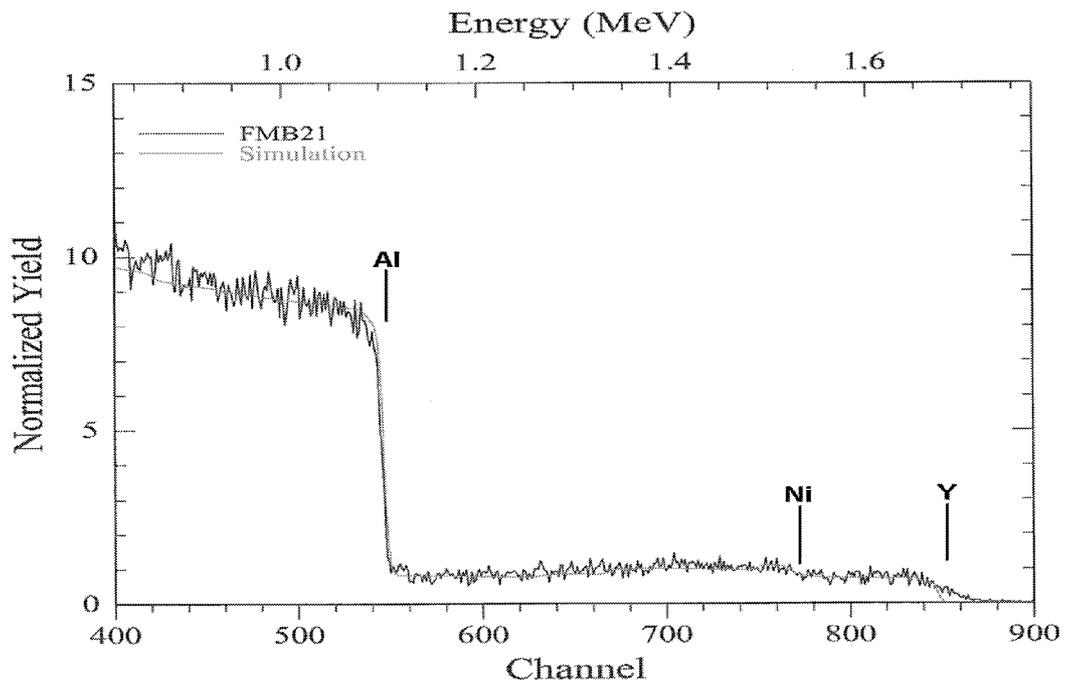


Abb. 74: RBS-Messung der Oxidschicht auf einer Probe FMB nach 100h isothermer Auslagerung bei 1000°C in Luft

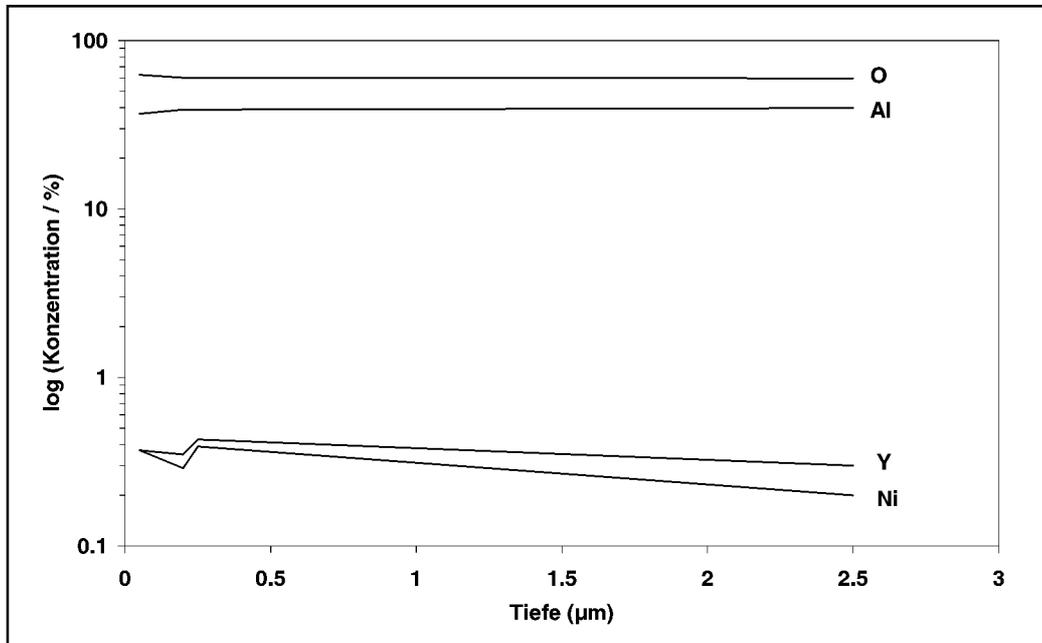


Abb. 75: Ergebnisse der RBS-Messungen der Schicht FMB (ohne Ti) nach 100h isothermer Oxidation bei 1000°C in Luft

Aus den bisherigen Ergebnissen kann abgeleitet werden, in welchen Grenzen die Zusammensetzung einer MCrAlY-Haftvermittlerschicht liegen sollte, um eine geringe Oxidationsrate und somit eine lange WDS-Lebensdauer zu gewährleisten. Aus den isothermen Versuchen ging hervor, daß die innere Oxidation durch einen geringen Y-Gehalt von ca. 0,2 Massen-% vermieden werden kann. Um die Duktilität der HVS zu erhöhen, müssen die Gehalte von Chrom und Aluminium abgesenkt werden. Eine Verringerung der Konzentration an Aluminium von 12 auf 9-10 Massen-% kann ohne weiteres erfolgen, da immer noch genügend Al für die Oxidschichtbildung vorhanden ist und nach einem eventuellen Abplatzen der WDS eine Neubildung der Al_2O_3 -Schicht lediglich eine untergeordnete Bedeutung hat. Zu einer Duktilitätssteigerung der Schicht trägt im wesentlichen eine höhere Konzentration an Co bei. Wie aus den Ergebnissen weiter hervorgeht, steigert Rhenium die Cr-Aktivität und führt somit zur Ausscheidung von Cr-reichen Phasen innerhalb der MCrAlY-Schicht. Die Konzentration von Re in der Schicht sollte daher möglichst gering gewählt werden (< 1,5 Massen-%).

6.5 Zyklische Oxidationsversuche an Proben mit Wärmedämmschicht bei 1000°C und 1050°C

6.5.1 Allgemeines

Im vorherigen Kapitel wurden große Unterschiede im Oxidationsverhalten der untersuchten Haftvermittlerschichten, sowohl in isothermen als auch bei zyklischen Versuchen, beobachtet. In diesem Abschnitt soll nun die Eignung dieser MCrAlY's als Haftvermittlerschichten untersucht werden. Ein Ziel ist dabei die Ableitung einer Korrelation zwischen der Oxidation der MCrAlY-Schichten und der Lebensdauer von Wärmedämmschichten. Als Grundwerkstoff für die Ni-Basis Haftvermittlerschichten diente dabei PWA 1483. Die Co-Basis MCrAlY wurde auf den Werkstoff MAR-M 509 aufgebracht. Die Dicke der Haftvermittlerschichten lag zwischen 200 und 300µm. Nach der Diffusionswärmebehandlung wurden die Proben mit einer EB-PVD-Wärmedämmschicht von 150µm bedampft. Die Messung der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit erfolgte an einer WDS-beschichteten und einer unbeschichteten Probe, die an einer Stirnfläche aufgebohrt und im Inneren mit einem Thermoelement versehen waren. Die Proben wurden nach einer Haltezeit von 2h bei Versuchstemperatur mittels Preßluft auf Raumtemperatur abgekühlt. In Abbildung 76 sind die Ergebnisse der Temperaturmessung dargestellt. Die WDS-beschichtete weist gegenüber der unbeschichteten Probe eine langsamere Abkühlung am Ende des Zyklus und eine verzögerte Aufheizrate zu Beginn des folgenden Zyklus auf.

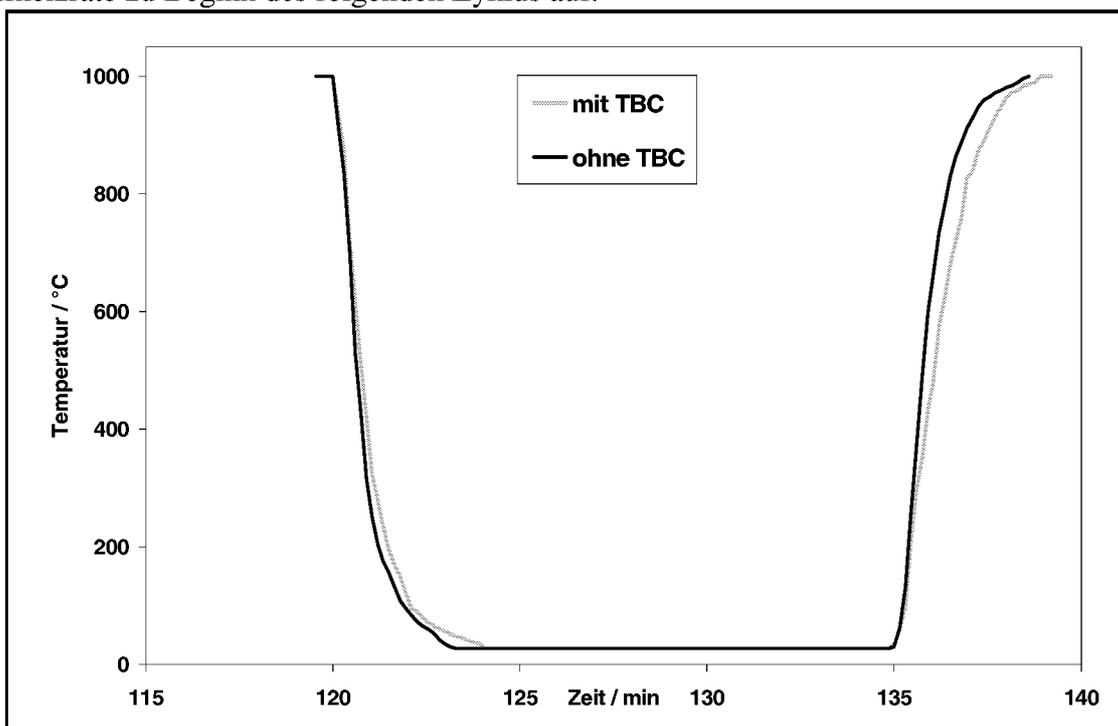


Abb. 76: Temperaturverlauf einer WDS-beschichteten und einer unbeschichteten Probe während des Aufheiz- bzw. Abkühlvorgangs

In einer vergrößerten Darstellung sind in Abbildung 77a die Bereiche für das Abkühlen und in Abbildung 77b für das Aufheizen von WDS-beschichteten und unbeschichteten Proben gezeigt. Wie aus der Abkühlkurve hervorgeht, kühlt sich die Probe mit der Wärmedämmschicht etwas langsamer ab als die unbeschichtete Probe. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen den beiden Proben während des Abkühlens betrug etwa 80°C. In der Aufheizkurve in Abbildung 77b zeigt die unbeschichtete Probe einen schnelleren Temperaturanstieg als die beschichtete Probe. Der maximale Unterschied in den Temperaturen beträgt hier etwa 160°C. Sowohl das Aufheizen als auch das Abkühlen erfolgen in ca. 4 Minuten.

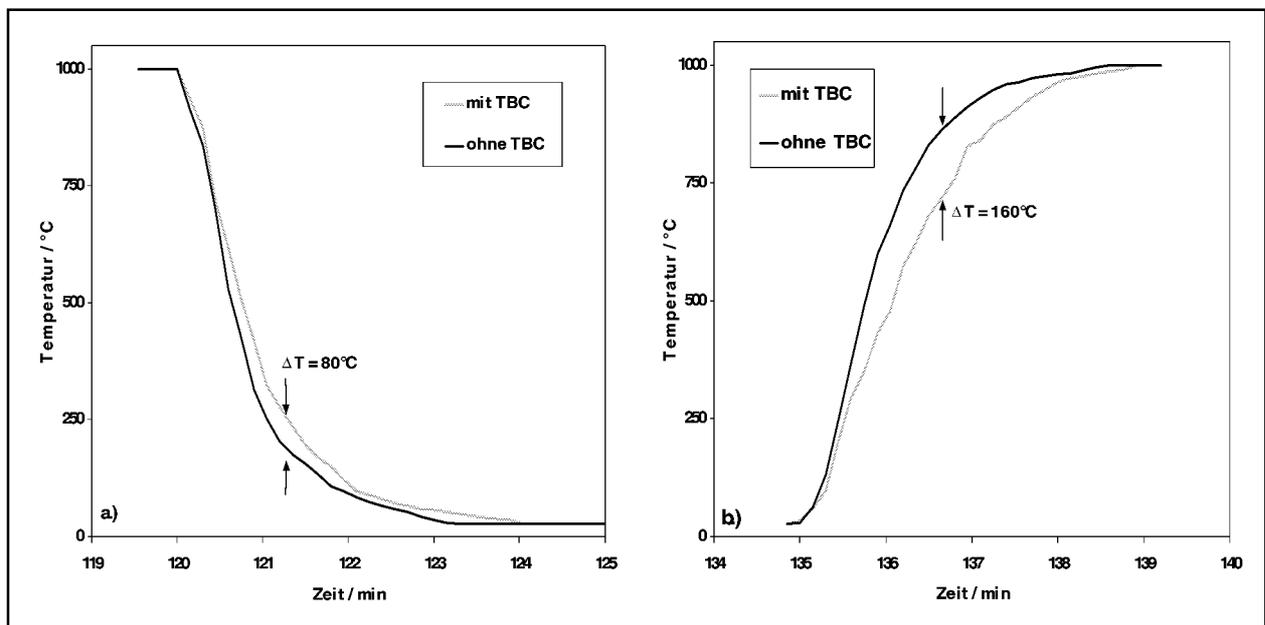


Abb. 77: Vergrößerte Darstellung der Bereiche für das a.) Abkühlens und das b.) Aufheizen von WDS-beschichteten Proben im Vergleich zu unbeschichteten Proben. Die Thermoelemente befanden sich im Probeninnern

6.5.2 Charakterisierung der WDS-beschichteten Ausgangsproben

In den Abbildungen 78a und 78b sind die metallographischen Querschliffe der Anlieferungszustände von Proben mit den Haftvermittlerschichten FMA und FMB dargestellt. Die Grenzflächen zwischen der MCrAlY-Schicht und der Wärmedämmschicht weist eine relativ glatte Oberfläche auf. Die Gefüge der Haftvermittlerschichten zeigen eine homogene Verteilung der Phasen. In der Probe mit der Schicht FMB in Abbildung 78b sind wenige Poren vorhanden. Die für die Anbindung der EB-PVD Keramik benötigte Oxidschicht ist wegen ihrer geringen Dicke von 50-100nm im Querschliff kaum erkennbar.

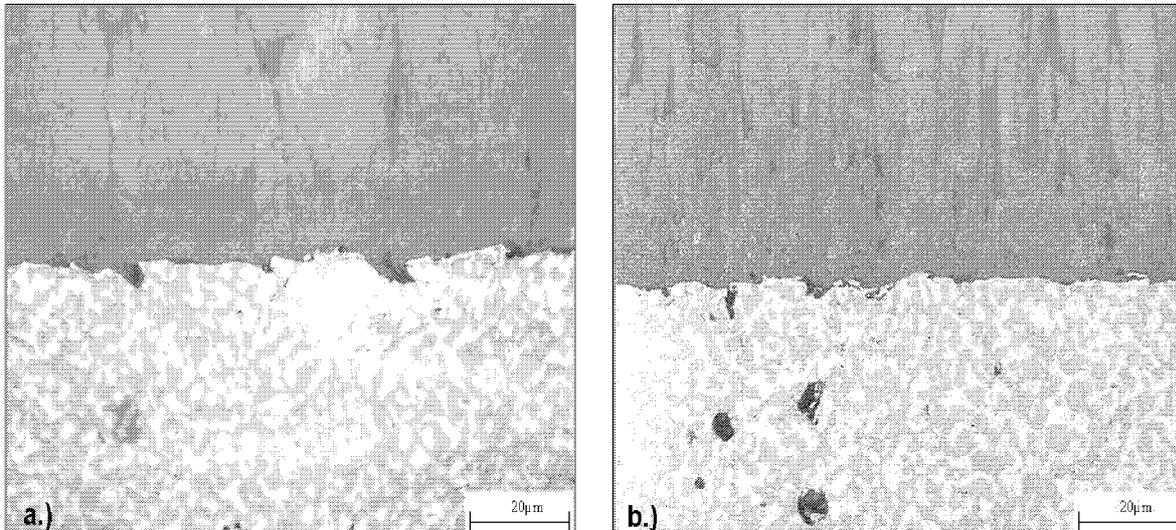


Abb. 78: Querschliffe von Anlieferungszuständen der WDS-beschichteten Proben mit den Haftvermittlerschichten a.) FMA und b.) FMB

6.5.3 Lebensdauerversuche an WDS-beschichteten Proben bei 1000°C

Die REM-Aufnahme der Oxidschicht und Wärmedämmschicht für die Probe FWD-2 mit der Haftvermittlerschicht *FTU* sind in Abbildung 79a dargestellt. Das Versagen durch Abplatzen der WDS trat nach 1512h ein. Wie aus den Analysen der Oxidschicht in Tab. VII hervorgeht, findet sich eine Al_2O_3 -Schicht. Zusätzlich liegen zahlreiche Yttriumaluminatpartikel innerhalb der Oxidschicht vor. Neben den Hauptphasen ($\gamma + \beta$) wurden innerhalb der MCrAlY -Schicht die Cr-reichen Phasen ($\sigma + \alpha$) detektiert. Dabei verläuft ein Riß in der spröden α -Phase, die in Abbildung 79b als Punkt 3 bezeichnet wurde.

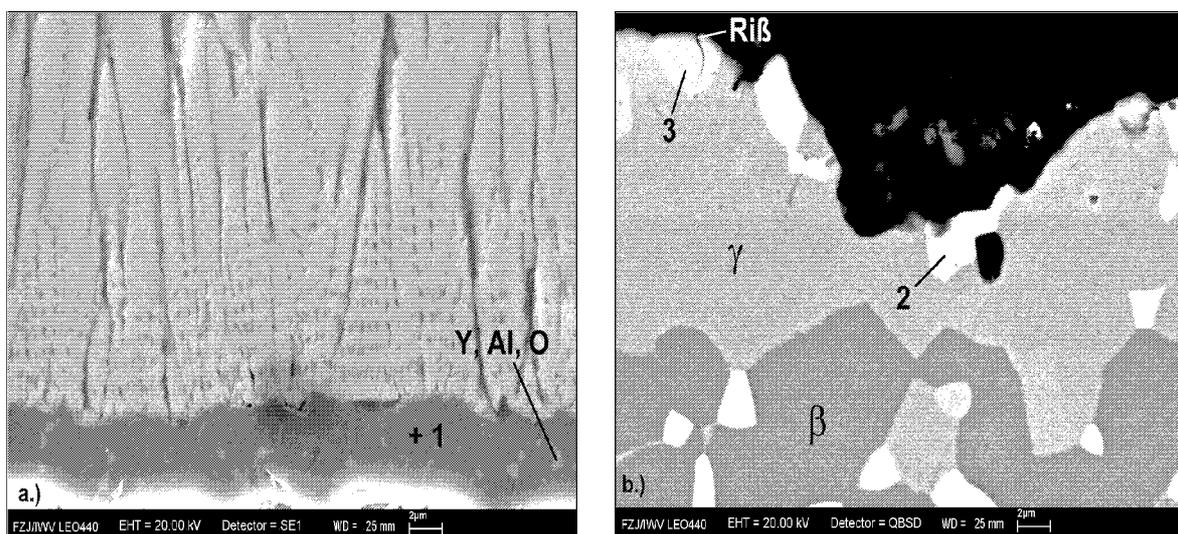


Abb. 79: REM-Aufnahmen der Probe FWD-2 mit Haftvermittlerschicht *FTU* auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 1512h bei 1000°C

Analysen- stelle	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	48,46	35,78	51,54	64,22

Analysen- stelle	Ni		Co		Cr		Al		Re		Mo	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	17,75	19,53	12,85	14,08	44,18	54,88	0,64	1,53	20,14	6,99	4,43	2,98
3	7,27	7,30	2,53	2,53	73,40	83,17	0,25	0,55	12,46	3,94	4,09	2,51

Tab. VII: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FTU von Probe FWD-2 nach Auslagerung für 1512h bei 1000°C. Die Analysenstellen entsprechen den Zahlen in Abbildung 79b.

Um zu überprüfen, mit welcher Streubreite bei den Lebensdauern zu rechnen ist, erfolgten thermozyklische Versuche mehrerer nominell gleicher Proben dieser Haftvermittlerschicht bei 1000°C. Die Ergebnisse der Laufzeiten sind in Tabelle VIII zusammengefaßt. Trotz der Übereinstimmung im Grundwerkstoff, der HVS und der Wärmedämmschicht sowie den Zyklierparametern findet sich eine deutliche Streuung (Faktor 3-4) bei den Lebensdauern. So trat ein Abplatzen der Wärmedämmschicht bei einer der Proben bereits nach 396h auf, bei einer anderen hingegen erst nach 1440h.

Probe	Lebensdauer
1	720h
2	1224h
3	396h
4	792h
5	936h
6	1440h

Tab. VIII: Lebensdauern der Proben mit der MCrAlY-Schicht FTU während zyklischer Auslagerung bei 1000°C an Luft

Die REM-Aufnahme der WDS mit der daran haftenden Oxidschicht ist in Abbildung 80 dargestellt. Die Probe FWC-2 wurde nach 2052h intakt ausgebaut, zu einer Trennung

zwischen WDS und Haftvermittlerschicht kam es bei der Präparation der Probe. Auf der Oxidschicht ist ein halbkugelförmiges Oxid zu finden. Die in Tabelle IX mit Punkt 1 bezeichnete Analyse identifiziert diesen Bereich als Siliziumoxid. Es handelt sich dabei um Strahlgutrückstände von der Oberflächenbehandlung der Haftvermittlerschicht. Das SiO₂-Partikel stellt eine Fehlstelle für die darauf aufgewachsene Wärmedämmschicht dar. Innerhalb der Al₂O₃-Schicht konnten Silizium und Titan nachgewiesen werden. Da Titan kein Bestandteil der Haftvermittlerschicht ist, liegt die Vermutung nahe, daß es aus dem Grundwerkstoff zur Oxidschicht diffundiert ist. Bei der mit Punkt 3 bezeichneten Phase handelt es sich um Yttriumaluminat.

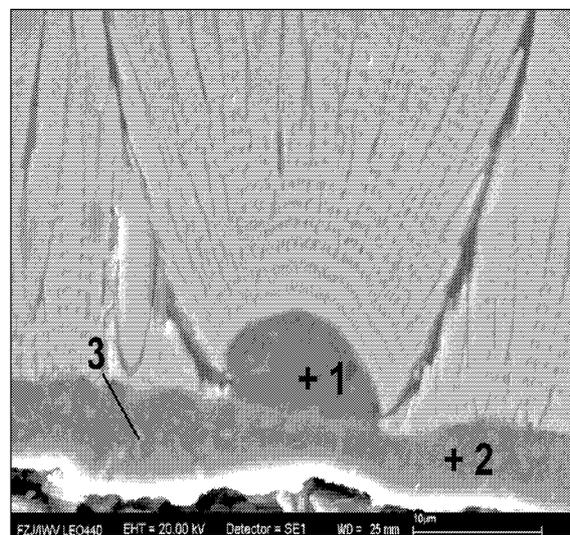


Abb. 80: REM-Aufnahme der Probe FWC-2 mit Haftvermittlerschicht FTR auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 2052h bei 1000°C. Die Probe wurde intakt ausgebaut, eine Trennung der TGO der HVS erfolgte während der Präparation

Ana.	Al		O		Y		Ti		Si		Mg		Ca	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
1	-	-	55,44	68,89	-	-	-	-	40,82	28,89	1,14	0,93	2,60	1,29
2	38,87	30,02	49,95	65,07	2,78	0,65	6,45	2,81	1,94	1,44	-	-	-	-
3	32,91	28,30	45,14	65,45	20,53	5,36	0,81	0,39	0,61	0,50	-	-	-	-

Tab. IX: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FTR von Probe FWC-2 nach Auslagerung für 2052h bei 1000°C (vgl. Abb. 80)

In Abbildung 81a findet sich der metallographische Querschliff und in den Abbildungen 81b-c die REM-Aufnahmen der Probe FXP-2 mit der Haftvermittlerschicht FMA. Sie versagte bereits nach 900h zyklischer Oxidation bei 1000°C. Im Querschliff erkennt man die

Wärmedämmschicht mit der daran haftenden Oxidschicht. Die Phasen innerhalb der MCrAlY sind vergrößert und nur im obersten Bereich an β -verarmt. Die EDX-Analysen der REM-Untersuchungen sind in Tabelle X zusammengefaßt. Sie belegen, daß die Oxidschicht aus reinem Al_2O_3 besteht. Weitere oxidische Einschlüsse oder sonstige Elemente konnten nicht nachgewiesen werden. Die Analysen der Haftvermittlerschicht weisen neben den Hauptphasen γ und β auch die Cr-reichen α und σ -Phasen nach. Dabei ist Rhenium hauptsächlich in der α und σ -Phase gelöst. In geringen Mengen konnte Re in der γ -Matrix nachgewiesen werden. Die Konzentration von Titan ist in den beiden Hauptphasen (γ + β) etwa gleich stark ausgeprägt.

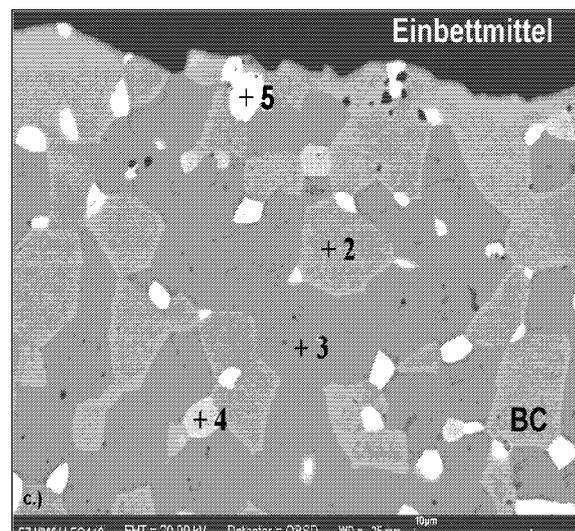
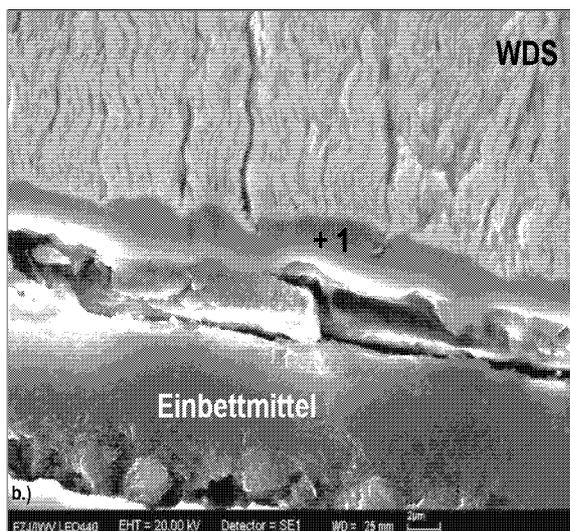
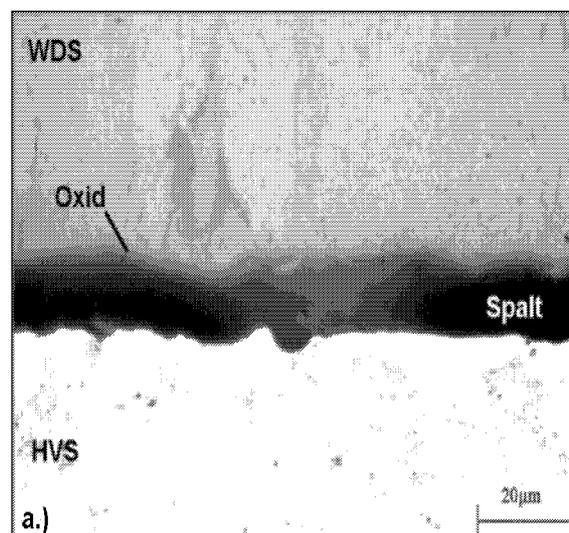


Abb. 81: a.) Metallographischer Querschliff und b-c.) REM-Aufnahmen der Probe FXP-2 mit Haftvermittlerschicht FMA auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 900h bei 1000°C

Analyse- stellen	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	48,72	36,02	51,28	63,98

Tab. X: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FMA von Probe FXP-2 nach 900h Auslagerung bei 1000°C (vgl. Abb. 81a)

Analyse- stellen	Ni		Co		Cr		Al		Re		Ti	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	52,77	49,63	14,22	13,32	25,09	26,65	4,31	8,81	1,86	0,55	0,63	0,73
3	66,01	55,29	6,58	5,49	8,15	7,71	16,71	30,45	-	-	0,55	0,57
4	7,06	7,11	1,93	1,94	74,15	84,27	0,55	1,20	15,80	5,02	0,23	0,28
5	18,14	19,76	12,88	13,97	46,28	56,92	0,59	1,40	21,76	7,47	0,36	0,47

Tab. Xff: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FMA von Probe FXP-2 nach 900h Auslagerung bei 1000°C (vgl. Abb. 81b)

Der metallographische Querschliff der Probe FXJ-2 mit **FMB** als Haftvermittlerschicht ist in Abbildung 82a und die entsprechende REM-Aufnahme in Abbildung 82b gezeigt. Das Versagen der Probe erfolgte nach 540h Auslagerung. Wie bei den meisten EB-PVD Wärmedämmschichten üblich, kommt es zu einer Trennung entlang der Grenze zwischen Oxidschicht und MCrAlY-Schicht. Die EDX-Analysen in Tabelle XI weisen eine Al₂O₃-Schicht auf, in der weitere Elemente zu finden sind. Die Zahlen der Analysen entsprechen denen von Abbildung 82b. Die Elemente Zirkonium und Yttrium können dabei aus der keramischen Deckschicht stammen. Der geringe Si-Gehalt ist wahrscheinlich auf das Polieren mit SiO₂-Suspension während der metallographischen Präparation zurückzuführen, daß sich in dem Spalt zwischen der HVS und der abgelösten Wärmedämmschicht abgeschieden hat. Die Analyse von Rhenium in der Oxidschicht wurde bei keiner weiteren Probe beobachtet. Die Phasen in der Haftvermittlerschicht zeigen neben γ und β noch die Anwesenheit der an Chrom und Rhenium reichen σ -Phase. Rhenium ist in einer Konzentration von etwa 0,9 at.-% in der γ -Phase gelöst. Der Nachweis von Yttrium war lediglich in der σ -Phase möglich. Dazu ist anzumerken, daß der in Pkt. 4 analysierte Cr-Gehalt relativ niedrig ist. Diese Ungenauigkeit kann auf die geringe Größe des σ -Teilchens und das hohe Anregungsvolumen von 2 μ m bei der gewählten Beschleunigungsspannung von 20kV zurückgeführt werden.

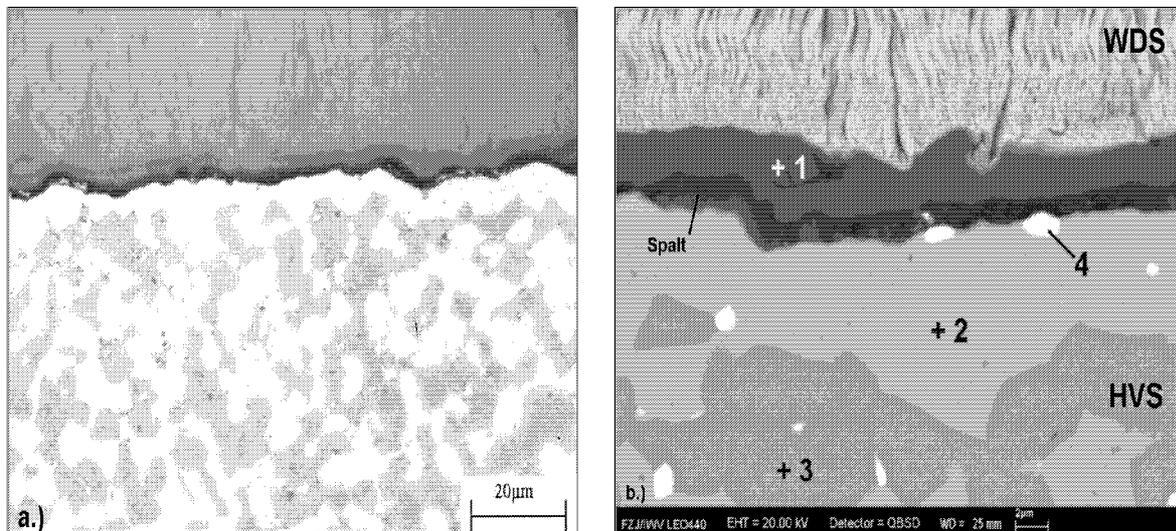


Abb. 82: a.) Metallographischer Querschliff und b.) REM-Aufnahmen der Probe FXJ-2 mit Haftvermittlerschicht FMB auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 540h bei 1000°C

Analyse- stellen	Al		O		Si		Y		Zr		Re	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
1	41,87	33,07	47,87	63,76	2,46	1,87	1,41	0,34	2,06	0,48	2,65	0,30

Analyse- stellen	Ni		Co		Cr		Al		Re		Y	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	53,66	50,56	14,10	13,23	24,92	26,52	4,28	8,79	3,04	0,90	-	-
3	68,15	56,13	7,54	6,19	6,80	6,33	17,50	31,36	-	-	-	-
4	29,74	33,02	11,30	12,50	29,74	37,28	3,32	8,02	23,19	8,12	0,42	0,31

Tab. XI: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FMB von Probe FXJ-2 nach 540h Auslagerung bei 1000°C (vgl. Abb. 82b)

Der metallographische Querschliff in Abbildung 83a zeigt auch bei der Probe FXN-2 mit *FMC* als Haftvermittlerschicht, die nach 684h versagte, eine Trennung zwischen Oxid und Haftvermittlerschicht. Im obersten Bereich der Haftvermittlerschicht kam es zu einer Verarmung an β -Phase. Abbildung 83b zeigt die REM-Aufnahmen der Probe. Ähnlich wie bei FMB finden sich in der MCrAlY-Schicht die Phasen γ , β und σ , wie aus den Analysen in Tabelle XII hervorgeht. Dabei wurde in der γ -Matrix wieder Re und Ti detektiert. Mit einer höheren Vergrößerung ist in Abbildung 83c ein Bereich der Oxidschicht dargestellt. Wie zu erkennen ist, liegen an einigen Stellen im Oxid grobe Poren vor.

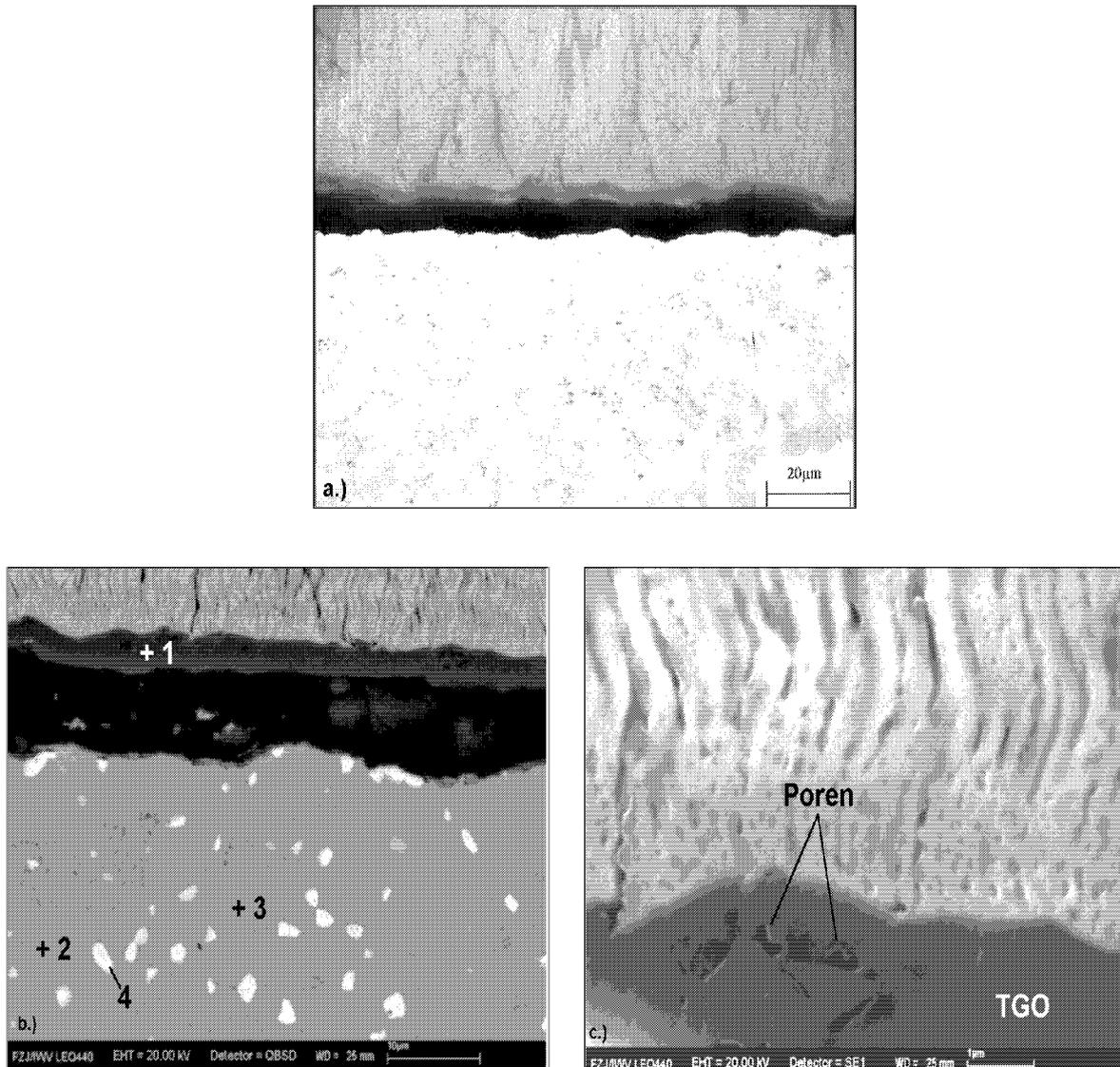


Abb. 83: a.) Metallographischer Querschliff und b-c.) REM-Aufnahmen der Probe FXN-2 mit Haftvermittlerschicht FMC auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 684h bei 1000°C

Analyse	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	48,49	35,81	51,51	64,19

Tab. XII: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FMC auf Probe FXN-2 nach 684h Auslagerung bei 1000°C (vgl. Abb. 83a)

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Re		Ti	
	m/o	a/o	m/o	a/o								
2	53,35	50,32	14,01	13,16	24,48	26,07	4,35	8,92	2,15	0,64	0,49	0,56
3	64,74	53,22	6,70	5,49	7,84	7,28	18,75	33,53	0,28	0,07	-	-
4	17,23	20,40	10,85	12,80	39,63	52,98	0,72	1,85	30,03	11,21	0,19	0,28

Tab. XIIff: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FMC auf Probe FXN-2 nach 684h Auslagerung bei 1000°C (vgl. Abb. 83a)

Die Probe FXH-2 mit **FUB** als Haftvermittlerschicht erreichte mit 2662h die längste Laufzeit bei den Proben mit einer Ni-Basis MCrAlY-Haftvermittlerschicht. Der metallographische Querschliff in Abbildung 84a zeigt, daß sich die β -Phase stark vergrößert hat. Da die metallographischen Bilder bei allen Schichten mit gleicher Vergrößerung aufgenommen wurden, kann ein direkter Vergleich zwischen den Dicken der Oxidschichten gezogen werden. Dabei ist sie auf der Probe FUB stärker ausgeprägt als z.B. bei den Proben mit den MCrAlY-Haftvermittlerschicht FMA, FMB und FMC. Nach dem Abbruch des Versuchs wegen Abplatzen der WDS haftet das Oxid wiederum an der WDS. Das Rückstreubild in Abbildung 84b deutet auf ein zweiphasiges Gefüge in der MCrAlY-Schicht hin. Nach den Analysen aus Tab. XIII handelt es sich dabei um die γ und β -Phase, in denen jeweils deutliche Mengen Titan nachgewiesen wurden. Die Untersuchungen der Oxidschicht wies die Bildung von reinem Al_2O_3 auf. An wenigen Stellen fanden sich im Oxid Einschlüsse von Yttriumaluminaten. Die Herkunft von Silizium konnte nicht geklärt werden, jedoch ist nicht auszuschließen, daß es sich dabei um Rückstände der Präparation handelt.

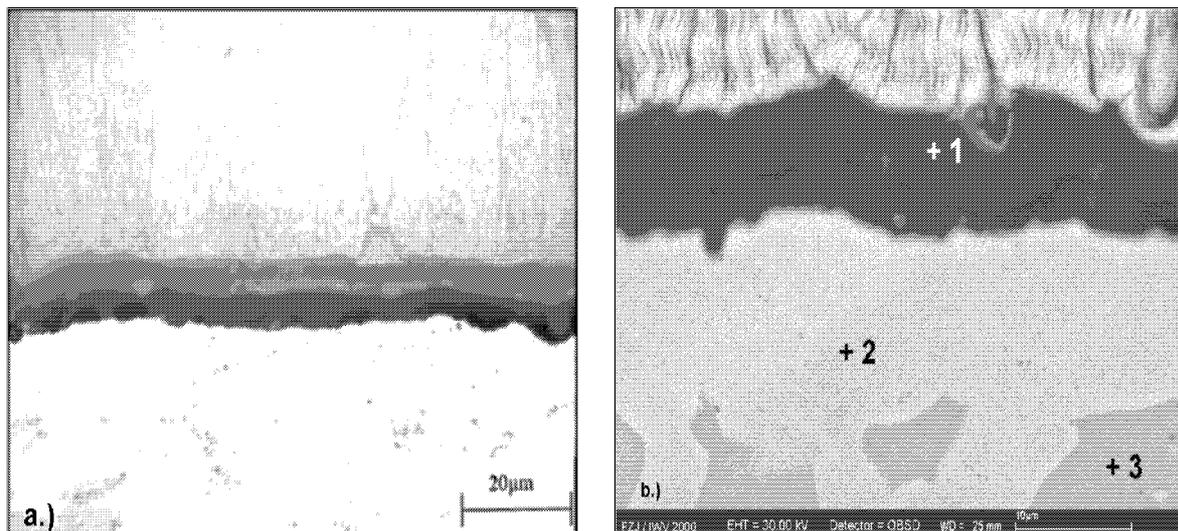


Abb. 84: a.) Metallographischer Querschliff und b.) REM-Aufnahmen der Probe FXH-2 mit Haftvermittlerschicht FUB auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 2662h bei 1000°C

Analyse	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	51,38	64,06	48,62	35,94

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Ti		Si	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	52,29	47,51	12,98	11,75	28,74	29,48	4,82	9,54	0,65	0,72	0,53	1,00
3	67,42	55,37	6,52	5,34	7,56	7,01	17,50	31,28	1,00	1,01	-	-

Tab. XIII: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FUC von Probe FXH-2 nach 2662h Auslagerung bei 1000°C (vgl. Abb. 84b)

Die Abbildung 85a zeigt einen metallographischen Querschliff der Probe FXK-2 mit der MCrAlY-Schicht *FUC*. Das Versagen trat nach 2052h ein. Das REM-Bild in Abbildung 85b zeigt eine wellenförmige Morphologie der Keramik und der daran haftenden Oxidschicht. Die Ergebnisse der EDX-Messungen in Tabelle XIV bestätigen die Ausbildung einer Al_2O_3 Schicht. Zusätzlich sind auch hier Yttriumaluminat in das Oxid eingebettet. Die Analysen der MCrAlY zeigen bei dieser Probe ebenfalls ein zweiphasiges Gefüge, bestehend aus γ und β . Auch bei dieser Probe konnte Titan im oberen Bereich der Haftvermittlerschicht nachgewiesen werden, welches vermutlich aus dem Grundwerkstoff stammt und durch Diffusion an die MCrAlY-Oberfläche gelangt ist. Des weiteren kam es zu innerer Oxidation von Yttrium (siehe Punkt 4), was bereits aus den XRD-Messungen an freistehenden Schichten in Kapitel 6.4.1 bekannt war.

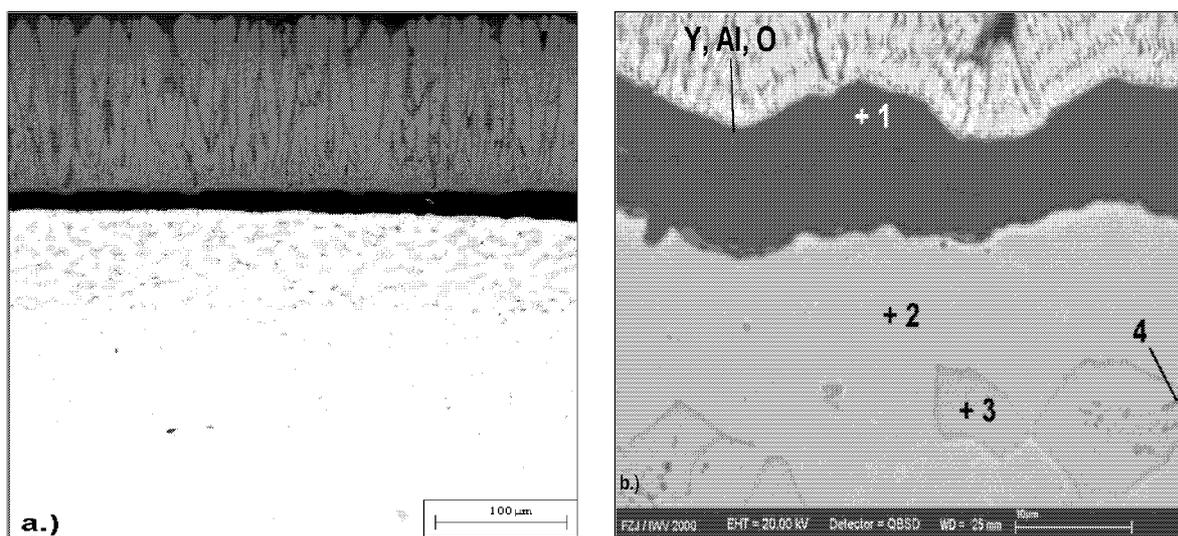


Abb. 85: a.) Metallographischer Querschliff und b.) REM-Aufnahmen der Probe FXK-2 mit Haftvermittlerschicht FUC auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 2052h bei 1000°C

Analyse	Al		O		Zr	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
1	48,10	35,74	51,15	64,10	0,75	0,17

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Re		Ti	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	58,24	53,98	12,58	11,62	22,02	23,05	5,37	10,83	1,78	0,52	-	-
3	69,46	57,13	6,37	5,22	6,11	5,67	17,62	31,53	-	-	0,44	0,45

Analyse	Y		O		Ni		Co		Cr		Al	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
4	28,09	11,05	21,80	47,65	27,88	16,61	2,65	1,58	3,62	2,43	15,95	20,68

Tab. XIV: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FUC von Probe FXK-2 nach 2052h Auslagerung bei 1000°C (vgl. Abb. 85b)

Die Probe FXL-2 mit der Schicht **FUD** als Haftvermittlerschicht versagte nach einer Zyklierdauer von 1152h. Der Querschliff in Abbildung 86a zeigt einen ca. 15µm breiten Bereich, in dem die β -Phase verarmt ist. Das Rückstreubild in Abbildung 86b läßt im Oxid einzelne helle Bereiche erkennen. Dabei handelt es sich um Yttriumaluminat. Die Ergebnisse der EDX-Messungen sind in Tabelle XV aufgetragen. Die Haftvermittlerschicht besteht danach hauptsächlich aus der γ -Matrix, in der Re gelöst ist und der β -Phase. An vereinzelt Stellen finden sich zusätzlich feine Ausscheidungen von σ -Phase.

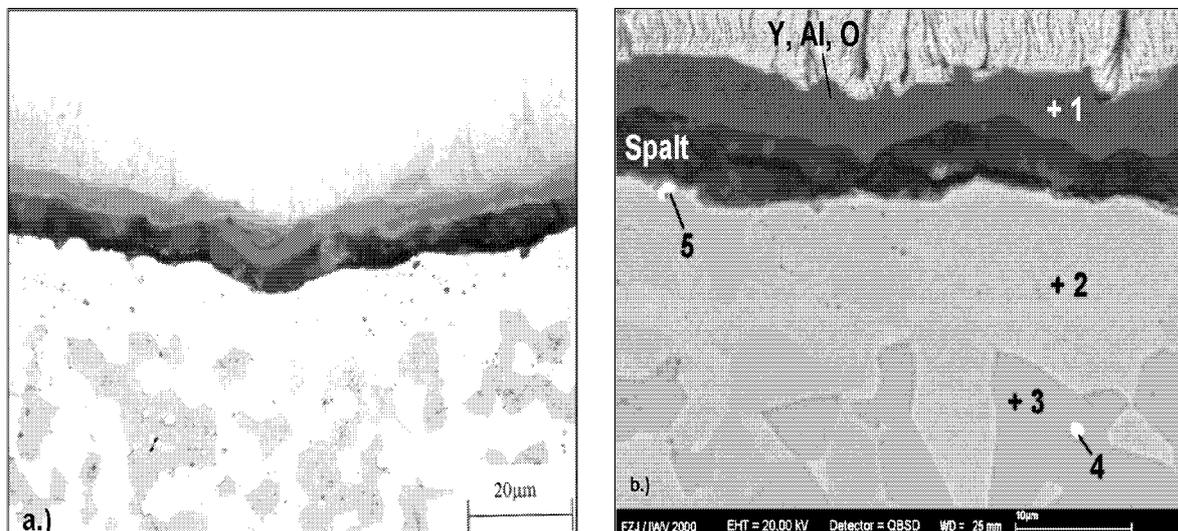


Abb. 86: a.) Metallographischer Querschliff und b.) REM-Aufnahmen der Probe FXL-2 mit Haftvermittlerschicht FUD auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 1152h bei 1000°C

Analysen- stelle	Al		O		Zr	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
1	50,21	37,85	48,68	61,90	1,11	0,25

Analysen- -stelle	Ni		Co		Cr		Al		Re	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	51,83	49,00	12,66	11,92	27,47	29,33	4,19	8,62	1,83	0,54
3	66,96	55,52	6,83	5,65	7,34	6,87	17,53	31,63	-	-
4 + 5	13,08	13,97	3,98	4,23	56,07	67,66	2,56	5,96	23,26	7,84

Tab. XV: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FUD von Probe FXL-2 nach 1152h Auslagerung bei 1000°C (vgl. Abb. 86b)

Die Probe mit der Co-Basis Schicht *FUE* wurde nach 3024h intakt ausgebaut und wies somit die längste Lebensdauer aller im Test befindlichen Proben auf. In Abbildung 87a ist der metallographische Querschliff der Probe FXQ-2 bei geringer Vergrößerung dargestellt. Die Trennung der Keramik von der Haftvermittlerschicht trat erst während der Präparation auf. Innerhalb der MCrAlY liegen eine Vielzahl von Poren vor. Die Aufnahme in Abbildung 87b zeigt die Wärmedämmschicht mit dem daran haftenden Oxid. Aus den Analysen in Tabelle XVI wird ersichtlich, daß es sich um Al₂O₃ handelt. Innerhalb der Oxidschicht sind bei dieser Probe mit 0,6 Massen-% Y verstärkt Ausscheidungen von Yttriumaluminaten sichtbar. Das Gefüge der Haftvermittlerschicht ist in Abbildung 87c gezeigt. Es besteht hauptsächlich aus einer Co-Mischkristall-Matrix. In ihr sind in geringen Mengen Wolfram gelöst, der aus dem Grundwerkstoff in die Schicht diffundiert ist. Als weitere Phase ist die an Aluminium reiche β -Phase erkennbar, die im Rückstreubild dunkler erscheint. Sie enthält in deutlichen Konzentrationen Nickel und Cobalt. Zusätzlich konnte die α -Cr Phase detektiert werden. Daneben finden sich vereinzelt kleine Yttriumaluminat-Ausscheidungen in der HVS.

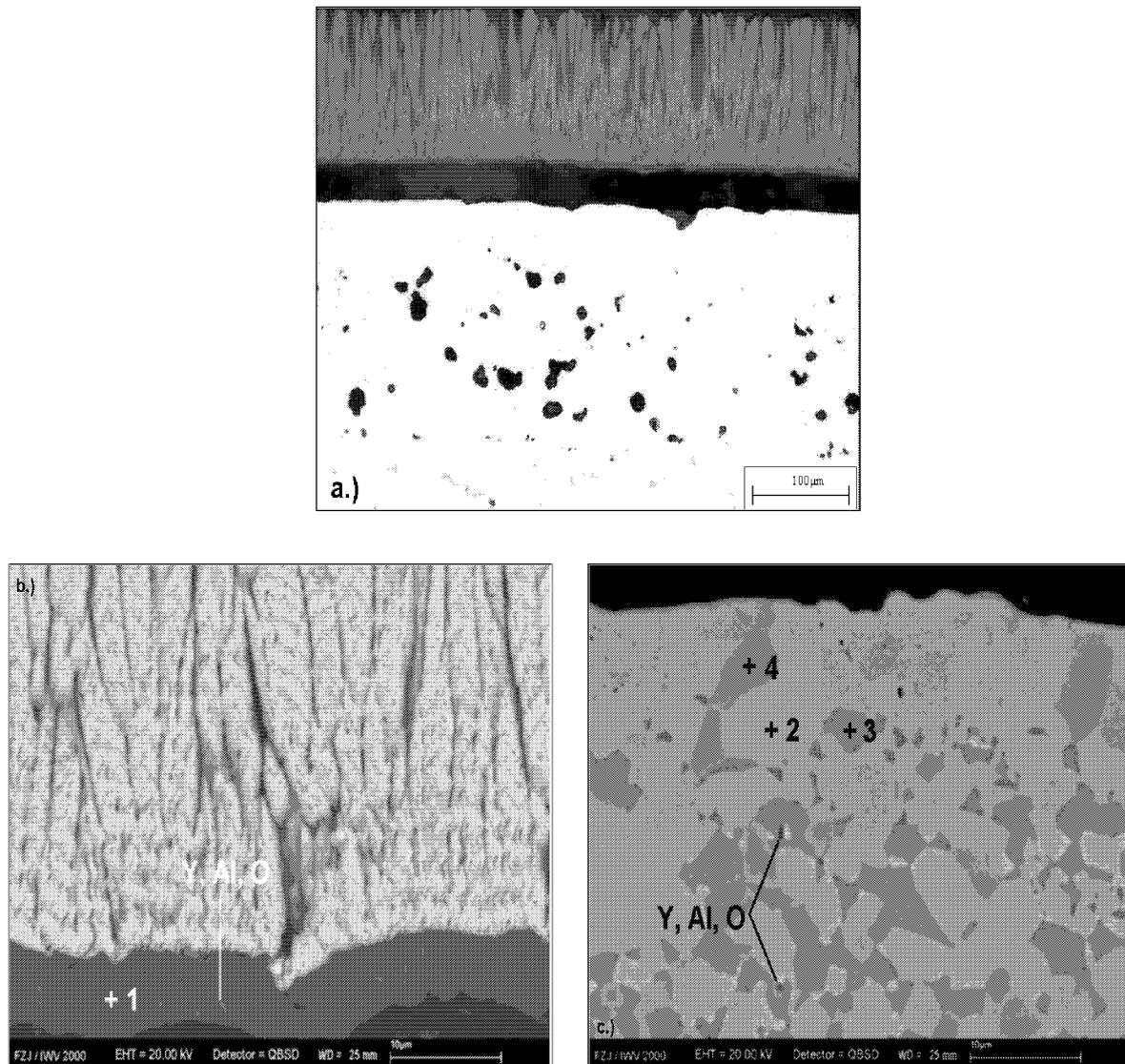


Abb. 87: a.) Metallographischer Querschliff und b-c.) REM-Aufnahmen der Probe FXQ-2 mit Haftvermittlerschicht FUE auf MAR-M 509 und EB-PVD WDS nach 3024h bei 1000°C. Die Probe wurde intakt ausgebaut, eine Trennung zwischen WDS und Haftvermittlerschicht trat erst während der Präparation auf.

Analyse	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	49,36	36,63	50,64	63,37

Tab. XVI: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FUE von Probe FXQ-2 nach 3024h Auslagerung bei 1000°C (vgl. Abb. 87a)

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		W	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	22,75	21,56	50,22	47,42	21,18	22,67	3,74	7,72	2,11	0,64
3	41,62	34,19	33,37	27,31	7,22	6,70	17,79	31,80	-	-
4	2,98	2,68	11,12	9,97	85,91	87,35	-	-	-	-

Tab. XVIff: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FUE von Probe FXQ-2 nach 3024h Auslagerung bei 1000°C (vgl. Abb. 87b)

6.5.4 Lebensdaueruntersuchungen an WDS-beschichteten Proben bei 1050°C

Abbildung 88 zeigt die REM-Aufnahme des Querschliffes von Probe FWD-4 mit der Haftvermittlerschicht FTU. Zu einem Versagen durch Verlust der Wärmedämmschicht kam es nach 540h bei 1050°C. Aus den Analysen in Tabelle XVII geht hervor, daß in der Al₂O₃ – Schicht mehr Yttriumaluminat eingeschlossen sind als bei der 1000°C Probe in Abbildung 79a. Der Riß an der Grenzfläche Oxid / Haftvermittlerschicht verläuft teilweise durch eine der spröden Cr-reichen Phasen, die in Abbildung 88 mit Punkt 2 bezeichnet ist.

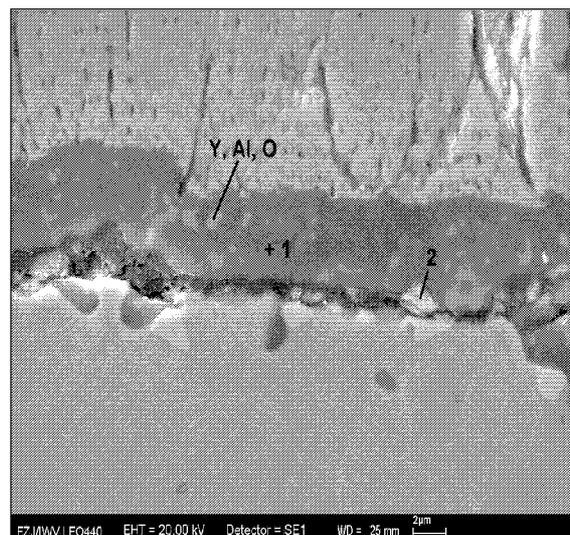


Abb. 88: REM-Aufnahme der Probe FWD-4 mit Haftvermittlerschicht FTU auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 540h bei 1050°C

Analysen- stelle	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	51,01	38,17	48,99	61,83

Analysen- stelle	Ni		Co		Cr		Al		Re		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	13,07	9,40	10,07	7,22	36,75	29,85	8,85	13,85	17,77	4,03	13,50	35,64

Tab. XVII: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FTU von Probe FWD-4 nach Auslagerung für 540h bei 1050°C (vgl. Abb. 88)

Die REM-Aufnahmen der Oxidschicht der Probe FWC-4 mit der MCrAlY-Schicht *FTR* sind in Abbildung 89a dargestellt, wobei ein Abplatzen der Oxidschicht von der Haftvermittlerschicht erfolgte. Ein Versagen durch Abplatzen erfolgte an der Grenzfläche zwischen HVS und TGO. An der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Wärmedämmschicht hat sich ein dünner Bereich mit Mischoxiden gebildet. In der darunterliegenden Al₂O₃-Schicht können fingerförmige helle Phasen ausgemacht werden. Die in Tabelle XVIII mit Punkt 3 bezeichnete Analyse weist an diesen Stellen Titan und Tantal nach, die aus dem Grundwerkstoff stammen. Abbildung 82b zeigt die Haftvermittlerschicht. Trotz der unterschiedlichen Kontraste zwischen den analysierten Gebieten (Pkt. 4 + 5) wurde kein Unterschied in der Zusammensetzung festgestellt.

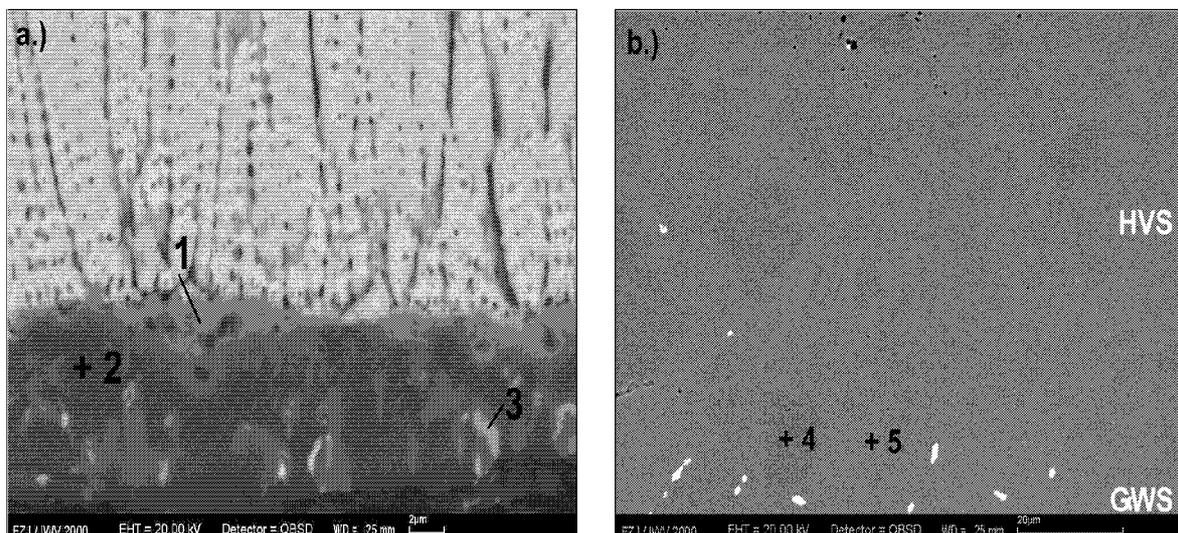


Abb. 89: REM-Aufnahme der Probe FWC-4 mit Haftvermittlerschicht *FTR* auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 1980h bei 1050°C

Ana.	Al		O		Ni		Co		Cr		Y		Si	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
1	22,84	20,47	43,07	65,10	10,99	4,53	13,49	5,53	5,93	2,76	2,65	0,72	1,04	0,90
2	49,43	36,69	50,57	63,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Analyse	Al		O		Ti		Ta		Ni		Cr	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
3	26,15	25,70	38,91	64,50	10,35	5,73	23,16	3,39	0,85	0,38	0,58	0,30

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Ti		Mo	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
4+5	46,64	45,43	20,88	20,26	21,67	23,83	2,88	6,11	1,62	1,94	1,65	0,98

Analyse	Ta		W	
	m/o	a/o	m/o	a/o
Zu 4+5	1,67	0,53	2,99	0,93

Tab. XVIII: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FTR von Probe FWC-4 nach Auslagerung für 1980h bei 1050°C (vgl. Abb. 89a und 89b)

Die Probe FXP-3 mit der MCrAlY-Schicht *FMA* erreichte eine Lebensdauer von 216h bei 1050°C Auslagerungstemperatur. Im Querschliff in Abbildung 90a ist bereits nach dieser Zeit eine deutliche Vergrößerung der β -Phase eingetreten. Gleichzeitig ist sie im oberen Bereich der Schicht β -verarmt. Die Analyse der Oxidschicht für die in Abbildung 90b gezeigte Oxidschicht weist wiederum reines Al_2O_3 auf. Das Rückstreubild der Haftvermittlerschicht in Abbildung 83c läßt ein vierphasiges Gefüge erkennen. Die Ergebnisse der EDX-Analysen in Tabelle XIX belegen neben den beiden Hauptphasen $\gamma + \beta$ die Anwesenheit der σ -Phase. Wie schon bei den 1000°C Versuchen kann auch hier die α -Phase nachgewiesen werden.

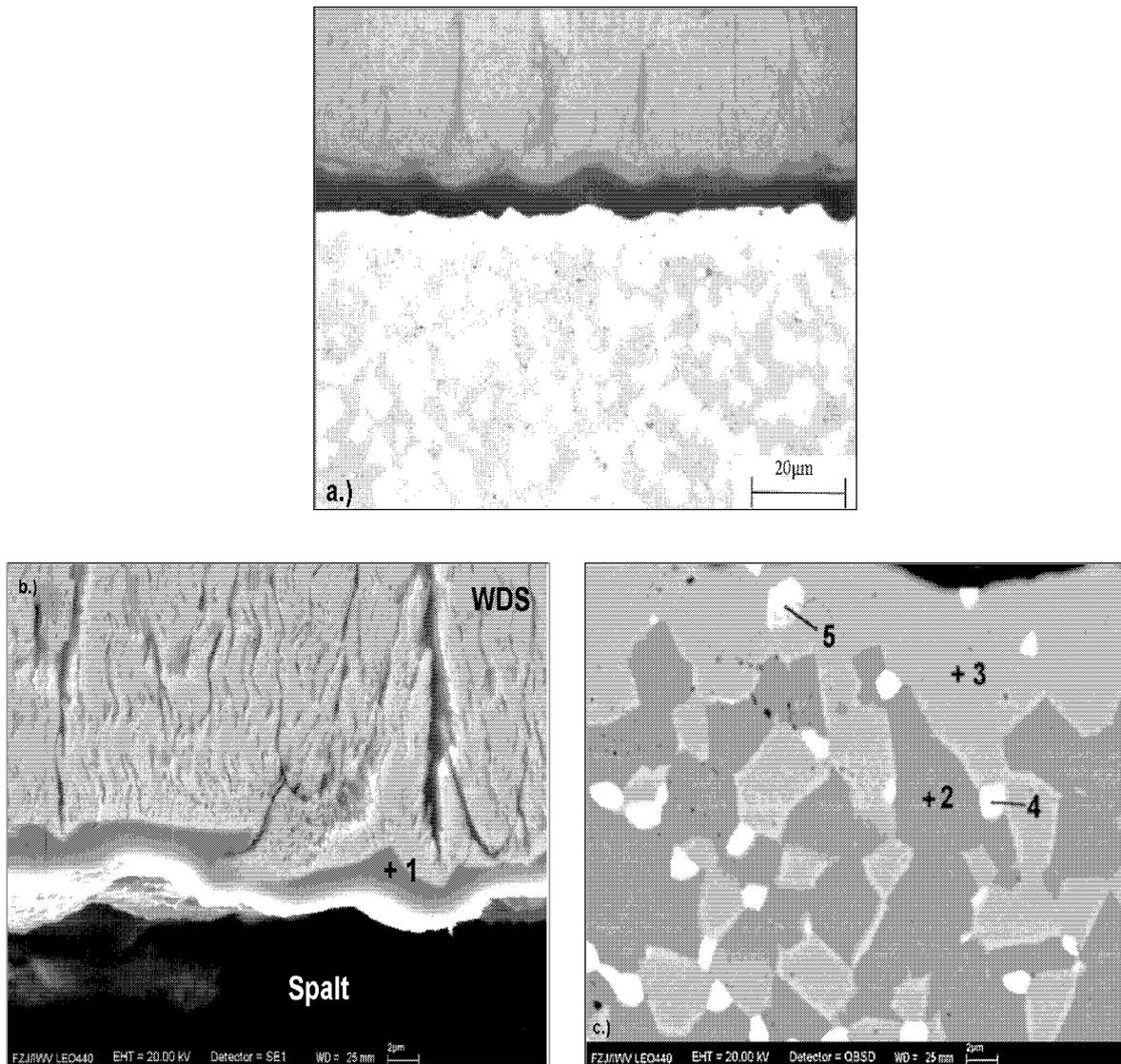


Abb. 90: a.) Metallographischer Querschliff und b-c.) REM-Aufnahmen der Probe FXP-3 mit Haftvermittlerschicht FMA auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 216h bei 1050°C

Analyse	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	48,39	35,72	51,61	64,28

Tab. XIX: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FMA von Probe FXP-3 nach 216h Auslagerung bei 1050°C (vgl. Abb. 90b)

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Ti		Re	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	68,19	56,98	7,07	5,88	7,69	7,25	15,89	28,90	0,89	0,91	0,27	0,07
3	51,59	48,77	14,81	13,94	24,89	26,57	4,27	8,78	0,71	0,82	3,73	1,11
4	18,19	20,78	9,97	11,35	41,17	53,11	1,72	4,29	-	-	28,91	10,42
5	4,46	4,55	1,66	1,68	75,87	87,42	0,24	0,53	0,10	0,13	17,68	5,69

Tab. XIXff: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FMA von Probe FXP-3 nach 216h Auslagerung bei 1050°C (vgl. Abb. 90c)

In Abbildung 91a ist der metallographische Querschliff der Probe FXJ-3 mit der Haftvermittlerschicht FMB nach der Präparation gezeigt. Es trat ein vollständiges Versagen der Wärmedämmschicht ein. Zu erkennen ist ein breiter, an β -Phase verarmter Bereich. Diese Probe wies mit 540h die längste Lebensdauer bei den 1050°C Versuchen auf. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß ein früheres Versagen der Keramik eintrat, ohne daß es zu einem makroskopischen Abplatzen der Wärmedämmschicht kam. Dies deutet sich durch die ausgeprägte Oxidschicht auf der Haftvermittlerschicht in der REM-Aufnahme in Abbildung 91b an. Dafür spricht weiterhin, daß bei allen anderen Proben die Oxidschicht nach dem Versagen an der Keramik gefunden wurde. In Tabelle XX sind die Ergebnisse der EDX-Messungen der HVS aufgeführt. Sie bestätigen, daß das Gefüge der in Abbildung 91c dargestellten Haftvermittlerschicht aus vier Phasen besteht. Zusätzlich zu den Hauptphasen γ + β treten wieder die Cr-reichen Ausscheidungen α und σ auf. Bereits nach dieser kurzen Laufzeit finden sich deutliche Mengen von Titan in der Haftvermittlerschicht.

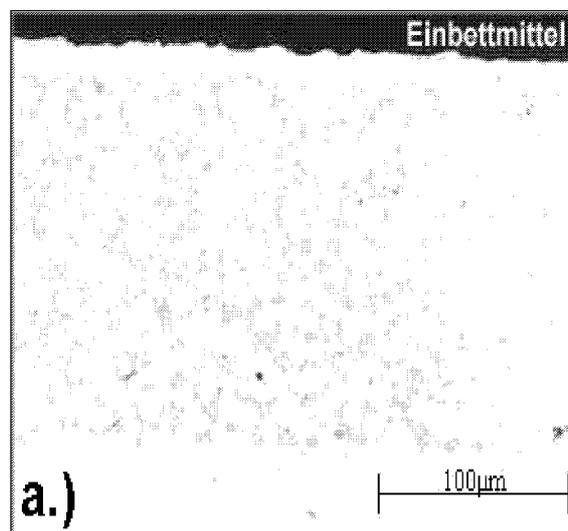


Abb. 91: a.) Metallographischer Querschliff und b-c.) REM-Aufnahmen der Probe FXJ-3 mit Haftvermittlerschicht FMB auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 540h bei 1050°C

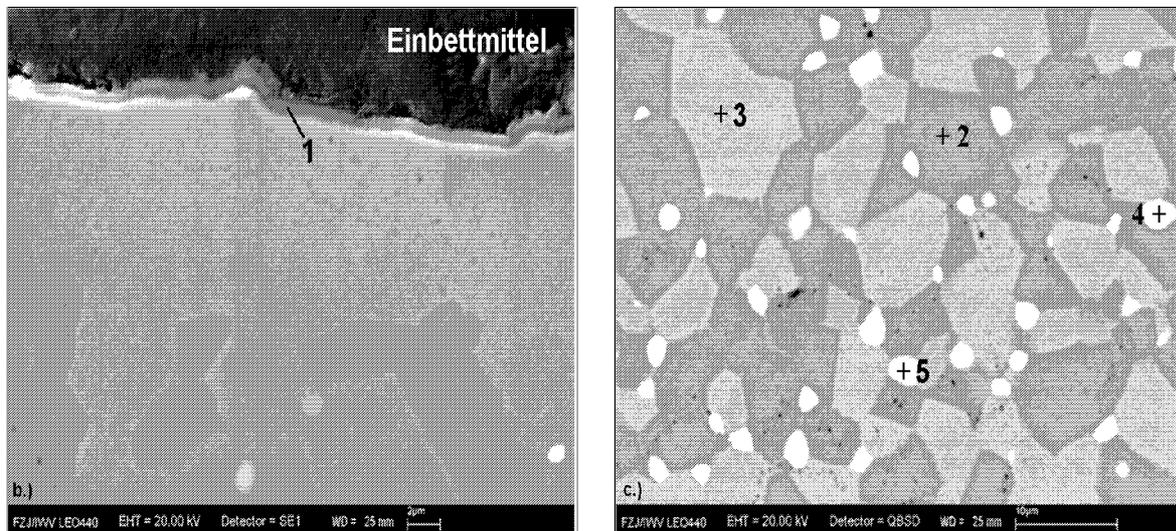


Abb. 91ff: a.) Metallographischer Querschliff und b-c.) REM-Aufnahmen der Probe FXJ-3 mit Haftvermittlerschicht FMB auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 540h bei 1050°C

Analyse	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	48,73	36,03	51,27	63,97

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Re		Ti	
	m/o	a/o	m/o	a/o								
2	66,47	55,96	7,22	6,05	7,62	7,25	16,08	29,46	0,10	0,03	0,79	0,81
3	54,43	51,67	13,31	12,59	22,34	23,95	5,01	10,35	3,23	0,97	-	-
4	14,44	18,85	9,33	12,13	34,34	50,61	0,40	1,14	41,33	17,01	0,17	0,27
5	11,15	12,02	2,09	2,24	63,63	77,46	0,21	0,49	22,92	7,79	-	-

Tab. XX: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FMB von Probe FXJ-3 nach 540h Auslagerung bei 1050°C (vgl. Abb. 91b und 91c)

Der Querschliff nach metallographischer Präparation für die Schicht *FMC* ist in Abbildung 92a gezeigt. Die keramische Deckschicht versagte bei der Probe FXN-3 nach einer Auslagerungsdauer von 180h. In Abbildung 92b ist das Rückstreubild der Wärmedämmschicht mit der Oxidschicht dargestellt. Dabei handelt es sich erneut um Al_2O_3 . Das Rückstreubild der HVS findet sich in Abbildung 92c. Wie schon bei den anderen MCrAlY-Schichten mit 3 Massen-% Re, findet sich auch hier ein Gefüge, daß aus den bekannten vier Phasen (γ , β , α und σ) besteht. Die Zusammensetzungen sind der Tabelle XXI zu entnehmen.

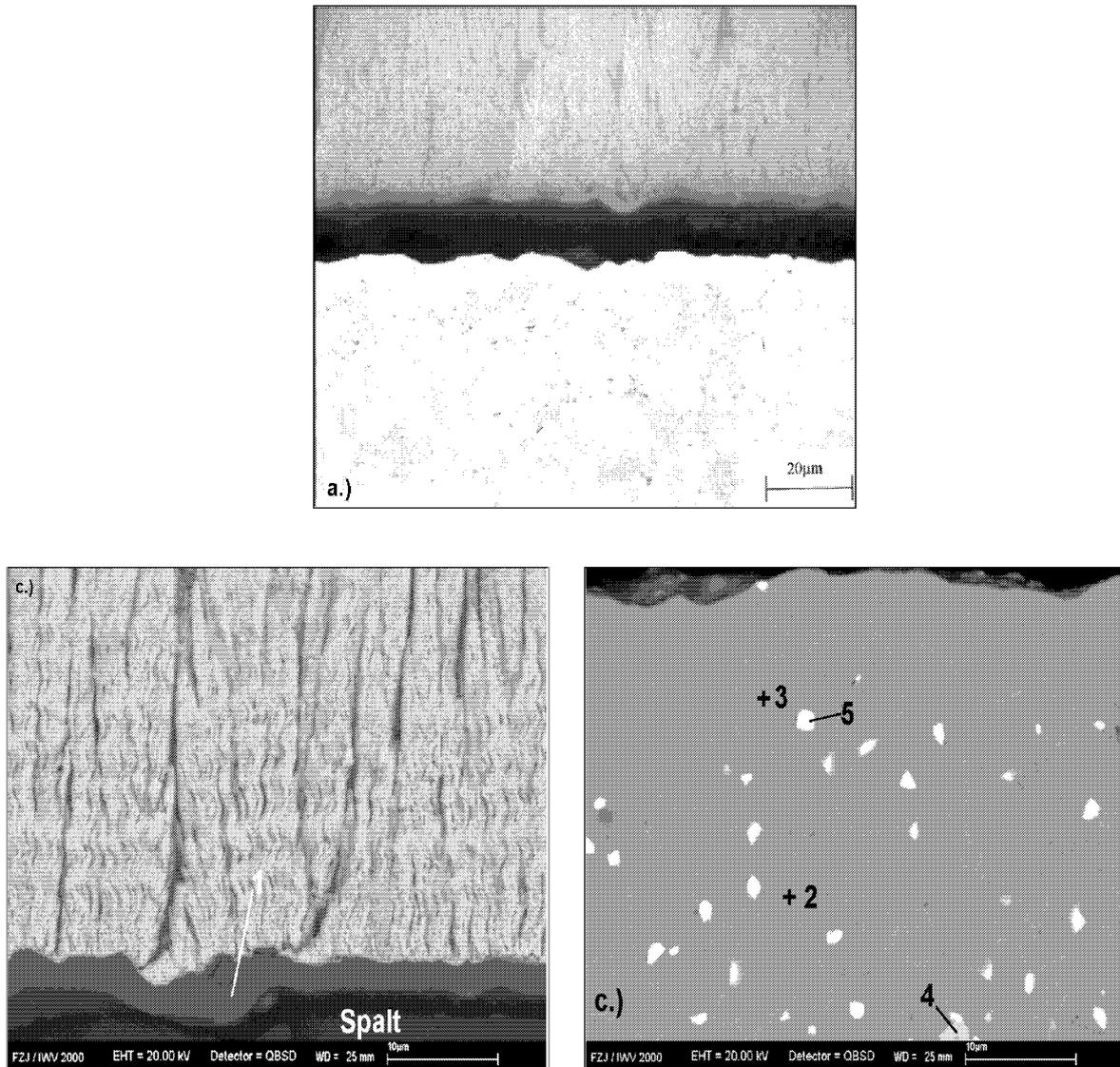


Abb. 92: a.) Metallographischer Querschliff und b-c.) REM-Aufnahmen der Probe FXN-3 mit Haftvermittlerschicht FMC auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 180h bei 1050°C

Analyse	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	48,84	36,15	51,16	63,85

Tab. XXI: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FMC von Probe FXN-3 nach 180h Auslagerung bei 1050°C (vgl. Abb. 92b)

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Ti		Re	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	54,57	51,01	13,25	12,34	24,07	25,41	4,81	9,79	0,56	0,64	2,74	0,81
3	66,84	54,90	7,40	6,06	7,25	6,72	17,53	31,32	0,99	1,00	-	-
4	6,63	7,06	2,03	2,15	69,40	83,42	-	-	-	-	21,95	7,37
5	14,44	18,52	8,95	11,43	36,04	52,18	0,62	1,72	-	-	39,95	16,15

Tab. XXIIff: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FMC von Probe FXN-3 nach 180h Auslagerung bei 1050°C (vgl. Abb. 92c)

Die Probe FXH-3 mit der Ni-Basis Schicht **FUB** ohne Zusätze von Rhenium erreichte bei 1050°C eine Lebensdauer von 360h. Der metallographische Querschliff ist in Abbildung 93a abgebildet. Wie bereits zuvor haftet das Oxid an der keramischen Deckschicht. Die Abbildung 93b zeigt eine REM-Aufnahme der Wärmedämmschicht. Neben den oxidschichtbildenden Elementen wurden zusätzlich Einschlüsse von Yttriumaluminat ausgemacht. Aus Tabelle XXII gehen die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen der in Abbildung 93c gezeigten MCrAlY hervor. Wie schon bei den 1000°C Versuchen handelt es sich auch hier um ein zweiphasiges Gefüge aus der γ -Matrix und der β -Phase. In beiden Phasen wurden deutliche Anteile von Titan nachgewiesen.

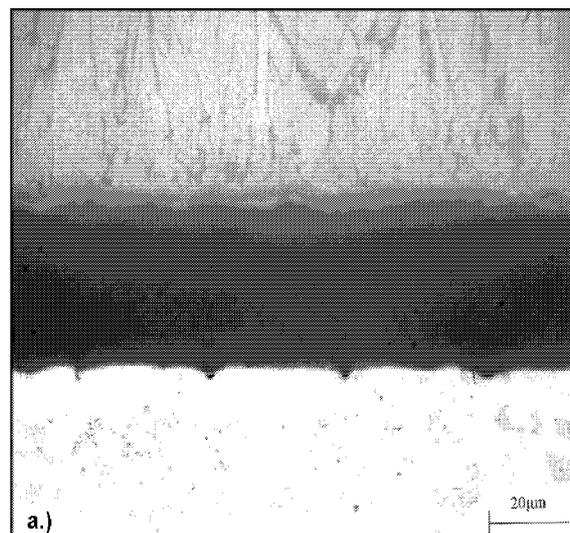


Abb. 93: a.) Metallographischer Querschliff und b-c.) REM-Aufnahmen der Probe FXH-3 mit Haftvermittlerschicht FUB auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 360h bei 1050°C

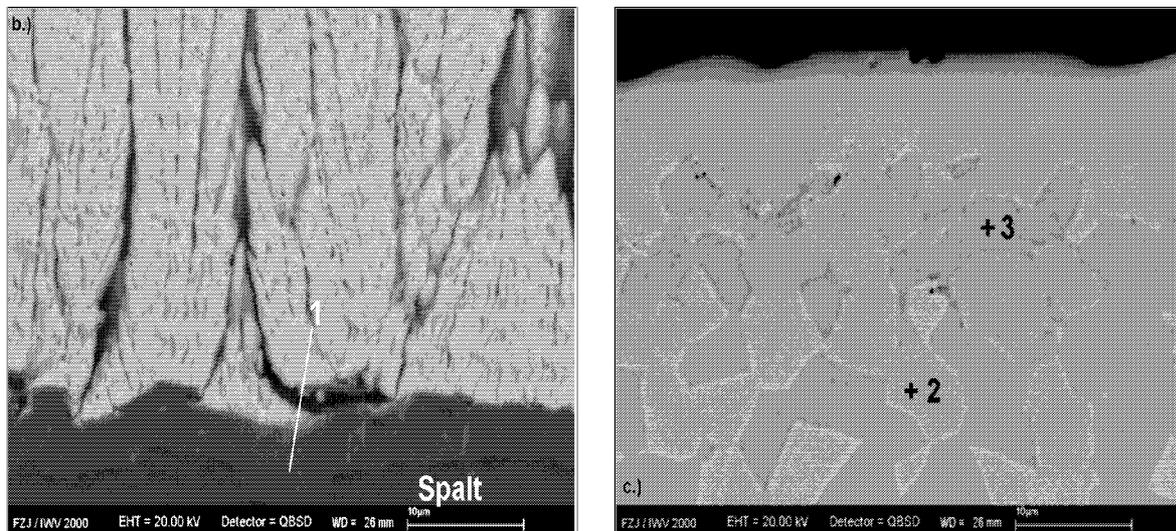


Abb. 93ff: a.) Metallographischer Querschliff und b-c.) REM-Aufnahmen der Probe FXH-3 mit Haftvermittlerschicht FUB auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 360h bei 1050°C

Analyse	Al		O		Zr		Y	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
1	42,54	30,95	56,01	68,73	0,56	0,12	0,89	0,20

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Ti	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	53,74	49,32	12,93	11,82	28,23	29,26	4,42	8,84	0,67	0,76
3	67,33	55,65	6,04	4,98	8,79	8,20	16,68	30,00	1,16	1,17

Tab. XXII: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FUB von Probe FXH-3 nach 360h Auslagerung bei 1050°C (vgl. Abb. 93b und 93c)

Der metallographische Querschliff von FXK-3 in Abbildung 94a zeigt das typische Versagensbild, bei dem die Oxidschicht an der Keramik haftet. Die Wärmedämmschicht versagte bei der Schicht *FUC* nach einer Auslagerungsdauer von 324h. Die REM-Aufnahme in Abbildung 94b zeigt einige Poren innerhalb der Oxidschicht, bei der es sich um Al_2O_3 handelt. Die Aufnahme in Abbildung 94c zeigt, daß die Haftvermittlerschicht aus einem zweiphasigen Gefüge besteht. Die EDX-Analysen aus Tabelle XXIII identifizieren sie als γ -Matrix mit der darin eingebetteten β -Phase.

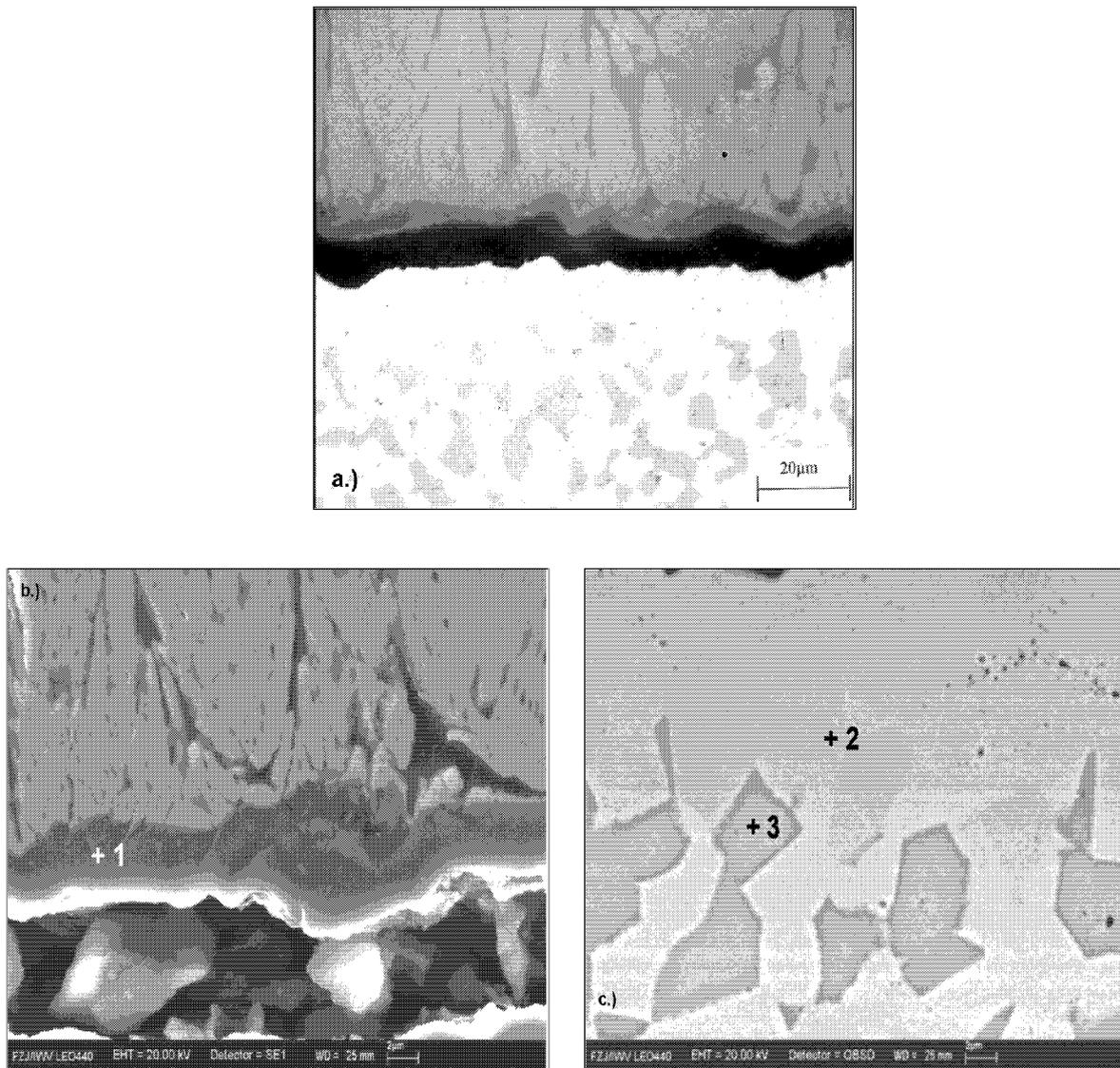


Abb. 94: a.) Metallographischer Querschliff und b-c.) REM-Aufnahmen der Probe FXK-3 mit Haftvermittlerschicht FUC auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 324h bei 1050°C

Analyse	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	48,35	35,68	51,65	64,32

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Re		Y	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	58,44	54,52	12,73	11,83	21,15	22,28	5,25	10,65	2,43	0,71	-	-
3	69,07	56,91	6,02	4,94	6,76	6,29	17,66	31,66	0,22	0,06	0,27	0,15

Tab. XXIII: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FUC von Probe FXK-3 nach 324h Auslagerung bei 1050°C (vgl. Abb. 94b und 94c)

Bei der Probe FXL-3 mit der Haftvermittlerschicht *FUD* trat ein Abplatzen der Keramik nach 360h ein. Das im Anschluß an die Präparation aufgenommene Bild in Abbildung 95a zeigt, daß die Haftvermittlerschicht im oberen Bereich an β -Phase verarmt ist. Die Oxidschicht haftet wieder an der WDS. Aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 95b wird ersichtlich, daß im oberen Bereich des Oxides an der Grenze zur Keramik vereinzelt Poren auftreten. Die Analyse bestätigt die Bildung von Aluminiumoxid. Das Gefüge der MCrAlY besteht aus drei Phasen, wie aus dem REM-Bild der Abbildung 95c entnommen werden kann. Die EDX-Messungen in Tabelle XXIV identifizieren diese als γ und β . Zusätzlich weist die Schicht FUD mit 1,5 Massen-% Rhenium und 23 Massen-% Chrom noch die α -Phase auf. Sie konnte in der MCrAlY-Schicht FUD, die ebenfalls 1,5 Massen-% Re jedoch nur 17 Massen-% Cr enthält, nicht nachgewiesen werden.

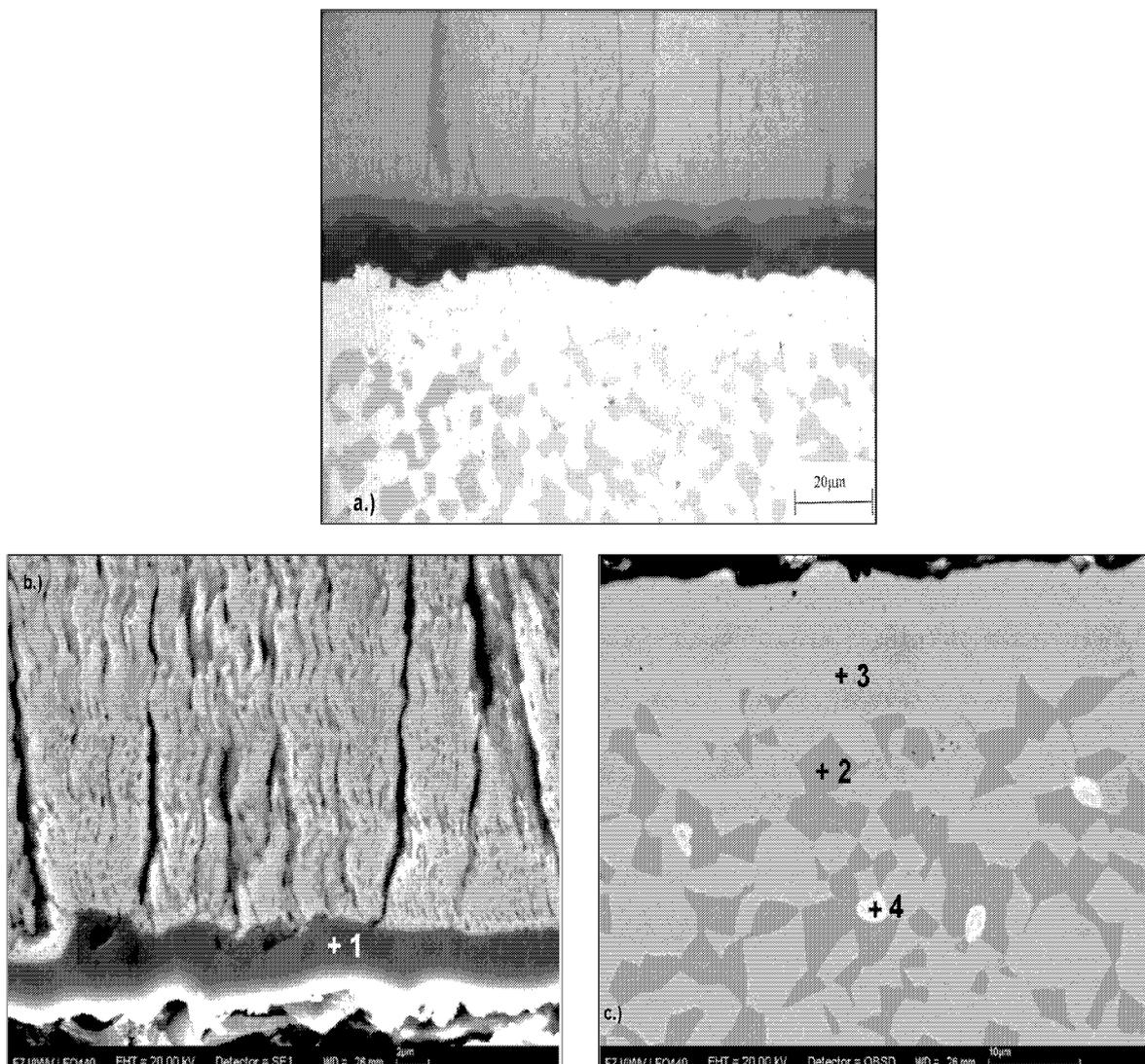


Abb. 95: a.) Metallographischer Querschliff und b-c.) REM-Aufnahmen der Probe FXL-3 mit Haftvermittlerschicht FUD auf PWA 1483 und EB-PVD WDS nach 360h bei 1050°C

Analyse	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	48,47	35,79	51,53	64,21

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Ti		Re	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	68,34	56,97	6,51	5,41	8,89	8,37	15,95	28,94	0,30	0,31	-	-
3	53,62	50,04	12,28	11,42	26,71	28,15	4,37	8,88	0,72	0,83	2,29	0,67
4	8,60	8,83	1,93	1,97	71,13	82,47	0,38	0,84	0,08	0,10	17,88	5,79

Tab. XXIV: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FUD von Probe FXL-3 nach 360h Auslagerung bei 1050°C (vgl. Abb. 95b und 95c)

6.5.5 Diskussion der Ergebnisse von Lebensdaueruntersuchungen an Proben mit Wärmedämmschichten bei 1000°C und 1050°C

Die Ergebnisse der zyklischen Versuche bei 1000°C zeigen die längsten Lebensdauern bei der Co-Basis Haftvermittlerschicht FUE (>3024h) gefolgt von der Probe FXH-2 mit der Ni-Basis MCrAlY FUB (2662h). Beide MCrAlY's enthalten kein Rhenium. Im mittleren Bereich der Lebensdauern sind die Proben FUC und FUD, beide mit 1,5 Massen-% Re, angesiedelt. Dabei erreichte die WDS-Probe mit der HVS FUC, in deren Gefüge keine σ -Phase auftrat, eine Lebensdauer von 2052h. Im Gegensatz dazu wurden bei der Probe mit der HVS FUD, bedingt durch den höheren Cr-Gehalt, vereinzelte σ -Ausscheidungen im Gefüge detektiert. Sie erreichte mit 1152h nur etwa die Hälfte der Laufzeit von Probe FUC. Die geringsten Laufzeiten erreichten Proben mit Haftvermittlerschichten, die 3 Massen-% Re enthalten. Aus den REM-Analysen der Oxidschichten von diesen Haftvermittlerschichten mit 0,2 Massen-% Y ging hervor, daß eine dünne, reine Al₂O₃-Schicht auf den Proben aufgewachsen war. Weitere Einschlüsse in Form von Yttriumaluminaten konnten nur vereinzelt festgestellt werden. Im Gegensatz dazu finden sich bei allen Haftvermittlerschichten mit 0,6 Massen-% Y in der Al₂O₃-Schicht zusätzlich Yttriumaluminat. Dies wurde bereits bei den XRD-Untersuchungen an freistehenden Schichten (Kapitel 6.3.1) festgestellt und hier durch REM-Messungen belegt. Die Lebensdauern der Wärmedämmschichten stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen an freistehenden MCrAlY-Schichten in Kapitel 6. Dort zeigten die Schichtwerkstoffe mit 3 Massen-% Re und 0,2 Massen-% Y die geringsten Massenänderungen und k_p -Werte (vgl. Tab. XXV). Ein Versagen der Oxidschicht bei diesen freistehenden Schichten während zyklischer Versuchsführung bei 1000°C bis 1000h konnte nicht festgestellt werden. Bei den Versuchen an freistehenden Schichten in Kapitel 6.2 wies die Co-Basis-Schicht FUE relativ hohe Massenänderungen auf. Gleichzeitig zeigte die WDS-Probe mit eben dieser MCrAlY-Schicht als Haftvermittlerschicht die längste Lebensdauer. Die Ergebnisse belegen somit, daß die Dicke der aufgewachsenen Oxidschicht nicht als einziges Kriterium für das Versagen einer Wärmedämmschicht herangezogen werden kann.

		MCrAlY-Charge									
		FMA	FMB	FMC	FUB	FUC	FUD	FUE	FTR	FTU	
Freistehende Schichten	k_p [$g^2 / cm^4 \cdot s$] 1000°C, iso.	$3 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-13}$	
	k_p [$g^2 / cm^4 \cdot s$] 1050°C, iso.	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$4,5 \cdot 10^{-13}$	$7 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-13}$	$8 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-13}$	
	$t_{abplatzen}$ 1050°C	1600h	1800h	1500h	1500h	480h	1100h	1500h	-	1600h	
WDS-beschichtete Proben	WDS-Lebensdauer 1000°C, zykl.	900h	540h	684h	2662h	2052h	1152h	>3024h	>2052h	1512h	
	WDS-Lebensdauer 1050°C, zykl.	216h	540h	180h	360h	324h	360h	-	1980h	540h	

Tab. XXV: Zusammenfassung der Oxidationsraten freistehender Schichten sowie Lebensdauern ($t_{abplatzen}$) von freistehenden Schichten in zyklischen Versuchen bei 1050°C (vgl. Abb. 70). Zusätzlich sind die Laufzeiten von Proben mit EB-PVD Wärmedämmschicht bei 1000°C und 1050°C aufgetragen. Die k_p -Werte wurden nach 50h ermittelt

Mit Ausnahme der Probe mit der Haftvermittlerschicht FTR trat bei 1050°C ein rasches Versagen der WDS bei allen Proben ein. Wiederum platzte die Keramiksicht auf den Haftvermittlerschichten FMA und FMB mit 0,2 Massen-% Y und 3 Massen-% Re zuerst ab. Wie bereits erwähnt, stellt die HVS FMC eine Ausnahme dar. Jedoch lassen die bereits genannten Gründe (Kapitel 6.5.4) vermuten, daß die Probe zu einem früheren Zeitpunkt versagt hat. Wie schon bei 1000°C zeigt die Probe mit der MCrAlY-Schicht FUB ohne Re eine etwas längere Lebensdauer als die Probe mit der Haftvermittlerschicht FUC. Ein Vergleich zwischen dem Beginn des Abplatzens ($t_{\text{abplatzen}}$) bei freistehenden Schichten und den WDS-Lebensdauern bei 1050°C in Tabelle XXV zeigt, daß die WDS-beschichteten Proben ein früheres Versagen zeigen als die Oxiddeckschichten auf freistehenden MCrAlY-Schichten.

Obwohl viele Faktoren zum Versagen der WDS beitragen, wird das Abplatzen letztendlich durch Unterschiede zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen Bereiche (WDS, HVS, TGO) initiiert. Um zu überprüfen, ob der Wärmeausdehnungskoeffizient der MCrAlY-Schichten einen Einfluß auf das Versagen der WDS ausübt, erfolgten Messungen zur Bestimmung des Ausdehnungsverhaltens aller HVS. In Abbildung 96 sind die technischen Wärmeausdehnungskoeffizienten der untersuchten Haftvermittlerschichten dargestellt. Die Messungen erfolgten im Anschluß an eine Glühung von 2h bei 1100°C in Argon. Die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der MCrAlY-Schicht FMC wurde ohne vorhergehende Wärmebehandlung durchgeführt, daher wird hier auf eine weitere Darstellung verzichtet. Da die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Schichten FMA und FMB einen nahezu gleichen Verlauf aufwiesen, wird in Abbildung 96 stellvertretend der Ausdehnungskoeffizient von FMA gezeigt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Ausdehnungskoeffizienten für die Haftvermittlerschichten mit 0,2 Massen-% Y und Re (FMA und FMB) im unteren Temperaturbereich niedriger sind als bei den anderen Schichten. Ab etwa 800°C kommt es zu einem deutlichen Anstieg in den CTE-Werten, der eine Phasenumwandlung im Gefüge der Schicht andeutet. Eine zweite Gruppe, die einen vergleichbaren Verlauf in den Ausdehnungskoeffizienten aufweist, stellen die NiCoCrAlY-Schichten FUB, FUC und FUD dar. Von dieser Gruppe wird in Abbildung 96 stellvertretend der Ausdehnungskoeffizient von FUB gezeigt. Diese Gruppe weist einen geringeren Anfangswert als die Schichten FMA und FMB auf, jedoch ist der Anstieg bei ca. 800°C stärker ausgeprägt als bei den Haftvermittlerschichten FMA und FMB und sie erreichen höhere Endwerte. Die beiden Co-Basis-Schichten FUE und FTR weisen einen nahezu linearen Verlauf mit moderatem Anstieg der CTE's auf.

Eine Schlußfolgerung aus den Messungen ist, daß keine direkte Korrelation zwischen dem makroskopischen Wärmeausdehnungskoeffizienten der MCrAlY-Schicht und der Lebensdauer der Wärmedämmschicht vorliegt. Die Schichten mit den höchsten CTE-Werten beim Ausdehnungskoeffizienten bei 1000°C (FUB, FUC, FUD) erreichen längere WDS-Laufzeiten als die Schichten FMA und FMB.

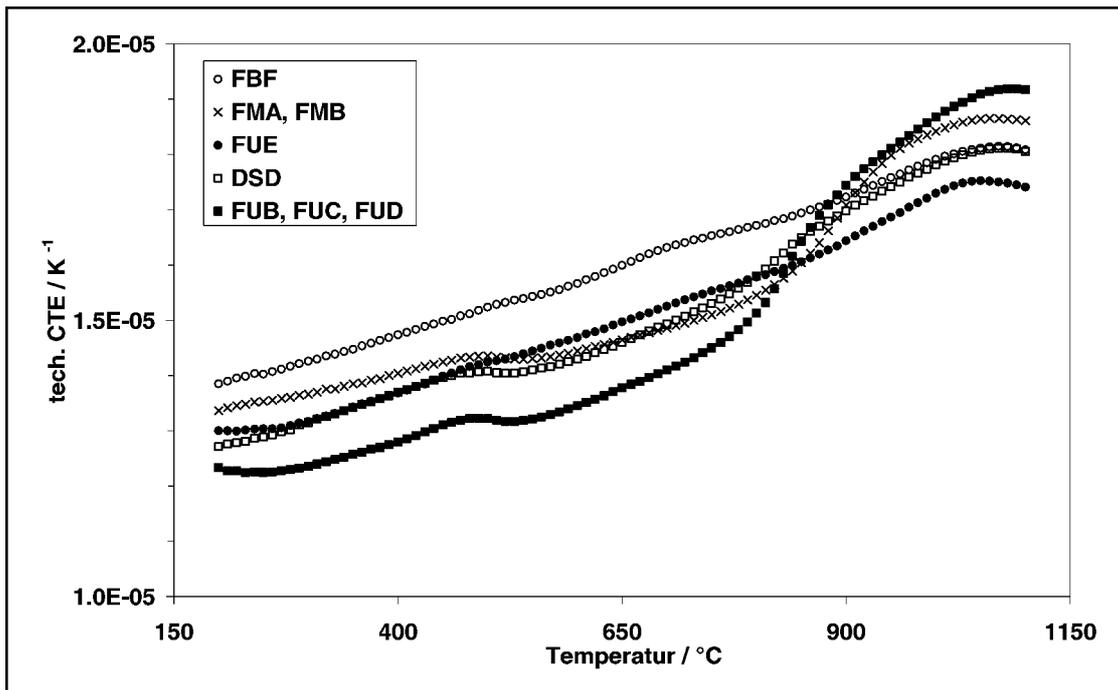


Abb. 96: Technischer Wärmeausdehnungskoeffizient der Haftvermittlerschichten nach Glühung in Ar für 2h bei 1100°C

Wie bereits angedeutet, ist neben dem Wärmeausdehnungskoeffizienten ein weiterer Unterschied zwischen den Proben mit hohen Re-Gehalten (ca. 5 Massen-%) und den Proben ohne bzw. mit geringen Re-Anteilen (< 2 Massen-%) im Gefüge der Haftvermittlerschichten zu finden. Dabei treten in den Schichten mit höherem Rhenium-Gehalt deutliche Mengen an α - und σ -Phase auf. Bedingt durch die Verarmung an β -Phase findet sich in einem Bereich an der Oberfläche der MCrAlY unterhalb der TGO ein schmaler Saum aus γ -Matrix, in den Cr-reiche Phasen (σ/α) eingelagert sind. Die σ/α -Phasen sollten dabei einen wesentlich kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen als die sie umgebende γ -Phase. Beim Abkühlen von Auslagerungstemperatur zieht sich die Matrix stärker zusammen als z.B. die σ -Phase. Wenn sich eine derart Cr-reiche Phase an der Grenzfläche zwischen Haftvermittlerschicht und Oxid befindet, können die auftretenden Spannungen evtl. eine Rißinitiierung im Oxid zur Folge haben (Abb. 97).

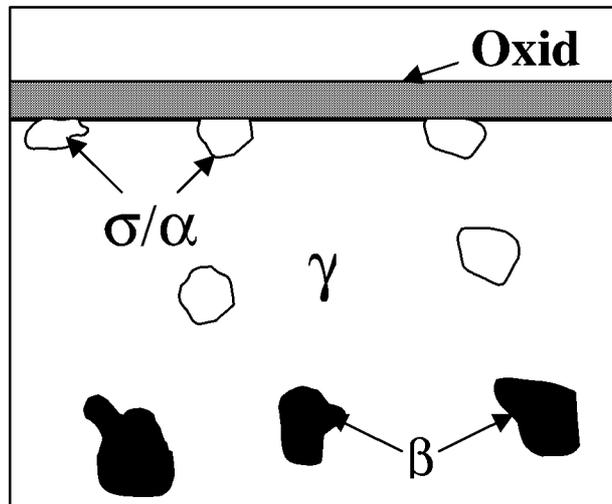


Abb. 97: Schematische Darstellung der im oberen Bereich an β -Phase verarmten Haftvermittlerschicht mit Cr-reichen σ -Phasen an der Grenze zur Oxidschicht als möglicher Rißauslöser bei Temperaturzyklierung

Um dies zu überprüfen, wurde die σ -Phase separat hergestellt und anschließend der CTE bestimmt. Die Herstellung der σ -Phase erfolgte auf schmelzmetallurgischem Wege. Die Zusammensetzung entspricht einem Mittelwert aus mehreren EDX-Analysen an Proben nach schneller Abkühlung bei 1000°C. Im Anschluß an das Vermischen der reinen Ausgangselemente erfolgte das Schmelzen im Induktionsofen unter Argon. Nach der Probenherstellung erfolgte die chemische Analyse der Zusammensetzung, die in Tab. XXVI zusammengefaßt ist. Zwischen der nominell geforderten und der realen Zusammensetzung findet sich eine gute Übereinstimmung. Sonstige Elemente lagen nur in geringen Spuren von <0,01 Massen-% vor.

	Cr	Re	Ni	Co	Y	Al
Nominell	37,38	24,1	9,29	16,95	11,5	0,78
Analysiert	36,3	23,0	9,50	16,9	11,6	0,82

Tab. XXVI: Nominelle und analysierte Zusammensetzung der schmelzmetallurgisch hergestellten σ -Phase

Ein Vergleich der differentiellen Wärmeausdehnungskoeffizienten von γ -, β -, σ -Phase und α -Chrom ist in Abbildung 98 gezeigt. Die Werte für γ - und β -Phase entstammen der Arbeit von Vosberg [136], der Ausdehnungskoeffizient für α -Chrom wurde [137] entnommen. Im unteren Temperaturbereich findet sich lediglich ein geringer Unterschied zwischen den Kurven. Ab etwa 800°C steigt der Ausdehnungskoeffizient für die γ -Phase sprunghaft an, was

auf eine Phasenumwandlung im Gefüge hindeutet. Beim Aufheizen der γ -Phase löst sich dabei die γ' -Phase auf. Anhand der Abbildung 99 wird dieser Effekt verdeutlicht.

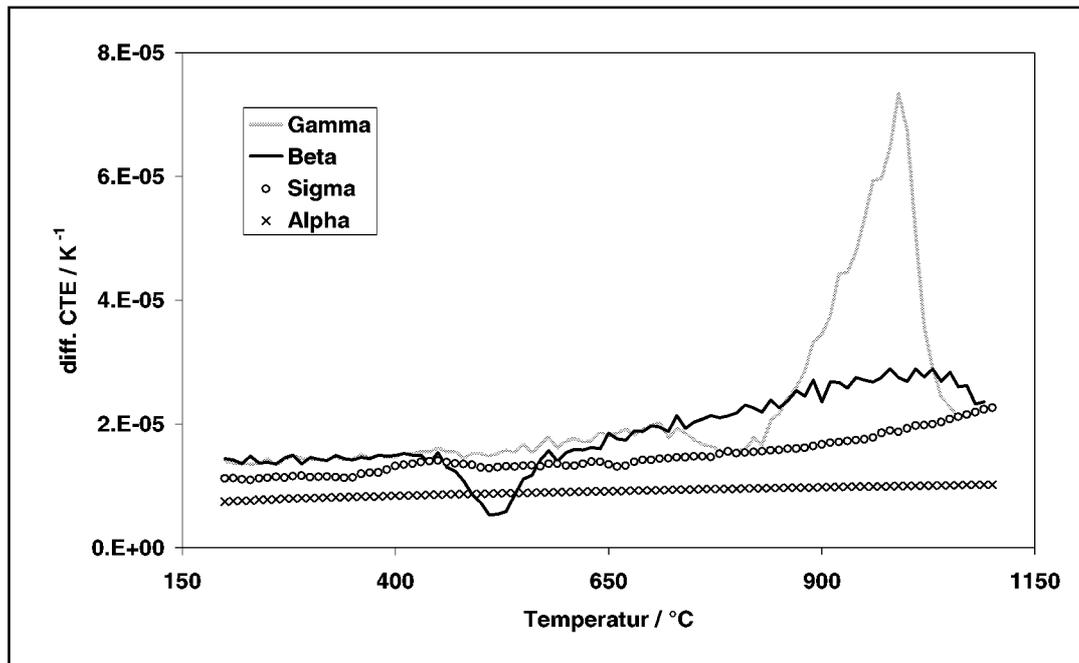


Abb. 98: Differentielle Wärmeausdehnungskoeffizienten von γ -, β -, σ -Phase und α -Chrom zeigt einen durch Phasenumwandlung bedingten Anstieg des γ Peaks ab ca. 800°C

Die Phasenumwandlung kann bei der in Abbildung 99 dargestellten Schicht (Ni-17Cr-6Al-0.4Y) erkannt werden. Die Proben wurden bei 950°C und 1050°C für 72h ausgelagert und anschließend abgeschreckt, wodurch die bei Auslagerungstemperatur eingestellte Mikrostruktur eingefroren werden sollte [138]. Abbildung 99a zeigt die Probe nach Auslagerung bei 950°C. Ihr Gefüge besteht aus der helleren γ -Phase in der die dunklere, stengelförmige γ' -Phase eingebettet ist. Mit Steigerung der Temperatur auf 1050°C (Abb. 99b) löst sich die γ' -Phase auf und konnte im Gefüge lediglich in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden. Entlang der Korngrenze scheidet sich Ni-Y aus.

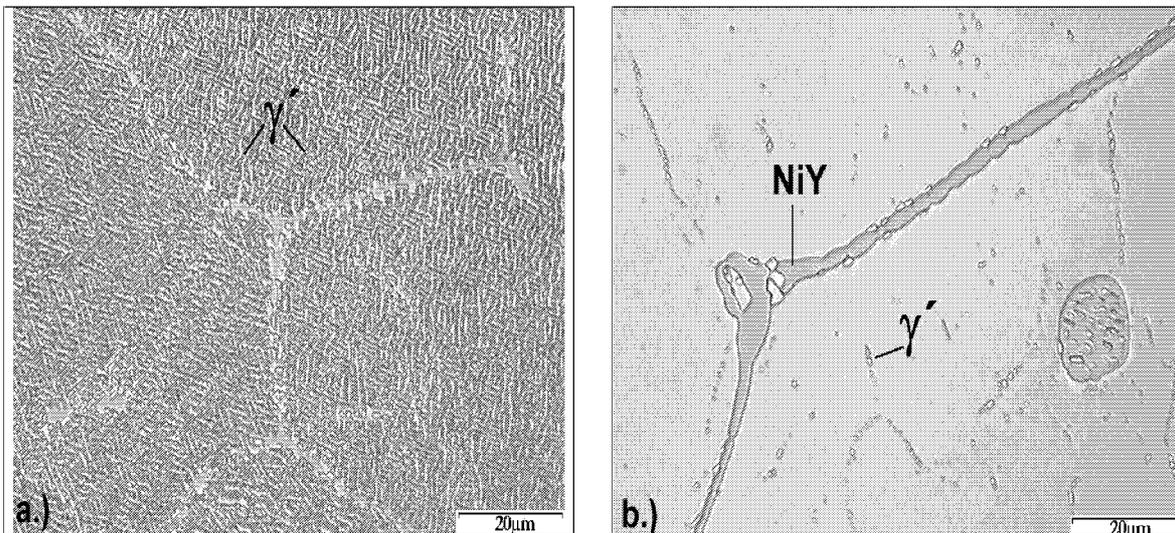


Abb. 99: Gefüge einer Ni-17Cr-6Al-0.4Y-Schicht nach Abschreckung von a.) 950°C und b.) 1050°C. Das Gefüge von a.) besteht aus γ (hell) und γ' (dunkel) wohingegen sich in Probe b.) die γ' -Phase nahezu vollständig aufgelöst hat [138]

Eine weitere Fragestellung die sich aus Abbildung 97 ergibt, ist die nach der festigkeitssteigernden Wirkung der Cr-reichen Phasen in der an β -Phase verarmten Zone. Es ist denkbar, daß die Cr-reichen Phasen, bzw. wie zuvor beschrieben γ' , das aus der Umwandlung von γ stammt, zu einer Mischkristallhärtung in der duktilen γ -Matrix beitragen und somit eine Verfestigung der Schicht zur Folge haben. Von Evans et. al. [139] wird vorgeschlagen, daß es für die Vermeidung von Fehlern im Oxid (Poren, Mikrorisse) beim Thermozyklieren wichtig ist, daß Spannungen in der isothermen Haltephase und / oder während des Abkühlens abgebaut werden können. Daraus folgt, daß es für die Haftungsverbesserung der Oxidschicht günstiger wäre, eine kriechweiche MCrAlY-Schicht zu verwenden. Für diese Theorie spricht, daß die Schichten mit Cr-reichen Ausscheidungen schneller versagten als die (duktileren) Schichten mit einer zweiphasigen Mikrostruktur wie FTR, FUB und FUE.

Wie bereits bekannt (Abb. 98), kann die γ' -Auflösung zu einem Anstieg in der CTE-Kurve beitragen. Durch ein schnelles Abschrecken hingegen kann sich kein Gleichgewicht einstellen und die Mikrostruktur bei hoher Temperatur wird eingefroren. Da keine Phasenumwandlung stattfindet, kann der CTE durch das schnelle Abschrecken bei einer festen MCrAlY-Schicht auf einem deutlich höheren Niveau liegen als dies bei langsamer Abkühlung der Fall wäre (Kurve 1 in Abb. 100). Bei einem kriechweichen Substrat findet hingegen durch Relaxation ein Abbau von Spannungen statt, wodurch die CTE-Werte (Kurve 2) tiefer liegen werden als im Fall der festen MCrAlY. Unter der Annahme, daß ein Spannungsabbau im Substrat zu

einer Reduzierung der Fehlstellen im Oxid beiträgt, ist somit eine kriechweiche MCrAlY geeigneter als Haftvermittlerschicht.

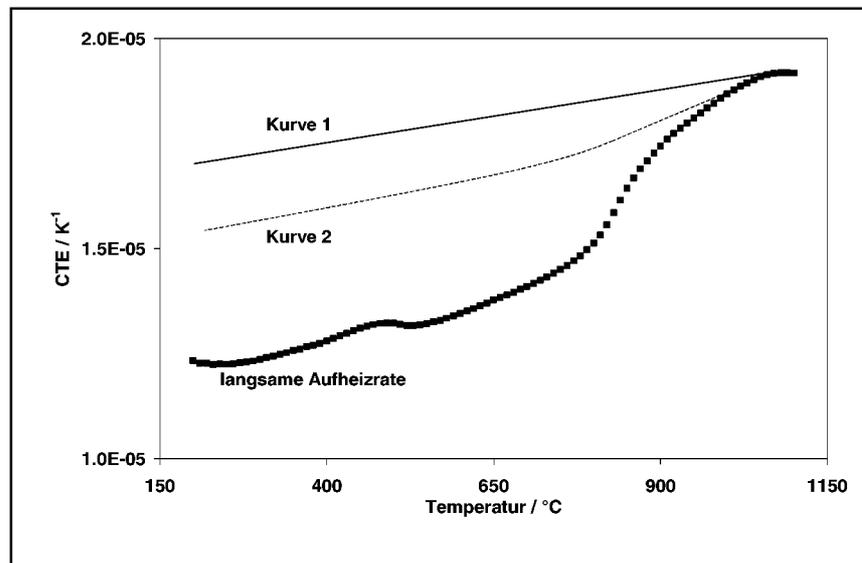


Abb. 100: Technischer CTE (Punkte) einer MCrAlY-Schicht bei langsamer Abkühlung und mögliches Verhalten bei schneller Abkühlung (Kurve 1) für eine feste MCrAlY-Schicht und für eine kriechweiche Schicht (Kurve 2).

Die hier untersuchten MCrAlY-Schichten weisen neben einer großen Streubreite in den Laufzeiten keine Korrelation zwischen der Oxidationsrate und der Lebensdauer von WDS-beschichteten Systemen auf. Als mögliche Gründe hierfür kommen u. a. die folgenden Punkte in Frage:

- Nicht reproduzierbare Oberflächenzustände bei der HVS
- Bildung und Umwandlung von θ - in α -Al₂O₃ vor der Aufbringung einer WDS
- Diffusion von Schwefel aus dem Grundwerkstoff zur Grenzfläche HVS / TGO
- Einfluß der Probengeometrie (Spannungsüberhöhungen an Kanten)
- Einfluß der Wärmebehandlung nach VPS-Herstellung der Haftvermittlerschichten

Daher werden im weiteren Versuche zu diesen Versagensmechanismen durchgeführt.

7 Herstellungsbedingte Beeinflussung der TGO-Zusammensetzung und Morphologie

7.1 Allgemeines

Aus den in Kapitel 6 beschriebenen Ergebnissen ging hervor, daß die Oberflächenbeschaffenheit der Haftvermittlerschicht, und hierbei im speziellen die Phasenzusammensetzung, einen deutlichen Einfluß auf die TGO-Bildung und somit möglicherweise auf die Lebensdauer der Wärmedämmschicht bei hohen Zyklertemperaturen (1000-1050°C) ausübt. Daher werden im folgenden Untersuchungen zur Modifizierung der HVS-Oberfläche durchgeführt werden. Die Versuche beinhalten Untersuchungen zur:

- Auswirkung der Wärmebehandlung / Reproduzierbarkeit der Herstellung
- Voroxidation der HVS-Oberfläche
- Aufschmelzung der HVS-Oberfläche mittels Elektronenstrahlen
- Behandlung der MCrAlY-Oberfläche mit Edelmetall

Im folgenden wird auf diese Punkte versuchstechnisch eingegangen.

7.2 Einfluß der Wärmebehandlung

7.2.1 β -Phasenreicherung während Diffusionswärmebehandlung

Bei einigen Proben trat bereits im Anlieferungszustand eine β -Phasenreicherung an der Grenzfläche zwischen der Haftvermittlerschicht und der WDS auf. In Abbildung 101 ist der Querschliff einer solchen Probe gezeigt. Deutlich erkennbar ist der nahezu kontinuierliche β -Phasensaum im oberen Bereich der MCrAlY-Schicht.

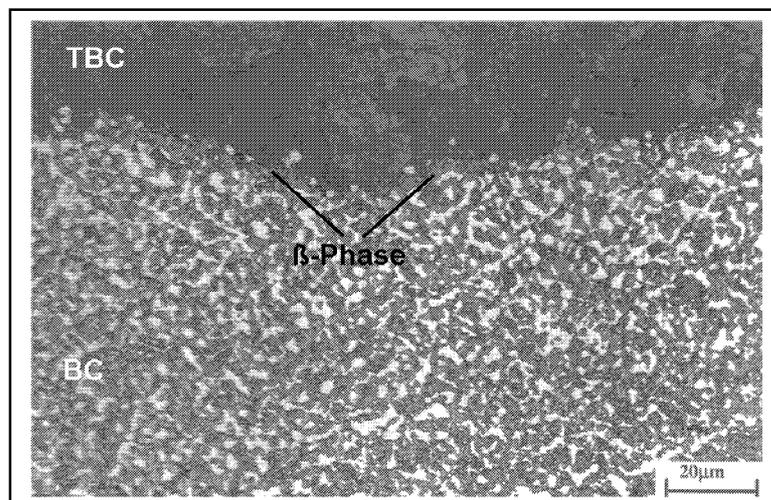


Abb. 101: Querschliff einer Probe im Anlieferungszustand mit β -Phasenreicherung an der Grenzfläche zwischen WDS und Haftvermittlerschicht

Wie bereits in Kapitel 5 beschrieben, muß der Matrix Chrom entzogen werden, um das Phasengleichgewicht ($\gamma + \beta$) in Richtung β -Phasenfeld zu verschieben. Während des Herstellungsprozesses kann dies auftreten durch Abdampfung von Chrom von der Oberfläche während der Wärmebehandlung oder während des Beschichtungsprozesses. Zur Klärung erfolgte ein weiterer Grundlagenversuch. Die Proben wurden einer typischen Wärmebehandlung für IN 738 LC unterzogen, die aus einer Glühung von 2h bei 1120°C gefolgt von 24h bei 845°C in Vakuum besteht. Als Probenmaterial wurde wieder FTR und FTU (vgl. Tab.II) gewählt. Beide Proben befanden sich gleichzeitig im Ofen, so daß veränderte Versuchsparameter ausgeschlossen werden können.

In Abbildung 102a ist der Querschliff von FTR dargestellt. Eine Anreicherung der β -Phase an der Oberfläche ist nicht zu erkennen. Dagegen zeigt sich an der Oberfläche von FTU ein ausgeprägter Saum von β -Phase (Abb. 102b). Er reicht bis in eine Tiefe von ca. 10µm.

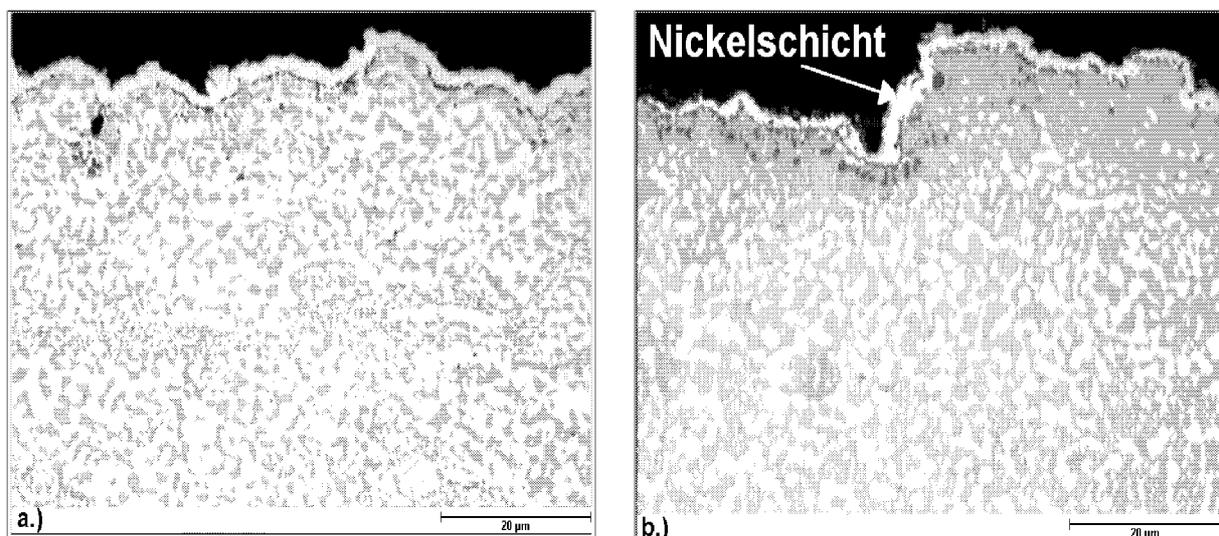


Abb. 102: Querschliff der Probe a.) FTR und b.) FTU nach Glühung bei 1100°C / 2h und 850°C / 24h in Vakuum

Je nach verwendeter Haftvermittlerschicht kann im Vakuum Chrom aus der MCrAlY-Schicht abdampfen. Für die Reproduzierbarkeit unter technischen Einsatzbedingungen kann sich das Vakuum von Charge zu Charge verändern, was einen direkten Einfluß auf die Qualität der Komponenten ausübt. In einigen Fällen wird die Wärmebehandlung nicht im Vakuum, sondern unter Schutzgas, wie z.B. Ar durchgeführt. Dabei unterscheidet sich die Verdampfungskinetik in Ar von der im Vakuum. Einen klaren Einfluß auf die Bildung von β -Phasen anreicherung übt die Zusammensetzung der Haftvermittlerschicht aus. Trotz der höheren Konzentration an Chrom innerhalb der Schicht FTR findet sich hier keine β -

Phasenreicherung an der Oberfläche der Haftvermittlerschicht. Hingegen findet sich in der Re-haltigen Schicht FTU, die einen geringeren Cr-Gehalt aufweist als die Schicht FTR, eine breite Zone in der die β -Phase angereichert ist. Wie bereits in Kapitel 5 beschrieben, kommt es durch die Zugabe von Rhenium zu den Schichten zu einer Erhöhung der Aktivität von Chrom. Diese Ergebnisse werden hier noch einmal bestätigt.

7.2.2 β -Phasenreicherung mit gleichzeitiger Carbiddbildung

Bei einigen Proben fand sich überraschenderweise eine Carbiddbildung an der MCrAlY – Oberfläche im Ausgangszustand, d.h. nach Diffusionswärmebehandlung. Wie in Abbildung 103a gezeigt, findet sich an der Außenseite der MCrAlY-Schicht bereits im Anlieferungszustand eine β -Phasenreicherung mit Carbidsaum. Eine derartige Oberflächenveränderung ist in Abbildung 103 am Beispiel der Haftvermittlerschicht FTU gezeigt. Dabei kann ausgeschlossen werden, daß der Kohlenstoff aus dem Grundwerkstoff zur Oberfläche diffundiert ist, da dieser Effekt auch bei Substraten wie PWA 1483 mit niedrigem C-Gehalt auftrat und sich in der HVS kaum Carbide befinden (Abb. 103b). Die Carbide erscheinen dabei innerhalb der MCrAlY als dunkle Punkte.

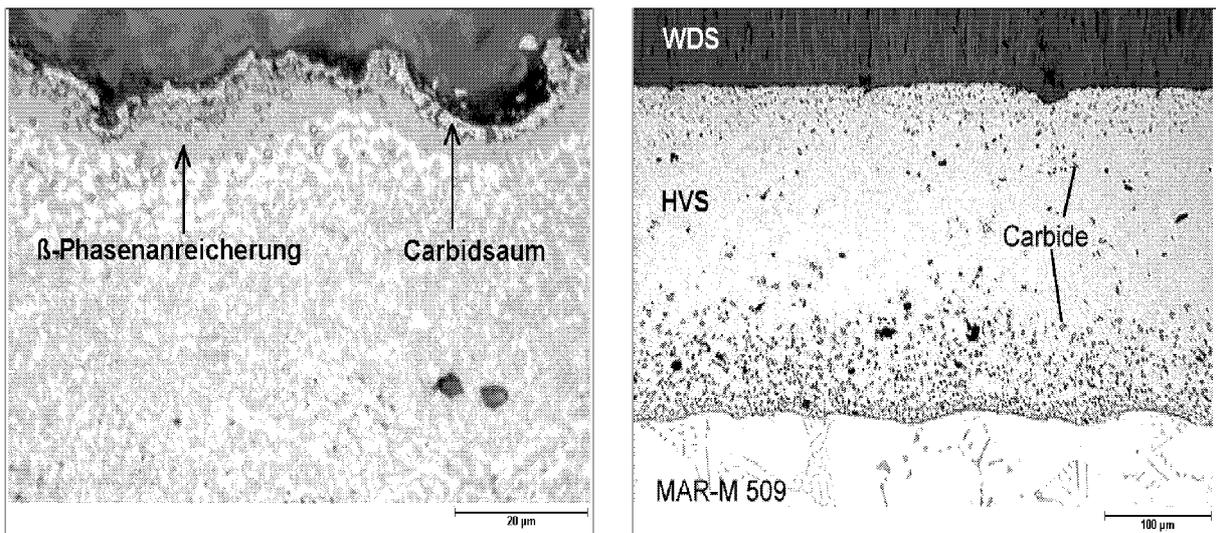


Abb. 103: a.) β -Phasenreicherung und Carbidsaum im Anlieferungszustand auf der Haftvermittlerschicht FTU und b.) Querschliff einer geätzten Probe im Anlieferungszustand

Abbildung 104 zeigt das Rückstreubild einer Probe mit der Haftvermittlerschicht FTU im Anlieferungszustand. In Tabelle XXVII sind die Analysen der einzelnen Phasen aufgeführt, die mittels Mikrosonde bestimmt wurden. Die Ergebnisse der Analysen und Mappings belegen, daß sich an der Oberfläche ein kontinuierlicher Saum aus Chromcarbid bildet. In ihm sind geringe Mengen von Rhenium gelöst. Vereinzelt sind Carbide in der

Haftvermittlerschicht anzutreffen. Die Elementverteilung für Aluminium zeigt eine Anreicherung dieses Elementes unterhalb der Carbidzone in der β -Phase.

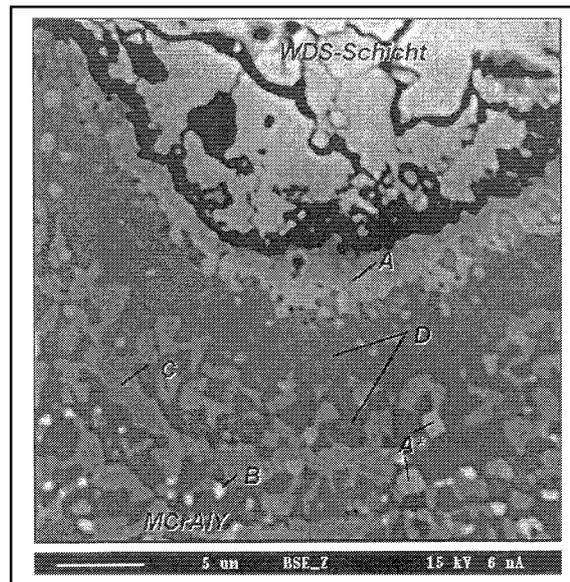


Abb. 104: Rückstreubild und Elementverteilung einer Mikrosondenuntersuchung der Schicht FTU auf MAR-M 509 im Anlieferungszustand

Phase	Ni	Co	Cr	Al	Y	Re	Si	Zr	C
A / A*	3,77	1,725	65,117	0,507	1,043	2,661	0,0303	0,021	25,294
B	31,801	10,588	35,588	13,236	0,139	4,25	0,755	0,0155	3,639
C	44,926	13,301	28,641	8,968	0,086	0,492	0,713	0,017	2,868
D	50,279	7,148	7,871	29,835	0,165	0,0	0,385	0,0245	4,304

Tab. XXVII: Analysen der Mikrosondenuntersuchung in Atom-% (vgl. Abb. 102)

Die oben aufgeführten Ergebnisse legen nahe, daß der Kohlenstoff über die Gasphase auf der MCrAlY-Oberfläche abgeschieden wurde. Als Quelle kommen z.B. graphitische Heizleitermaterialien in Frage, die in Wärmebehandlungsöfen häufig Verwendung finden.

Ein Grundlagenversuch an zwei MCrAlY-Schichten sollte zeigen, ob Kohlenstoff, der über die Gasphase transportiert wird, zu einer Carbidmorphologie mit β -Phasenreicherung führen kann. Die Proben wurden dazu gleichzeitig in einem Ofen für 24h bei 850°C geglüht. Als Atmosphärgas wurde Ar-H₂-CO benutzt. Nach Versuchsende erfolgte die metallographische Präparation mit anschließender Carbidätzung. Die Ergebnisse der Nachuntersuchung sind in den Abbildungen 105a und 105b dargestellt.

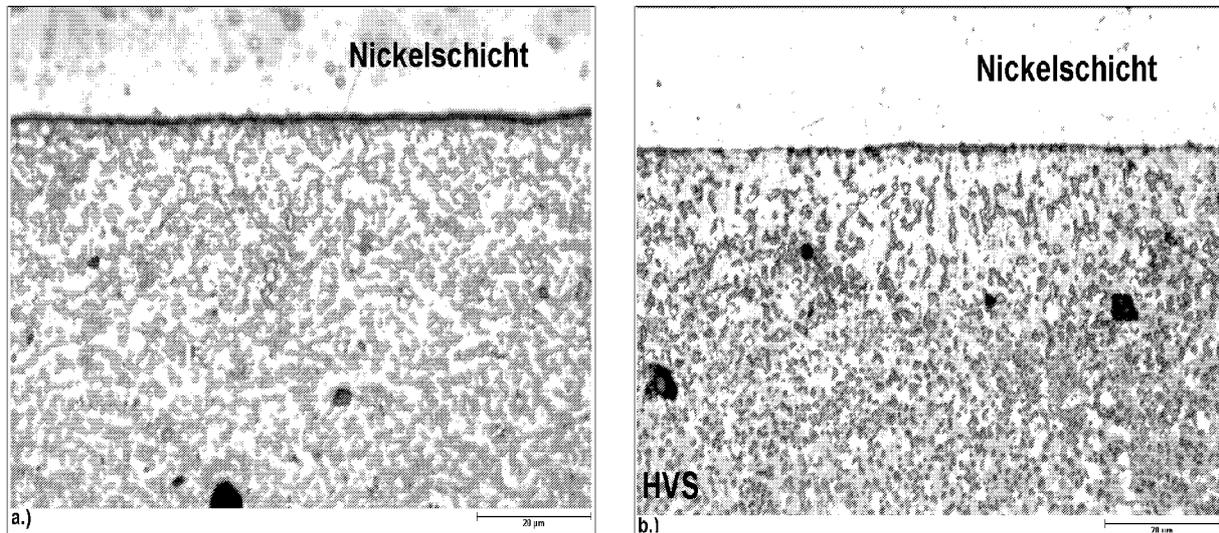


Abb. 105: Geätzter Querschliff der Schichten a.) FTR und b.) FTU nach einem Aufkohlungsversuch für 24h bei 850°C in Ar-H₂-CO

Wie schon bei den Versuchen zum Interdiffusionsverhalten, zeigt die Probe FTR in Abbildung 105a eine geringere Neigung zur Carbiddbildung als die Probe FTU. Im geätzten Querschliff der Probe FTR treten lediglich vereinzelt kleine Carbide auf, während bei Probe FTU eine deutliche Anreicherung von Carbiden in Oberflächennähe zu erkennen ist (Abb. 105b). Dabei liegen im oberen Bereich gröbere Ausscheidungen vor, deren Größe mit zunehmender Tiefe geringer wird. Bei einem Vergleich der Phasenanteile in der Schicht FTU fällt auf, daß die dunklere β -Phase überwiegt.

Der für die Bildung von β -Phasen anreicherung mit Carbiddbildung zugrundeliegende Mechanismus entspricht dem in Kapitel 5.9 bereits beschriebenen Vorgang. Durch den Entzug von Chrom aus der Matrix für die Carbiddbildung verschiebt sich das Phasengleichgewicht der Schicht in Richtung des β -Phasenfeldes. Wie bereits in Kapitel 5 gesehen, zeigen vor allem Schichten wie z.B. FTU mit hohem Aluminiumgehalt und Zusätzen von Rhenium eine Anfälligkeit gegenüber Carbiddbildung. Dies kann auf die Steigerung der Aktivität von Chrom durch Al und Re zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 5.9).

Für die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung bedeutet dies, daß sich in Abhängigkeit von der verwendeten Schicht und den Parametern der Wärmebehandlung (Temperatur, Atmosphäre) eine Änderung der Zusammensetzung der HVS-Oberfläche und somit der Oxidzusammensetzung einstellen kann.

7.3 Voroxidation der Haftvermittlerschicht-Oberfläche

Wie bereits zuvor erwähnt, bilden sich im Anfangsstadium der Oxidation auf den Phasen einer MCrAlY-Schicht zunächst metastabile Al_2O_3 -Modifikationen aus, die sich in Abhängigkeit von der Temperatur und den Legierungszusammensetzung in die stabile α - Al_2O_3 Modifikation umwandeln. Die Transformation erfolgt dabei auf den unterschiedlichen Phasen zu verschiedenen Zeiten. Da die Umwandlung von einer Volumenabnahme begleitet wird, können Risse im Oxid entstehen, die bei einem Bauteil mit einer Wärmedämmschicht eventuell zum Versagen beitragen.

Um einen bestimmten Bereich auf der Probe nach der Auslagerung wiederzufinden, wurden die Proben zunächst poliert und mit Härteeindrücken versehen. Von diesen Stellen wurden vor der Auslagerung Fotos aufgenommen (s. Abb. 106a). Im Anschluß an die Oxidation erfolgten Untersuchungen der gleichen Stellen im REM. Das in Abbildung 106a umrandete Gebiet ist in Abbildung 106b als REM-Aufnahme nach 0,5h Glühung bei 950°C in Luft dargestellt. Um die Morphologie der auf den Phasen aufgewachsenen Oxidmodifikationen besser erkennen zu können, erfolgten die Aufnahmen unter einem Winkel von 30° . Die Umwandlung auf der γ -Phase findet dabei schneller statt als auf der β -Phase. Zu erkennen ist, daß auf der γ -Phase eine ebene Oxidschicht aufgewachsen ist, was auf den höheren Cr-Gehalt in dieser Phase und dessen Funktion als Nukleus für die Bildung von α - Al_2O_3 zurückgeführt werden kann. Das Oxid auf der an Aluminium reichen β -Phase ist hingegen von plattenförmiger Morphologie, was auf die Entstehung von metastabilem θ - Al_2O_3 hindeutet.

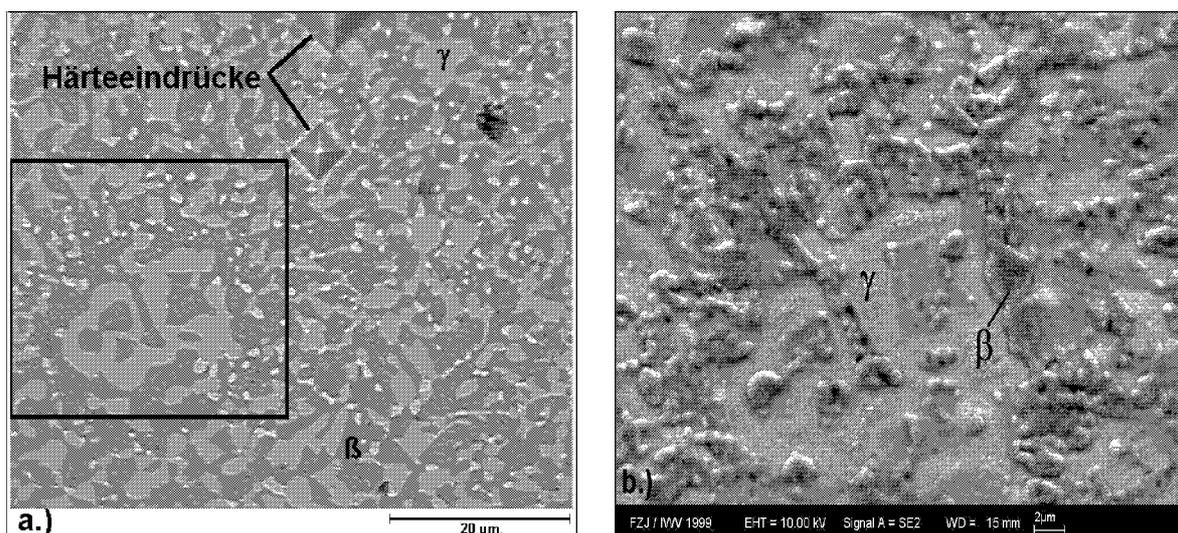


Abb. 106: a.) Gefüge der Schutzschicht FMA mit Härteeindrücken und b.) REM-Aufnahme nach isothermer Oxidation für 0,5h bei 950°C

Um einen Anhaltspunkt für die Dauer der Voroxidations-Behandlung bis zur vollständigen Umwandlung in stabiles α -Al₂O₃ zu erhalten, wurden zunächst thermogravimetrische Versuche bei 1000°C und 1100°C an der MCrAlY-Schicht FMA durchgeführt. Ein Übergang von der beschleunigten Anfangsphase, die durch die Bildung von metastabilen Oxiden geprägt ist, in ein stabiles Wachstum und die Bildung von α -Al₂O₃, deutet sich durch ein Abflachen im Verlauf der Meßkurven an. In Abbildung 107 sind die Ergebnisse der Messungen für die ersten 20 h der Auslagerung gezeigt. Wie zu erwarten war, geht das Oxid auf der 1100°C Probe früher in das stabile α -Al₂O₃-Wachstum über.

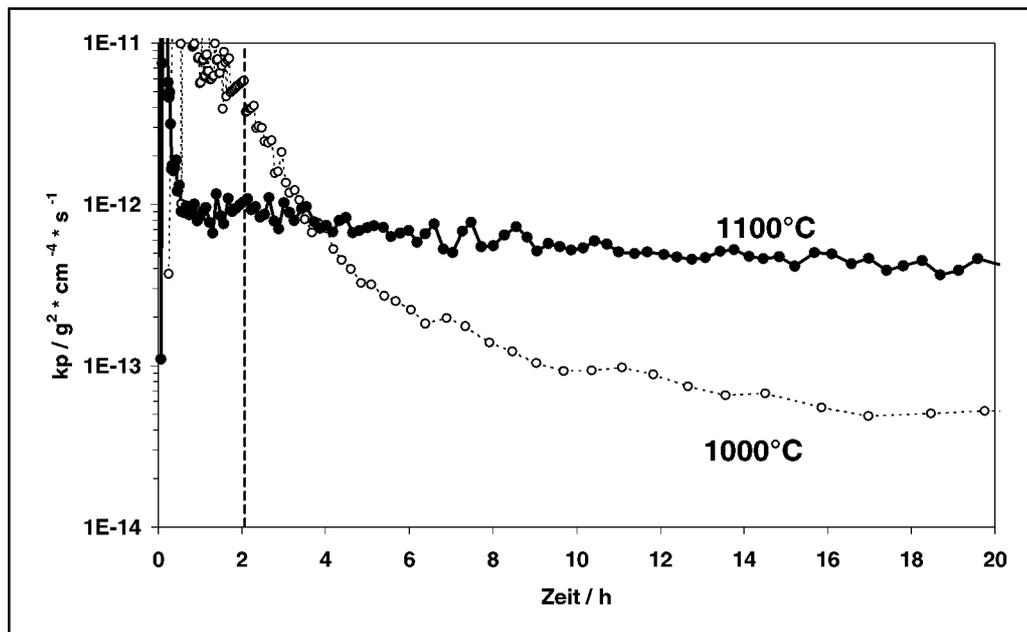


Abb. 107: Oxidationsrate k_p als Funktion der Zeit für die freistehende MCrAlY-Schicht FMA bei isothermer Oxidation in Luft bei 1000°C und 1100°C

Nach dem Beschichten des Grundwerkstoffes IN 738 LC mit der Haftvermittlerschicht FMA erfolgte die Voroxidation der Proben für eine Dauer von 2h bei 1000°C bzw. 1100°C und im Anschluß daran die Beschichtung der Proben sowohl mit einer APS- bzw. EB-PVD-Wärmedämmschicht. Die zyklischen Versuche wurden bei 1050°C in Luft durchgeführt. Die Ermittlung der Massenänderung erfolgte nach jeweils 48h.

7.3.1 Einfluß einer Voroxidation auf die Lebensdauer von APS- Wärmedämmschichten

In Abbildung 108 ist ein Querschliff der nicht voroxidierten WDS-beschichteten Probe nach zyklischer Oxidation dargestellt. In der Oxidschicht sind eine Vielzahl von Matrixeinschlüssen zu erkennen. Vereinzelt finden sich kleinere Risse und Poren im Oxid. Ein Versagen der Keramik erfolgte nach Auslagerung bei 701h.

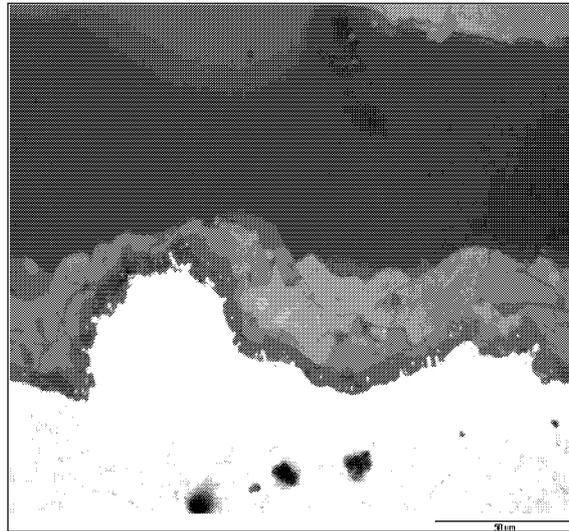


Abb. 108: Metallographischer Querschliff der WDS-beschichteten Probe (APS-Beschichtung ohne vorherige Voroxidation) nach 701h zyklischer Auslagerung bei 1050°C in Luft (HLK-1)

In Abbildung 109a ist der metallographische Querschliff der Probe mit 2h Voroxidation nach zyklischer Oxidation bei 1050°C dargestellt. Bei ihr trat ein Versagen der Wärmedämmschicht nach 940h auf. Die REM-Aufnahme in Abbildung 109b zeigt, daß Risse sowohl an der Grenzfläche zwischen der Wärmedämmschicht und dem Oxid als auch an der Grenze zwischen der Haftvermittlerschicht zum Oxid auftreten. Neben einigen Poren treten auch Risse auf, die in das Oxid laufen und dort gestoppt werden. Der Riß an der Grenzfläche zwischen HVS und Oxid verläuft durch die Cr-reiche Phase.

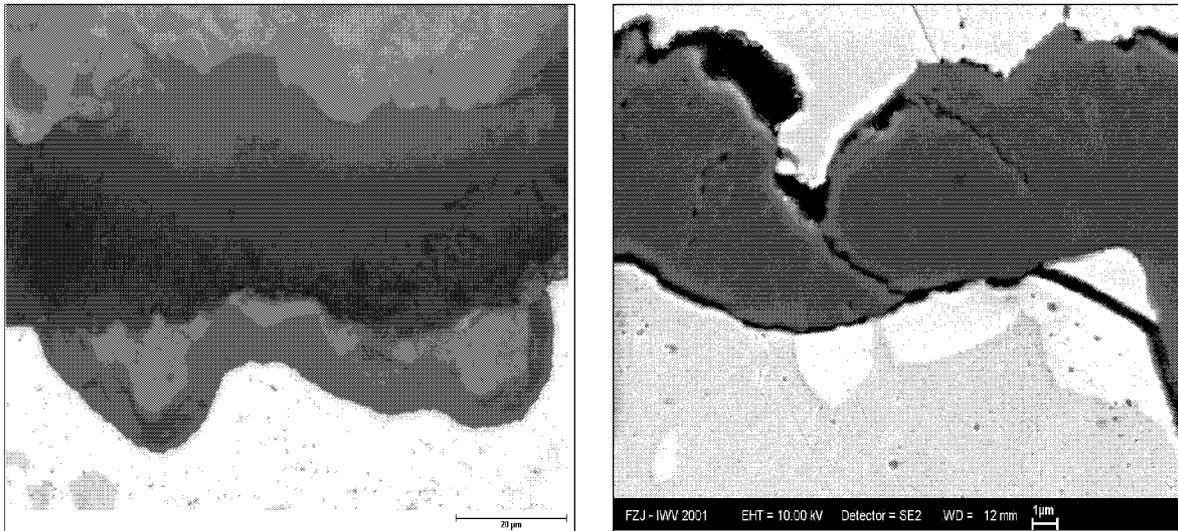


Abb. 109: a.) Metallographischer Querschliff und b.) REM-Aufnahme der WDS-beschichteten Probe (APS-Beschichtung mit Voroxidation von 2h / 1000°C) nach 940h zyklischer Auslagerung bei 1050°C in Luft (HNT-1)

Abbildung 110a zeigt die Probe mit der Voroxidation von 2h bei 1100°C, bei der die Wärmedämmschicht nach einer Auslagerungsdauer von 892h zyklischer Oxidation bei 1050°C versagte. Teilweise haftet das Oxid an der Haftvermittlerschicht, während es an anderen Stellen an der Keramik zu finden ist. Die REM-Aufnahme in Abbildung 108b stellt den Anbindungsbereich zwischen HVS und Oxid bei höherer Vergrößerung dar. Dabei kam es zur Trennung entlang der Grenzfläche. Neben Einschlüssen von Matrix sind in der Oxidschicht zahlreiche Poren und einige Risse erkennbar.

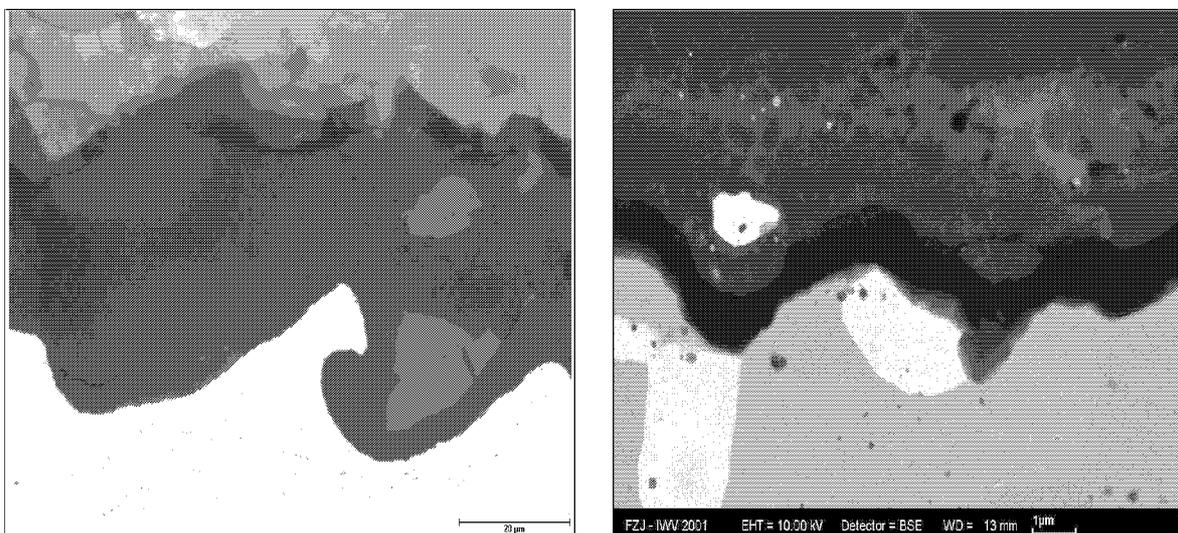


Abb. 110: a.) Metallographischer Querschliff und b.) REM-Aufnahme der WDS-beschichteten Probe (APS-Beschichtung mit Voroxidation von 2h / 1100°C) nach 892h zyklischer Auslagerung bei 1050°C in Luft (HNU-1)

7.3.2 Einfluß der Voroxidation auf die Lebensdauer von PVD-Wärmedämmschichten

Zusätzlich wurden Versuche an voroxidierten Proben mit einer EB-PVD Wärmedämmschicht durchgeführt. Die Ergebnisse werden im folgenden dargestellt. In Abbildung 111 ist der metallographische Querschliff der nicht-voroxidierten Probe gezeigt. Zu einem Abplatzen der Wärmedämmschicht kam es nach 241h. Das Oxid haftet wie gewöhnlich an der WDS.

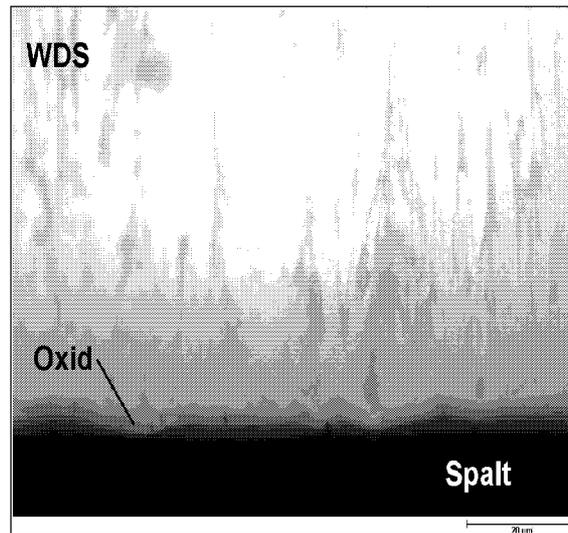


Abb. 111: Metallographischer Querschliff der WDS-beschichteten Probe mit der Haftvermittlerschicht FMA (EB-PVD-Beschichtung ohne Voroxidation) nach 241h zyklischer Auslagerung bei 1050°C in Luft (HLM-1)

Die REM-Aufnahme in Abbildung 112 zeigt in vergrößerter Darstellung den Grenzbereich zwischen der Wärmedämmschicht und der Oxidschicht für die Probe mit einer Voroxidation von 2h bei 1000°C. Ein Versagen trat wie bei der nicht-voroxidierten Probe nach 241h ein. An der Grenzfläche zur WDS und im Oxid können eine Vielzahl von Fehlstellen in Form von Poren erkannt werden. Eine Ursache für die Porenbildung kann in der nicht vollständig abgeschlossenen Umwandlung von θ - nach α -Al₂O₃, vor der Aufbringung der Wärmedämmschicht, gesehen werden. Aus den thermogravimetrischen Messungen in Abbildung 105 kann erkannt werden, daß eine vollständige Umwandlung in der Oxidschicht auf der Schicht FMA nach 2h bei 1000°C noch nicht vollständig erfolgt ist.

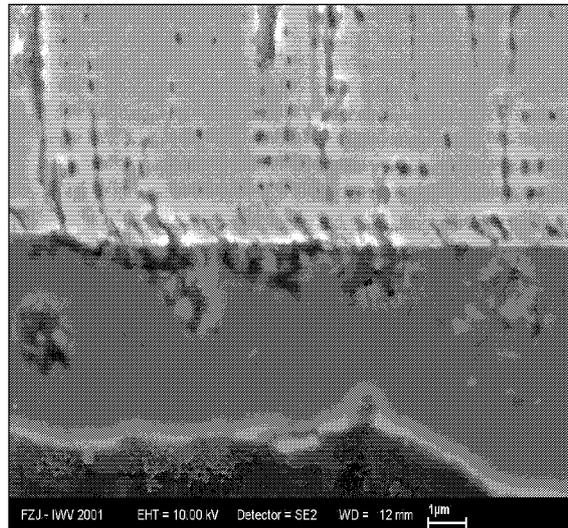


Abb. 112: REM-Aufnahme der WDS-beschichteten Probe (EB-PVD-Beschichtung mit Voroxidation von 2h / 1000°C) mit der Haftvermittlerschicht FMA nach zyklischer Auslagerung für 241h bei 1050°C in Luft (HLT-2)

In Abbildung 113 ist die WDS-beschichtete Probe mit einer Voroxidation von 2h bei 1100°C nach thermozyklischer Auslagerung bei 1050°C gezeigt. Die Wärmedämmschicht versagte bei dieser Probe nach 336h. Die Oxidschicht zeigt eine kompakte Struktur. Im Gegensatz zu der Probe mit der Voroxidations-Behandlung bei 1000°C können hier keine Poren festgestellt werden.

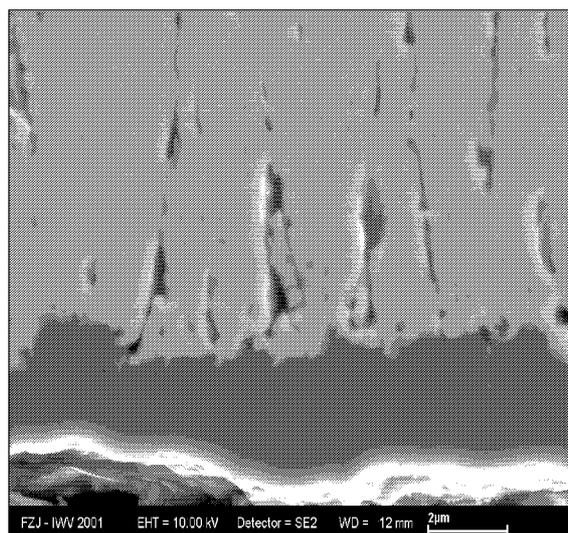


Abb. 113: REM-Aufnahme der WDS-beschichteten Probe mit der Haftvermittlerschicht FMA (EB-PVD-Beschichtung mit Voroxidation von 2h / 1100°C) nach zyklischer Auslagerung für 336h bei 1050°C in Luft (HLU-2)

7.3.3 Interpretation der Untersuchungen zur Voroxidation

Bei der Auswertung der Ergebnisse muß beachtet werden, daß für die einzelnen Versuchstemperaturen jeweils nur eine Probe zur Verfügung stand und die Lebensdauern einer Streuung unterliegen können. Da die Ergebnisse innerhalb der Streubreite liegen, ist keine genaue Deutung ableitbar.

Bei den APS-Schichten findet sich eine geringe Zunahme der Lebensdauer der Wärmedämmschicht durch die Voroxidation. Der eventuelle Effekt war jedoch gering. Die Proben mit Vorbehandlung der Haftvermittlerschicht erreichten Lebensdauern von etwa 900h, wohingegen die nicht voroxidierte Probe nach ca. 700h versagte.

Im Fall der EB-PVD-Wärmedämmschichten liegt ein uneinheitliches Bild vor. So versagten die Proben ohne Voroxidation und mit einer Voroxidationszeit von 2h bei 1000°C nach der gleichen Auslagerungsdauer von 241h. Dies kann, wie im Fall der bei 1000°C voroxidierten Probe auf eine nicht vollständig abgeschlossene Umwandlung der metastabilen Oxide in die stabile α -Modifikation zurückgeführt werden. Es muß jedoch beachtet werden, daß die APS-Probe mit der gleichen Voroxidation von 1000°C die längste Laufzeit aufwies. Eventuell werden entstandene Risse durch die rauhe Oberfläche der Haftvermittlerschicht bei den APS-Wärmedämmschichten in ihrem Wachstum gehemmt und führen somit nicht zum spontanen, frühzeitigen Versagen.

7.4 Oberflächenmodifikation der HVS mittels Elektronenstrahl

7.4.1 Allgemeines

Wie bereits in Kapitel 7.3 gesehen, wachsen zu Beginn der Oxidation auf den unterschiedlichen Phasen einer MCrAlY-Schicht verschiedene Oxidmorphologien auf. Weiterhin ging aus Kapitel 7.2 hervor, daß unter bestimmten Bedingungen eine β -Phasenanreicherung an der MCrAlY-Oberfläche auftreten kann, die teilweise von Carbidbildung begleitet wird. Um die eben genannten Effekte zu vermeiden, wird im folgenden der Einfluß der Elektronenstrahl-Umschmelzung der Haftvermittlerschicht auf die Lebensdauer von WDS-beschichteten Proben in thermozyklischen Versuchen bei 1050°C untersucht. Ein Vorteil der Behandlung ist in der einheitlichen Oberflächenmorphologie der umgeschmolzenen MCrAlY-Schicht zu sehen, die lediglich aus der γ -Phase besteht. Aufgrund der hohen Abkühlrate von 10^6 K/s tritt eine augenblickliche Erstarrung ein, bei der sich ein aus wenigen Nanometern großen Körnern bestehendes Gefüge entwickelt, welches gerichtet erstarrt. In ihren Untersuchungen an MCrAlY-Legierungen fanden Strauss et. al. [140] eine deutlich geringere Oxidationsrate bei behandelten Schichten im Vergleich zu unbehandelten Proben. Sie führen dies auf die schnellere Bildung der stabilen α -Al₂O₃ Modifikation bei den behandelten Proben zu Beginn der Auslagerung zurück. Ein zusätzlicher positiver Effekt des Verfahrens ist die Einstellung einer glatten Oberfläche ohne zusätzliche Nachbehandlung. Speziell bei Verwendung des EB-PVD-Verfahrens zur Herstellung von Wärmedämmschichten werden hohe Anforderungen an die Oberflächenrauigkeit der Haftvermittlerschicht gestellt. Da sich die Wärmedämmschicht in ihrem Aufbau der darunterliegenden Haftvermittlerschicht anpaßt, sollte die MCrAlY-Legierung eine möglichst glatte Oberfläche von $R_a \leq 2 \mu\text{m}$ aufweisen. Die Oberflächengüte einer relativ rauhen LPPS MCrAlY-Schicht kann durch Verwendung des Verfahrens auf $R_a \leq 1,5\mu\text{m}$ reduziert werden [141]. Bei diesem Prozeß werden die obersten 20-30 μm der Haftvermittlerschicht durch einen kurzen, aber energiereichen Puls eines Elektronenstrahls, in 50 μs aufgeschmolzen.

In Abbildung 114 ist die Oberfläche einer freistehenden MCrAlY-Schicht FTR im Anschluß an die Aufschmelzung mittels Elektronenstrahl gezeigt. Die Mikrostruktur besteht aus kleinen, globularen Phasen, die an ein γ / γ' -Gefüge erinnern. Auf der Probe können zwei Gebiete mit unterschiedlicher Morphologie ausgemacht werden. Die EDX-Analysen in Tabelle XXVIII weisen jedoch keine signifikanten Unterschiede in der Zusammensetzung der einzelnen Bereiche auf und stimmen mit der nominellen Zusammensetzung einer unbehandelten MCrAlY-Schicht dieser Legierung überein.

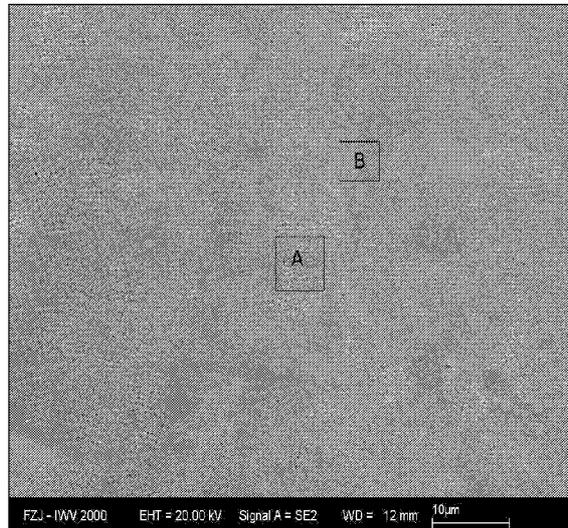


Abb. 114: REM-Aufnahme der freistehenden MCrAlY-Schicht FTR nach Elektronenstrahl-Behandlung

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Si		Y	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	32,21	28,35	35,46	31,10	25,47	25,31	7,58	14,53	0,31	0,57	0,26	0,15
3	30,79	27,55	35,37	31,53	25,52	25,79	7,38	14,37	0,36	0,67	0,14	0,08

Tab. XXVIII: Chemische Analyse der Haftvermittlerschicht FTR im Anschluß an die Elektronenstrahl -Behandlung (vgl. Abb. 114)

Es wurden Untersuchungen an Proben durchgeführt, die im Anschluß an die Behandlung der Haftvermittlerschicht mit einer EB-PVD-Wärmedämmschicht versehen wurden. Aufgrund der in Kapitel 6.5 erreichten langen Laufzeiten wurden die Versuche an den Haftvermittlerschichten FTR und FUE durchgeführt. Zusätzlich wurde die MCrAlY-Legierungen FMA in die Untersuchungen mit einbezogen. Als Grundwerkstoff für die zyklischen Oxidationsversuche bei 1050°C diente PWA 1483. Für die Untersuchungen lagen jeweils zwei Proben mit der gleichen HVS vor. Der Versuchsplan sah vor, jeweils eine Probe bis zum Versagen zu testen und die Kontrollprobe nach 1000h Auslagerung zwecks struktureller Analysen auszubauen.

7.4.2 Einfluß einer Elektronenstrahl-Behandlung auf die WDS-Lebensdauer

Die Abbildung 115a zeigt die Oxidschicht und EB-PVD Wärmedämmschicht der Probe mit der Haftvermittlerschicht FTR (Tab. II). Der Versuch wurde bei dieser Probe nach 3834h gestoppt, ohne daß es zu einem Versagen der Wärmedämmschicht kam. Die EDX-Analysen

in Tabelle XXIX weisen eine Al_2O_3 -Schicht nach, in die geringe Mengen von Yttriumaluminat eingelagert waren. Innerhalb der Haftvermittlerschicht haben sich teils grobe Poren gebildet. Die Oberfläche der Haftvermittlerschicht in Abbildung 115b ist trotz der langen Auslagerung relativ eben, ein Ratcheting-Einfluß (Kapitel 3.3.3) kann nicht erkannt werden. Das Gefüge besteht nahezu vollständig aus der γ -Matrix. Die EDX-Analysen für das Fenster in Abbildung 115b weisen deutliche Spuren von Titan, Tantal und Wolfram im oberen Teil der HVS nach. Der Einfluß dieser Bestandteile des Grundwerkstoffes auf die Lebensdauer der Wärmedämmschicht ist unklar. In der Nähe zum Grundwerkstoff können in der HVS einzelne helle Bereiche ausgemacht werden. Dabei handelt es sich um Titan- und Tantal-reiche Phasen. Die Kontrollprobe wurde nach 1008h ohne Versagen ausgebaut.

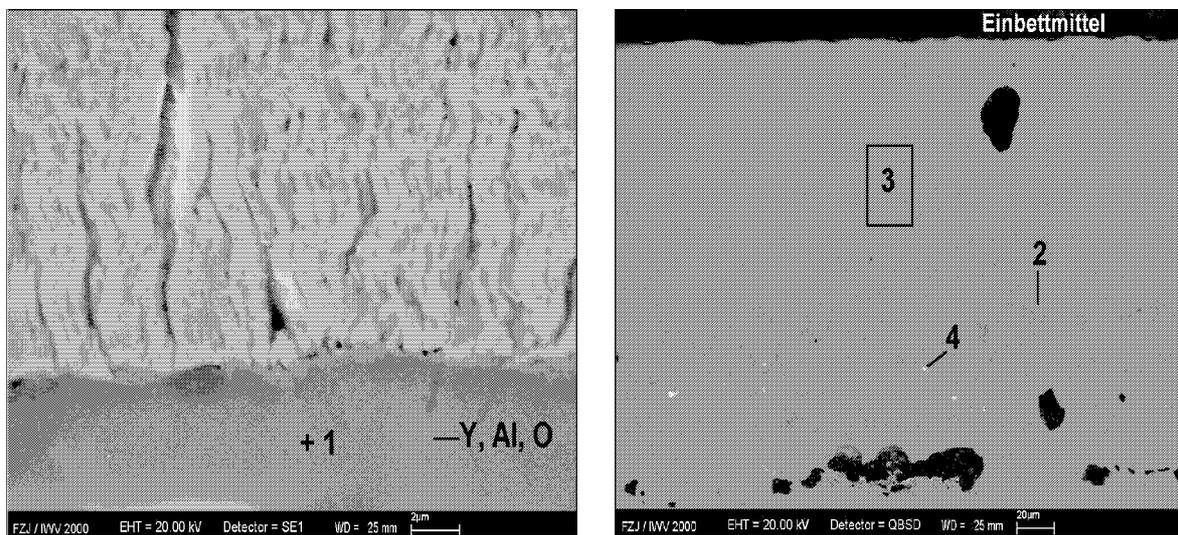


Abb. 115: REM-Aufnahmen der a.) Oxidschicht und der b.) Haftvermittlerschicht FTR von der behandelten Probe FYS-1 nach 3834h zyklischer Oxidation bei 1050°C in Luft

Analyse	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	48,94	36,24	51,06	63,76

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Ti		Y	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	54,61	45,72	11,89	9,92	6,79	6,41	17,45	31,79	2,18	2,24	7,08	3,92

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Ti		Si	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
3	42,77	40,01	23,49	21,89	23,86	25,20	4,27	8,70	1,41	1,62	0,60	1,17

Tab. XXIX: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FTR nach Elektronenstrahl -Behandlung und 3834h zyklischer Oxidation bei 1050°C (vgl. Abb.113a und 115b)

Analyse	W		Ta		Mo	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
Zu 3	1,87	0,56	0,53	0,16	1,19	0,68

Analyse	Ni		Co		Cr		Ti		Ta		Si	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
4	14,06	15,96	6,45	7,29	7,44	9,54	36,29	50,49	34,00	12,52	1,77	4,19

Tab. XXIXff: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FTR nach Elektronenstrahl - Behandlung und 3834h zyklischer Oxidation bei 1050°C (vgl. Abb.113a und 115b)

Die Oxidschicht der Probe mit der Haftvermittlerschicht *FUE* ist in Abbildung 116a dargestellt. Deutliche Mengen an Yttriumaluminat haben sich in der Oxidschicht gebildet. Ein Versagen der Probe fand nach 3168h durch Abplatzen der Wärmedämmschicht statt. Die Haftvermittlerschicht in Abbildung 116b ist lediglich im oberen Bereich an β -Phase verarmt. Die EDX-Messungen in Tabelle XXX zeigen, daß in der γ -Matrix wieder die bereits zuvor nachgewiesenen Elemente Titan, Tantal und Wolfram vorhanden sind. Auch in der mit 2 bezeichneten β -Phase tritt Titan in gelöster Form auf. Die zweite Probe erreichte ebenfalls eine Laufzeit von 1008h, ohne das ein Versagen eintrat.

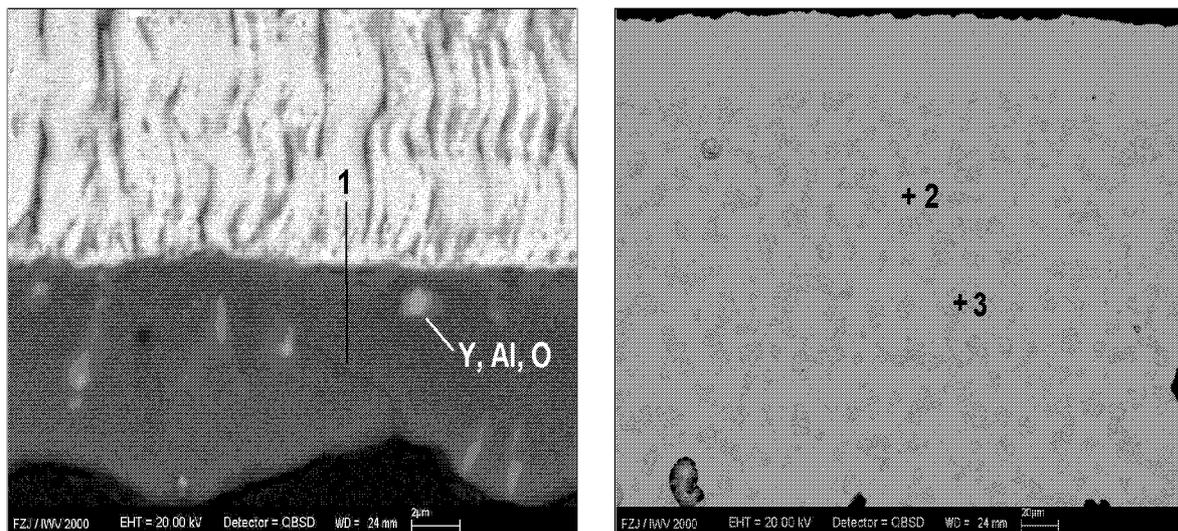


Abb. 116: REM-Aufnahmen der a.) Oxidschicht und der b.) Haftvermittlerschicht FUE von der behandelten Probe FYU-1 nach 3168h zyklischer Oxidation bei 1050°C in Luft

Analyse	Al		O	
	m/o	a/o	m/o	a/o
1	48,83	36,12	51,17	63,88

Ana.	Ni		Co		Cr		Al		Ti		Ta		W	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	57,04	47,18	15,88	13,08	8,34	7,79	16,48	29,65	2,26	2,29	-	-	-	-
3	40,94	38,97	27,07	25,67	23,41	25,16	3,81	7,89	1,00	1,17	1,57	0,48	2,20	0,67

Tab. XXX: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FUE nach Elektronenstrahl -Behandlung und 3168h zyklischer Oxidation bei 1050°C (vgl. Abb. 116a und 116b)

Die REM-Aufnahmen der Probe mit der Haftvermittlerschicht FMA sind in Abbildung 117 gezeigt. Ein Versagen trat bereits nach 612h ein. In der Oxidschicht in Abbildung 117a liegen eine Vielzahl von Poren vor. Die in Tabelle XXXI aufgeführten Messungen zeigen neben Aluminium und Sauerstoff noch Zirkonium aus der Wärmedämmschicht und Titan. Die Haftvermittlerschicht in Abbildung 115b besteht aus den bereits in Kapitel 6.5 bekannten Phasen γ , β , α und σ . Ein Abplatzen der Wärmedämmschicht bei der Kontrollprobe erfolgte bereits nach nur 108h.

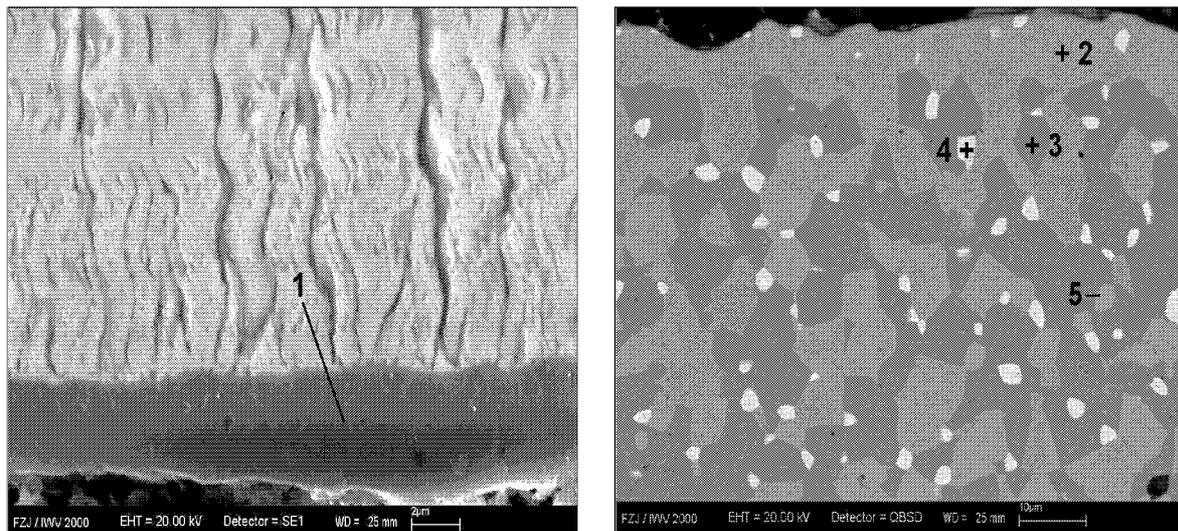


Abb. 117: REM-Aufnahmen der a.) Oxidschicht und der b.) Haftvermittlerschicht FMA von der behandelten Probe FYT-1 nach 612h zyklischer Oxidation bei 1050°C in Luft

Analyse	Al		O		Zr		Ti	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
1	47,95	35,83	50,57	63,73	0,92	0,20	0,56	0,24

Analyse	Ni		Co		Cr		Al		Ti		Re	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	52,45	48,57	13,84	12,77	26,31	27,51	4,82	9,72	0,82	0,93	1,76	0,51
3	66,52	54,96	7,25	5,97	8,19	7,64	16,78	30,16	1,25	1,27	-	-
4	16,88	20,00	11,73	13,84	40,95	54,79	-	-	-	-	30,44	11,37
5	6,06	6,23	1,39	1,42	74,51	86,50	-	-	-	-	18,03	5,85

Tab. XXXI: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FMA nach Elektronenstrahl -Behandlung und 612h zyklischer Oxidation bei 1050°C (vgl. Abb. 117a und 117b)

7.4.3 Diskussion der Ergebnisse zur Elektronenstrahl-Oberflächenvorbehandlung

Ein Vergleich zwischen behandelten und unbehandelten Proben kann anhand der Proben mit der Haftvermittlerschicht FMA und FTR erfolgen. In Tabelle XXXII findet sich ein Vergleich der Laufzeiten der hier und in Kapitel 6.5 untersuchten EB-PVD-Wärmedämmschichten nach zyklischer Oxidation bei 1050°C. Dabei erreichte die behandelte Probe mit der Haftvermittlerschicht FTR eine Laufzeit von 3834h und wurde intakt ausgebaut. Eine unbehandelte Probe mit der gleichen MCrAlY-Schicht versagte bereits nach 1980h.

Im Gegensatz dazu ist bei den Proben mit der Haftvermittlerschicht FMA keine Steigerung der Lebensdauer durch die Elektronenstrahl-Behandlung erkennbar. Trotz der beschleunigten Bildung einer α -Al₂O₃ Schicht auf den behandelten Proben tritt ein rasches Versagen nach 612h auf. Die Vergleichsprobe versagte nach lediglich 108h, was auf eine große Streubreite hindeutet. Bei der unbehandelten Probe trat ein Abplatzen der Wärmedämmschicht nach 216h auf.

	Mit Vorbehandlung	Ohne Vorbehandlung
FTR	>3834h	1980h
FMA	612h	216h
FMA	108h	432h

Tab. XXXII: Vergleich der Laufzeiten zwischen unbehandelten und behandelten Proben nach zyklischer Auslagerung bei 1050°C in Luft

Zusätzlich wurden Untersuchungen bei 1000°C durchgeführt. Als MCrAlY's dienten neben der bereits bekannten Schicht FTR noch zwei weitere Schichten HJE und HJD. Bei ihnen handelt es sich um Ni-Basis-Schichten, die einen höheren Co-Anteil aufweisen (vgl. Tab. II). In Tabelle XXXIII ist der Vergleich der Lebensdauern von behandelten und unbehandelten Proben zusammengefaßt.

	Mit Vorbehandlung	Ohne Vorbehandlung
HJD	936h	1620h
HJE	2196h	3132h
FTR	1656h	2520h

Tab. XXXIII: Vergleich der Laufzeiten zwischen unbehandelten und behandelten Proben nach zyklischer Auslagerung bei 1000°C in Luft

Es zeigt sich speziell bei den Versuchen bei 1000°C, daß die Behandlung der Haftvermittlerschichten durch Aufschmelzung der Oberfläche mittels Elektronenstrahl nicht zu einer Steigerung der Lebensdauer von WDS-beschichteten Proben in thermozyklischen Tests beiträgt. Auch bei der Schicht FMA und einer Versuchstemperatur von 1050°C ist keine gesteigerte Laufzeit von behandelten Proben festzustellen. Lediglich die behandelte Probe FTR bei 1050°C zeigt eine höhere Lebensdauer.

Einen Hinweis auf den Grund des Abplatzens der Wärmedämmschichten bei behandelten Proben findet sich, wenn man die Oxidschichten im REM analysiert. In Abbildung 118 ist die REM-Aufnahme einer Probe mit der Haftvermittlerschicht gezeigt. Innerhalb der Oxidschicht können zwei unterschiedliche Bereiche ausgemacht werden, an deren Grenze ein Porensaum entstanden ist. Die Analysen der beiden Bereiche sind in Tabelle XXXIV zusammengefaßt. Danach liegt in dem helleren Bereich, hier mit 1 bezeichnet, neben Aluminium und Sauerstoff noch Yttrium vor. Der dunklere Bereich ist Al₂O₃. Aufgrund der geringen Dicke der untersuchten Bereiche wurden zusätzlich Elemente der MCrAlY-Legierung und der Wärmedämmschicht detektiert.

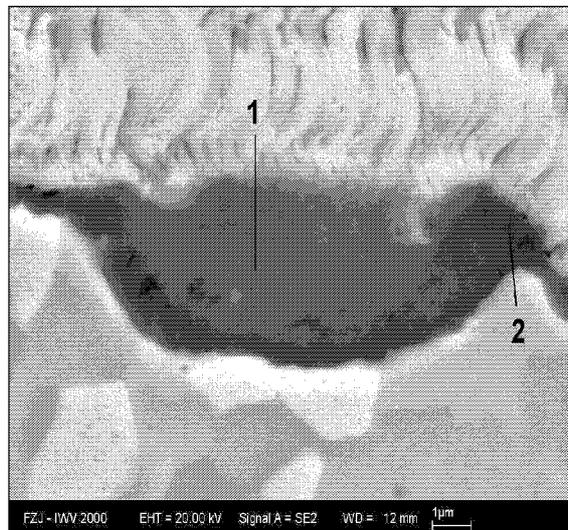


Abb. 118: REM-Aufnahme der behandelten Probe FYY-3 mit der Haftvermittlerschicht FMA nach 1000h isothermer Oxidation bei 900°C

Ana.	Al		O		Y		Ti		Ni		Cr		Zr	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
1	54,02	48,01	31,66	47,44	8,44	2,27	1,07	0,53	1,20	0,49	1,51	0,70	2,12	0,56

Ana.	Al		O		Ni		Co		Cr		Ti		Zr	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
2	48,64	43,73	32,90	49,88	2,95	1,22	1,41	0,58	2,63	1,22	0,62	0,31	10,35	2,75

Tab. XXXIV: EDX-Analysen der Oxidschicht von einer Probe mit der Haftvermittlerschicht FMA nach 1000h isothermer Oxidation bei 900°C (vgl. Abb. 118)

Ein Einfluß der Yttriumaluminat-Anreicherungen innerhalb der Oxidschicht auf daß Versagen der Wärmedämmschichten kann nicht ausgeschlossen werden. In der in Abbildung 119 dargestellten REM-Aufnahme erkennt man in der Keramik oberhalb der Anreicherung und innerhalb der Oxidschicht die Bildung von Rissen.

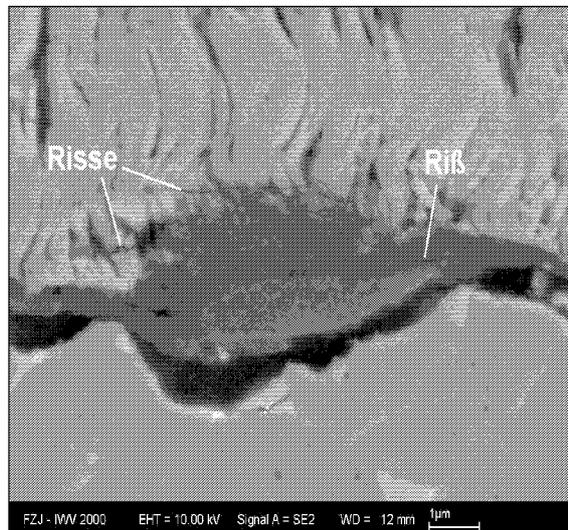


Abb. 119 : REM-Aufnahme einer behandelten Probe mit der Haftvermittlerschicht FMA. Yttriumaluminat-Anreicherungen im Oxid dienen als Rißstarter

Einen Hinweis auf die Herkunft dieser Yttriumaluminat-Anreicherungen in der Oxidschicht erhält man, wenn man sich die behandelten Oberflächen der freistehenden Schichten bei höherer Vergrößerung im REM betrachtet (siehe Abb. 120). An einigen Stellen liegen auf der Oberfläche sphärische Ausscheidungen vor. Die Analyse in Tabelle XXXV identifiziert in diesen Ausscheidungen hohe Gehalte an Yttrium, Aluminium und Sauerstoff. Offenbar verbindet sich während der LPPS-Beschichtung der Haftvermittlerschicht Y mit Al und dem Restsauerstoff in der Spritzkammer zu Yttriumaluminaten, die durch die Aufschmelzung während der Elektronenstrahl-Behandlung an der Oberfläche aufschwimmen.



Abb. 120: REM-Aufnahme der MCrAlY-Legierung FTR als freistehende Schicht nach Elektronenstrahl-Behandlung

Analyse	Y		O		Al		Co		Cr		Ni	
	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o	m/o	a/o
1	25,29	13,02	8,48	24,26	6,69	11,35	23,01	17,87	19,29	16,97	21,21	16,53

Tab. XXXV: EDX-Analyse der Haftvermittlerschicht FTR nach Behandlung mit Elektronenstrahlen (vgl. Abb. 120)

Zusammenfassend kann ausgesagt werden, daß die Behandlung der MCrAlY-Oberfläche durch Aufschmelzung mit Elektronenstrahlen nicht zu einer gesteigerten Lebensdauer der Wärmedämmschicht beiträgt.

7.5 Einfluß einer MCrAlY-Edelmetallbeschichtung auf die WDS-Lebensdauer

Aus den Ergebnissen der Lebensdauerexperimente an WDS-beschichteten Proben in Kapitel 6.5 ist bekannt, daß die längsten Laufzeiten in thermozyklischen Versuchen mit Haftvermittlerschichten aus der Co-Basis Gruppe erreicht wurden. Innerhalb dieses Kapitels soll nun die Möglichkeit einer weiteren Lebensdauersteigerung durch die Oberflächenbehandlung mit Edelmetallen untersucht werden. Als MCrAlY dient dabei eine Schicht, die aufgrund ihrer Zusammensetzung in die aus Kapitel 6.5 bekannte Co-Basis Gruppe eingeordnet werden kann. Die Oberfläche der MCrAlY-Schicht wurde zunächst mit Edelmetall beschichtet und anschließend mit einer EB-PVD Wärmedämmschicht bedampft.

Die Versuche sehen die zyklische Auslagerung von Proben bei 1000°C in Luft vor. Für das untersuchte System dient PWA 1483 als Grundwerkstoff. An einer der Proben erfolgt die Charakterisierung des Anlieferungszustandes. Das Versuchsprogramm beinhaltet weiterhin, je eine der Proben nach 100h, 300h, 1000h und 3000h auszubauen und metallographisch zu untersuchen. Mehrere Proben werden bis zum Lebensdauerende gefahren.

7.5.1 Ergebnisse der Untersuchungen zu den mit Edelmetall behandelten Proben

Abbildung 121a zeigt die REM-Aufnahme der Probe im Anlieferungszustand. Bereits im Ausgangszustand ist eine deutlich ausgeprägte Oxidschicht zu erkennen. Eine genaue Analyse der Oxidschicht gestaltet sich aufgrund ihrer geringen Dicke als schwierig. Sie besteht im

wesentlichen aus Al_2O_3 . Bei der in Abbildung 121a mit 2 bezeichneten Phase handelt es sich um die γ -Phase. Die mit 3 bezeichnete Al-reiche β -Phase erscheint wegen des hohen Edelmetall-Gehaltes wesentlich heller. In Abbildung 121b ist eine höhere Vergrößerung der Oxidschicht des Anlieferungszustandes dargestellt. Die Oxidschicht kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Eine Mischzone von Al_2O_3 und ZrO_2 tritt an der Grenzfläche zwischen Oxid und Wärmedämmschicht auf. Zur Haftvermittlerschicht hin findet sich eine reine Al_2O_3 -Schicht. Gleichzeitig können eine Vielzahl von Poren innerhalb der Oxidschicht ausgemacht werden, die hauptsächlich entlang der Grenze zwischen dem Mischbereich und dem reinen Al_2O_3 verläuft.

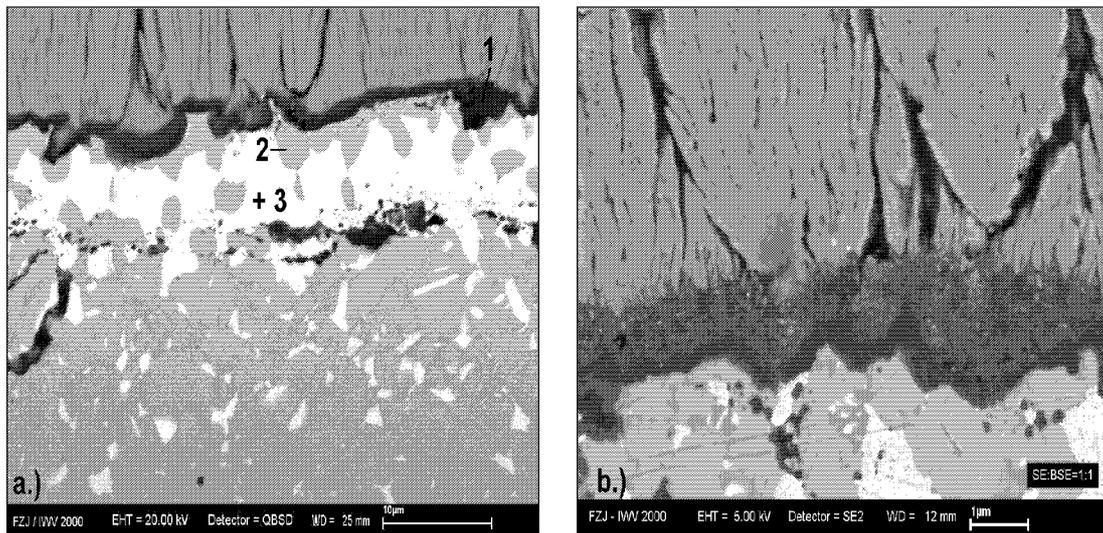


Abb. 121: REM-Aufnahmen der mit Edelmetall behandelten Probe im Anlieferungszustand

Da sich die Querschliffe der Proben nach 100h Auslagerung nur wenig von denen nach 300h unterscheiden, wird hier auf eine Diskussion verzichtet.

Stellvertretend für die weiteren Proben ist in Abbildung 122 die Probe nach 300h zyklischer Auslagerung bei 1000°C gezeigt. Im Vergleich zum Anlieferungszustand ist die Oxidschicht deutlich gewachsen. Sie besteht, wie bereits zuvor beobachtet, aus einer Mischzone und Al_2O_3 . An der Grenze dieser beiden Bereiche sind bereits einzelne Risse zu erkennen.

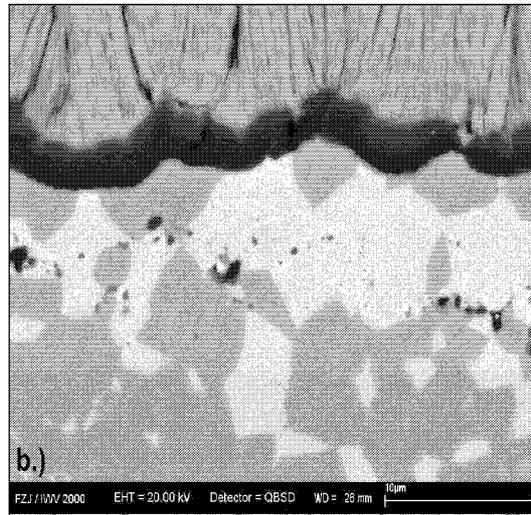


Abb. 122: REM-Aufnahme der mit Edelmetall behandelten Probe nach 300h zyklischer Auslagerung bei 1000°C in Luft

Alle Versuche, auch die bis zum Laufzeitende, wurden nach 3000h beendet, ohne das es zum Abplatzen der Wärmedämmschicht gekommen ist.

Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, daß sich unmittelbar zu Beginn der Auslagerung auf den Schichten die metastabile θ - Al_2O_3 Modifikation bildet. Dafür spricht zunächst die größere Dicke der Oxidschicht im Anlieferungszustand, verglichen mit den Oxidschichten der in Kapitel 6.5 behandelten Schichten. Einen weiteren Hinweis gibt der Mischbereich von Al_2O_3 und ZrO_2 an der Grenze zur Wärmedämmschicht. Dabei wird offenbar das WDS-Material zu Beginn des Beschichtungsprozesses in die Zwischenräume der nadelförmigen θ - Al_2O_3 Morphologie eingelagert. Im weiteren können Nadeln an der Oberseite der Oxidschicht ausgemacht werden, die in das ZrO_2 hineinragen. Auch die Porosität im Oxid zwischen der Mischzone und der reinen Al_2O_3 -Schicht, die auf die Volumenreduzierung während der Umwandlung der metastabilen in die stabile Al_2O_3 -Modifikation zurückzuführen ist, deutet auf die Bildung der θ -Modifikation hin. Bei den zuvor durchgeführten Versuchen wie der Voroxidation und der Elektronenstrahl-Behandlung war es das Ziel, vor der Aufbringung der Wärmedämmschicht eine α - Al_2O_3 Schicht auf der Haftvermittlerschicht vorliegen zu haben. Die Ergebnisse der Versuche an mit Edelmetall behandelten MCrAlY-Schichten zeigen jedoch, daß eine θ - Al_2O_3 Schicht zu Beginn der Auslagerung nicht unbedingt negativ für die WDS-Lebensdauer sein muß.

Neben dem Vorteil der längeren Lebensdauern im Vergleich zu den nicht behandelten Haftvermittlerschichten weisen die behandelten MCrAlY-Schichten eine bessere

Reproduzierbarkeit in den Ergebnissen und somit eine geringere Streubreite auf, was speziell für deren Einsatz im Turbinenbau von Bedeutung ist.

Ein Grund für das gute Verhalten der mit Edelmetall behandelten Proben ist in der einheitlichen Oberflächenbeschaffenheit nach der Herstellung zu sehen. So liegt an der Außenseite der Haftvermittlerschicht durchgehend β -Phase vor, auf der lediglich eine einzige Oxidmodifikation aufwächst. Im Gegensatz dazu fanden sich bei den in Kapitel 6 behandelten Haftvermittlerschichten weitere Phasen an der MCrAlY-Oberfläche, die zu Beginn der Auslagerung neben Al_2O_3 auch Cr_2O_3 bilden können.

Aufgrund der Reinheit der aufgewachsenen Oxidschichten kann eine diffusionshemmende Wirkung von für die Oxidschicht schädlichen Elementen durch den mit Edelmetall behandelten Bereich der Schicht nicht ausgeschlossen werden.

Ein eventuell zusätzlicher Grund für die gesteigerte Lebensdauer von mit Edelmetall behandelten Proben könnte in der Mischzone im oberen Bereich der TGO zur WDS gesehen werden. Sie stellt einen gradierten Übergang zwischen der Oxidschicht und Wärmedämmschicht dar und führt möglicherweise zu einer Verklammerung der WDS. Im Gegensatz dazu ist bei den Standard-MCrAlY's ein scharfer Übergang vorhanden. Gleichzeitig liegt ein gradiertes Übergang in den Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Al_2O_3 -Oxidschicht und ZrO_2 -Wärmedämmschicht vor.

8 Einfluß der Grundwerkstoffdiffusion und der Komponentengeometrie auf die WDS-Lebensdauer

8.1 Einfluß von Schwefel aus dem Grundwerkstoff

8.1.1 Allgemeines

Wie bereits zuvor erwähnt (Kapitel 3.4.2), gibt es in der Literatur zahlreiche Publikationen [111-113] die einen schädigenden Einfluß von Schwefelverunreinigungen auf die Haftung der Oxidschicht beschreiben. Dabei wird angenommen, daß Schwefel aus dem Grundwerkstoff durch die Haftvermittlerschicht diffundiert. Um die Auswirkungen von S-Verunreinigungen auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten zu untersuchen, wurde eine Standardcharge des Grundwerkstoffes IN 738 LC benutzt. In eine zweite Charge wurde in geringen Mengen Yttrium zugegeben. Durch die hohe Affinität zum Schwefel wird dieser abgebunden und kann somit nicht durch die MCrAlY-Schicht zur Oxidschicht diffundieren. Die chemischen Zusammensetzungen der Grundwerkstoffe sind Tabelle XXXVI zu entnehmen. Die Gehalte an Schwefel wurden in beiden Chargen mit jeweils 0,002 Massen-% bestimmt.

<i>Substrat</i>	Ni	Co	Cr	Al	Mo	W	Ta	Ti	Nb	Y
IN738LC	60,2	8,2	16,0	3,55	1,75	2,50	1,65	3,20	0,65	0,005
IN738LC+Y	59,2	8,1	15,9	3,45	1,70	2,45	1,60	3,15	0,63	0,94

Tab. XXXVI: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Chargen von IN 738LC mit und ohne Yttrium in Massen-%

8.1.2 Oxidationskinetik der HVS auf den unterschiedlichen Grundwerkstoffen

Um eine Aussage bezüglich der Oxidationskinetik der Haftvermittlerschicht auf den unterschiedlichen Grundwerkstoffen treffen zu können, erfolgte zunächst die Auslagerung von Proben ohne Wärmedämmschicht. Die Dicke der aufgetragenen MCrAlY-Legierungen betrug in beiden Fällen 200µm. In Abbildung 123 sind die Massenänderungen in Abhängigkeit von der Zeit für die Proben ohne WDS auf den Grundwerkstoffen IN 738 LC und IN 738 LC+Y dargestellt, die Proben waren dabei vollständig mit einer MCrAlY beschichtet. Zu Beginn der Auslagerung weisen beide Proben ein identisches Verhalten bezüglich der Massenänderung auf. Ab etwa 400h tritt bei der Probe auf IN 738 LC ein erstes Abplatzen der Oxidschicht auf. Im Vergleich dazu ist ein kontinuierlicher Massenverlust bei der Probe mit IN 738 LC +Y nach ca. 600h zu erkennen.

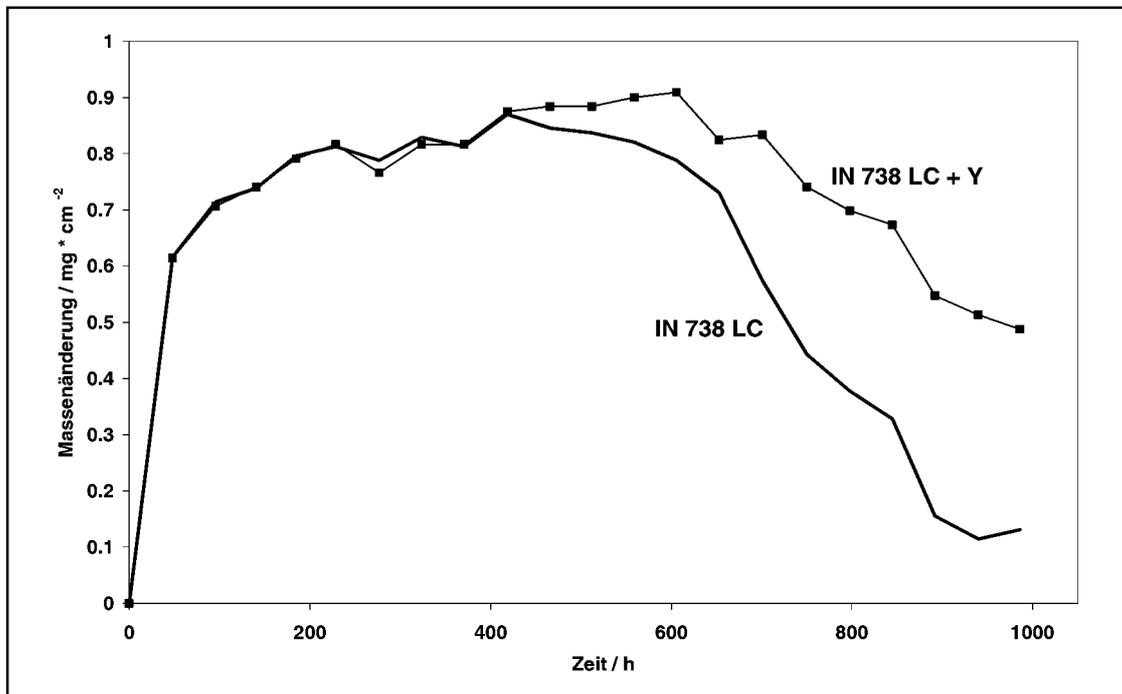


Abb. 123: Massenänderung als Funktion der Zeit für vollständig mit der Haftvermittlerschicht FMA beschichtete Proben auf IN 738 LC und IN 738 LC+Y während zyklischer Oxidation bei 1050°C in Luft

Im folgenden werden Untersuchungen sowohl an APS- als auch an EB-PVD-Wärmedämmschichten auf den beiden Grundwerkstoffen diskutiert.

8.1.3 Zyklische Oxidationsversuche an APS-beschichteten Proben

Die Versuche zur Lebensdauer der WDS-beschichteten Proben erfolgten bei 1050°C unter zyklischer Temperaturbelastung. Durch die Variation der Dicke bei der Haftvermittlerschicht zwischen 100µm und 200µm sollte der Diffusionsweg für Schwefel verlängert und somit eine gesteigerte Genauigkeit bei den Ergebnissen erreicht werden.

Die Abbildung 124a zeigt die Probe auf IN 738LC mit 100µm dicken Haftvermittlerschicht. Ein Versagen der Wärmedämmschicht erfolgte nach 798h. Im Vergleich dazu trat bei der Probe auf dem Y-haltigen Grundwerkstoff in Abbildung 124b ein Versagen nach 892h ein.

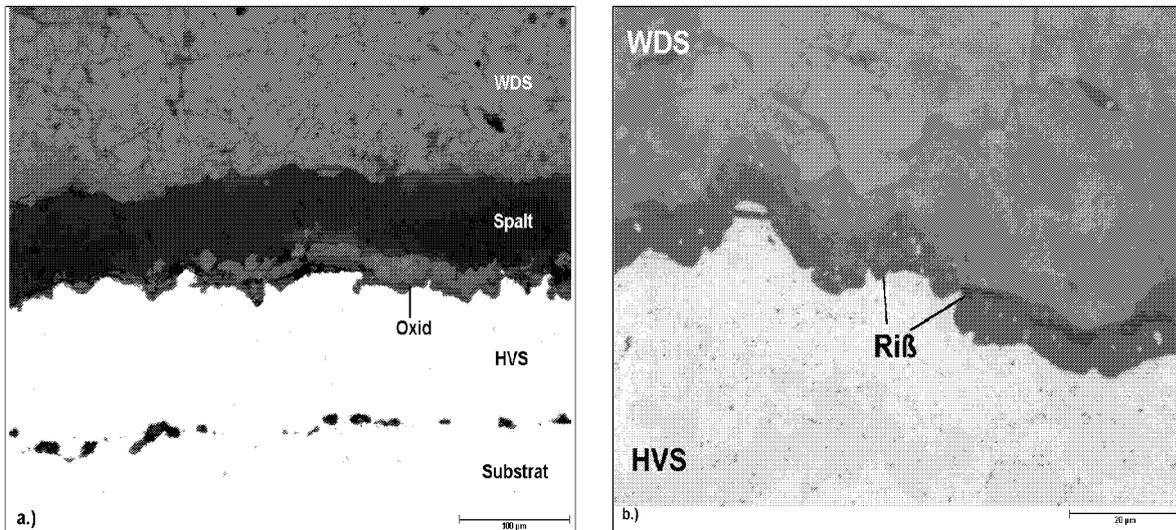


Abb. 124: Querschliffe der Proben mit einer APS-WDS und 100µm Haftvermittlerschicht auf a.) IN 738LC und b.) IN 738LC+Y nach zyklischer Oxidation bei 1050°C. Abplatzen der WDS trat nach a.) 798h und b.) 892h auf.

In Abbildung 125a ist der Querschliff der Probe auf IN 738LC dargestellt. Die Dicke der Haftvermittlerschicht betrug 200µm. Das Versagen der Keramik erfolgte nach 701h. Der Querschliff der Probe auf IN 738LC + Y findet sich in Abbildung 125b. Der Versuch wurde nach 892h beendet, nachdem die Wärmedämmschicht versagt hatte. Es ist nur eine geringe Steigerung der Laufzeit auf IN 738 LC + Y erkennbar.

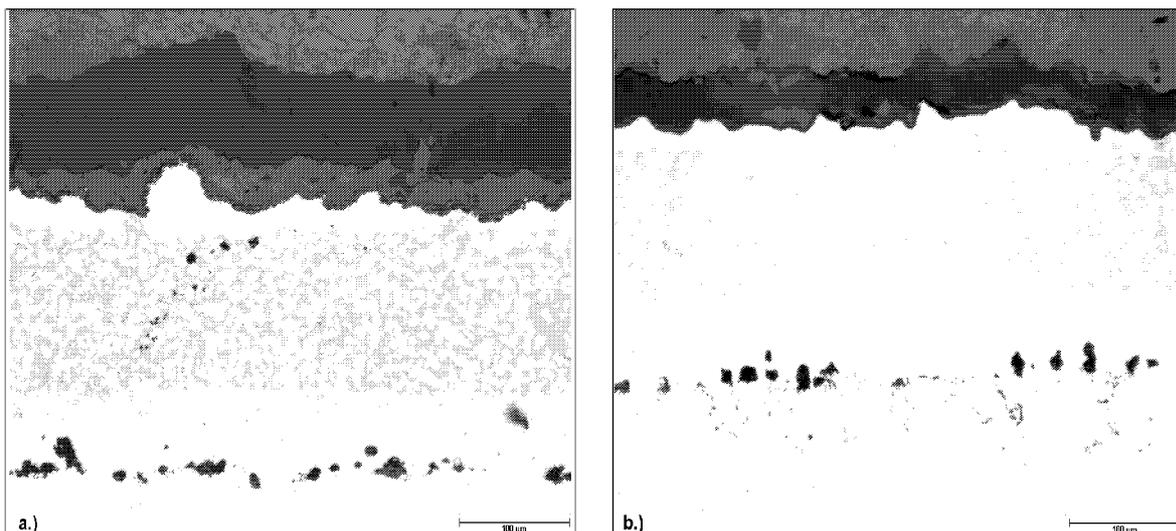


Abb. 125: Querschliffe der Proben mit einer APS-WDS und 200µm Haftvermittlerschicht auf a.) IN 738LC und b.) IN 738LC+Y nach zyklischer Oxidation bei 1050°C. Abplatzen der WDS trat nach a.) 701h und b.) 892h auf.

8.1.4 Einfluß von Y im Grundwerkstoff auf die Lebensdauer von PVD-beschichteten Proben

Das Versagen bei den EB-PVD-Wärmedämmschichten erfolgte früher als bei den APS-Schichten. So platzte die Wärmedämmschicht auf der Probe mit der 100 μ m dicken Haftvermittlerschicht auf dem Grundwerkstoff ohne Yttrium nach 191h ab (s. Abb. 126a). Abbildung 126b zeigt den Querschliff der Probe auf IN 738LC + Y. Bei ihr kam es nach einer Laufzeit von 241h zu einem vollständigen Verlust der keramischen Deckschicht.

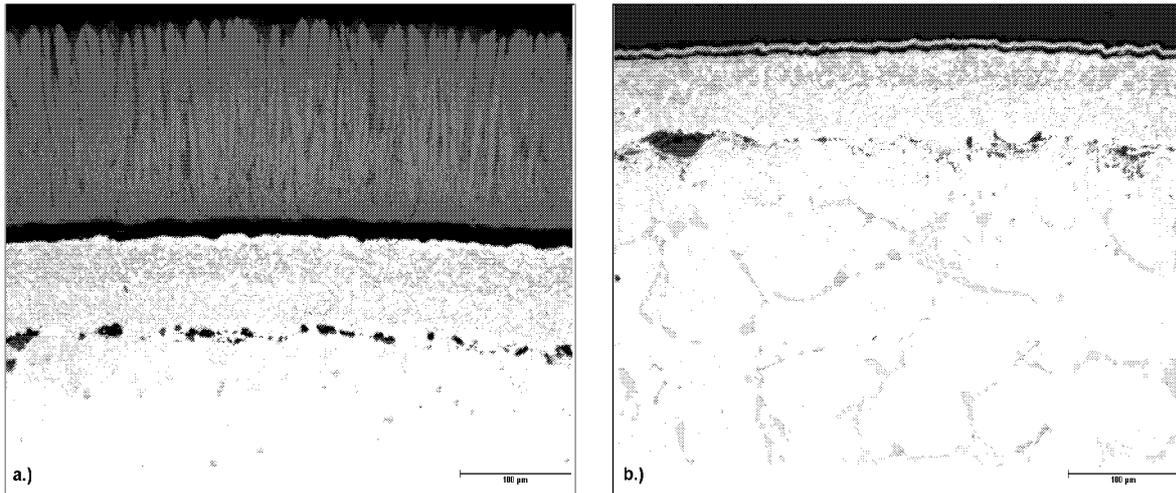


Abb. 126: Querschliffe der Proben mit einer EB-PVD-WDS und 100 μ m Haftvermittlerschicht auf a.) IN 738LC und b.) IN 738LC+Y nach zyklischer Oxidation bei 1050°C. Abplatzen der WDS trat nach a.) 191h und b.) 241h auf.

Die Proben auf der 200 μ m dicken Haftvermittlerschicht sind in der Abbildung 127 dargestellt. Dabei versagte die Probe auf IN 738LC nach einer Laufzeit von 241h (s. Abb. 127a). Ein Abplatzen der Wärmedämmschicht trat bei der Probe auf dem Y-haltigen Grundwerkstoff in Abbildung 127b ebenfalls nach 241h ein.

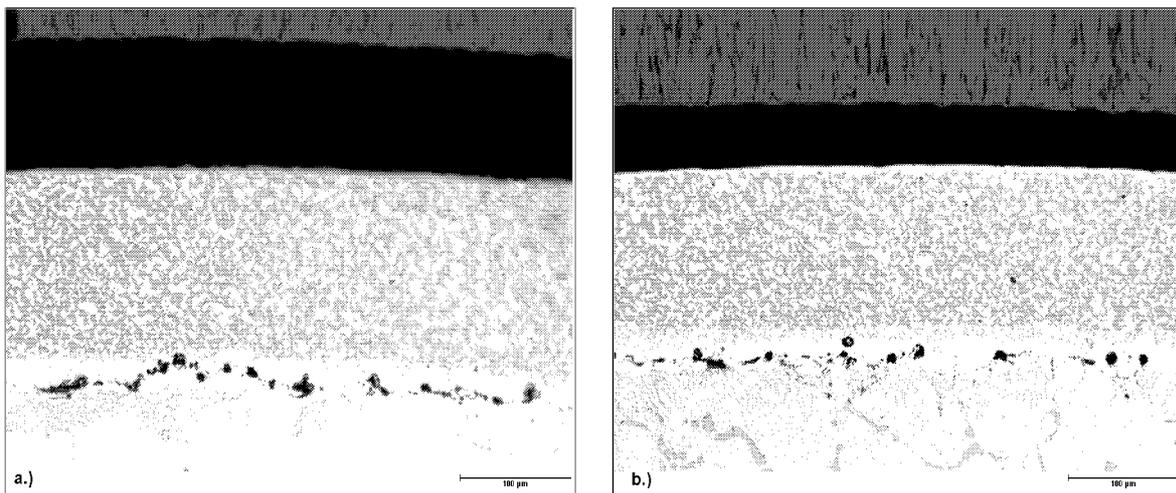


Abb. 127: Querschliffe der Proben mit einer EB-PVD-WDS und 200 μ m Haftvermittlerschicht auf a.) IN 738LC und b.) IN 738LC+Y nach zyklischer Oxidation bei 1050°C. Abplatzen der WDS trat nach a.) 241h und b.) 241h auf.

8.1.5 Diskussion der Ergebnisse zum Einfluß von S auf die WDS-Lebensdauer

Generell weisen die APS-Wärmedämmschichten auf dem Grundwerkstoff mit Yttrium eine längere Lebensdauer auf als die Proben auf dem nicht modifizierten Substrat, was auf einen Beitrag von Schwefel zum Versagen bei den Proben auf IN 738LC hindeutet. Dieser Einfluß ist jedoch fraglich, da bei einem Vergleich der Proben auf IN 738LC die Wärmedämmschicht auf der 100µm dicken HVS eine längere Lebensdauer aufweist. Aufgrund der kürzeren Diffusionswege wäre hier ein früheres Versagen zu erwarten gewesen.

Ein Vergleich der Laufzeiten bei den EB-PVD-Wärmedämmschichten und dem Grundwerkstoff IN 738LC hingegen zeigt, daß ein Versagen bei der Probe mit der 100µm dicken Haftvermittlerschicht früher einsetzt als bei der Vergleichsprobe mit der 200µm Haftvermittlerschicht. Da aber die Wärmedämmschicht auf der Probe mit 200µm HVS zur gleichen Zeit versagt wie die beiden Proben auf IN 738LC + Y ist auch hier ein Einfluß von Schwefel nicht eindeutig erkennbar. Die Untersuchungen lassen somit darauf schließen, daß Schwefel bei diesen kurzen Laufzeiten keinen signifikanten Beitrag zum Abplatzen der WDS liefert.

Durch die Übereinstimmung bei den jeweiligen Laufzeiten der APS- bzw. PVD-Proben auf IN 738LC+Y und die geringen Differenzen bei den Proben auf IN 738 LC kann kein Einfluß der HVS-Dicke auf die Lebensdauer der Wärmedämmschicht erkannt werden. Weiterhin kann keine Korrelation zwischen dem Zeitpunkt des Versagens der Proben ohne Wärmedämmschicht aus Kapitel 8.1.2 und den Lebensdauern der Wärmedämmschicht-Proben erkannt werden.

Ein Vergleich mit Literaturdaten gestaltet sich schwierig, da sich die Versuchsdurchführungen teilweise deutlich unterscheiden, genannt seien hier die Zyklierparameter und Temperaturen. Wie bereits zuvor beschrieben, üben daneben Oberflächeneffekte einen Einfluß auf die Laufzeiten aus. Für einen direkten Vergleich der Lebensdauern ist weiterhin die Probengeometrie ein wichtiger Parameter, deren Einfluß im folgenden diskutiert werden soll.

8.2 Einfluß der Probengeometrie auf die WDS-Lebensdauer

Wie bereits aus den vorherigen Untersuchungen hervorging, erreichten die Wärmedämmschichten auf einigen der untersuchten Haftvermittlerschichten lediglich relativ geringe Laufzeiten. Dies ist unter anderem auf die unterschiedliche Definition des Versagenskriteriums für den Abbruch eines Versuches zurückzuführen. Einige Autoren beendeten ihre Versuche wenn Makrorisse bzw. erste Abplatzungen sichtbar waren [142]. Bei Untersuchungen von Schilbe [143] war das Versagenskriterium ein Abplatzen von 20 % der Keramik, während Vaidyanathan et. al. [144] ihre Versuche nach einem Verlust von 50% der WDS beendeten. Ein weiterer Punkt der bei einem direkten Vergleich in Betracht gezogen werden muß, ist die unterschiedliche Probengeometrie und die damit verbundenen Spannungsentwicklungen. Hervorgerufen werden die Spannungen u. a. durch Wachstumsvorgänge innerhalb der Oxidschicht und durch thermisch induzierte Spannungen während des Zyklirens.

Unter der Annahme einer ideal flachen Probe und eines elastischen Spannungszustandes können die entstehenden Wachstumsspannungen durch folgende Gleichung beschrieben werden, wobei E_{Ox} der Elastizitätsmodul und ν_{Ox} die Poissonzahl der Oxidschicht und $\Delta\varepsilon$ die resultierende Dehnung sind [145]:

$$\sigma_{Ox}^t = -\frac{E_{Ox} \Delta\varepsilon}{1 - \nu_{Ox}} \quad (\text{Gl. 8.1})$$

Bei dieser als halb-unendlich angesehenen ebenen Fläche entwickeln sich keine Spannungen senkrecht zur Oberfläche. Auf realen Bauteilgeometrien hingegen werden ebene Flächen nur selten anzutreffen sein. Daher wird im folgenden der Einfluß einer gekrümmten Oberfläche diskutiert, auf der sich neben den tangentialen Spannungen σ_{Ox}^t zusätzlich radiale Spannungskomponenten entwickeln. Die radiale Spannung σ_{Ox}^r steht senkrecht zur Oberfläche. Sie ist neben der tangentialen Komponente weiterhin anhängig von der Dicke der Oxidschicht d_{Ox} und dem makroskopischen Radius R_m [146].

$$\sigma_{Ox}^r = \frac{E_{Ox} \Delta\varepsilon}{2 (1 - \nu_{Ox})} * \frac{d_{Ox}}{R_m} \quad (\text{Gl. 8.2})$$

Eine Untersuchung zum Einfluß der Geometrie erfolgte anhand eines Vergleiches zwischen den bisher verwendeten zylindrischen Proben und Flachproben mit einem Durchmesser von

30mm und einer Dicke von 3mm. Als Grundwerkstoff für beide Versuche diente IN 738 LC der mit einer 200µm dicken Haftvermittlerschicht vom Typ FMA beschichtet wurde. In Abbildung 128 ist die Makroaufnahme einer Flachprobe dargestellt.

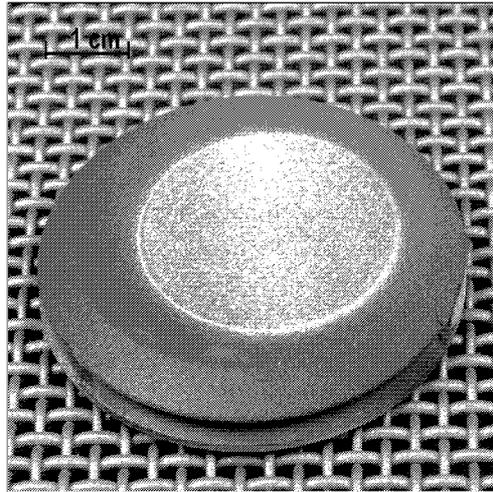


Abb. 128: Makroaufnahme einer verwendeten Flachprobe im Anlieferungszustand

Die zyklischen Oxidationsversuche erfolgten in Luft bei 1050°C sowohl an APS- als auch an PVD-Wärmedämmschichten. Die Ergebnisse der Laufzeiten sind zum Vergleich in Tabelle XXXVII zusammengefaßt.

	Flachproben	Rundproben
APS	892h	701h
PVD	336h	241h

Tab. XXXVII: Vergleich der Laufzeiten von Flach- und Rundproben während zyklischer Oxidation bei 1050°C in Luft mit APS- bzw. EB-PVD-Wärmedämmschicht

Wie aus Tabelle XXXVII leicht ersichtlich wird, weisen die Flachproben eine etwas längere Lebensdauer auf, auch wenn der Einfluß nicht als sehr signifikant bezeichnet werden kann. So erreichte die Flachprobe mit einer APS-Schicht lediglich eine um 200h längere Laufzeit auf als die APS-Rundprobe. Bei den EB-PVD-Wärmedämmschichten beträgt der Unterschied weniger als 100h. Wie schon zuvor beobachtet, übertreffen die APS-Wärmedämmschichten in ihrer Lebensdauer die EB-PVD-Schichten deutlich.

9 Diskussion der oxidationsbedingten Versagensmechanismen von Wärmedämmschichten bei 1000°C und 1050°C

9.1 Makroskopisches Versagensbild von Wärmedämmschichten

Typische makroskopische Versagensbilder von APS-beschichteten Proben sind in Abbildung 129 dargestellt, wobei Abbildung 129a den Beginn der Rißentstehung zeigt. Während einer thermozyklischen Belastung bildet sich ein Riß bevorzugt an einer der Kanten aus, der sich in Längsrichtung der Probe fortsetzt. Makroskopisch sichtbare Abplatzungen einer APS-beschichteten Probe nach zyklischer Oxidation sind in Abbildung 129b dargestellt. Die Probe versagte nach einer Laufzeit von 2912h bei 1000°C. Typisch für das Versagensbild einer APS-Wärmedämmschicht ist, daß dabei kleinere Bereiche der Keramik von der Oberfläche abplatzen. Innerhalb dieser Gebiete sind sowohl hellere als auch dunklere Stellen zu erkennen. Es kommt zum sogenannten „white failure“, bei dem stellenweise Teile der Wärmedämmschicht an der Probe haften bleiben, während an anderen, dunkleren Stellen, die Oberfläche der Haftvermittlerschicht zu erkennen ist.

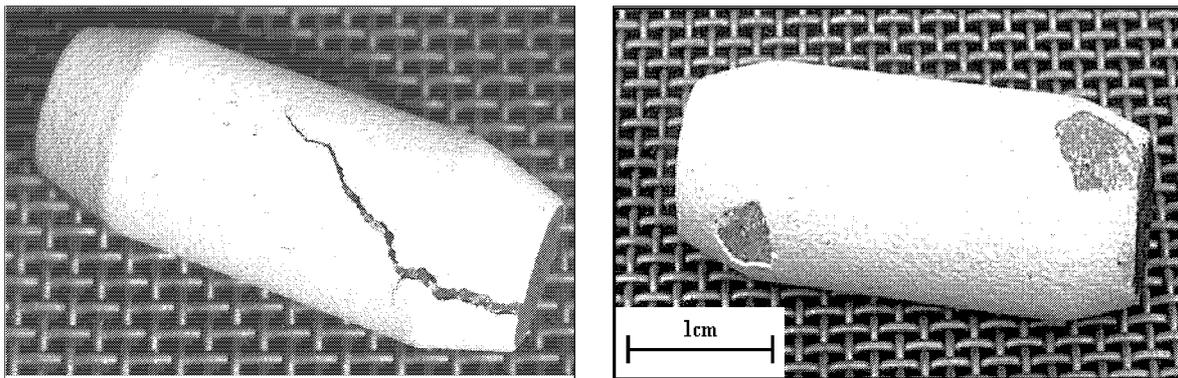


Abb. 129: Typische Beispiele für makroskopische Versagensbilder von APS-Wärmedämmschichten nach zyklischer Oxidation bei 1000°C in Luft. a.) Der Riß beginnt häufig an einer der Probenkanten, und führt wie in b.) zum Abplatzen größerer Gebiete nach 2912h

Abbildung 130 zeigt eine Probe mit EB-PVD-Wärmedämmschicht nach Versagen während zyklischer Oxidation bei 1050°C. Während bei APS-Proben nach der ersten Rißentstehung erst nach einigen weiteren Temperaturzyklen makroskopisches Abplatzen sichtbar ist, tritt bei EB-PVD-Schichten ein Abplatzen „schlagartig“ ein, indem sich die Keramik in Form von Streifen entlang der Längsachse der Probe ablöst.

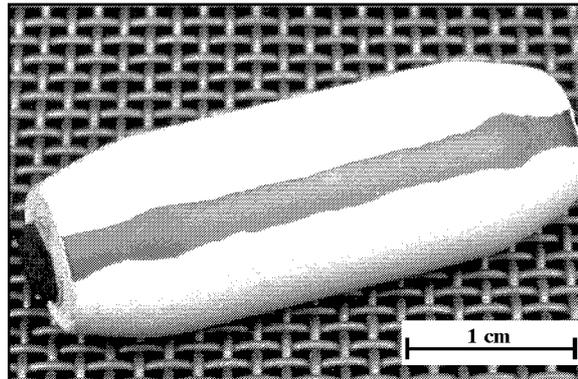


Abb. 130: Typisches makroskopisches Versagensbild einer EB-PVD-Wärmedämmschicht nach zyklischer Oxidation für 180h bei 1050°C in Luft

9.2 Mikroskopisches Versagensbild bei Wärmedämmschichten

In der Literatur wird häufig beschrieben, daß der Ort des Versagens bei WDS-Komponenten in Abhängigkeit vom Beschichtungsverfahren in bestimmten Bereichen auftritt. So entsteht ein Riß bei APS-Wärmedämmschichten mit einer rauhen HVS-Oberfläche angeblich an der Grenze zwischen Oxid und dem keramischen Teil des Systems [147] oder innerhalb der Keramik in der Nähe der TGO [148]. Das Abplatzen bei EB-PVD Wärmedämmschichten erfolgt hingegen an der flachen Grenze zwischen Oxid und Haftvermittlerschicht [149].

Aus eigenen Beobachtungen ging hervor, daß sich der Ort des Versagens in Abhängigkeit von der Rauigkeit der HVS-Oberfläche und zusätzlich der Reinheit der Oxidschicht grob in drei Fälle unterteilen läßt.

Im Querschliff der Abbildung 131a ist der Übergang von der rauhen HVS-Oberfläche zur Wärmedämmschicht dargestellt. Zu erkennen ist ein Riß, der auf dem HVS-Berg entlang der Grenzfläche zwischen Haftvermittlerschicht und Oxid verläuft. An den Flanken knickt der Riß ab und läuft zunächst durch das Oxid. Anschließend schreitet er durch die Wärmedämmschicht fort.

Bei einer glatten Haftvermittlerschicht-Oberfläche findet häufig eine Trennung zwischen Oxidschicht und Wärmedämmschicht statt, wobei die TGO an der WDS haften bleibt (Abb. 131b).

Der dritte häufig beobachtete Fall ist die Rißbildung innerhalb der Oxidschicht (Abb. 131c), wobei sich einzelne Risse parallel zur Oberfläche der Haftvermittlerschicht bilden und zu einem Rißnetzwerk führen können. Die Ausdehnung der Risse ist lokal begrenzt und sie führen nicht umgehend zu einem makroskopischen Versagen der Wärmedämmschicht. Dieser Schädigungsmechanismus findet sich speziell bei dickeren, mit Mikrofehlern behafteten Oxidschichten.

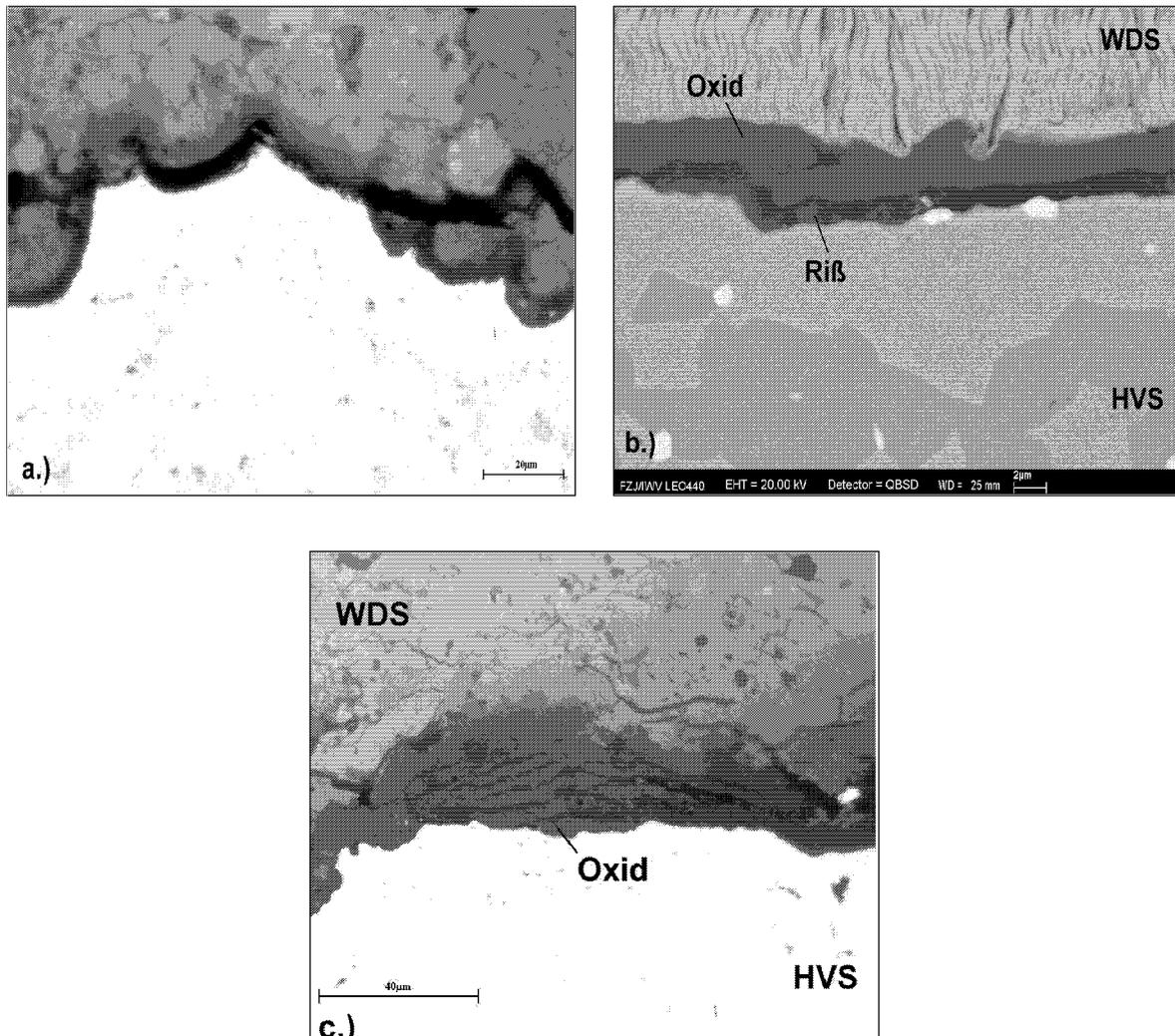


Abb. 131: Querschliffe von Schädigungen in WDS-beschichteten Proben in der Nähe der TGO; a.) große Rauigkeit und b.) glatte Oberfläche der Haftvermittlerschicht. Die Probe c.) zeigt mehrfache Rißbildung innerhalb der TGO jedoch ohne makroskopisch sichtbares Versagen.

Wie aus den Untersuchungen weiter hervorging, hat neben der Rauigkeit der HVS auch die Reinheit der Oxidschicht einen Einfluß auf die WDS-Lebensdauer. Diese Punkte sollen im folgenden diskutiert werden.

9.3 Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf das WDS-Versagen

Das Abplatzen der Wärmedämmschicht wird letztendlich durch Spannungen hervorgerufen, die sich prinzipiell in zwei Bereiche unterteilen lassen. Zum einen sind dies thermisch induzierte Spannungen durch Zyklieren oder Abkühlen nach einer langen Haltezeit. Ein weiterer Effekt, der eine Spannung während der isothermen Auslagerung oder der Haltephase bei zyklischer Auslagerung aufprägt, ist die Volumenzunahme an der Grenzfläche HVS/WDS durch Oxidbildung.

Letzteres ist ein zeitabhängiger Faktor, der zu einer Schädigung des Systems führen bzw. beitragen kann. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die zeitliche Änderung in der Oxidschicht nicht nur auf eine Dickenänderung beschränkt ist. In Abhängigkeit von der Zeit werden Defekte in die Oxidschicht induziert. Solche Fehlstellen können Risse, Poren und / oder andere Oxidphasen (z.B. Chromoxide, Spinelle) innerhalb der Oxidschicht sein (Abb. 89). Gleichzeitig können Yttriumaluminat- und Cr-reiche Phasen (Abb. 88) an der Grenzfläche HVS / TGO als Fehlstellen angesehen werden. Alle die eben genannten zeitabhängigen Effekte sind zunächst unabhängig vom Zyklieren, wodurch das in einigen Fällen beobachtete Versagen bei nur einem Zyklus mit langer Oxidationszeit erklärt werden kann.

Neben dieser oxidationsbedingten Zeitabhängigkeit kann das Zyklieren selbst, in Kombination mit Oxidwachstum, eine Schädigung der HVS-Oberfläche auslösen, wie dies beim Ratcheting (Kapitel 3.3.3) der Fall ist. Dabei wird zyklenbedingt eine plastische Verformung der Haftvermittlerschicht bewirkt, die letztendlich zum Versagen der WDS führt. Ein Problem bei der Auswertung nach Abplatzen der Wärmedämmschicht ist, daß zeit- und zykleninduzierte Defekte überlagert sind und eine Trennung der entscheidenden Versagensmechanismen somit erschwert wird.

Prinzipiell kann davon ausgegangen werden, daß Risse in Oxid-Nähe an den Schwachstellen des Systems entstehen. Dabei können Schwachstellen bzw. Defekte durch Porenbildung auftreten, die durch die Kondensation von Leerstellen während des Oxidwachstums ausgelöst werden. Zusätzlich stellen Geometriebedingungen wie die Rauigkeit der Oberflächen mögliche Fehlerursachen dar. Die Entstehung von Rauigkeit kann sowohl herstellungsbedingt, als auch durch Effekte wie Ratcheting ausgelöst werden.

Neben der Rißinitiierung ist das Rißwachstum von entscheidender Bedeutung für das Abplatzen der WDS, wobei die Oberflächengeometrie für den Fortschritt eines entstandenen Risses eine bedeutende Rolle spielt. In den technisch eingesetzten Systemen finden sich sowohl glatte als auch raue HVS-Oberflächen. Bei einer rauhen Oberfläche erstreckt sich das Versagen der WDS über mehrere Zyklen (Abb. 129). Wie zuvor gesehen, bildet sich zunächst ein Riß aus, der in Abhängigkeit von Zeit und Zyklen wächst. Eine schematische Darstellung von möglichen Versagensmechanismen von Wärmedämmschichten mit unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten findet sich in Abbildung 132. Bei einer rauhen HVS-Oberfläche kommt es im Verlauf der Auslagerung zu einer Delamination an der Grenze zwischen HVS und Oxidschicht an bzw. in der Nähe eines MCrAlY-Bergs (Abb. 132a). Dieser Mechanismus beruht auf der Annahme, daß das Auftreten eines ersten Defektes an der Grenzfläche HVS / TGO an einem Oberflächenberg stattfindet. Dadurch bedingt kann in diesem Bereich ein Riß in das Oxid eingeleitet werden. Durch die auftretenden Spannungen während des Zyklrierens breitet sich der Riß durch das Oxid in die Keramik aus. Bildet sich ein Riß an einer flachen Grenzfläche, wie in Abbildung 132b, so kommt es aufgrund einer fehlenden geometrischen Behinderung zu einer schnellen Ausbreitung entlang der Grenzfläche TGO / HVS und zum Abplatzen innerhalb eines Zyklus ohne vorherige makroskopisch sichtbare Anzeichen. Dabei findet sich das für EB-PVD-Wärmedämmschichten klassische Bild, bei dem die Oxidschicht an der WDS hängt (vgl. Abb.131b). Im Fall der dicken, mit Mikrofehlern behafteten Oxidschicht in Abbildung 132c findet ein Rißwachstum innerhalb der Oxidschicht statt. Dabei auftretende Risse können durch andere Fehlstellen „gestoppt“ werden.

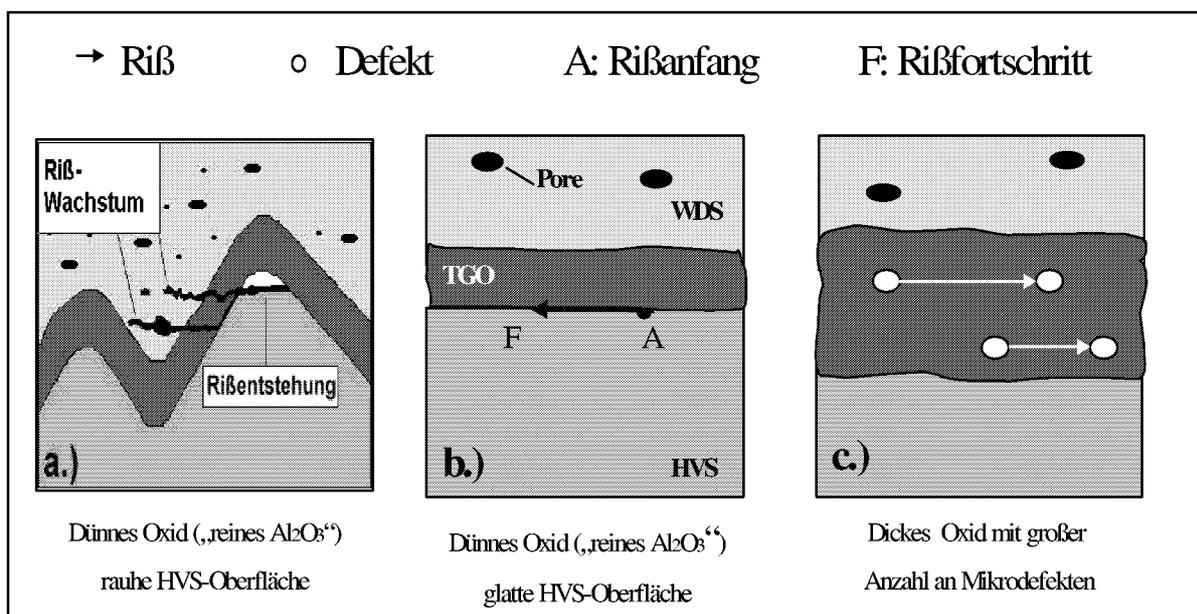


Abb. 132: Schematische Darstellung von möglichen Versagensmechanismen bei flachen Oxidschichten mit a.) rauhen Oberflächen; b.) glatten Oberflächen und c.) bei dicken Oxidschichten mit Mikrofehlern

Zur Überprüfung der These, daß bei einer rauhen Oberfläche die Rißinitiierung an einem MCrAlY-Berg das Abplatzen beginnt, wurde ein entsprechender Fall mittels Finiter Elemente Methode berechnet. Das dabei verwendete Programm war Ansys 5.6.1. Die der linear-elastischen Berechnung zugrunde liegenden Werkstoffparameter können für die einzelnen Bereiche eines WDS-Systems der Tabelle XXXVIII entnommen werden. Die Berechnung der Spannungsverteilung erfolgte für den Zustand nach Abkühlung von 1100°C auf Raumtemperatur. Es wurde von einem spannungsfreien Zustand bei 1100°C ausgegangen.

	E [GPa]	n	a [$\cdot 10^{-6}$ 1/K]	j [g / cm ³]	l [W / mK]	c _p [J / kgK]
WDS	0,8	0,2	11	4,45	0,4	600
TGO	0,38	0,25	8	3,9	26	850
HVS	0,225	0,3	14	7,32	10	600

E	Elastizitätsmodul	j	Dichte
n	Poisson Zahl	l	Wärmeleitfähigkeit
a	Wärmeausdehnungskoeffizient	c_p	Spezifische Wärme

Temp. [°C]	20	600	700	800	900	1000
Rp_{0,2} [MPa]	870	570	310	140	40	5

Tab. XXXVIII: Verwendete Parameter zur Berechnung des Spannungszustandes im WDS-System nach Abkühlung von 1100°C

Dabei wurde die Dicke der HVS mit 200µm angenommen und die der WDS mit 150µm. Zusätzlich wird angenommen, daß zwischen der WDS und der MCrAlY-Schicht eine 5µm dicke Al₂O₃-Oxidschicht aufgewachsen ist. Die Ergebnisse der Berechnung finden sich in Abbildung 133. Für die Spannungsverteilung in x-Richtung (parallel zur HVS-Oberfläche) ergibt sich, daß an den Bergen der Haftvermittlerschichten Zugspannungen wirken (Abb. 133a). In der daran angrenzenden Oxidschicht entstehen in dieser Achsrichtung Druckspannungen. Die Spannungen innerhalb des Oxids ändern ihr Vorzeichen wenn sie in das MCrAlY-Tal hineinlaufen. Für den oben vorgeschlagenen Ablösemechanismus sind besonders die Spannungen in y-Richtung von Bedeutung, da sie zu einer Trennung von Haftvermittlerschicht und Oxid führen können (vgl. Abb. 133b). Es zeigt sich hier, daß im MCrAlY-Berg Zugspannungen vorliegen, die höher sind als die Zugspannungen in der daran angrenzenden Oxidschicht. Eine Ablösung der Oxidschicht von der Haftvermittlerschicht an

diesen Stellen (vgl. Abb. 132) ist somit naheliegend. Im MCrAlY-Tal hingegen treten in allen Bereichen des WDS-Systems Druckspannungen auf.

Somit wird durch die Spannungsberechnung der für den Versagensbeginn bei APS-Wärmedämmschichten vorgeschlagene Mechanismus (Abb. 132), sowie das makroskopische Versagensbild (Abb. 129) als wahrscheinlich dargelegt. Es handelt sich jedoch um eine vereinfachte Darstellung, da die Spannungen bzw. Defekte, die während der isothermen Phase bedingt durch das Wachstum der TGO auftreten, vernachlässigt werden.

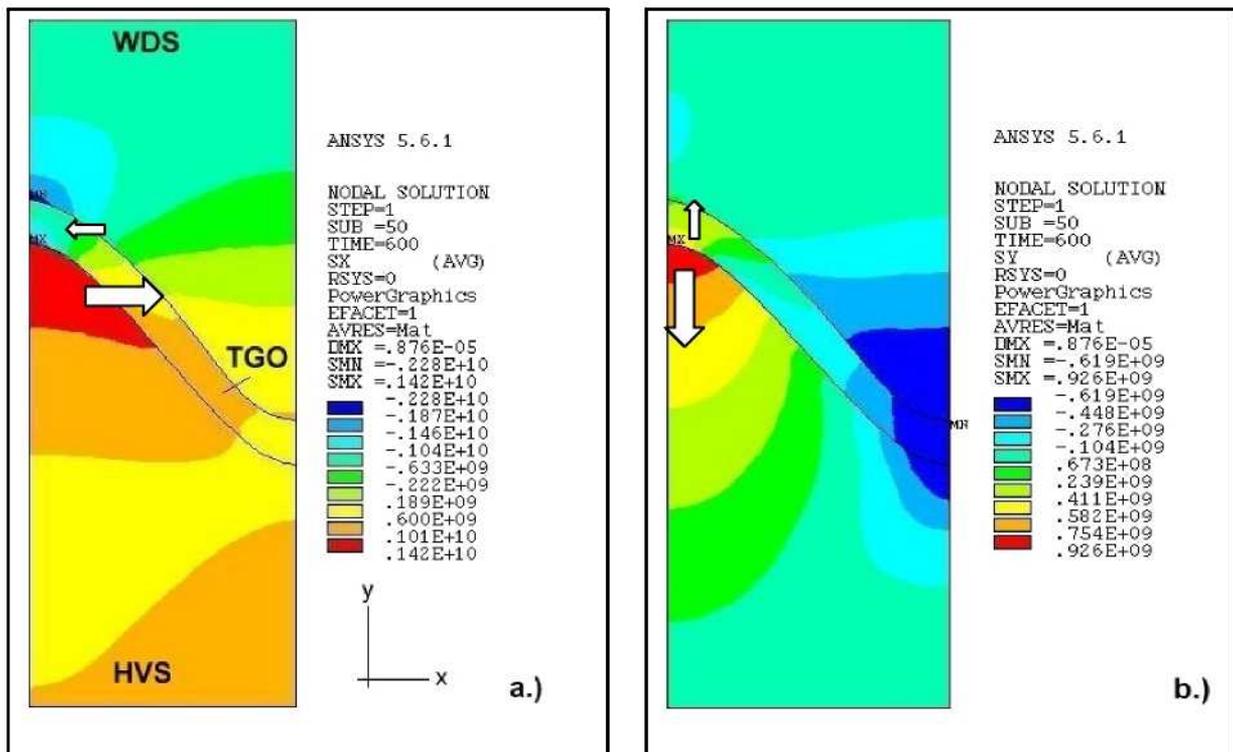


Abb. 133: Berechnete Spannungszustände im WDS-System in a.) x-Richtung und b.) y-Richtung nach Abkühlung von 1100°C auf Raumtemperatur (vgl. Tab. XL)

Ein ähnlicher Fall wurde ebenfalls von Freborg et. al. [150] untersucht und durch die Berechnung des Spannungszustandes in APS-Systemen bestätigt. Bedingt durch die Spannungsverteilung zu Beginn der Auslagerung bilden sich über den Bergen der HVS in der Wärmedämmschicht Zugspannungen aus. Gleichzeitig findet sich über den Tälern ein Bereich mit Druckspannung. Dieser Spannungszustand begünstigt eine Delamination zwischen der Haftvermittlerschicht und der Oxidschicht an den Spitzen der Berge. Die durch die Oxidschicht in die Keramik induzierten Risse werden durch Druckspannungen zunächst gestoppt. Mit weiterer Auslagerung findet jedoch durch Oxidbildung eine Änderung des Spannungszustandes statt. In den Bereichen über den Tälern kommt es zur Umkehr der

Vorzeichen. Durch die somit entstandenen Zugspannungen wird ein weiteres Wachstum der Risse begünstigt.

Aus diesen Erkenntnissen läßt sich ableiten, daß für die Oberflächenrauigkeit der HVS ein optimaler Wert existieren sollte, der einen Kompromiß aus flacher und rauher Oberfläche darstellt. Eine glatte Oberfläche ist in Bezug auf die Haftung ungünstig, da sie einen schnellen Rißfortschritt fördert, wohingegen durch eine zu rauhe Oberfläche hohe Spannungsspitzen entstehen, die zu einer schnelleren Rißinitiierung führen.

9.4 Einfluß von Defekten auf die Haftung der Oxidschicht

Neben den gerade diskutierten Geometrieinflüssen tritt in Abhängigkeit von der Reinheit der aufgewachsenen Oxidschicht die Rißbildung an verschiedenen Stellen auf. Bei einer „perfekten“ Oxidschicht, die aus reinem Al_2O_3 ohne weitere Einschlüsse besteht, ist es unwahrscheinlich, daß sich Risse innerhalb des Oxids bilden. Vielmehr ist der Schwachpunkt an der Grenzfläche TGO / HVS oder TGO / WDS zu finden. Demgegenüber wird aufgrund der vorhandenen Defekte bei einem nicht perfekten Oxid, also eine Al_2O_3 -Schicht die andere Oxidphasen (z.B. Cr-Oxide, Spinelle und / oder Poren) enthält, ein Riß leichter innerhalb des Oxids initiiert werden. Dies ist in Abbildung 131 gezeigt und konnte bereits in Kapitel 7.5 beobachtet werden.

Neben den während der Auslagerung entstehenden Defekten werden auch während der Herstellung Unstetigkeiten in das System eingebracht. Nach der Herstellung der Haftvermittlerschicht mittels VPS weist diese eine Oberflächenrauigkeit auf, die für eine EB-PVD-Wärmedämmschicht zu hoch ist. Daher erfolgt eine Glättung, die aus mehreren Schritten besteht. Wird während des Glättprozesses nicht genügend Material von der Oberfläche der HVS abgetragen, so kann es zu Vertiefungen (Täler) in der Oberfläche kommen. Diese stellen Unregelmäßigkeiten für das Wachstum der EB-PVD Wärmedämmschicht dar und können somit Schwachstellen sein. Wie bereits in Kapitel 7 beschrieben, kann es bei der Diffusions-Wärmebehandlung zur Bildung von β -Phasen anreicherung kommen, die teilweise von Cr-Carbid begleitet ist. Durch eine ungenügende Oberflächenbearbeitung, wie sie in Abbildung 134 schematisch dargestellt ist, verbleiben Reste der β -Phase und des Carbids an der HVS-Oberfläche. Das Cr-Carbid bildet während der Auslagerung Cr-reiche Oxide. In Abbildung 135a ist eine solche Stelle auf einer realen Probe im Anlieferungszustand dargestellt.

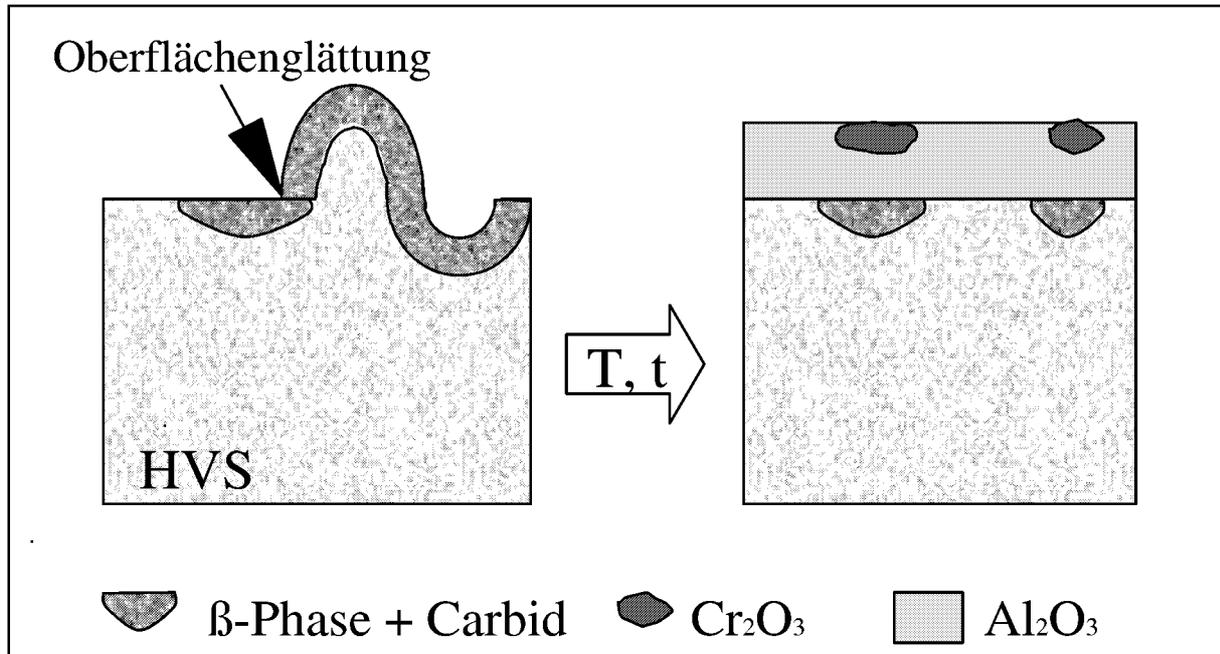


Abb. 134: Schematische Darstellung einer ungenügenden Oberflächenglättung mit Resten von β -Phase und Cr-Carbid an der Außenseite der HVS, sowie der Bildung von Tälern als Schwachstellen für die aufwachsende EB-PVD-Wärmedämmschicht

Dabei wurde die Haftvermittlerschicht in das bei der Wärmebehandlung entstandene und bei der Oberflächenbehandlung nicht vollständig entfernte Oxid gedrückt. Während der Auslagerung kommt es zum Einschluß von Teilen der MCrAlY-Schicht und zu einer verstärkten Bildung von Spinellen und / oder Cr-Oxiden. Die Abbildung 135b zeigt eine nominell gleiche Probe nach zyklischer Oxidation für 1800h bei 1000°C in Luft. Die Oxidschicht ist stark inhomogen und zeigt Gebiete mit Cr_2O_3 , die von Poren durchsetzt sind. Gleichzeitig sind noch unoxidierte Matrixeinschlüsse erkennbar.

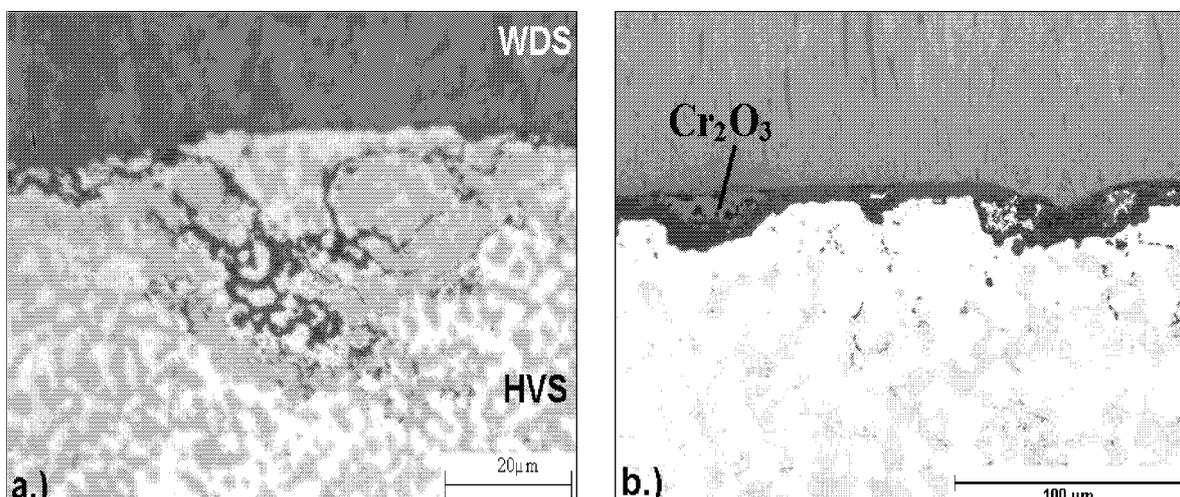


Abb. 135: Metallographische Querschliffe des a.) Anlieferungszustandes und b.) nach Auslagerung für 1800h bei 1000°C in Luft mit nichtoxidierten HVS-Einschlüssen im Oxid

Welchen Einfluß solche Einschlüsse in der Oxidschicht auf die Rißentstehung der Wärmedämmschicht ausüben können, geht aus der in Abbildung 136a gezeigten REM-Aufnahme einer Probe nach zyklischer Oxidation für 792h bei 1000°C hervor. Aus den Elementverteilungen in den Abbildungen 136b-d wird ersichtlich, daß sich in der Al_2O_3 -Oxidschicht ein großes Cr-reiches Gebiet gebildet hat, in dem ein Riß sichtbar ist. Da der Riß jedoch an der angrenzenden Al-Oxidschicht zu stoppen scheint, ist ein negativer Einfluß auf die Haftung der Wärmedämmschicht nicht eindeutig nachweisbar.

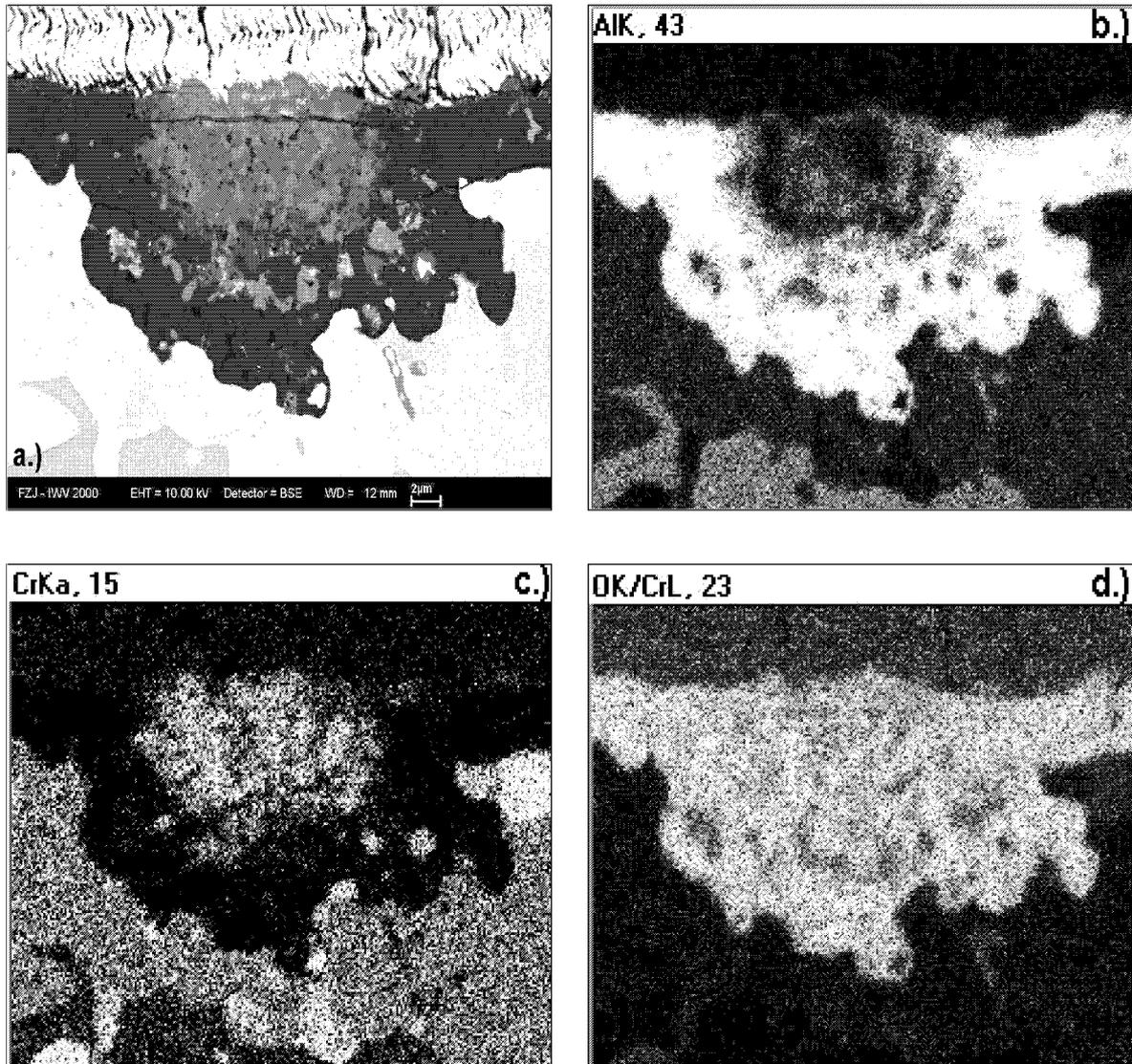


Abb. 136: a.) REM-Aufnahme und Mappings für b.) Aluminium, c.) Chrom und d.) Sauerstoff nach 792h zyklischer Oxidation bei 1000°C

Als weitere mögliche Defekte in der TGO, die zum Abplatzen der Wärmedämmschicht beitragen, konnten Yttriumaluminat identifiziert werden. In Abbildung 137 ist der Querschliff einer Probe nach 300h zyklischer Oxidation bei 1000°C in Luft dargestellt.

Innerhalb der Oxidschicht liegen eine Vielzahl von Yttriumaluminaten vor. Bei einigen der größeren Einschlüsse sind bereits nach dieser kurzen Laufzeit Risse auszumachen.

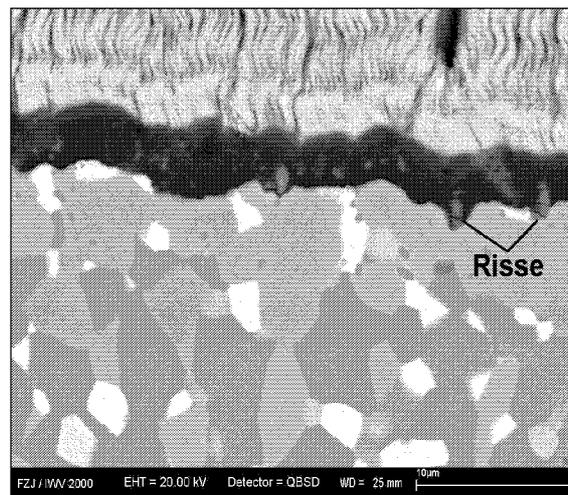


Abb. 137: Querschliff einer Probe nach 300h zyklischer Oxidation bei 1000°C in Luft.

Rißbildung im Y-Aluminat innerhalb der Oxidschicht.

9.5 Oxidationsverhalten von freistehenden MCrAlY-Schichten und Lebensdauern von Wärmedämmschichten

Aus den Ergebnissen in Kapitel 6 ging hervor, daß keine eindeutige Korrelation zwischen der Oxidationsrate und Oxidhaftung von freistehenden MCrAlY-Schichten und der Lebensdauer von entsprechend WDS-beschichteten Proben besteht. Als Gründe hierfür kommen u.a. folgende Möglichkeiten in Frage:

- Unterschiedliche Spannungszustände; die freistehenden Schichten können sich frei Verformen und dabei oxidationsinduzierte Spannungen abbauen, während eine Ausdehnung bei WDS-beschichteten Proben durch den Grundwerkstoff aufgeprägt wird.
- die Rauigkeiten der MCrAlY-Oberflächen sind unterschiedlich; die freistehenden Schichten hatten eine definierte Vorbehandlung (geschliffen nach Diffusions-Wärmebehandlung), wohingegen bei einem WDS-System, abhängig vom Herstellprozeß, unterschiedliche Anfangsbedingungen vorliegen können.
- Oberflächeneffekte, induziert durch oder während der Herstellung der WDS, treten bei freistehenden Schichten nicht auf (Carbidbildung, β -Phasenanreicherung, Cr-Verdampfung, vgl. Kapitel 7.2).

Dennoch sollten freistehende Schichten, die eine geringe Oxidwachstumsrate und eine optimale Oxidhaftung aufweisen, prinzipiell gute Haftvermittlerschichten sein. Eine Erklärung für das häufig beobachtete schnelle WDS-Versagen bei HVS mit optimalen Oxidationseigenschaften kann darin gesehen werden, daß reine und flache Al_2O_3 -Oxidschichten zwar lediglich vereinzelte Fehlstellen enthalten, aber ein einmal entstandener Fehler, z. B. an der HVS / TGO-Grenzfläche, sich ungehemmt ausbreiten kann (vgl. Abb. 128). Vor diesem Hintergrund sind ggf. mit Defekten behaftete Oxidschichten besser geeignet, da sie eine natürliche Hemmung des Rißfortschritts bewirken. Ein entstandener Riß kann z. B. durch eine Pore oder feine Ausscheidungen innerhalb der TGO gestoppt werden. Die hier dargestellten Ergebnisse liefern somit einen Hinweis, daß für den Einsatz als Haftvermittlerschicht die Bildung einer absolut reinen, fehlerfreien Al_2O_3 -Schicht nicht unbedingt vorteilhaft sein muß.

Als eine optimale HVS kann daher eine MCrAlY-Schicht angesehen werden, bei der sich bei einer vorliegenden glatten Oberfläche durch Ratcheting eine Oberflächenrauigkeit einstellt und Mikrofehlstellen innerhalb der Oxidschicht vorhanden sind. Jedoch muß auch hier ein Kompromiß eingegangen werden. Wenn ein zu hoher Anteil an Defekten (Poren, Risse), bedingt durch Gasdurchlässigkeit eine hohe Wachstumsrate der Oxidschicht zur Folge hat, bewirkt dies eine Zunahme der Spannungen durch die zuvor beschriebene „Volumenerzeugung“.

Neben dem Einfluß der Oxidschicht kann ein Beitrag der keramischen Deckschicht des WDS-Systems auf das Abplatzen nicht ausgeschlossen werden. In Abbildung 138a ist die REM-Aufnahme einer EB-PVD-Probe nach 100h zyklischer Oxidation bei 1000°C in Luft dargestellt, wobei noch kein makroskopisches Versagen sichtbar war. Wie zu erkennen ist, verläuft ein Riß entlang der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Wärmedämmschicht. Der Ursprung des Risses kann an einer Fehlstelle der Wärmedämmschicht in der rechten Bildhälfte ausgemacht werden und verläuft über ca. 40µm bis an den linken Bildrand, wo er stoppt. Da ein häufig beobachtetes Versagensbild bei EB-PVD-Wärmedämmschichten eine Trennung zwischen Oxid und Haftvermittlerschicht beinhaltet, liegt der Schluß nahe, daß der Riß im weiteren Verlauf in das Oxid abknickt und sich an der Grenzfläche HVS/Oxid weiter ausbreitet. Ein Hinweis darauf findet sich in Abbildung 138b. Sie zeigt eine andere Fehlstelle auf der gleichen Probe, an der sich ebenfalls Risse gebildet haben. Während der nach rechts laufende Riß parallel zur WDS verläuft und offenbar im Oxid gestoppt wird, breitet sich der Riß links von der Fehlstelle in Richtung der Grenzfläche Oxid / Haftvermittlerschicht aus.

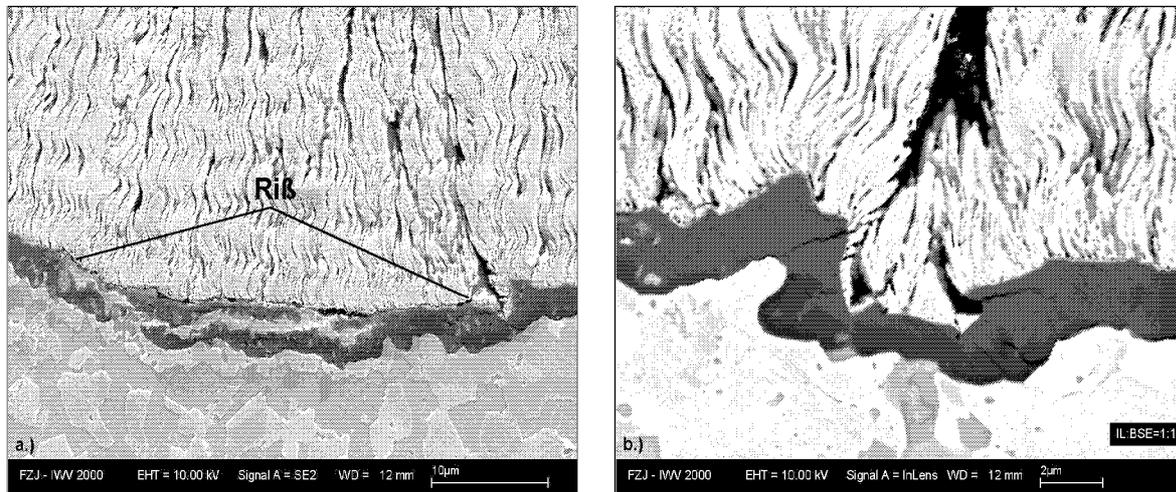


Abb. 138: a.) Rißausbreitung und b.) Rißinitiierung durch die Wärmedämmschicht bei einer EB-PVD-Probe nach 100h zyklischer Oxidation bei 1000°C

9.6 Einfluß einer Edelmetall-Behandlung der MCrAlY-Oberfläche auf die WDS-Lebensdauer

Wie aus den Ergebnissen in Kapitel 7.5 bekannt ist, konnten die Lebensdauern von WDS-beschichteten Systemen durch die Behandlung der HVS-Oberfläche mit Edelmetall deutlich gesteigert werden. Als möglicher Grund für die wesentlich höheren Laufzeiten kann die einheitliche Oberflächenbeschaffenheit der behandelten Proben angeführt werden. Die in Kapitel 6 vorgeschlagenen Versagensmechanismen, wie z.B. die Bildung von metastabilen Oxidmodifikationen auf den einzelnen Phasen der MCrAlY-Schichten sowie die Entstehung von Spinellen, Cr_2O_3 und Y-Aluminaten lassen sich in den Oxidschichten der behandelten Proben nicht nachweisen. Auch die in Kapitel 7 diskutierten herstellungsbedingten Fehler wie die Bildung von Carbid und β -Phasen anreicherung sowie die Cr-Verdampfung treten im Fall der mit Edelmetall behandelten Schichten nicht auf. Daraus ergibt sich eine bessere Reproduzierbarkeit der WDS-Lebensdauern, die speziell in technisch genutzten Systemen wie der Gasturbine von entscheidender Bedeutung ist.

Wie zuvor in Kapitel 9.5 beschrieben wurde, kann eine defektbehaftete Oxidschicht mit Poren, die bei den edelmetallbehandelten Schichten entsteht, durchaus Vorteile bezüglich der Lebensdauer des WDS-Systems aufweisen. Durch die Entstehung von Mikrorissen innerhalb der Oxidschicht wird nämlich die Rißentstehung an der Grenzfläche TGO / HVS unterdrückt.

10 Zusammenfassung

Innerhalb der Arbeit wurden die Versagensmechanismen von WDS-beschichteten Komponenten bei zyklischer Temperaturbelastung in Abhängigkeit von der Temperatur ohne zusätzliche mechanische Einwirkung untersucht. Es zeigte sich, daß bei tieferen Temperaturen von 900°C und 950°C kein oxidationsbedingtes Versagen der Wärmedämmschicht bis zu der maximalen Laufzeit von 5000h auftrat. Falls in diesem Temperaturbereich bis zu den genannten Zeiten Versagen des WDS-Systems einsetzte, war die Schädigung durch Interdiffusion und die damit verbundene Bildung einer Carbidschicht an der Grenzfläche zwischen Haftvermittlerschicht und Co-Basis Grundwerkstoff der entscheidende Schädigungsmechanismus. In Abhängigkeit von der Chromaktivität innerhalb der MCrAlY-Schicht konnten zwei Mechanismen der Carbidbildung unterschieden werden.

Bei einer geringen Aktivität von Chrom in der Haftvermittlerschicht kann der Kohlenstoff aus dem Grundwerkstoff aufgrund seines hohen Diffusionskoeffizienten nahezu ungehindert in die MCrAlY-Schicht eindiffundieren und dort lokal zu vereinzelter Carbidbildung führen. Da diese Carbide von geringer Größe sind, können sie als unkritisch für die Haftung der HVS an den Grundwerkstoff angesehen werden. Bei einer hohen Aktivität von Chrom in der Haftvermittlerschicht bildet sich ein geschlossener Carbidsaum an der Grenzfläche zwischen Haftvermittlerschicht und Grundwerkstoff aus, insbesondere wenn letztgenannter einen hohen C-Gehalt aufweist, wie z.B. MAR-M 509. Bei einer Temperaturänderung kommt es durch thermisch induzierte Spannungen innerhalb dieser spröden Lage zur Rißentstehung und zum Abplatzen der HVS vom Grundwerkstoff.

Speziell bei NiCoCrAlY-Schichten mit hohen Anteilen an Al und Re trat letztgenannter Versagensfall auf. Es konnte gezeigt werden, daß die Elemente Aluminium und Rhenium zu einer signifikanten Steigerung des Aktivitätskoeffizienten von Chrom in der MCrAlY-Schicht beitragen und ein Versagen somit begünstigen. Zusätzlich zur Carbidbildung an der Grenzfläche Grundwerkstoff / HVS kam es in Abhängigkeit von der verwendeten MCrAlY-Legierung zur Entstehung einer β -Phasenreicherung. Dies wird verursacht durch den Entzug von Chrom aus der Matrix der Haftvermittlerschicht durch die Carbidbildung, wodurch das Phasengleichgewicht in Richtung des β -Phasenfeldes im Phasendiagramm Ni(Co)CrAl verschoben wird.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß in modernen Gasturbinen, in denen unterschiedliche Grundwerkstoffe für die einzelnen Stufen eingesetzt werden, die Verwendung lediglich einer MCrAlY-Schicht für alle Komponenten nicht möglich ist. Vielmehr ist eine genaue Abstimmung zwischen der verwendeten MCrAlY-Schicht und dem eingesetzten Grundwerkstoff erforderlich.

Die Untersuchungen zeigten weiterhin, daß die versagensrelevanten Mechanismen bei hohen Temperaturen (1000°C und 1050°C) in fast allen untersuchten Fällen mit der Oxidation der Haftvermittlerschicht korreliert sind. Daher wurde das Oxidationsverhalten neu entwickelter Haftvermittlerschichten anhand von freistehenden MCrAlY-Schichten analysiert, wobei sich große Unterschiede hinsichtlich Oxidwachstumsrate und -haftung als Funktion von Haupt- und Begleitelementen zeigten. Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde die Eignung dieser MCrAlY-Schichten als Haftvermittlerschichten in WDS-beschichteten Systemen, mit dem Ziel der Korrelation zwischen Oxidation von HVS und WDS-Lebensdauer, erprobt. Speziell die NiCoCrAlY-Schichten, die sich als freistehende Schichten in Bezug auf ihre geringen Oxidationsraten und die Reinheit der entstandenen α -Al₂O₃ Schicht als herausragend erwiesen, zeigten bei Verwendung als Haftvermittlerschichten im Verbund mit Grundwerkstoff und einer Wärmedämmschicht lediglich eine geringe WDS-Lebensdauer. Generell konnten mit Co-Basis Haftvermittlerschichten, trotz vorhandener Defekte (Y-Aluminate, Spinelle) im Oxid, längere Lebensdauern der Wärmedämmschichten erreicht werden. Im Gegensatz zu einer häufig anzutreffenden Meinung konnte gezeigt werden, daß keine einfache Korrelation zwischen der Oxidschichtdicke auf den MCrAlY-Oberflächen und der Lebensdauer der Wärmedämmschicht besteht. Ein klarer Einfluß des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei NiCoCrAlY-Haftvermittlerschicht auf das Abplatzen der WDS war ebenfalls nicht nachweisbar. Während bei den NiCoCrAlY-Schichten mit den geringsten Ausdehnungskoeffizienten ein schnelles Versagen zu beobachten war, wiesen die NiCoCrAlY-Legierungen mit den höchsten CTE's die längsten Laufzeiten auf. Die CoNiCrAlY-Schichten hingegen zeigen relativ geringe Ausdehnungskoeffizienten und lange Laufzeiten. Jedoch kann ein Einfluß des mikroskopischen Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen Phasen der MCrAlY auf das Versagen nicht ausgeschlossen werden. Speziell die Cr-reichen Phasen mit einem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten können zu einer Ribinitierung beitragen, falls sie an der Grenzfläche MCrAlY / Oxid vorliegen.

Da sich auf den unterschiedlichen Phasen einer MCrAlY im Anfangsstadium verschiedene Oxidmodifikationen bilden, deren Umwandlung mit einer Volumenreduzierung und

Rißbildung einhergehen kann, wurde der Einfluß der Voroxidation der Haftvermittlerschicht auf die Lebensdauererlängerung untersucht. Die Ergebnisse zeigten in Abhängigkeit vom verwendeten Wärmedämmschicht-Typ und den Bedingungen der Voroxidation jedoch nur eine geringe Steigerung der Laufzeiten.

Ebenfalls unter dem Gesichtspunkt der Schaffung einer einheitlichen Oxidoberfläche auf der MCrAlY-Schicht im Ausgangszustand erfolgten Untersuchungen zur Modifikation der HVS-Oberfläche durch Aufschmelzen mittels Elektronenstrahl. Von dieser Technik war bereits aus der Literatur bekannt, daß sie unmittelbar zu Beginn der Auslagerung die Bildung einer α -Al₂O₃ Schicht fördert. Die Untersuchungen an Proben mit Wärmedämmschicht wiesen jedoch keine signifikante Lebensdauersteigerung durch die Elektronenstrahlbehandlung auf. Eine Erklärung dafür ist die Bildung von Yttriumaluminaten während der Oberflächenbehandlung sowie die Entstehung einer sehr glatten Oberfläche, durch die eine Rißausbreitung ungehemmt stattfinden kann.

Aus den Ergebnissen ging weiterhin hervor, daß die Vorbehandlung der Haftvermittlerschicht einen deutlichen Einfluß auf die Lebensdauer der Wärmedämmschicht ausüben kann. Es wurde gezeigt, daß speziell die Anbindungswärmebehandlung zu einer Vorschädigung der Oberfläche der Haftvermittlerschicht durch β -Phasenreicherung mit gleichzeitiger Bildung von Chromcarbid, ähnlich dem zuvor beschriebenen Mechanismus, führen kann. Zusätzlich trat öfter eine β -Phasenreicherung ohne die Bildung von Chromcarbid auf, was auf das Abdampfen von Chrom durch zu hohe Temperaturen zurückzuführen ist. Weiterhin kann die Glättung der HVS-Oberfläche durch Strahlen mit Drahtstücken (cutwire-peening) zur gesteigerten Spinellbildung mit Rißenstehung führen, da bei diesem Prozeß die HVS-Berge lediglich umgeknickt aber nicht abgetragen werden.

Daneben erfolgten Experimente zu einem eventuellen Beitrag von Schwefel aus dem Grundwerkstoff auf die Lebensdauern der Wärmedämmschichten. Dazu wurde eine kommerzielle Charge des Werkstoffs IN 738LC benutzt. In eine zweite Charge wurde Yttrium beigemischt, das durch seine hohe Affinität zum Schwefel diesen abbindet. Ein Einfluß auf die WDS-Lebensdauer wurde jedoch nicht erkannt. Anhand eines Vergleichs zwischen Flach- und Rundproben sollte der Einfluß der Probengeometrie und die dabei wirkenden Spannungen getestet werden. Als Ergebnis kann festgestellt werden, daß die Lebensdauer der Wärmedämmschicht auf den Flachproben lediglich geringfügig höher war als auf Rundproben.

Eine deutliche Steigerung der Lebensdauer von Wärmedämmschichten konnte hingegen durch die Behandlung der MCrAlY-Oberfläche mittels Edelmetall erreicht werden. Als Grund für die längere Lebensdauer ist die einheitliche Oberflächenmorphologie der HVS anzusehen. Da keine Unterschiede in den Phasen auftreten, wächst eine gleichmäßige Al_2O_3 -Schicht ohne Spinelle, Cr_2O_3 und Y-Aluminateinschlüsse auf. Gleichzeitig werden herstellungsbedingte Vorschädigungen der aufwachsenden Oxidschicht durch vorherige Carbiddbildung und / oder Cr-Abdampfung vermieden. Auch die Bildung der metastabilen θ - Al_2O_3 Schicht unmittelbar zu Beginn der Oxidation übt offenbar keinen schädlichen Einfluß auf die WDS-Lebensdauer aus. Vielmehr trägt die nadelförmige Morphologie der metastabilen Oxidschicht vor der Beschichtung mit der keramischen Deckschicht zur Bildung einer Mischzone aus Al_2O_3 und ZrO_2 bei, durch die ein gradiertes Übergang zwischen Oxidschicht und keramischer Deckschicht entsteht. Insbesondere letztgenannter Effekt ist für den technischen Einsatz von großer Bedeutung. Trotz der Bildung einer mit zahlreichen Fehlstellen (Poren, Risse und Mischbereichen aus Al_2O_3 und ZrO_2) behafteten Oxidschicht konnten Laufzeiten von über 6000h bei 1000°C in thermozyklischen Versuchen reproduzierbar erreicht werden.

Zusammenfassend läßt sich zur WDS-Lebensdauer bei 1000°C und 1050°C aussagen, daß eine reine, fehlerfreie Oxidschicht nicht unbedingt zu gesteigerten Laufzeiten beitragen muß. Da Risse an Fehlstellen ihren Ursprung haben, erfolgt die Rißausbreitung bei Komponenten mit einer glatten MCrAlY-Oberfläche entlang der Grenze zwischen HVS und Oxidschicht. Hingegen wird ein Riß bei einer rauhen MCrAlY-Oberfläche entlang der Grenze zwischen Oxid und WDS initiiert. In einer defektbehafteten Oxidschicht, wie sie z.B. im Falle der mit Edelmetall behandelten MCrAlY-Schichten entstanden ist, bilden sich Risse innerhalb der Oxidschicht aus, die an Defekten gestoppt werden können. Eine optimale Haftvermittlerschicht scheint somit eine MCrAlY-Schicht zu sein, die eine existierende optimale Rauigkeit einstellt und eine defektbehaftete Oxidschicht mit geringer Wachstumsrate ausbildet.

11 Literaturverzeichnis

- [1] Quelle: <http://www.wv.htwm.de/wbildung/KF2111.htm>
- [2] G.W. Goward; Surface and Coatings Technology Vol. 108-109 (1998) pp.73-79
- [3] R. Mevrel, C. Duret, R. Pichoir; Materials Science and Technology Vol.2 (1986) pp. 201-206
- [4] D.J. Wortman, B.A. Nagaraj, E.C. Duderstadt; Materials Science and Engineering, A121 (1989) pp.433-440
- [5] L. Singheiser, R. Anton, R. Munoz-Arroyo, D. Clemens, W.J. Quadackers; Honolulu, 1999, Proceedings in press
- [6] L. Singheiser; Habilitationsschrift, Erlangen 1991
- [7] E. J. Felten; Journal of the Electrochemical Society 108 (1961) pp.490-495
- [8] P.D. Whittle, J. Stringer; Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A 295, (1980) pp. 309-329
- [9] J.M. Francis, J.A. Jutson; Corrosion Science 8 (1968) pp.445-449
- [10] F.A. Golightly, F.H. Stott, G.C. Wood; Oxidation of Metals, Vol.10, No.3 (1976) pp.163-187
- [11] H. Pfeiffer; Werkstoff und Korrosion 8 (1957) pp.574-579
- [12] P.Y. Hou, A. Strawbridge, Materials at High Temperatures, Vol.12, No.2-3 (1994) pp.177-181
- [13] N. Czech, V. Kolarik, W.J. Quadackers, W. Stamm; Surface Engineering, Vol.13, No.5 (1997)
- [14] M.A. Phillips, B. Gleeson; Oxidation of Metals, Vol.50, No.5-6, (1998) pp.399-429
- [15] W. Beele, N. Czech, W.J. Quadackers, W. Stamm; Surface and Coatings Technology, Vol.94-95 (1997) pp.41-45
- [16] D. Clemens; Dissertation, Jül.-Bericht 3444, Okt. 1997
- [17] J.R. Nicholls, P. Hancock, L.H. Al Yasiri, Materials Science and Technology, Vol.5 (1989) pp.799-805
- [18] D. Toma, W. Brandl, U. Köster; Surface and Coatings Technology, Vol.108-109, Iss.1-3 (1998) pp. 10-15

- [19] T.A. Taylor, J. K. Knapp; Surface and Coatings Technology, Vol.76-77 (1995) pp. 34-40
- [20] N. Czech, F. Schmitz, W. Stamm; Surface and Coatings Technology, Vol.76-77 (1995) pp.28-33
- [21] W.J. Quadackers, W. Stamm, N. Czech, E. Wallura, H. Hoven, F. Schubert; Proceedings of the 5th European Conference on Advanced Materials and Process and Applications, Maastricht, 21-23 April 1997
- [22] Phasendiagramme NiCrAl, in: G. Petzow, Ternary alloys, a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1991
- [23] R. Klumpes, C.H.M. Marée, E. Schramm, J.H.W. de Witt; Materials and Corrosion 47 (1996) pp. 619-624
- [24] F.H. Stott; Elevated Temperature Coatings: Science and Technology II; in N.B. Dahotre und J.M. Hampikian, The Minerals, Metals and Materials Society, 1996
- [25] R. A. Miller; Surface and Coatings Technology Vol. 30 (1987) pp.1-11
- [26] A.C. Fox, T.W. Clyne; Proceedings of the 15th Int. Thermal Spray Conference, 25-29 May 1998, Nice, France
- [27] F. Jamarani, M. Korotkin, R.V. Lang, F. Ouellette, K.L. Yan, R.W. Bertram, V.R. Parameswaran; Surface and Coatings Technology Vol.54/55 (1992) pp.58-63
- [28] K.A. Khor, Y.W. Gu; Thin Solid Films 372 (2000) pp. 104-113
- [29] K.A. Khor, Y.W. Gu, Z.L. Dong; ; Proceedings of the 15th Int. Thermal Spray Conference, 25-29 May 1998, Nice, France
- [30] H. Ahn, S.H. Hong; Proceedings of the 15th Int. Thermal Spray Conference, 25-29 May 1998, Nice, France
- [31] T.N. Rhys-Jones, F.C. Toriz; High Temperature Technology Vol.7 No.2 (1989) pp. 73-81
- [32] P.D. Harmsworth, R. Stevens; Journal of Materials Scienc 27 (1992) pp.611-615
- [33] H.G. Scott; Journal of Materials Science 210 (1975) pp.1527-1535
- [34] P. Diaz, B. Ralph, M.J. Edirisinghe; Materials Characterization 41, pp.55-67, Elsevier Science Inc. 1998
- [35] S. Stecura; Advanced Ceramic Materials, Vol.1 No.1 (1986) pp.68-76
- [36] C. Bartuli; L. Bertamini, S. Matera, S. Sturlese; Materials Science and Engineering, A199 (1995) pp.229-237

- [37] P.D. Harmsworth, R. Stevens; *Journal of Materials Science* 27 (1992) pp.616-624
- [38] W. Beele, G. Marijnissen, A. van Lieshout; *Surface and Coatings Technology* Vol.120-121 (1999) pp.61-67
- [39] C.A. Johnson, J.A. Ruud, R. Bruce, D. Wortman; *Surface and Coatings Technology* Vol.108-109 (1998) pp.80-85
- [40] B.A. Movchan, A.V. Demchishin; *Physics of Metals and Metallography* Vol.28 No.4 (1969) pp.83-90
- [41] P. Morrell, D.S. Rickerby; *Workshop on Thermal Barrier Coatings, 85th Meeting of the AGARD Structures and Materials Panel, 15-16 October 97, Aalborg, Denmark*
- [42] S. Alperine, M. Derrien, Y. Jaslier, R. Mevrel; *Workshop on Thermal Barrier Coatings, 85th Meeting of the AGARD Structures and Materials Panel, 15-16 October 97, Aalborg, Denmark*
- [43] J.M. Dorvaux, O. Lavigne, R. Mevrel, M. Poulain, Y. Renollet, C. Rio; *Workshop on Thermal Barrier Coatings, 85th Meeting of the AGARD Structures and Materials Panel, 15-16 October 97, Aalborg, Denmark*
- [44] K.S. Ravichandran, K. An, R.E. Dutton, S.L. Semiatin; *Workshop on Thermal Barrier Coatings, 85th Meeting of the AGARD Structures and Materials Panel, 15-16 October 97, Aalborg, Denmark*
- [45] P.G. Klemens; *Physica B* 263-264 (1999) pp.102-104
- [46] J.R. Nicholls, K.J. Lawson, D.S. Rickerby, P. Morrell; *Workshop on Thermal Barrier Coatings, 85th Meeting of the AGARD Structures and Materials Panel, 15-16 October 97, Aalborg, Denmark*
- [47] U. Schulz; *Journal of the American Ceramic Society* 83 No.4 (2000) pp.904-910
- [48] R.L. Jones, R.F. Reidy, D. Mess; *Surface and Coatings Technology* Vol.82 (1996) pp.70-76
- [49] R.L. Jones, D. Mess; *Surface and Coatings Technology* Vol.86-87 (1996) pp.94-101
- [50] R. Taylor, J.R. Brandon, P. Morrell; *Surface and Coatings Technology* Vol.50 (1992) pp.141-149
- [51] C.H. Lee, H.K. Kim, H.S. Choi, H.S. Ahn; *Surface and Coatings Technology* Vol.124 (2000) pp.1-12
- [52] W. Tabakoff; *Surface and Coatings Technology* Vol.39-40 (1989) pp.97-115
- [53] W. Tabakoff; *Wear* 186-187 (1995) pp.224-229
- [54] J.R. Nicholls, Y. Jaslier, D.S. Rickerby; *Materials at High Temperatures* Vol.15 No.1 (1998) pp.15-22

- [55] F.C. Toriz, A.B. Thakker, S.K. Gupta; Surface and Coatings Technology Vol.39-40 (1989) pp.161-172
- [56] R.G. Wellman, J.R. Nicholls; Wear Vol.242 (2000) pp.89-96
- [57] J. Gutleber, S. Sampath, S. Usmani; in Thermal Spray, Ed. C.C. Berndt, ASM International, Ohio, USA 1997
- [58] H.E. Eaton, P. Zajchowski; Surface and Coatings Technology Vol.120-121 (1999) pp.28-33
- [59] H.E. Eaton, R.C. Novak; Surface and Coatings Technology Vol.30 (1987) pp.41-50
- [60] D. Zhu, R.A. Miller; Surface and Coatings Technology Vol.108-109 (1998) pp.114-120
- [61] H.E. Eaton, R.C. Novak; Surface and Coatings Technology Vol.32 (1987) pp.227-236
- [62] B.C. Wu, E. Chang; Journal of the American Ceramic Society Vol.72 No.2 (1989) pp.212-218
- [63] A. Bennett; Materials Science and Technology Vol.2 (1986) pp.257-261
- [64] L. Lelait, S. Alperine, C. Diot, M. Mevrel; Materials Science and Engineering, A121 (1989) pp.475-482
- [65] D.R. Clarke, V. Sergo, M.Y. He; in Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III, ED. J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, The Minerals, Metals & Materials Society 1999
- [66] F.H. Stott; Elevated Temperature Coatings: Science and Technology II, in: N.B. Dahotre, J.M. Hampikian, The Minerals, Metals & Materials Society, 1996
- [67] I. Levin, D. Brandon; Journal of the American Ceramic Society, Vol.81[8] (1998) pp.1995-2012
- [68] P.T. Moseley, K.R. Hyde, B.A. Bellamy, G. Tappin; Corrosion Science, Vol.24, No.6 (1984) pp.547-565
- [69] P. Kofstad; High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science Publishers LTD 1988
- [70] H.J. Grabke, M.W. Brumm, B. Wagemann; Materials and Corrosion 47 (1996) pp. 675-677
- [71] T.F. An, H.R. Guan, X.F. Sun, Z.Q. Hu; Oxidation of Metals, Vol.54, No.3/4, (2000) pp.301-316
- [72] G.C. Rybicki, J.L. Smialek; Oxidation of Metals, Vol.31, No.3/4, (1989) pp.275-304
- [73] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke; Microscopy of Oxidation 2000 pp. 59-70

- [74] J. Doychak, M. Rühle; *Oxidation of Metals*, Vol.31, No.5/6, (1989) pp.431-452
- [75] P.Y. Hou, K. Prüßner, D.H. Fairbrother, J.G. Roberts, K.B. Alexander; *Scripta Materialia*, Vol.40, No.2 (1999) pp. 241-247
- [76] H.J. Grabke, M.W. Brumm; *Corrosion Science* 33 (1992) pp.1677-1690
- [77] K. Godlewski, E. Godlewska; *Oxidation of Metals*, Vol.26, No.1/2, (1986) pp.125-138
- [78] B.A. Pint, M. Treska, L.W. Hobbs; *Oxidation of Metals*, Vol.47, No.1/2, (1997) pp.1-20
- [79] K.M.N. Prasanna, A.S. Khanna, R. Chandra, W.J. Quadackers; *Oxidation of Metals*, Vol.46, No.5/6, (1996) pp.465-480
- [80] W.J. Quadackers, A.K. Tyagi, D. Clemens, R. Anton, L. Singheiser; in: *Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III*, ED. J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, The Minerals, Metals & Materials Society 1999
- [81] C. Mennicke, D.R. Mumm, D.R. Clarke; *Zeitschrift für Metallkunde* 90 (1999) 12 pp.1079-1084
- [82] Q. Wen, D. M. Lipkin, D.R. Clarke; *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.81 [12] (1998) pp.3345-3348
- [83] X. Peng, D.R. Clarke; *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.83[5] (2000) pp.1165-1170
- [84] D.M. Lipkin, D.R. Clarke; *Oxidation of Metals*, Vol.45, No.3/4, (1996) pp.267-280
- [85] Q. Ma, D.R. Clarke; *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.76 [6] (1993) pp.1433-40
- [86] J.P. Banks, S.R.J. Saunders, C.J. Chunnillall; *Materials at High Temperatures* 17 (2) (2000) pp.225-230
- [87] W. Lih, E. Chang, B.C. Wu, C.H. Chao; *Oxidation of Metals*, Vol.36, No.3/4, (1991) pp.221-238
- [88] X. Bi, H. Xu, S. Gong; *Surface and Coatings Technology*, Vol.130 (2000) pp.122-127
- [89] K.G. Schmitt-Thomas, U. Dietl, H. Haindl; *Industrial Ceramics*, Vol. 16, No.3 (1996)
- [90] J.E. Schilbe; *Surface and Coatings Technology*, Vol.133-134 (2000) pp.35-39
- [91] E.Y. Lee, R.D. Sisson; *Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference* 20-24 June 1994, Boston, pp.55-59
- [92] C.S. Giggins, F.S. Pettit, *Journal of the Electrochemical Society* 118 (1971) pp.1782-1790
- [93] E.A.G. Shillington, D.R. Clarke; *Acta materialia*, Vol.47, No.4 (1999) pp.1297-1305

- [94] M.Y. He, A.G. Evans, J.W. Hutchinson; *Acta Materialia* 48 (2000) pp.2593-2601
- [95] K.A. Ellison, J.A. Daleo, D.H. Boone; Paper presented at the Conference: Life Assessment of Hot Section Gas Turbine Components, Edinburgh, UK 5-7 October 1999
- [96] B.A. Pint, I.G. Wright, W.Y. Lee, Y. Zhang, K. Prüßner, K.B. Alexander; *Materials Science and Engineering A245* (1998) pp.201-211
- [97] Y. Itoh, M. Tamura; *Transactions of the ASME*; Vol.121 (1999) pp.476-483
- [98] J.E. Morral, C. Jin, W.D. Hopfe; in: *Elevated Temperature Coatings: Science and Technology II*, ED. J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, The Minerals, Metals & Materials Society 1996
- [99] K.A. Ellison, J.A. Daleo, D.H. Boone; in: *Proceedings of ASM-TMS Superalloys 2000*, Seven Springs Sept. 2000
- [100] F. Meisenkothen, J.E. Morral; in: *Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III*, ED. J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, The Minerals, Metals & Materials Society 1999
- [101] S.G. Young, G.R. Zellars; *Thin Solid Films* 53 (1978) pp.241-250
- [102] E. Lugscheider, O. Knotek, F. Löffler, W. Beele; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 68/69 (1994) pp.22-26
- [103] O. Knotek, F. Löffler, W. Beele; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 61 (1993) pp.6-13
- [104] K. Reichert; *Surface Engineering*, Vol.15 No.2 (1999) pp.163-167
- [105] R. Cremer, M. Witthaut, K. Reichert, M. Schierling, D. Neuschütz; *Surface and Coatings Technology*, Vol.108-109 (1998) pp.48-58
- [106] J. Müller, M. Schierling, E. Zimmermann, D. Neuschütz; *Surface and Coatings Technology*, Vol.120-121 (1999) pp.16-21
- [107] J.A. Nesbitt, J.F. Lei; in: *Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III*, ED. J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, The Minerals, Metals & Materials Society 1999
- [108] R.A. Page, G.R. Leverant; *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*; Vol.121 (1999) pp.313
- [109] G.R. Leverant; U.S. Patent 5556713, 17. Sept. 1996
- [110] J.L. Smialek; NASA Technical Memorandum 100209

- [111] A.W. Funkenbusch, J.G. Smeggil, N.S. Bornstein; Metallurgical Transactions A, Vol.16A (1985) pp.1164-1166
- [112] W.Y. Lee, Y. Zhang; I.G. Wright, B.A. Pint, P.K. Liaw, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.29A (1998) pp.833-841
- [113] J.L. Smialek; Transactions of the ASME Vol.120 (1998) pp. 370-374
- [114] S.Y. Hong, A.B. Anderson, J.L. Smialek; Surface Science 230 (1990) pp.175-183
- [115] P.Y. Hou, J.L. Smialek; Materials at High Temperatures 17 [1] (2000) pp. 79-85
- [116] P.Y. Hou, K. Prüßner, D.H. Fairbrother, J.G. Roberts, K.B. Alexander; Scripta Materialia, Vol.40, No.2 (1999) pp. 241-247
- [117] P.Y. Hou; Oxidation of Metals, Vol.52, No.3/4, (1999) pp.337-351
- [118] V.K. Tolpygo, H. Viehhaus; Oxidation of Metals, Vol.52, No.1/2, (1999) pp.1-29
- [119] J.L. Smialek; NASA Technical Memorandum 107375
- [120] J.L. Smialek; Metallurgical Transactions A, Vol.22A (1991) pp.739-752
- [121] J.L. Smialek, D.T. Jayne, J.C. Schaeffer, W.H. Murphy; Thin Solid Films 253 (1994) pp.285-292
- [122] J.L. Smialek; Microscopy of Oxidation 2000, pp. 71-77
- [123] J.G. Smeggil, A.W. Funkenbusch, N.S. Bornstein; Metallurgical Transactions A, Vol.17A (1986) pp. 923-932
- [124] G.H. Meier, F.S. Pettit, J.L. Smialek; Materials and Corrosion 46, (1995) pp.232-240
- [125] D.S. Sigler; Oxidation of Metals, Vol.29, No.1/2, (1988) pp.23-43
- [126] J.G. Smeggil; Materials Science and Engineering 87 (1987) pp.261-265
- [127] P. Deb, D.H. Boone, T.F. Manley; Journal of Vacuum Science and Technology, A5 [6] (1987)
- [128] R.C. Pennefather, D.H. Boone; Surface and Coatings Technology, Vol.76-77 (1995) pp.47-52
- [129] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke; Acta Materialia 48 (2000) pp.3283-3293
- [130] R. Schulten; Dissertation, Jül.-Bericht 2319, Nov. 1989
- [131] P. Kofstad; High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London und New York, 1988

- [132] N. Birks, G.H. Meier; Introduction to High Temperature Oxidation of Metals; E. Arnold , London 1983
- [133] C. Wagner; Zeitschrift für physikalische Chemie B, Vol.21 (1933) pp.25-41
- [134] W.J. Quadackers; Werkstoffe und Korrosion 41(1990) pp.659-668
- [135] N.B. Pilling, R.E. Bedworth; The Institute of Metals (1923) S. 529-591
- [136] B. V. Voßberg; Dissertation Jül.-Bericht 3584, Sept. 1998
- [137] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby et. al. ; Thermophysical Properties of Matter Vol. 12, Purdue Research Foundation 1975
- [138] R. Munoz Arroyo; Dissertation, Universidad Complutense de Madrid, in press
- [139] H.E. Evans, A. Strawbridge, R.A. Carolan, C.B. Ponton; Materials Science and Engineering A225 (1997) pp. 1-8
- [140] D. Strauß, G. Müller, G. Schumacher, V. Engelko, W. Stamm, D. Clemens, W.J. Quadackers; Surface and Coatings Technology, Vol. 135 (2001) pp.196-201
- [141] G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß; Surface and Coatings Technology, Vol. 108-109 (1998) pp.43-47
- [142] X. Bi, H. Xu, S. Gong; Surface and Coatings Technology, Vol. 130 (2000) pp.122-127
- [143] J.E. Schilbe; Surface and Coatings Technology, Vol. 133-134 (2000) pp.35-39
- [144] K. Vaidyanathan, M. Gell, E. Jordan; Surface and Coatings Technology, Vol.133-134 (2000) pp. 28-34
- [145] M. Schütze; Protective Oxide Scales and their Breakdown, in D.R. Holmes, Wiley Verlag (1997)
- [146] A.G. Evans, G.B. Crumley, R.E. Demaray; Oxidation of Metals, Vol. 20, No. 5/6 (1983) pp. 193-216
- [147] A.T.J. Verbeek; Dissertation, Universität Eindhoven 1992
- [148] R. Vaßen, G. Kerkhoff, D. Stöver; Materials Science and Engineering A303 (2001) pp.100-109
- [149] R. V. Polinski; „Cold Spalling of EB-PVD Ytria-stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings“ University of Pittsburgh
- [150] A.M. Freborg, B.L. Ferguson, W.J. Brindley, G.J. Petrus; Materials Science and Engineering A245 (1998) pp. 182-190

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Siemens AG (PG Mülheim) für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Unser Dank gilt weiterhin den Mitarbeitern des ZCH für die Durchführung der chemischen Analysen der untersuchten Materialien.

Für die Unterstützung durch die verschiedenen Arbeitsgruppen im IWV-2 des Forschungszentrums Jülich bedanken wir uns ganz herzlich.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4056
Mai 2003
ISSN 0944-2952