

Sensor-Funktion für Hochtemperaturschutzschichten zur in-situ Erfassung des Degradationszustands (Fortsetzung)

Abschlussbericht – Dechema Forschungsinstitut (DFI)

1 Allgemeine Angaben

1.1 DFG-Geschäftszeichen

SPP1299 HAUT

SCHU 729/20-1

QU 78/4-1

QU 146/6-1

1.2 Antragsteller

Prof. Dr.-Ing. Michael Schütze

Prof. Dr.-Ing. Willem Joseph Quadackers

Prof. Dr.-Ing. Eckhard Quandt

1.3 Institut / Lehrstuhl

Hochtemperaturwerkstoffe

Dechema Forschungsinstitut

Theodor-Heuss-Alle 25

60486 Frankfurt am Main

Institut für Energieforschung (IEF-2)

Forschungszentrum Jülich GmbH

52425 Jülich

Anorganische Funktionsmaterialien

Institut für Materialwissenschaft

Technische Fakultät

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (CAU)

Kaiserstr. 2

24143 Kiel

1.4 Aus DFG-Mitteln bezahlte wissenschaftliche Mitarbeiter mit Angabe des Beschäftigungszeitraums

Dr. Krasimir Aleksandrov (Dechema Forschungsinstitut)

04.2010 – 03.2013

1.5 Thema des Projekts

SPP 1299 HAUT – Sensor-Funktion für Hochtemperaturschutzschichten zur in-situ Erfassung des Degradationszustands

1.6 Berichtszeitraum, Förderungszeitraum insgesamt

Berichtszeitraum 09.2009 – 03.2013

Förderungszeitraum insgesamt 01.04.2010 – 31.03.2013

1.7 Fachgebiet, Arbeitsrichtung

Werkstoffwissenschaften / Hochtemperaturwerkstoffe / Sensoren / Schutzschichten

1.8 Verwertungsfelder

Hochtemperaturwerkstoffe, Schutzschichtsysteme, Sensoren, magnetische Charakterisierung

2 Zusammenfassung

Im Laufe der ersten Förderperiode wurde wegen seiner hohen Curietemperatur (T_c), der Reservoir-Eigenschaften (Al und Cr Gehalt) und des weichen ferromagnetischen Verhaltens Cr-dotiertes AlN d. h. $Al_{1-x}Cr_xN$ als geeignete Reservoirphase identifiziert, die gleichzeitig als Sensor für die Erfassung des Coatingzustandes im Betrieb dienen kann. Es wurden Werkstoffproben aus Alloy 602 CA mit $Al_{1-x}Cr_xN$ durch vier verschiedene Methoden beschichtet: 1 – 2 – und 3 – Stufen Packzementieren sowie chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Die Auslagerung an Luft von beschichteten Proben hat eine komplexe Veränderung des magnetischen Moments der Proben gezeigt. Um die Gründe aufzuklären wurden intensive Nachuntersuchungen durchgeführt.

Zusätzlich wurden auch Fe-Al Phasen sowie Al-Mn-Ni Heusler Phasen als potenzielle Materialien für Hochtemperaturschutzschichten mit Sensor-Eigenschaften identifiziert. Beide wurden durch 1-stufige Diffusionsbehandlung (Packzementieren) auf den entsprechenden Werkstoffen aufgebracht. Bei den Fe-Al-Phasen wurde der austenitische Werkstoff Alloy 800 als Substrat verwendet. Die Al-Mn-Ni Phasen wurden auf Alloy 602 CA aufgetragen.

3 Arbeits- und Ergebnisbericht

3.1 Ausgangslage

In Hochtemperaturanlagen (Gasturbinen, chemischen Reaktoren, Wärmeaustauschern etc.) kommt es aufgrund hoher Temperaturen und aggressiver Atmosphären zur Oxidation bzw. Korrosion der eingesetzten metallischen Werkstoffe (Ni-Basislegierungen, warmfeste niedrig- und höherlegierte Stähle). Um die Korrosion gering zu halten und die Lebensdauer der entsprechenden Bauteile zu verlängern, werden häufig metallische oder intermetallische Al- und/oder Cr-reiche Schutzschichten aufgebracht. Bei hohen Temperaturen bilden solche Beschichtungen (auch Coatings genannt) eine dichte, nicht durchlässige Oxidschicht aus Al_2O_3 und/oder Cr_2O_3 , die als Barriere zwischen dem Werkstoff und der Umgebung dient. Nach langen Betriebszeiten, fortschreitender Oxidschichtbildung und Interdiffusion zwischen dem Coating und dem Werkstoff verbrauchen sich die schutzschichtbildenden Elemente Al und Cr, die meist in Form von Al- und/oder Cr-reichen Zweitphasen (Reservoirphasen, siehe z.B. dunkle Al-reiche Phasen in Abb.1) in der Schutzschicht enthalten sind. Beim Unterschreiten von einem Mindestkonzentrationswert an Al bzw. Cr ist die Schutzwirkung nicht mehr vorhanden und führt zu einem starken Korrosionsangriff sowie schnellem Versagen des beschichteten Bauteils. Bisher ist es nicht möglich, diesen Verarmungsprozess durch zerstörungsfreie, praxistaugliche Prüfmethode zu verfolgen.

Wäre dies möglich, ließen sich zuverlässige Aussagen über die Restlebensdauer von Anlagenkomponenten treffen. Dies würde für die Hersteller und Betreiber entsprechender Anlagen deutliche betriebswirtschaftliche Vorteile bedeuten.

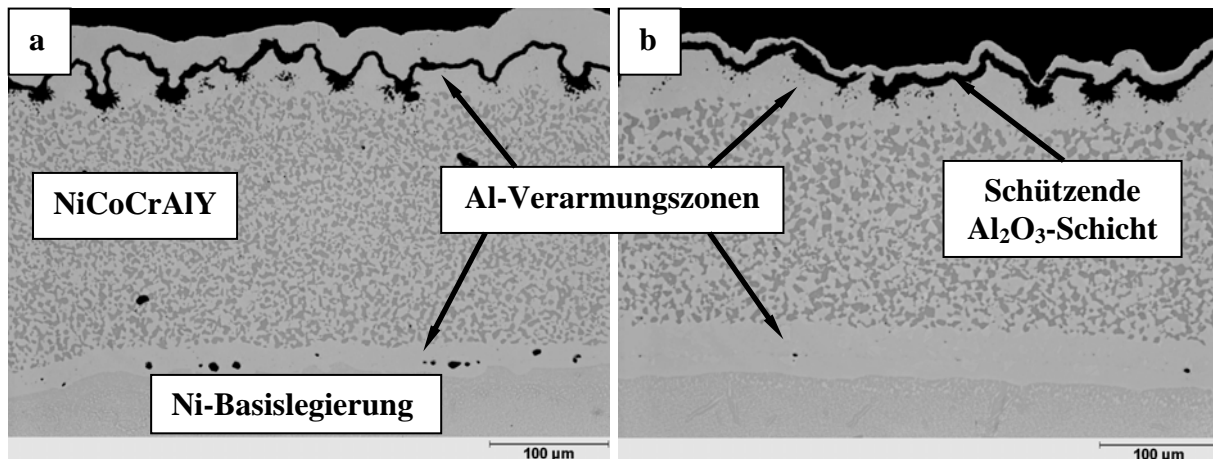


Abb. 1: Beispiele für MCrAlY-Schutzschichten auf Gasturbinenkomponenten (Ni-Basis-Superlegierung) nach Einsatz bei 1000°C. Die metallographischen Querschliffe zeigen Al-Verarmung durch Oxidbildung (oben) und Interdiffusion mit dem Grundwerkstoff (unten). Trotz Al-Verarmung tritt in den gezeigten Beispielen weiterhin die gewünschte Bildung der schützenden Al_2O_3 -Schicht auf. Beschleunigte, Breakaway-Oxidation tritt erst bei "vollständiger" Al-Verarmung auf. Die zu einem bestimmten Zeitpunkt in der Schicht noch verbleibende Menge an Reservoirphasen des schichtbildenden Elementes Al ist jedoch von außen mit bisherigen Methoden nicht detektierbar.

Im Rahmen des Projektes sollte ein Konzept entwickelt werden, das die Schutzwirkung der Schutzschichten mit einer Sensorfunktion koppelt, die eine in-situ Erfassung des Degradationszustands oder der thermischen Belastung der Schicht ermöglicht.

Die Arbeitsgruppe am DFI verfolgte den Ansatz, Al und/oder Cr-reiche ferromagnetische Reservoirphasen mit hoher Curie-Temperatur (T_c) in Schutzschichten zu integrieren, um zerstörungsfrei den partiellen oder vollständigen Verlust der Schutzwirkung der Schicht zu erfassen. Neben der Schutzfunktion und der Ausheilfunktion der oxidischen Deckschichten würden somit auch sensorische Eigenschaften dieser „HAUT“ existieren, die kontinuierliche Aussagen über deren Alterungszustand erlauben. Dieses ist schematisch in Abb.2 dargestellt. Der zu schützende Werkstoff (Ausgangszustand) wird zunächst über eine Diffusionsbehandlung (Packzementieren) mit denjenigen Elementen an der Oberfläche angereichert, die die schützende Oxidschicht unter Hochtemperaturbeanspruchung ausbilden (i.d.R. Al und/oder Cr). Bei einem anschließenden Hochtemperaturaktivierungsschritt in nitrierender Atmosphäre werden in der angereicherten Randzone die magnetischen Al- bzw. Cr-haltigen Reservoirphasen für die Deckschichtbildung ausgeschieden. In der Betriebsphase bildet diese die schützende Oxidschicht aus. Gleichzeitig wird das Reservoir zunehmend aufgebraucht. Letzteres führt zu einer Abnahme des gemessenen magnetischen Signals, so dass eine in-situ Messung des Verbrauchszustands des Reservoirs möglich wird. Wichtige Voraussetzung ist, dass der Werkstoff selbst nicht ferromagnetisch ist. Deswegen stehen austenitische Stähle und Nickel-Basis Legierungen im Fokus dieses Konzepts.

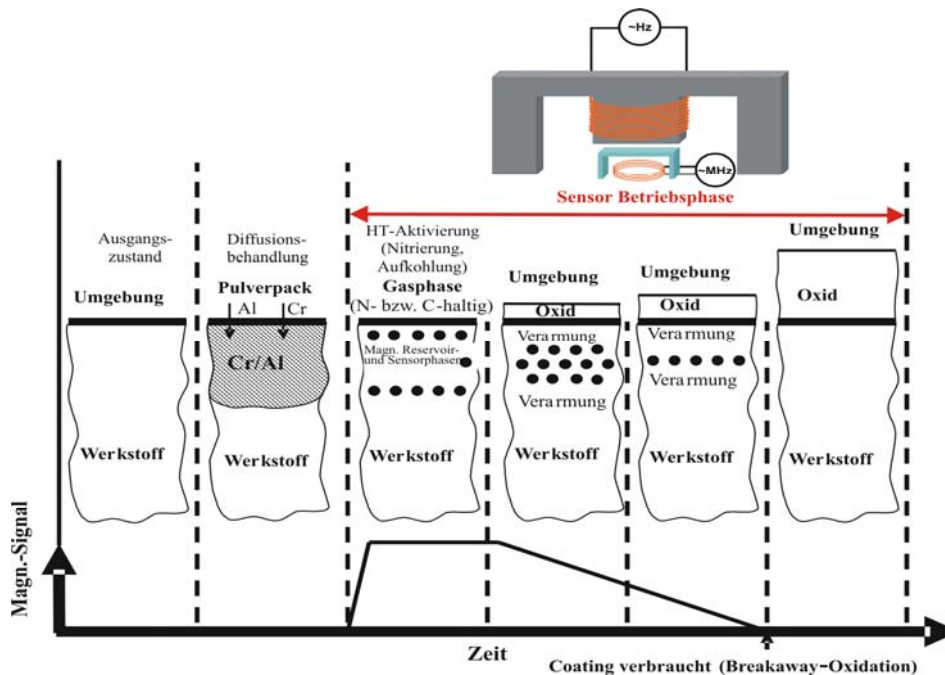


Abb. 2: Übersicht über das Konzept kombinierter Reservoir-/Sensor-Phasen in Hochtemperaturschutzschichten

Als geeignetes Beschichtungsmaterial lässt sich Cr-dotiertes AlN, d. h. $Al_{1-x}Cr_xN$ nennen. Bei Dotierungsmengen zwischen 2 und 7 atom % weist AlN weiche ferromagnetische Eigenschaften (niedrige Koerzitivität) und eine sehr hohe Curie Temperatur (bis zu 1000 K) auf [1-12]. Damit erweist sich $Al_{1-x}Cr_xN$ als geeignete Phase für ein Coating mit Sensor-Funktion.

3.2 Beschreibung der durchgeführten Arbeiten

3.2.1 KWI

Das übergeordnete Ziel im Berichtszeitraum war die Herstellung von $Al_{1-x}Cr_xN$ Schutzschichten und die Untersuchung von deren magnetischen Eigenschaften. Der Verbrauch der Schichten während der Oxidation, sowie die damit verbundene Änderung des magnetischen Moments wurden ebenfalls untersucht. Die Schichten wurden mittels Diffusionsverfahren (Packzementieren) oder CVD-Prozess auf dem Substratwerkstoff aufgebracht.

Probenvorbereitung

Als Substratwerkstoff wurden die austenitische Fe-Basis Legierung Alloy 800 (Fe-46 gew.%, Ni-32,5 gew.%, Cr-21 gew.%) und die Ni-Basis Legierung Alloy 602 CA (Ni-60 gew.%, Cr-26-gew.%, Fe-11 gew.%, Al-2,1 gew.%) ausgewählt. Wichtig für eine gleichmäßige Beschichtung ist der Oberflächenzustand der Legierung. Zuerst wurden Proben der Dimension 15 x 10 x 4 mm hergestellt und auf Grit 1000 mit SiC Schleifpapier geschliffen. Anschließend wurden die Proben 5 min im Ultraschallbad behandelt.

Diffusionsverfahren (Packzementieren)

Es wurden mehr als 160 Proben mittels Packzementieren beschichtet. Es handelt sich um ein thermochemisches Verfahren, bei dem bei hohen Temperaturen eine chemische Reaktion zwischen den Beschichtungsstoffen aus der Gasphase und den Elementen aus dem Substratwerkstoff stattfindet [13, 14]. Die Probe, eingebettet in ein Pulvergemisch (so genanntes Pack), ist in einer heißen Retorte (Ofen) unter inerter (Ar) oder reduzierender ($Ar+H_2$) Atmosphäre platziert. Das Pack besteht aus dem Masteralloy (auch Donator genannt) der anzureichernden Element(e), dem inerten Füllmittel und dem Aktivator. Im Beschichtungsprozess bildet sich bei hohen Temperaturen ein Metallhalogenid (Metallchlorid), welches durch die Reaktion des Masteralloys mit dem Aktivator (z. B. Ammoniumchlorid) zustande kommt. Masteralloy und Aktivator werden zusammen mit einem inerten Füllstoff (meist Al_2O_3) gemischt. Der Füllstoff macht den weit überwiegenden Gewichtsanteil aus und verhindert das

Zusammenbacken des Packs. Die drei Komponenten (Masteralloy-, Aktivator- und Füllmittelpulver) wurden im Mörser homogenisiert und in Tiegel abgefüllt. Die Probe wurde in dem Pulver eingebettet und in einen Quarzglasrohrföfen gebracht. Vor dem Aufheizen wurde der Ofen mehrmals evakuiert und mit Argon oder Stickstoff durchgespült. Danach wurde unter konstantem Gasdurchfluss von ca. 1 l/h die Temperatur für 12 Stunden auf 200°C gehalten, um die Pulvermischung und die Werkstoffprobe zu trocknen. Anschließend wurde die Temperatur bis zur Beschichtungstemperatur (1000°C) erhöht. Während der gesamten Dauer der Diffusionsbehandlung (5 bis 8 Stunden) wurde der Ofen ständig mit Ar oder N₂ durchspült. Die Gasdurchflussmenge wurde konstant auf etwa 1l/h gehalten.

Es wurden zahlreiche Pulverpackgemische verschiedener Zusammensetzung angefertigt und getestet. Als Aktivator wurden NH₄Cl eingesetzt. Die Gewichtanteile der verschiedenen Packkomponenten variierten wie folgt: **Masteralloy:** Al- 10 gew.%, Cr-10 gew.%; **Aktivator:** NH₄Cl-1 bis 3 gew.%,.; **Füllmittel:** Al₂O₃-87 bis 89 gew.%.

Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition – CVD)

Da das Packzementieren eine Form von der CVD – Methode ist, haben beide Verfahren viel gemeinsam. Der Prozessverlauf und die Reaktionen, die stattfinden, sind gleich [13]. Allerdings gibt es auch manche Unterschiede. Bei der CVD - Methode im Gegensatz zum Packzementieren besteht kein Kontakt zwischen Donator und dem zu beschichtenden Werkstück. In der Regel befindet sich das Werkstück direkt in dem Ofen, während der Donator außerhalb des Reaktors in die Gasform gebracht wird und mit Hilfe des Transportgases in den Ofen überführt wird. Deswegen liegen bei der CVD - Methode die Transportwege im Zentimeter- bis sogar Meterbereich. Aufgrund des engen Kontakts zwischen Donator und Probe liegen beim Packzementieren diese Wege in Mikrometerbereich. Die Verwendung von metallorganischen Substanzen die das Beschichtungselement enthalten, hat folgende Vorteile: Einerseits ist ein Aktivator nicht mehr erforderlich, da die Metallorganischen Substanzen schon bei 20 bis 300°C in die Gasphase übergehen und eine niedrige Reaktionstemperatur (300°C bis 700°C) ermöglicht wird. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit einer Legierungsmikrostrukturveränderung deutlich minimiert und somit ein Erhalt der mechanischen Eigenschaften des Substrats gewährleistet. Als Donator für den CVD Prozess wurden Al- und Cr-acetylacetonat, als Nitrierungsagenzien NH₄Cl und N₂ sowie als Transportgas Ar verwendet. Die Versuche wurden bei folgende Bedingungen durchgeführt: Al-acetylacetonat 2 bis 10 g, Cr-acetylacetonat 0,2 bis 1,2 g, Mischungen von beide wurden so vorbereitet, dass das stöchiometrische Verhältnis Al:Cr demjenigen in Al_{1-x}Cr_xN entspricht. Weitere Prozessdaten waren NH₄Cl – 1,4 g, N₂ – Durchflussmenge ~ 0,5 l/h und Ar – Durchflussmenge ~ 1,5 l/h. Die Reaktionstemperatur wurde von 450°C bis 700°C variiert.

Postexperimentelle Untersuchungen

Die Dicke und die Morphologie der hergestellten Schichten wurden aus metallographischen Querschliffen mit Hilfe von Lichtmikroskopie und REM bestimmt. Die chemischen Zusammensetzungen und die Elementverteilungen innerhalb der Schichten wurden mittels EDX-Analyse und ESMA (**E**lektronen**S**trahl**M**ikro**A**nalyse) bestimmt.

Magnetische Untersuchungen

Die Zweidimensionale Darstellung der lokalen ferromagnetischen Domänen wurde mittels Magnetischer Kraftmikroskopie (Magnetic Force Microscopy – MFM) [15] am DFI erreicht. Alle Untersuchungen der „globalen“ magnetischen Eigenschaften der beschichteten sowie der unbeschichteten Proben wurden mit dem **V**ibrationss**a**mple**m**agnetometer (VSM) am Lehrstuhl für Anorganische Funktionsmaterialien, Technische Fakultät, CAU Kiel (Projektpartner), von Dr. Iulian Teliban durchgeführt.

3.3 Darstellung der erzielten Ergebnisse

Dieses Kapitel gliedert sich in 3 Unterkapitel auf. Zuerst werden die Ergebnisse aus dem Packzementieren dargestellt. Des Weiteren werden die Ergebnisse, die mit CVD erzielt wurden, aufgezeigt. Im Anschluss werden die Ergebnisse für Fe-Al und Al-Mn-Ni Phasen präsentiert.

3.3.1. Synthese von Cr-dotierten AlN ($Al_{1-x}Cr_xN$) Beschichtungen mittels Packzementieren (Pulverpackverfahren)

Das Pulverpackverfahren wurde in drei verschiedenen Variationen durchgeführt. Beim 1-Stufen Packzementieren finden die Anreicherung der Werkstoffoberfläche mit Al und Cr und die Nitrierung gleichzeitig statt. Beim 2-Stufen Verfahren wird zuerst die Werkstoffoberfläche mit Al angereicht, und anschließend finden die Anreicherung mit Cr und die Nitrierung statt. Im Fall der 3-Stufen Diffusionsbehandlung findet in den ersten zwei Schritten die Anreicherung mit Al bzw. Cr und in einem dritten Schritt die Nitrierung statt. Als Ausgangsstoffe für die Vorbereitung der Pulvergemische wurden Al, Cr, NH_4Cl und Al_2O_3 -Pulver und als Nitrierungsgas technischer Stickstoff verwendet. Die Dauer der Diffusionsbehandlung wurde zwischen 5 und 8 Stunden variiert.

1-Stufen Pulverpackverfahren

Der Beschichtungsprozess wurde mit folgenden Versuchsparametern durchgeführt:

- Werkstoffe Alloy 800, Alloy 602 CA
- Packzusammensetzung: Al+Cr-10 Gew.%, NH_4Cl -3 Gew.%, Al_2O_3 -87 Gew.%
- Diffusionsdauer: 8 Stunden
- Diffusionstemperatur: 1000°C

Der gemeinsame Gewichtsanteil von Al und Cr im Pulverpack wurde auf 10% festgelegt und das Verhältnis Al:Cr stöchiometrisch entsprechend der gewünschte Zusammensetzung $Al_{1-x}Cr_xN$ eingesetzt. Die $Al_{1-x}Cr_xN$ Beschichtungen hergestellt mittels dieses Verfahrens, weisen eine komplexe Struktur und chemische Zusammensetzung auf. Üblicherweise besteht der Rand der Diffusionszone aus einer dünnen ($\sim 5 \mu m$), homogenen $Al_{1-x}Cr_xN$ Schicht. Diese kann aber auch in unteren Bereichen, neben CrN und AlN, beobachtet werden. Der Cr-Gehalt in AlN erreicht maximal 0,4 Atom %, was deutlich unter dem in der Literatur angegebene Werten für ferromagnetisches $Al_{1-x}Cr_xN$ ($x=2-7$ Atom %) liegt. Trotzdem zeigen die Proben nach Auftragung der Beschichtung ferromagnetischen Eigenschaften. Bei der Auslagerung an Luft bei 600°C bis zu 1000 h resultiert eine geringe Abnahme des magnetischen Moments der beschichteten Proben gegenüber dem nicht oxidierten Zustand. Laut dem Konzept des Projektes ist aber eine solche Abnahme zu erwarten. Die großen Mengen CrN, gefunden in den unteren Bereichen der Diffusionszone, lassen aber vermuten, dass das für die CrN Bildung benötigte Cr vom Werkstoff „geliefert“ wird (Cr-Gehalt in der Pulvermischung < 1 gew.%). Eine solche „Cr-Extraktion“ wird Veränderungen in der Legierungsmikrostruktur (am Randbereich) verursachen, so dass in diesem Bereich nur Fe und Ni übrig bleiben. Beide Metalle sind ferromagnetisch. Zusätzlich wurde auch die Bildung von ferromagnetischem Fe_3Al , festgestellt. Somit lässt sich vermuten, dass der nachgewiesene Ferromagnetismus der Probe nach der Beschichtung mit der Bildung der obengenannten Phasen zusammenhängt. Andererseits ändern sich die magnetische Eigenschaften des Substrates selbst (unbeschichtetes Alloy 800) bei einer Oxidation an Luft (bei 600°C bis zu 1000h) von para- zum ferromagnetisch. Demzufolge wurde eine starke Zunahme des magnetischen Moments der Legierung beobachtet. Das Obengenannte lässt daranschließen, dass die ferromagnetischen Eigenschaften der beschichteten Proben aufgrund der Veränderung der Legierungsmikrostruktur beeinflusst werden.

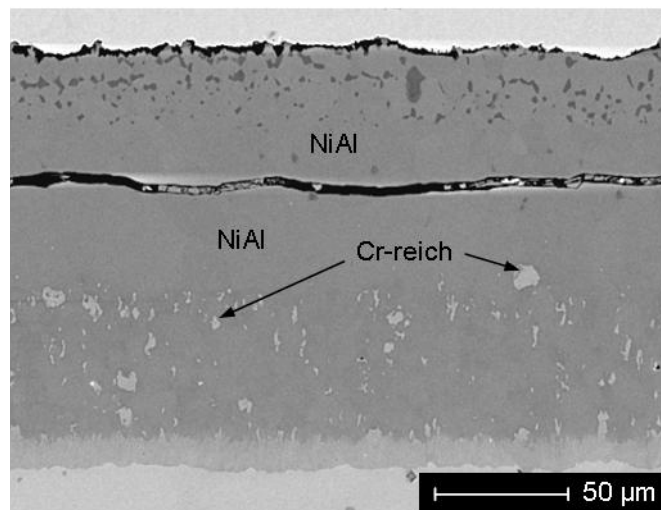


Abb.3: REM Querschliffaufnahme von Alloy 602 CA beschichtet mittels 1-Schritt Packzementieren

Versuche mit der Ni-Basis Legierung Alloy 602 CA haben keinen Ferromagnetismus in den beschichteten Proben nachgewiesen. Trotz aller möglichen Prozessparametervariationen (Packzusammensetzung, Temperatur, Dauer) hat sich in der Diffusionszone nur NiAl und kein Cr-dotiertes AlN gebildet (Abb.3).

2-stufen Packzementieren

Aufgrund der thermodynamischen Limitierungen für die Diffusion von mehr als einem Element unter die gleichen Temperatur/Aktivator Bedingungen wurden, Alloy 602 CA Proben mit $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ mittels 2-Stufen Pulverpackverfahren beschichtet. Die Prozessparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1: Parameter 2-stufen Packzementieren

Schritt	Schritt 1/ Al	Schritt 2 / Cr + N ₂
Werkstoff	Alloy 602 CA	Alloy 602 CA + Al
Pack / gew. %	Al – 10; NH ₄ Cl – 1; Al ₂ O ₃ - 89	Cr – 10; NH ₄ Cl – 1; Al ₂ O ₃ - 89
T / °C	1000	1000
Dauer / St	5	5
Prozessatmosphäre	Ar+H ₂	N ₂

An der Oberfläche unter einer nicht homogenen CrN Schicht ist eine dünne Schicht aus $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ mit einem mittels REM und ESMA bestimmten Cr-Gehalt von etwa 2 Atom % zu finden (Abb. 4). Das $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ ist in die Metallmatrix bis zu einer Tiefe von 50 μm innerhalb der Diffusionszone verteilt. Für die nicht regelmäßig auftretenden Risse in der $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ Schicht könnten die unterschiedlichen

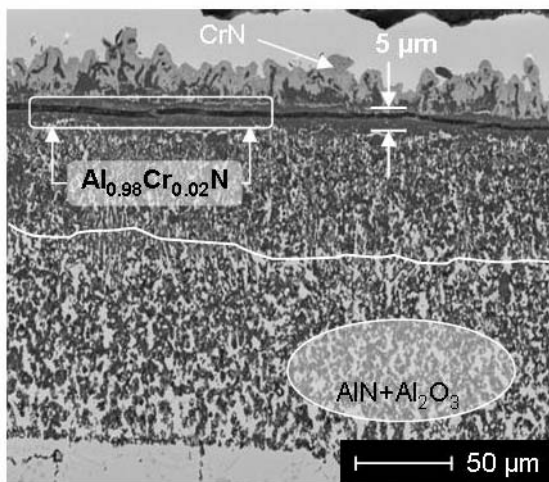


Abb.4: REM Querschliffaufnahme von Alloy 602 CA beschichtet mit $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ durch 2-stufen Packzementieren

thermischen Ausdehnungskoeffizienten von AlN und Alloy 602 CA verantwortlich sein. Der untere Bereich der Diffusionsschicht besteht überwiegend aus AlN. Gelegentlich sind Al₂O₃ und auch Cl-Spuren zu finden. Das Al₂O₃ sind wahrscheinlich Packpartikel die während der Diffusionsbehandlung in der Schicht eingebaut wurden. Die Cl-Spuren stammen vom NH₄Cl Aktivator ab.

Die Magnetisierungskurven der beschichteten Proben weisen eindeutig ferromagnetisches Verhalten auf (Abb. 5a). Dieses ist mit dem Auftragen der Beschichtung zu verbinden, da das magnetischen Moment des Substrates bis zu 8000 G eine lineare Abhängigkeit vom externen Magnetfeld zeigt (Abb. 5b), was auf paramagnetische Eigenschaften deutet.

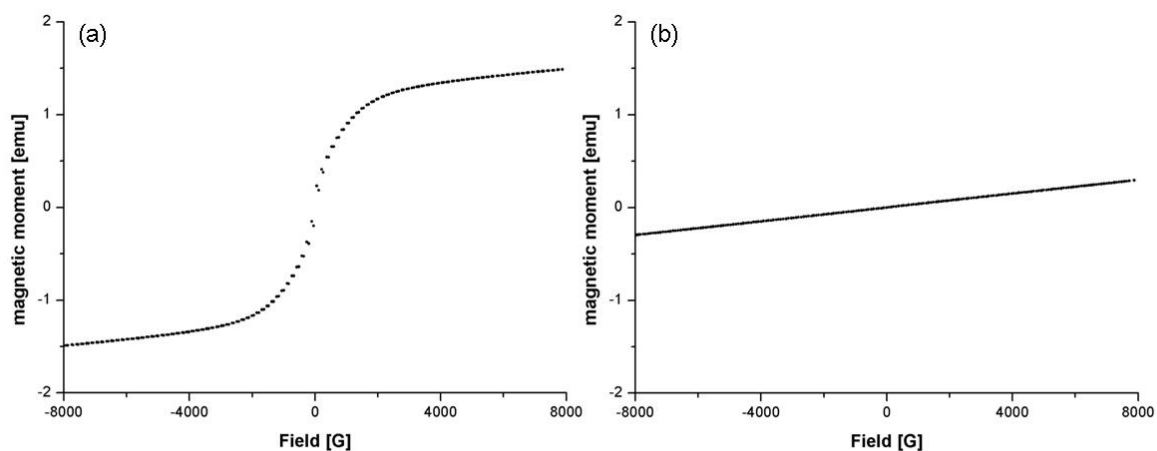


Abb.5: Magnetische Moment als Funktion des extern Magnetfelds für Alloy 602 CA beschichtet mit $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ (a) und Alloy 602 CA unbeschichtet (b), gemessen beim Raumtemperatur

Weiterhin wurden $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ beschichtete Proben an Luft bei 600°C bis zu 1000h oxidiert und die Veränderung des magnetischen Moments mit der Zeit untersucht. Das magnetische Moment ändert sich nicht linear während der Auslagerung (Abb. 6) und ist charakterisiert durch eine starke Zunahme in der Anfangsphase der Oxidation, gefolgt von einer Abnahme bis zum Erreichen des Mindestwerts nach 300h. Danach steigt das Moment monoton im Laufe der Oxidation an.

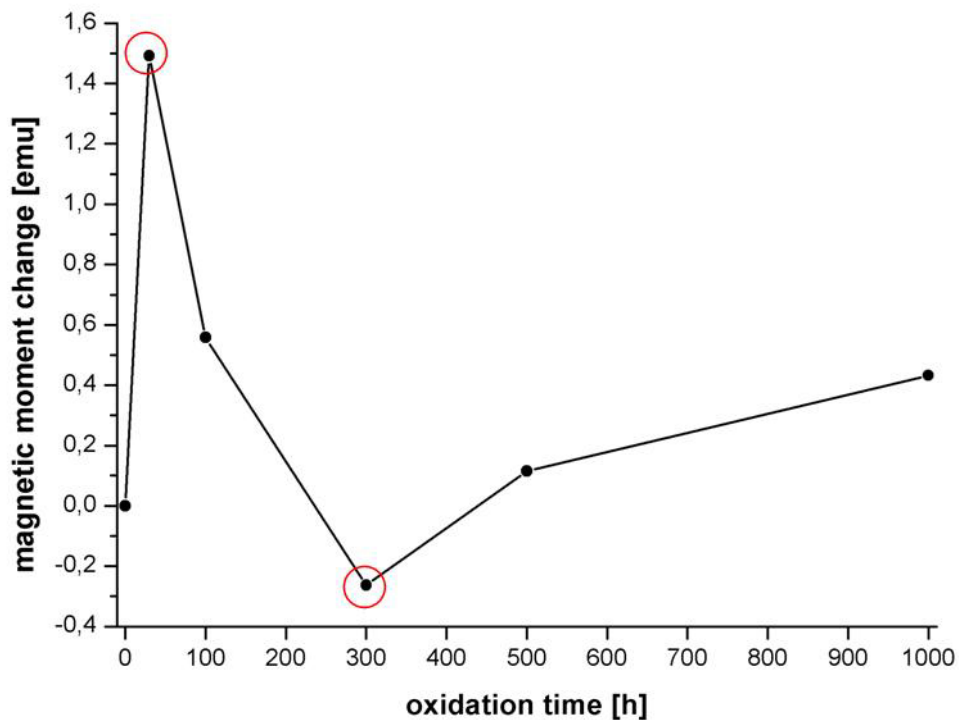


Abb.6: Veränderung des magnetischen Moments mit der Oxidationsdauer bei 600°C an Luft für Alloy 602 CA beschichtet mit $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$

Die beiden erheblichen Änderungen im Verlauf des magnetischen Moments nach 30h und 300h Auslagerung lassen auch Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Diffusionszone vermuten. Nach 30h besteht der obere Bereich der Diffusionszone noch überwiegend aus $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ (Abb. 7)

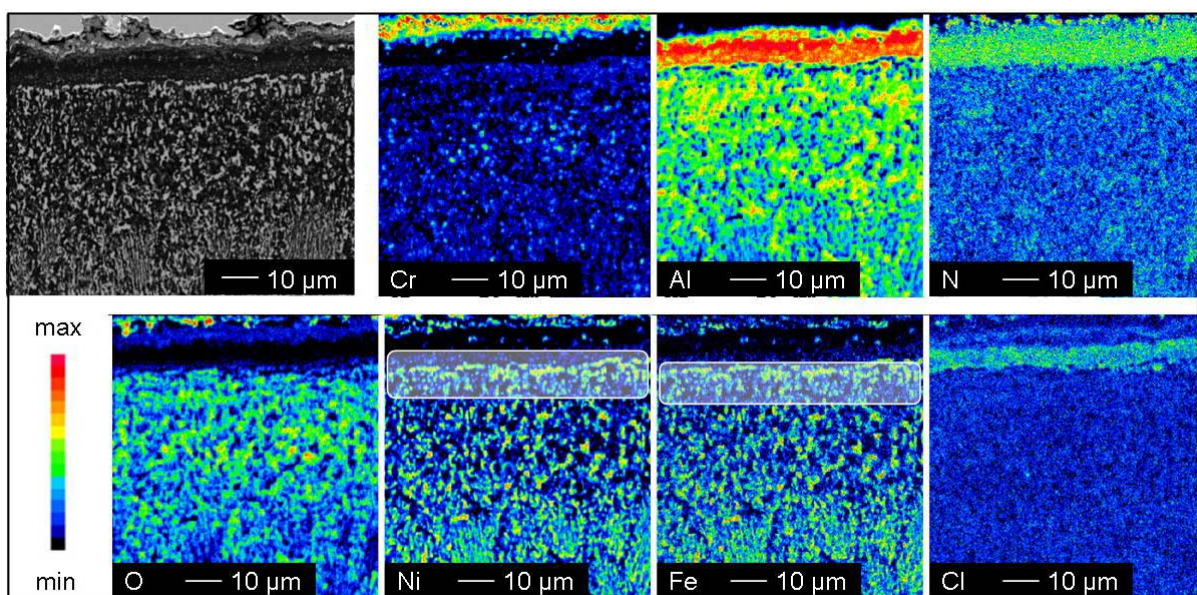


Abb.7: Diffusionszone: Elementverteilung von Alloy 602 CA beschichtet mit $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ und oxidiert an Luft, bei 600°C für 30h

Während des Beschichtungsprozesses hat sich die obere CrN Schicht komplett in Cr_2O_3 umgewandelt. Mit der Bildung dieses Oxides lässt sich aber eine Zunahme des magnetischen Moments nicht erklären, da Chromoxid selbst nicht ferromagnetisch ist. Eine interessante Beobachtung ist dagegen neben $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ die Entstehung von metallischen Ausscheidungen aus Ni (aus dem Werkstoff, ferromagnetisch) innerhalb der Diffusionszone. Dies könnte ein Grund für das steigende magnetische Moment sein. Bei der Messung des magnetischen Moments mit Hilfe VSM wird das Moment der untersuchten Probe bestimmt. Dieses ist die Summe der magnetischen Momente aller vorhandenen ferromagnetischen Phasen. In diesem Fall ist das Moment die Summe der magnetischen Momente von $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ und Ni. Eine Trennung der magnetischen Momente der einzelnen Phasen mittels VSM ist allerdings nicht möglich. Eine Identifizierung der ferromagnetischen Phasen und deren Verteilung innerhalb der Diffusionszone kann durch Korrelation zwischen den Ergebnissen aus den ESMA und MFM Untersuchungen erfolgen.

Mit fortschreitender Oxidation oxidieren die Metalle und $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ weiter und nach 300h ist ein großer Teil der Diffusionszone in MeO (Me=Fe, Cr, Ni) umgewandelt (Abb. 8).

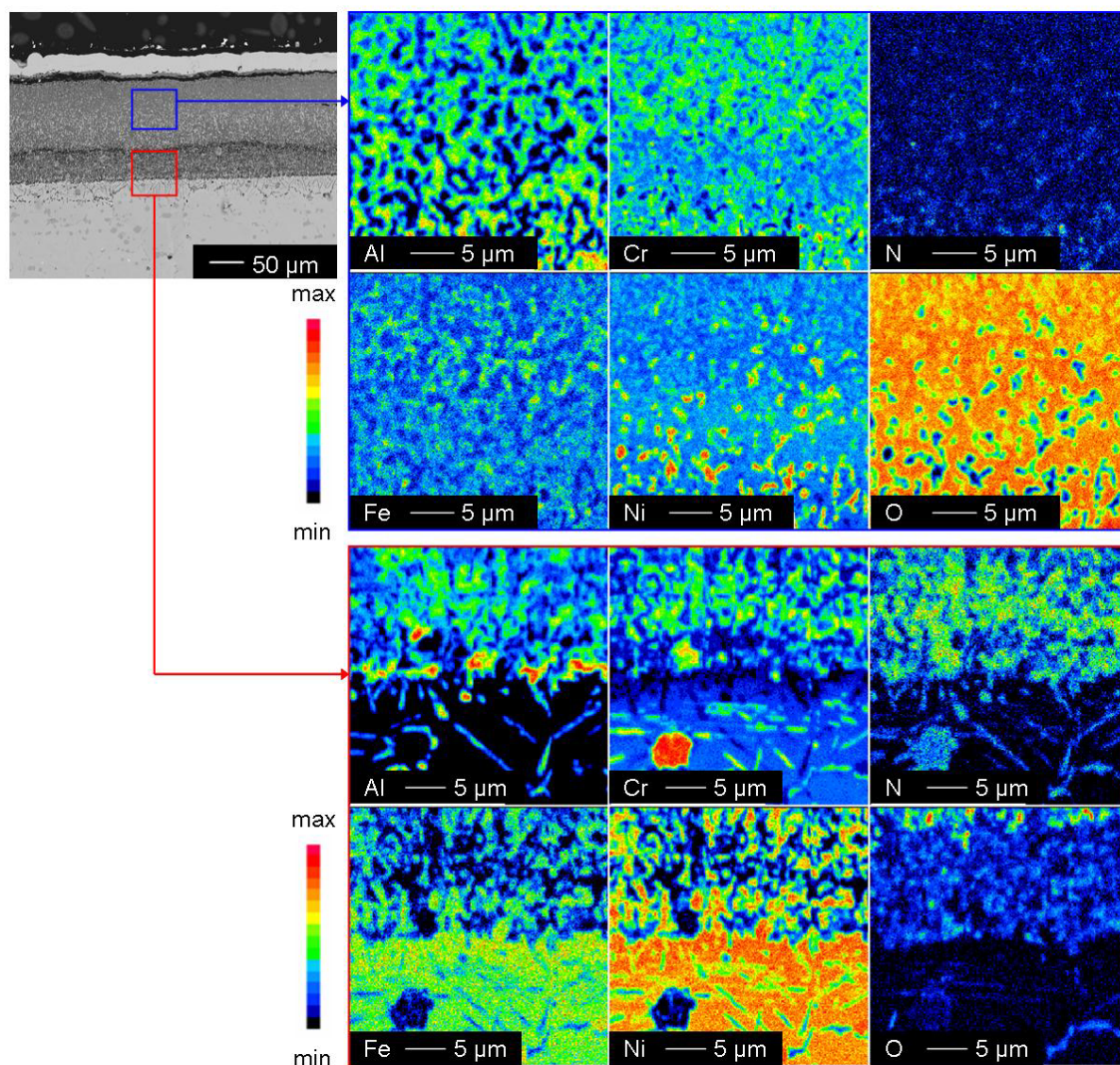


Abb. 8: Diffusionszone: Elementverteilung von Alloy 602 CA beschichtet mit $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ und oxidiert an Luft, bei 600°C für 300h

Metallische Ausscheidungen sowie $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ sind weiterhin noch zu finden, allerdings in deutlich kleineren Mengen. Die zeigt sich in einer signifikanten Abnahme des magnetischen Moments, wie in der Abb. 6 ab zu beobachten ist. Die MFM Untersuchungen weisen eine Erhöhung der Zahl der magnetischen Ausscheidungen von oben nach unten innerhalb der Diffusionsschicht vor (Abb. 9). Magnetische Ausscheidungen im Werkstoff können nicht nachgewiesen werden.

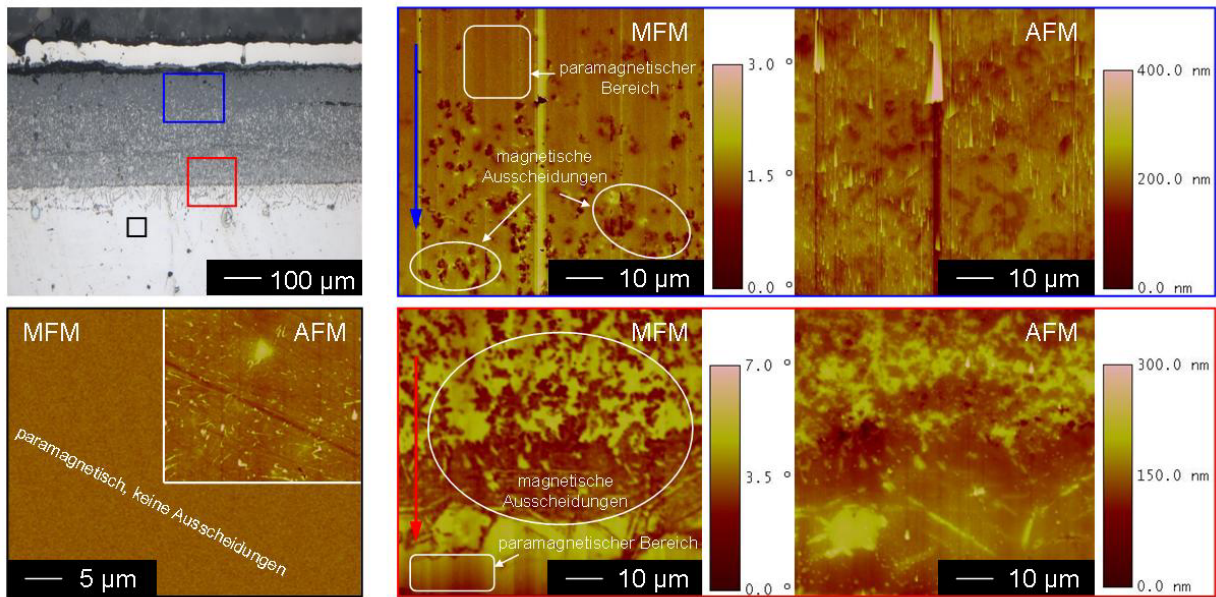


Abb. 9: MFM/AFM (topographische) Aufnahmen von Alloy 602 CA beschichtet mit $Al_{0.98}Cr_{0.02}N$ und oxidiert an Luft, bei 600°C für 300h

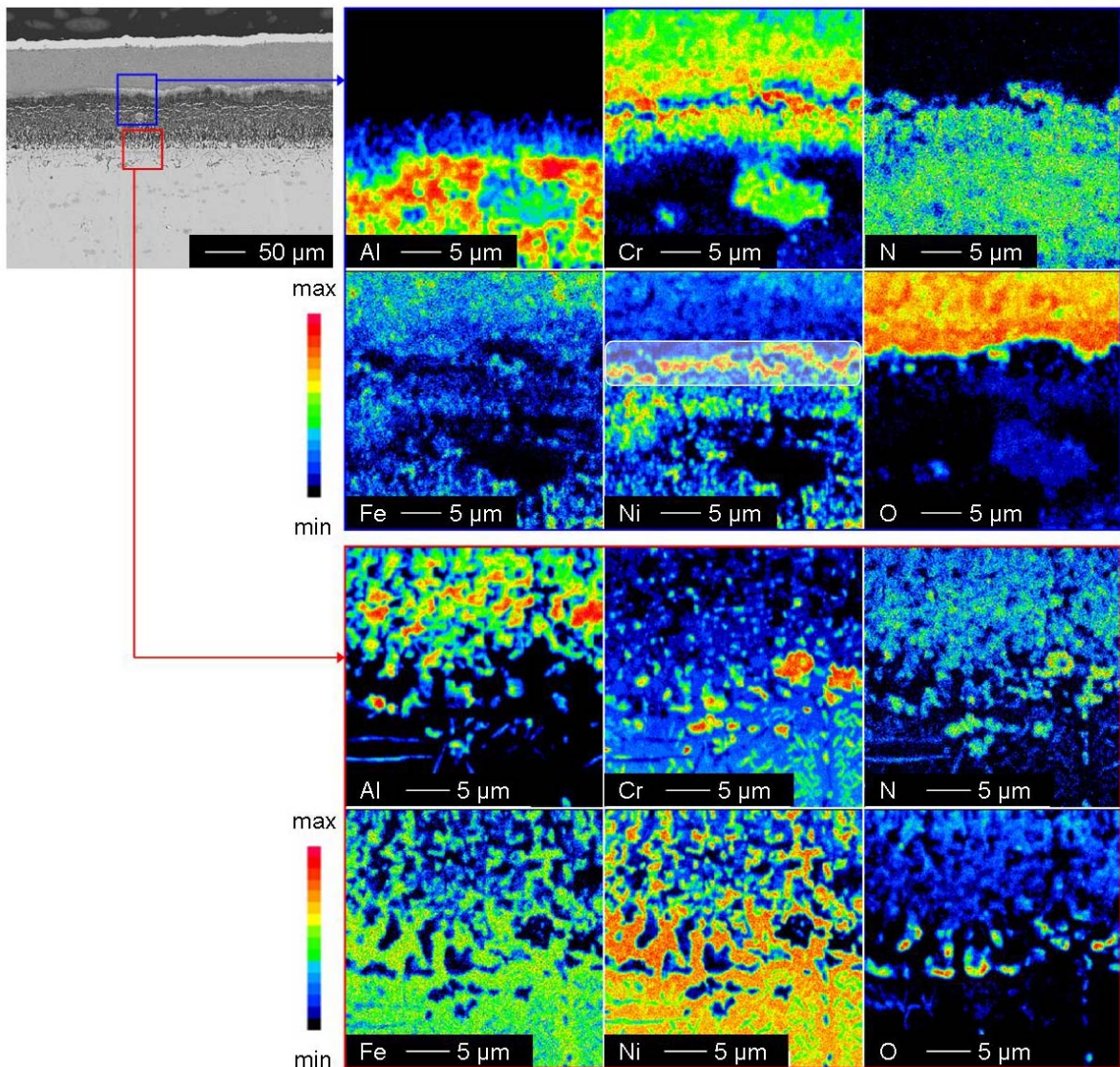


Abb. 10: Diffusionszone: Elementverteilung von Alloy 602 CA beschichtet mit $Al_{0.98}Cr_{0.02}N$ und oxidiert an Luft, bei 600°C für 1000h

Nach 1000h Auslagerung wurden drastische Veränderungen im Diffusionsbereich festgestellt. Auf der Oberfläche befindet sich eine dicke Oxidschicht, die höchstwahrscheinlich entweder aus Mischoxid – MeO, Me=Fe, Cr, Ni, oder Spinell besteht, gefolgt von einer Cr₂O₃ Schicht (Abb. 10). Zusätzlich ist eine weitere Schicht aus nahezu reinem Ni zu beobachten. Die darauf folgende Schicht ist eine Mischung aus AlN und Ni. Ni findet man auch verstreut neben AlN und CrN in den unteren Bereichen der Diffusionszone. Von allen obengenannten Phasen ist nur Ni ferromagnetisch. Als Folge dessen steigt das magnetische Moment. Die MFM Untersuchung zeigt eine weitere Erhöhung der Zahl der ferromagnetischen Ausscheidungen von oben nach unten innerhalb des Diffusionsbereichs (Abb. 11).

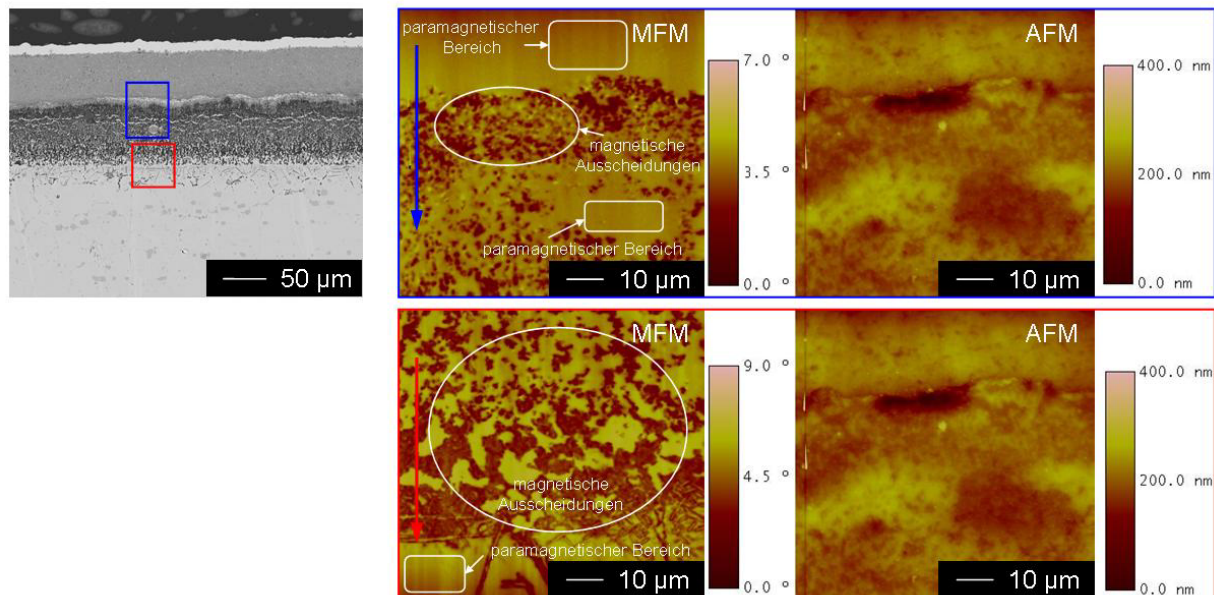


Abb. 11: MFM/AFM (topographische) Aufnahmen von Alloy 602 CA beschichtet mit Al_{0,98}Cr_{0,02}N und oxidiert an Luft, bei 600°C für 1000h

Aussagen über die chemische Zusammensetzung der ferromagnetischen Phasen (Al_{0,98}Cr_{0,02}N, Ni) können erst über einen Vergleich von ESMA und MFM Bildern getroffen werden. Wie aus Abb. 8 zu entnehmen ist, ist nach 300h Auslagerung nur eine geringe Menge Al_{0,98}Cr_{0,02}N noch vorhanden. Deswegen können nach längerer Oxidationsdauer im Wesentlichen nur metallische Ni Ausscheidungen, die aus dem Werkstoff selbst entstehen, für das magnetische Verhalten der Probe verantwortlich sein. Aus diesem Grund lässt sich vermuten, dass während der Anfangsphase der Oxidation das ferromagnetische Verhalten der beschichteten Probe durch die Anwesenheit von zwei ferromagnetischen Phasen – die gewünschte Al_{0,98}Cr_{0,02}N Phase und Ni bestimmt wird. Vermutlich findet noch im Laufe der Diffusionsbehandlung eine Veränderung der Legierungsmikrostruktur statt. Die führt zur Bildung von Ni Ausscheidungen. Eine fortschreitende Oxidation (mehr als 500h) führt zu weiteren Veränderungen in der Mikrostruktur der Legierung, d.h. es scheidet sich noch mehr Ni aus. Da Al_{0,98}Cr_{0,02}N nicht mehr zur Verfügung steht, kann der weitere Aufstieg des magnetischen Moments mit dieser Ni Ausscheidung erklärt werden.

Abb. 12 zeigt die relativen Flächenanteile von Al_{0,98}Cr_{0,02}N und Ni berechnet aus den EPMA Maps für die verschiedenen Auslagerungsdauern. Nach 30h nimmt die Fläche von Al_{0,98}Cr_{0,02}N im Vergleich zum Ausgangszustand ab, die Ni Fläche nimmt dagegen zu. Es ist anzunehmen, dass mehr Ni ausgeschieden wird und dementsprechend das magnetische Moment zunimmt. Nach 100h geht die Al_{0,98}Cr_{0,02}N Fläche gegen Null. Obwohl die Ni-Fläche weiter ansteigt, sinkt das magnetische Moment trotzdem. Es ist an dieser Stelle zu bemerken, dass während der Oxidation es zu Beschichtungsabplatzungen kam. (Ausnahme die 500h Probe). Dies könnte das Absinken des magnetischen Moments erklären.

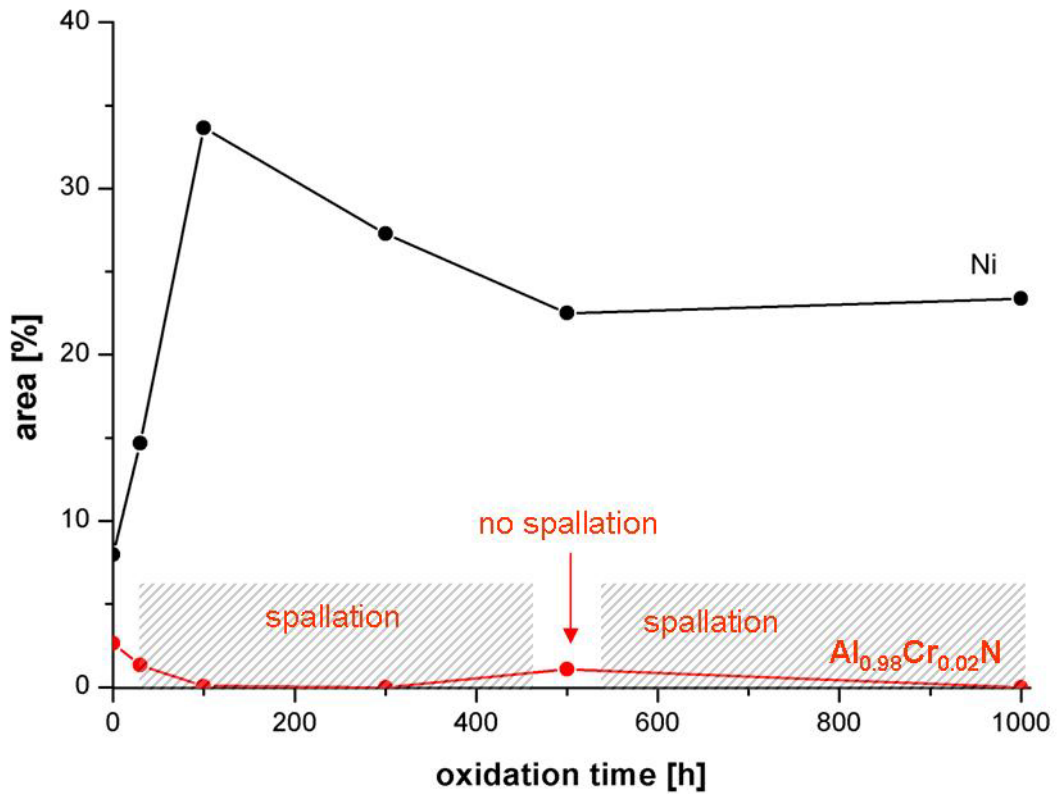


Abb.12: Anteile an $Al_{0.98}Cr_{0.02}N$ und Ni berechnet aus EPMA Verteilungsbildern

Da bei weiterer Oxidation die Ni-Fläche schrumpft ist zu erwarten, dass das magnetische Moment weiter abnimmt. Nach Erreichen eines Minimums nach 300h steigt aber das magnetische Moment überraschend wieder an. Nach 500h nimmt die $Al_{0.98}Cr_{0.02}N$ Fläche zu (von 0 auf ca. 1%). In Korrelation dazu ist aus den ESMA-Bildern (Abb. 13) zu entnehmen, dass zu diesem Zeitpunkt noch $Al_{0.98}Cr_{0.02}N$ an der Oberfläche der Probe vorhanden ist.

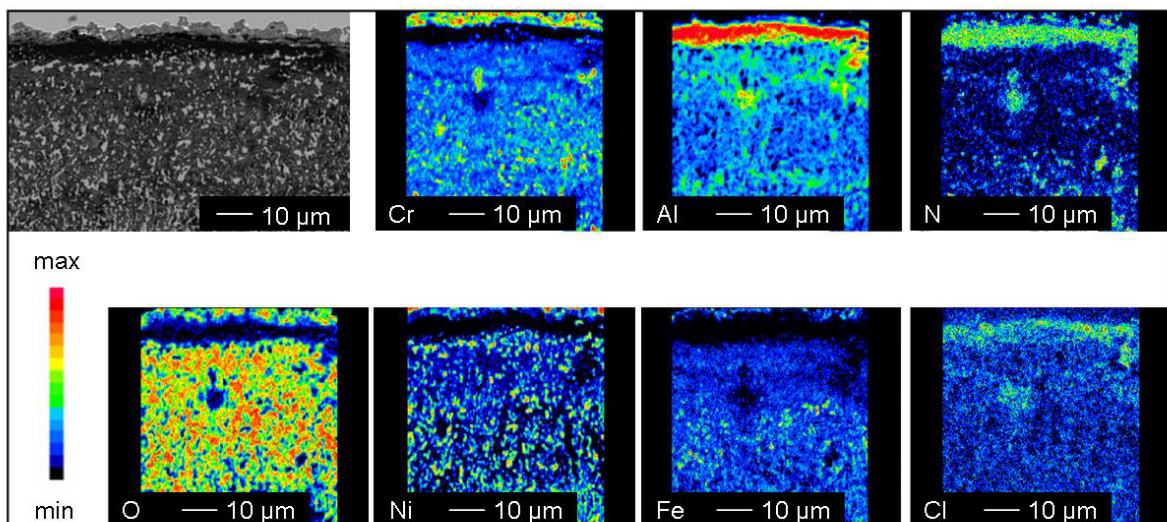


Abb.13: Diffusionszone: Elementverteilung von Alloy 602 CA beschichtet mit $Al_{0.98}Cr_{0.02}N$ und oxidiert an Luft, bei 600°C für 500h

Interessanterweise, wurden bei der 500h Probe kaum Abplatzungen der Beschichtung festgestellt. Da das gesamte magnetische Moment der Probe die Summe der magnetischen Momente aller vorhandenen ferromagnetischen Phasen ist, führt die Anwesenheit von $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ zu einer Zunahme des Momentes. Die relativ hohe Menge an Sauerstoff unter der $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ Schicht ist ein Index dafür, dass diese nicht mehr dicht ist, bzw. keinen Korrosionsschutz dem das unterliegende Substrat bietet. Nach 1000h wird eine geringe Zunahme der Ni-Fläche festgestellt. Die spiegelt sich in einer minimalen ($\sim 0,3$ emu) Zunahme des magnetischen Moments wieder.

Im Abb. 14. ist im Zusammenhang mit den relativen Flächenanteilen von $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ und Ni neben dem gesamten magnetischen Moment der Probe die Veränderung der magnetischen Momente der einzelnen ferromagnetischen Phasen ($\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$ und Ni) aufgetragen.

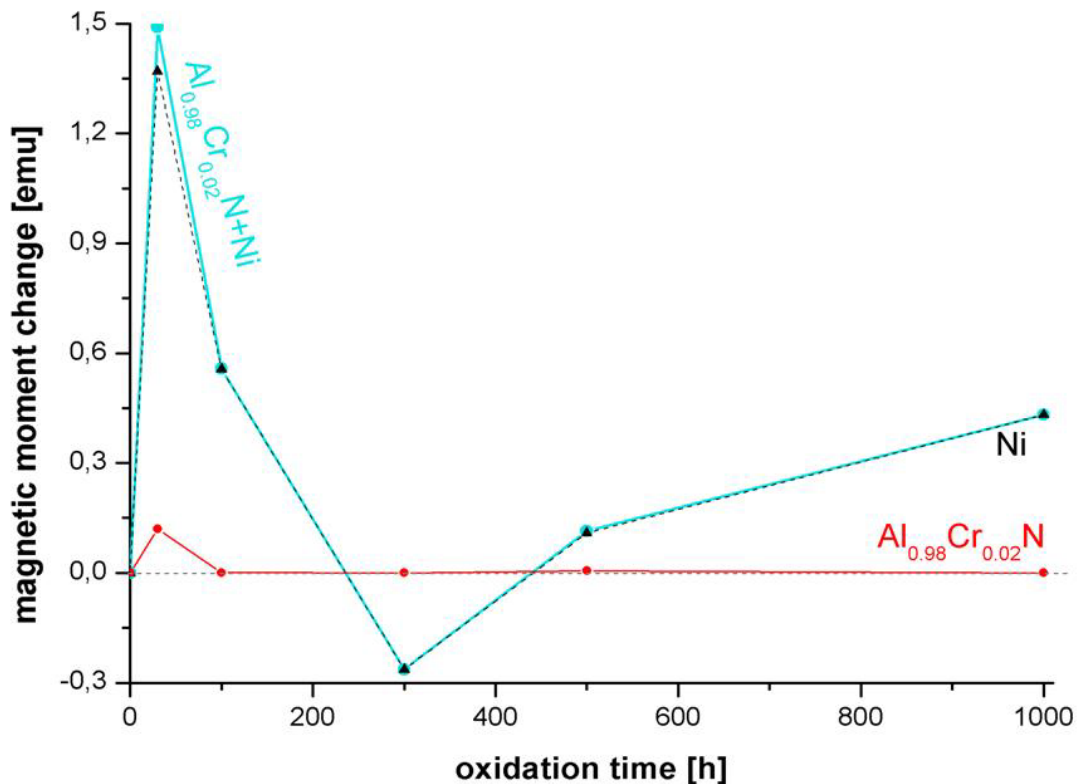


Abb. 14: Veränderung des magnetischen Moments der einzelnen ferromagnetischen Phasen mit der Oxidationsdauer bei 600°C an Luft für Alloy 602 CA beschichtet mit $\text{Al}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{N}$

3-stufen Packzementieren

Bei diesen Verfahren wurden Alitieren, Chromieren und Nitrieren in dieser Reihenfolge separat durchgeführt. Grund dafür ist, wie beim der 2-Stufen Prozess, die Überwindung der thermodynamischen Limitierungen, die bei der Ko-Diffusion von mehreren Elementen auftreten. Die Prozessparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Parameter 3-stufen Packzementieren

Schritt	Schritt 1/ Al	Schritt 2 / Cr	Schritt 3/ N_2
Werkstoff	Alloy 602 CA	Alloy 602 CA + Al	Alloy 602 CA+Al+Cr
Pack / gew. %	Al – 10; NH_4Cl – 1; Al_2O_3 - 89	Cr – 10; NH_4Cl – 1; Al_2O_3 - 89	Al_2O_3 - 100
T / °C	1000	1000	1000
Dauer / h	5	5	5
Gasumgebung	Ar+ H_2	Ar+ H_2	N_2

Abb. 13 zeigt eine REM Querschliffaufnahme von Alloy 602 CA beschichtet mittels dieses Verfahrens. Auf der Oberfläche befindet sich eine dünne homogene Schicht. Diese ist eine Mischung aus Cr_{23}C_6 und Cr_2O_3 . Die unteren Bereiche der Diffusionszone bestehen aus CrN verteilt in der Metallmatrix. Es wurden

keine Spuren der erwünschten ferromagnetischen $Al_{1-x}Cr_xN$ Phase gefunden. Mehrere Versuche mit unterschiedlichen Prozessparametervariationen haben dieselben Ergebnisse gezeigt. Dieses Verfahren scheint für die Synthese von $Al_{1-x}Cr_xN$ Beschichtungen nicht geeignet zu sein.

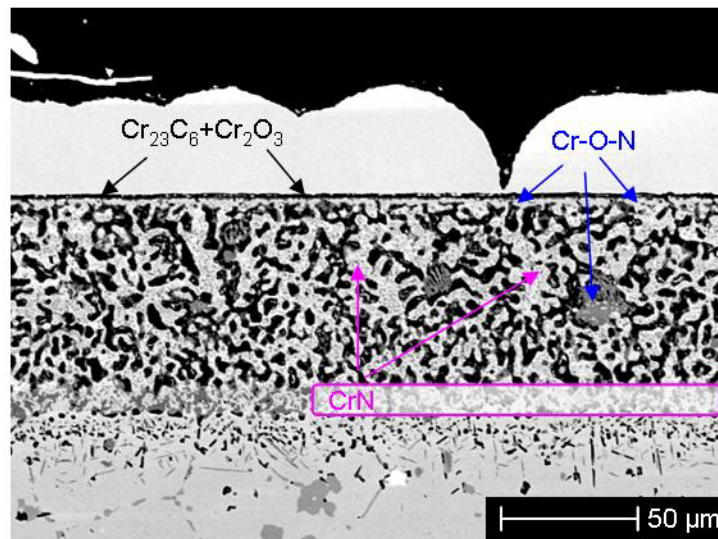


Abb. 15: REM Querschliffaufnahme von Alloy 602 CA beschichtet mittels 3-stufigen Packzementieren

3.3.2 Synthese von Cr-dotierten AlN ($Al_{1-x}Cr_xN$) – Beschichtungen mittels chemischer Gasphaseabscheidung (CVD – Chemical Vapor Deposition)

Im Rahmen des Projekts wurde ein CVD-Reaktor für die Synthese von Cr-dotiertem AlN konzipiert und aufgebaut. Als Edukte für den Prozess wurden Al – acetylacetonat und Cr – acetylacetonat verwendet.

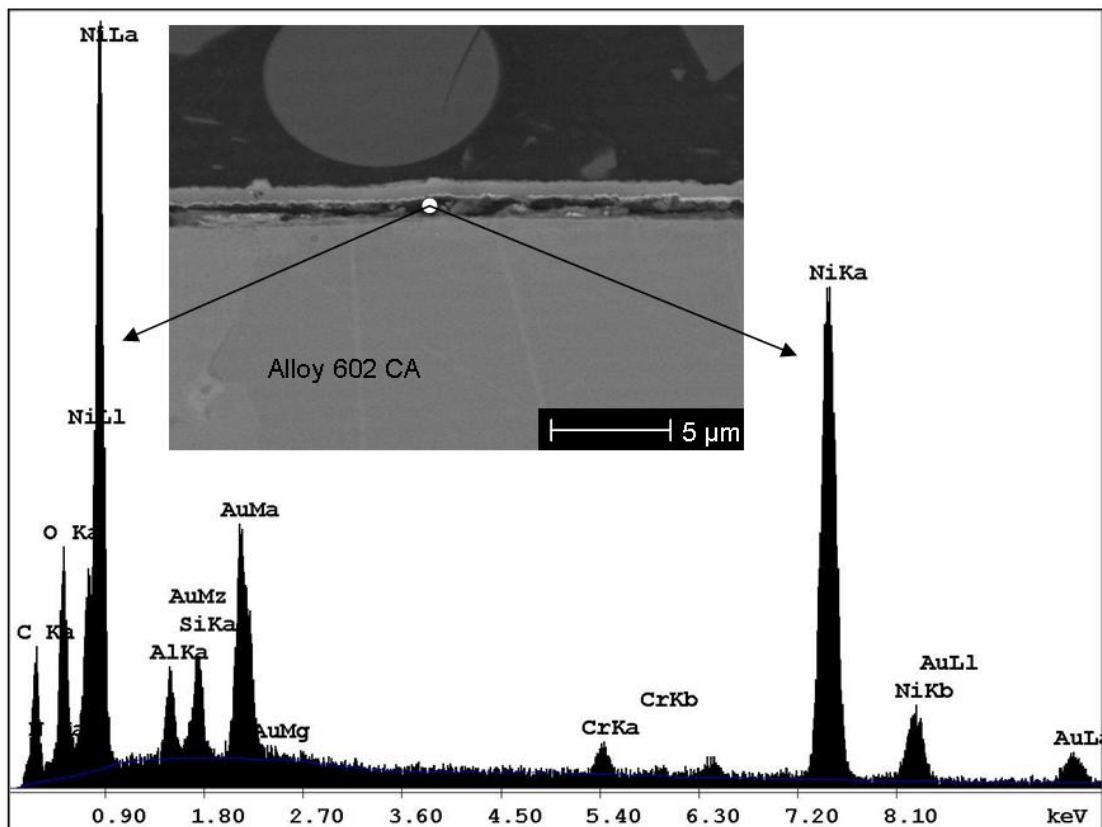


Abb. 16: REM Querschliffaufnahme von Alloy 602 CA beschichtet mittels 1-stufiger CVD. EDX-Spektrum der Beschichtung

Festes NH_4Cl und Stickstoff wurden als Nitrierungsagenzien und Ar als Trägergas benutzt. Der Abscheidungsprozess wurde als 1-, 2- oder 3-stufiges Verfahren durchgeführt (Alitieren, Chromieren, Nitrieren). Typisch für alle Vorgänge ist die geringe Dicke ($< 1 \mu\text{m}$) der hergestellten Schichten. Dementsprechend erscheinen viele Hintergrundsignale im EDX-Spektrum des beschichteten Substrats (Abb. 16), was die Interpretation der Ergebnisse bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Phasen deutlich erschwert.

Die ESMA Untersuchungen haben keine Präsenz der gewünschten Phase $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ nachgewiesen. Die während der ersten und zweiten Stufe abgeschiedene Schicht ist im Laufe der Nitrierung (letzter Schritt) abgeplatzt. Zum Schluss wurde Nitrierung des Substrates, aber kein $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ nachgewiesen. Auch hier haben vielfache Versuche bei unterschiedlichen Prozessparametervariationen zu denselben Ergebnissen geführt. Offensichtlich kann das CVD -Verfahren in dieser Form nicht als Methode für die Herstellung von $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ Beschichtungen verwendet werden.

3.3.3 Andere magnetischen Phasen

Zusätzlich zu Cr-dotiertem AlN wurden ferromagnetische Eisenaluminide – Fe_xAl_y und Mn-haltige Heusler Phasen als potenzielle Materialien für eine neue Generation Hochtemperaturschutzschichten mit Sensor-Eigenschaften identifiziert. Die Beschichtungen wurden mittels einstufiger Diffusionsbehandlung aufgetragen (Packzementieren).

3.3.3.1 Fe_xAl_y Beschichtungen

Der Beschichtungsprozess wurde mit folgenden Versuchsparametern durchgeführt:

- Werkstoff Alloy 800
- Packzusammensetzung: Al+Cr-10 Gew.%, NH_4Cl -3 Gew.%, Al_2O_3 -87 Gew.%
- Diffusionsdauer: 8 Stunden
- Diffusionstemperatur: 1000°C

Die Beschichtung ist eine Mischung aus Eisenaluminiden. Neben der ferromagnetischen Phase aus Fe_3Al [16-18] bilden sich im Laufe des Beschichtungsprozesses noch zusätzlich FeAl_3 und Fe_2Al_5 . Letzteres ist besonders unerwünscht, da seine Sprödigkeit die mechanische Stabilität der Beschichtung beeinträchtigt. Obwohl die chemische Zusammensetzung des Coatings noch nicht optimal angepasst ist (da noch keine reine Fe_3Al Phase erzielt wurde), zeigen die mit Eisenaluminiden beschichteten Alloy 800 Proben bei Auslagerung an Luft eine ständige Abnahme des magnetischen Moments mit zunehmender Oxidationsdauer (bis zu 1000h) (Abb. 17). Diss ist in guter Übereinstimmung mit der Konzept des Projekts.

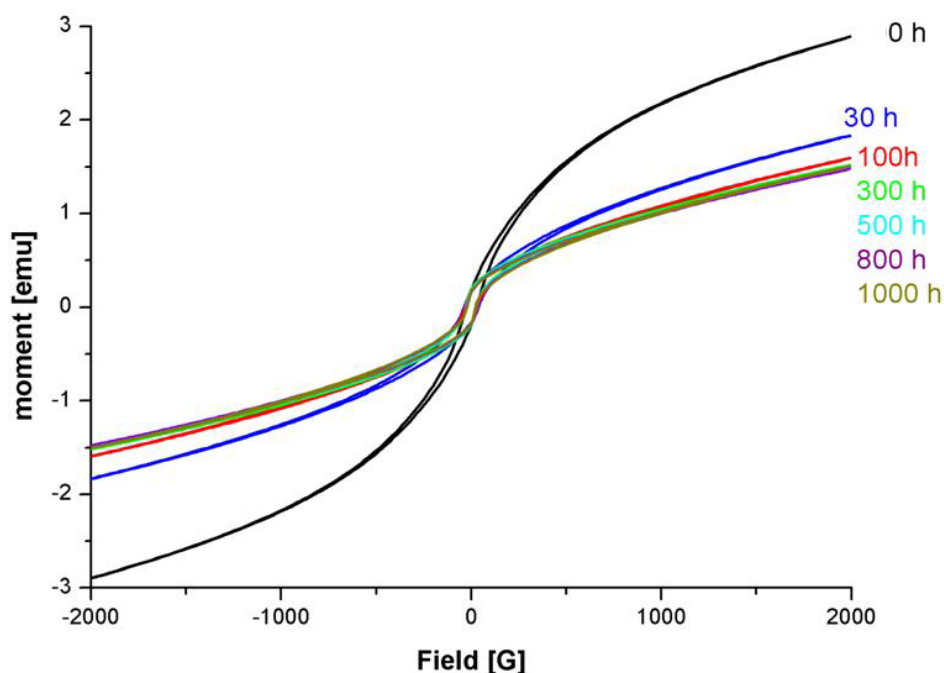


Abb. 17: Magnetische Moment Kurven von Alloy 800 beschichtet mit Fe_xAl_y und ausgelagert an Luft bei 600°C , gemessen bei Raumtemperatur

EDX – Untersuchungen zeigen die Veränderung in der Stöchiometrie der Fe-Al Schicht im Laufe der Oxidation. Auf der Oberfläche bildet sich eine dünne, schützende Al_2O_3 Schicht.

3.3.2.2 Mn-haltige Heusler Phasen Beschichtungen

Beschichtungen aus der ferromagnetische Phase mit der Zusammensetzung $\text{Al}_5\text{Mn}_3\text{Ni}_2$ [19] wurden auf Alloy 602 CA aufgetragen. Die Prozessparameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Parameter Beschichtungsverfahren für $\text{Al}_5\text{Mn}_3\text{Ni}_2$ Beschichtungen

Beschichtungsverfahren	Packzementieren
Werkstoff	Alloy 602 CA
Pulverzusammensetzung / gew. %	Mn+Al – 10; NH_4Cl – 1; Al_2O_3 - 89
T / °C	1000
Dauer / h	5
Prozessatmosphäre	Ar+H ₂

Die Beschichtung zeichnet sich durch eine sehr glatte, glänzende Oberfläche und exzellente Haftung aus. Das magnetische Moment der Proben bei der Luftauslagerung bei 600°C zeigt aber eine schnelle Abnahme (schon nach 100h) (Abb. 18).

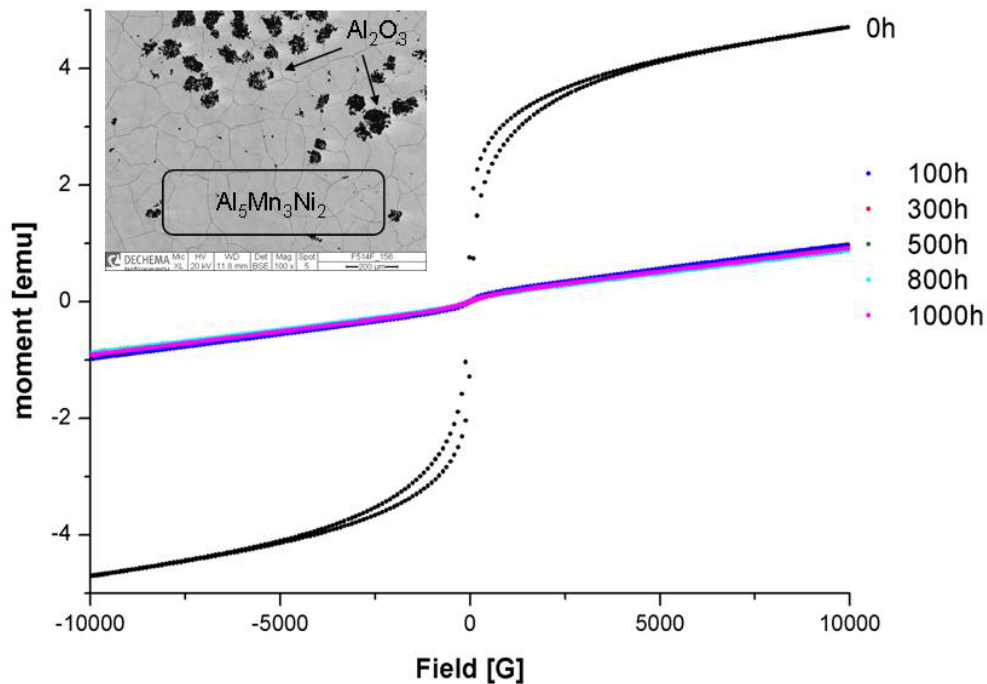


Abb. 18: Magnetische Moment Kurven von Alloy 602 CA beschichtet mit $\text{Al}_5\text{Mn}_3\text{Ni}_2$ und ausgelagert an Luft bei 600°C gemessen, bei Raumtemperatur

Dies ist mit einer Phasenumwandlung und nachfolgenden Ausscheidung von weiteren nicht ferromagnetischen Mn-Al-Ni Phasen, die im Laufe der Oxidation stattfindet, zu erklären. Dies macht die Anwendung von Mn-Al-Ni Phasen als Beschichtungen mit Sensor-Eigenschaften wenig aussichtsreich.

3.4 Zusammenfassung

Die Arbeiten in der zweiten Antragsperiode haben sich auf die Herstellung von Hochtemperatur-schutzschichten zur in-situ Erfassung des Degradationszustands aus Cr-dotiertem AlN und die Untersuchung von deren Oxidationsverhalten konzentriert. Die Beschichtungen wurden auf die Oberfläche eines paramagnetischen Substratwerkstoffs mittels Diffusionsbehandlung (Packzementieren und CVD) aufgetragen.

Bei den Coatings, aufgetragen mittels 1-Stufe Packzementieren, wurde ein sehr geringer Cr-Gehalt in der AlN Schicht festgestellt. Der Ferromagnetismus der beschichteten Proben ist mit Veränderungen der Legierungsmikrostruktur während des Beschichtungsprozesses zu erklären.

Die besten Ergebnisse wurden bei der Auftragung der Beschichtung im 2-stufigen Packzementieren erzielt. Typisch für die Diffusionsschicht sind eine komplexe Struktur und eine Bildung von mehreren Phasen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Die Änderung des magnetischen Moments unter oxidierenden Bedingungen ist komplex. Es wurde festgestellt, dass neben der Bildung der gewünschten ferromagnetischen $\text{Al}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{N}$ Phase auch Veränderungen der Mikrostruktur des Substrats im Randbereich im Laufe der Diffusionsbehandlung stattfindet. Im Endeffekt ist die Beschichtung statt einer reinen $\text{Al}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{N}$ Schicht eine Mischung von ferromagnetischen Phasen ($\text{Al}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{N}$ und Ni). Für das ansteigende magnetische Moment der Proben sind im wesentlichen die Ni Ausscheidungen, die sich bei verschiedenen Oxidationsstadien bilden, verantwortlich. Die entsprechenden Flächenanteile von $\text{Al}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{N}$ und Ni berechnet aus ESMA Bildern korrelieren mit den Ergebnissen für das magnetische Moment. Es wurde nachgewiesen, dass während der Oxidation die Beschichtung abplatzt und dies führt zum Schluss, dass die vorhandene Beschichtung mechanisch und nicht chemisch verloren geht.

Die zahlreiche Versuche, Cr-dotierte AlN Schichten mittels 3-stufen Packzementieren und chemische Gasabscheidung (CVD) herzustellen, haben keine positive Ergebnisse gebracht.

Alternativ wurden Fe_xAl_y und Mn-haltige Heusler Phasen als potenzielle Sensor-Schutzschichten untersucht. Bei den Fe_xAl_y -Schichten würde eine Optimierung der Schichtzusammensetzung (reine Phase Fe_3Al) diese Phasen attraktiv für die Anwendung als Schutzschicht mit Sensorfunktion für die zerstörungsfreie Erfassung des Verbrauchzustandes machen. Wegen des sehr schmalen ferromagnetischen Bereichs kommen Heusler Phasen Mn-Al-Ni Phasen als Korrosionsschutzschichten eher nicht in Frage. Es wurde festgestellt, dass bei minimaler Veränderung der Schichtzusammensetzung während der Luftauslagerung die Phasen nicht mehr ferromagnetisch sind.

3.5 Interdisziplinäre Weiterentwicklung

Durch die enge Zusammenarbeit der Projektpartner kam es zwangsläufig zu einem intensiven Erfahrungsaustausch auf den Feldern Hochtemperaturkorrosion, Thermodynamik, Schutzschichten, Beschichtungstechnik, Turbinenwerkstoffe, Magnetismus, Sensorik, Hochfrequenztechnik und Elektronik. Besonders hervorzuheben ist hierbei die Tatsache, dass die Arbeitsgruppe CAU-Kiel zuvor keine Erfahrung im Bereich der Hochtemperaturwerkstoffe besaß, ebenso wie die Arbeitsgruppen IEF-2 und DFI nur wenig Kontakt zum Bereich Magnetismus/Sensorik hatten. Die beteiligten Wissenschaftler haben somit tiefen Einblick in neue, für sie fachfremde Themenbereiche erhalten. Eine Weiterführung dieser interdisziplinären Zusammenarbeit ist vorgesehen.

3.6 Beteiligte Wissenschaftler

Prof. Dr.-Ing. Michael Schütze: Projektleitung (Projekt Koordination)

Dr. Krasimir Aleksandrov: Planung der Arbeiten, Koordination mit den Projektpartnern, Material- und Werkstoffauswahl, Konzipierung der Beschichtungen, Beschichtungsversuche, Probenpräparation, REM-Untersuchungen, MFM – Untersuchungen, Auswertung der Ergebnisse, Publikationen

Ellen Berghof-Hasselbacher: Metallographie

Dr. Gerald Schmidt: ESMA-Untersuchungen

4 Publikationen

4.1 Publikationen in Fachzeitschriften

K. Aleksandrov, M. Schütze, I. Teliban, C. Thede, E. Quandt

Publikation: „Depletion sensor for protective high temperature coatings“

Mat. Corr. **62(7)** (2011) 706

K. Aleksandrov, M. Schütze, I. Teliban, C. Thede, E. Quandt

Publikation: „Protective high temperature coatings with sensor function for residual life-time“

Proc. EUROCORR 2011 (CD-ROM), Stockholm 2011

I. Teliban, C. Thede, S. Chemnitz, C. Bechtold, E. Quandt, T. Hüttel, W. Quadackers, K. Aleksandrov, M. Schütze,

Publikation: „Sensor for monitoring the depletion state of high temperature protective coatings

Proc. EUROCORR 2011 (CD-ROM), Stockholm 2011

4.2 Kongressbeiträge

K. Aleksandrov, M. Schütze, I. Teliban, E. Quandt

Vortrag: „Alloy depletion sensor in high temperature coatings“

MIT EuroTAC 2010, 29.03.2010 Frankfurt am Main

K. Aleksandrov, M. Schütze, I. Teliban, E. Quandt

Vortrag: “High temperature protective coatings with sensor function”

1st International Conference on Materials for Energy 04-08.07.2010, Karlsruhe

Abstract: In order to minimize high temperature corrosion metallic or intermetallic Cr- and/or Al-rich protective coatings are applied on metallic alloys. Protection against corrosion is achieved by the formation of a continuous Cr₂O₃ and/or Al₂O₃ layer. Progressive scale formation and interdiffusion between the coating and the substrate during long operating periods depletes the scale-forming elements, Al and Cr. The decrease of their concentration below a critical value results in accelerated corrosion and rapid breakdown of the component. The absence of suitable materials that serve as depletion sensors and reservoir phases at the same time makes the depletion measurement possible only by destructive methods.

In a novel development, high temperature coatings made of ferromagnetic material are used as a combined reservoir phase and depletion sensor. The alloy surface is coated with the magnetic substance either by reactive magnetron co-sputtering or by using pack cementation (1 or 2 step process). In the course of operation, the formation of a protective oxide scale depletes the reservoir and the measured magnetic signal decreases. Measurement of the change of the coating's magnetic signal enables in-situ assessment and non-destructive detection of depletion. The metallic substrate must be non-magnetic and thus this concept is restricted to Cr/Ni-austenitic steels and Ni-base alloys.

AlN doped with small amounts of Cr (Al_{1-x}Cr_xN, x= 2-7 at.%) is a suitable magnetic reservoir phase, i.e. Al- and/or Cr-containing. Furthermore, it is ferromagnetic, has a Curie temperature as high as 1000 K and is magnetically soft.

Samples of Alloy 800 and Alloy 602 CA were coated with Al_{1-x}Cr_xN (x = 2-7 at.%) using both pack cementation and PVD. Investigation of the coatings magnetic properties show's soft ferromagnetic behaviour at temperatures up to 300°C. Investigations of the magnetic properties of the coatings at temperatures up to the Curie point are underway. Characterisation of the degradation kinetics of coated samples exposed to oxidizing conditions (synthetic air, 600°C) as well as development of a suitable contact free magnetic measuring system are in progress.

K. Aleksandrov, M. Schütze, I Teliban, E. Quandt

Vortrag: Innovative Coatings with Combined Reservoir/Sensor Function for High Temperature Applications

8th International Conference on the Microscopy of Oxidation 10 – 13.04.2011, Liverpool, UK

Abstract: In high temperature environments Al and/or Cr-rich metallic or intermetallic coatings are applied on metallic plant components to minimize high temperature corrosion. Protection against corrosion is achieved by the formation of a continuous Al_2O_3 and/or Cr_2O_3 layer. Progressive scale formation and interdiffusion between the coating and the metallic component during the operation depletes the scale-forming elements Al and Cr. The lowering of their concentration under a critical value is usually followed by accelerated corrosion attack and rapid breakdown of the component. To date this depletion process is measured only by destructive methods. To provide non-destructive depletion measurement we exploit protective high temperature coatings made of a ferromagnetic material as a combined reservoir/depletion sensor phase. The coating is applied to the substrate surface either by pack cementation (one- or two-step), or by a CVD-process. In the course of operation the formation of a protective oxide scale depletes the reservoir and the measured magnetic signals decrease, thus allowing non-destructive detection of the depletion. The substrate must be non-magnetic, therefore this concept focuses on Cr/Ni-austenitic steels and Ni-base alloys.

The unique properties of Cr-doped AlN i.e. $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($x=2-7$ at.%) – Al- and Cr-content (reservoir), and its soft ferromagnetic character with a Curie temperature as high as 1000K (sensor) make it a superb magnetic reservoir phase.

Samples of Alloy 800 and Alloy 602 CA were coated with $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($x = 2-3$ at.% at the moment) using both pack cementation and CVD. Investigations of the magnetic properties of the coatings show soft ferromagnetic behaviour at temperatures up to 300°C. The studies of coated samples exposed to oxidation conditions (air, 600°C) for up to 1000h show changes in the magnetic moment of the coating. Characterisation of the degradation kinetics and the related change in the coatings morphology is underway.

A prototype of a suitable contact-free magnetic measuring sensor for *on-field* measurement of the depletion has already been developed [1], and is currently optimised for protective coatings.

[1] I. Teliban, S. Chemnitz, C. Thede, C. Bechtold, W.J. Quadackers, M. Schütze, E. Quandt, *Rev. Sci. Instr.*, 80, 115106, 2009

K. Aleksandrov, M. Schütze, I Teliban, E. Quandt

Vortrag: “Protective high temperature coatings with sensor function for residual life-time”

EUROCORR 2011, 04 – 08.09.2011, Stockholm, Sweden

Abstract: The impact of high temperature corrosion can be minimized by the use of Al- and/or Cr-rich metallic or intermetallic coatings. At high temperatures these form continuous protective scales of Al_2O_3 and/or Cr_2O_3 , which serve as a barrier between the environment and the underlying metal. Long operating periods result in loss of the coating's protective properties due to on-going scale growth and interdiffusion between the coating and the metallic substrate. By reaching a critical lower Al and/or Cr concentration, the growth of the Al_2O_3 and/or Cr_2O_3 layer can not be supported anymore. This is usually followed by accelerated high temperature corrosion and rapid component breakdown. To date the depletion of Al and/or Cr is measured only by destructive analytical methods.

In an ambitious project we started to produce protective coatings made of AlN doped with small amounts of Cr (2-7 at.%). This alters the magnetic behaviour of AlN from para- to soft ferromagnetic, with a Curie temperature as high as 1000K [1], thus making it a candidate for a coating material with sensor properties. The Cr-doped AlN i. e. $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ is applied to the metal surface by a diffusion treatment, either pack cementation or CVD. In the course of operation, the formation of a protective oxide scale depletes the reservoir and the measured magnetic signal decreases. Measurement of the change of the coating's magnetic signal enables non-destructive detection of the depletion.

In order to avoid perturbances in the magnetic signal coming from the coating the metallic substrate must be non-magnetic. Therefore, this concept is restricted to Cr/Ni-austenitic steels and Ni-base alloys. Samples of Alloy 800 (austenitic) and Alloy 602 CA (Ni-base) were coated with $Al_{1-x}Cr_xN$ (for $x = 2 - 3$ at.%) by both, pack cementation (1, 2 or 3-step) and CVD. Magnetic measurements show soft ferromagnetic properties of the coated samples. Exposure to oxidizing conditions (air, 600°C) up to 1000h shows a change in the magnetic moment of the samples. Characterisation of the degradation kinetics and the related change in the coating morphology is running. A prototype of a suitable contact-free depletion magnetic measurement system has been developed [2]. Its optimisation for protective coatings is currently in progress.

[1] S. Y. Wu. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 82(18) 2003, 3047

[2] I. Teliban, S. Chemnitz, C. Thede, C. Bechtold, W.J. Quadackers, M. Schütze, E. Quandt, *Rev. Sci. Instr.*, 80, 115106, 2009

Literaturverzeichnis:

- [1] S. Y. Wu, H. X. Liu, L. Gu, R. K. Singh, L. Budd, M. van Schlifgaard, M. R. McCartney, D. J. Smith, N. Newman "Synthesis, characterization and modeling of high quality ferromagnetic Cr-doped AlN thin films" *Appl. Phys. Lett.* vol.82 (18), pp. 3047-3049, 2003
- [2] H. X. Liu, S. Y. Wu, R. K. Singh, L. Gu, D. J. Smith, N. Newman, N. R. Dilley, L. Montes, M. B. Simmonds, "Observation of ferromagnetism above 900 K in Cr-GaN and Cr-AlN", *Appl. Phys. Lett.* vol. 85(18), pp. 4076-4078, 2004
- [3] L. Gu, S. Y. Wu, H. X. Liu, , R. K. Singh, N. Newman, D. J. Smith „Characterization of Al(Cr)N and Ga(Cr)N dilute magnetic semiconductors" *J. Magn. Magn. Mat.* vol. 290-291, pp. 1395-1397, 2005
- [4] R. M. Frazier, J. Stapleton, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. Rairigh, J. Kelly, A. F. Hebard, M. L. Nakarmi, K. M. Nam, J. Y. Lin, H. X. Jiang, J. M. Zavada, R. G. Wilson "Properties of Co-, Cr- or Mn-implanted AlN", *J. Appl. Phys.* vol. 94(3), pp. 1592-1596, 2003
- [5] R. M. Frazier, G. T. Thaler, M. Overberg, B. Gila, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, "Indication of hysteresis in AlMnN", *Appl. Phys. Lett.* vol. 83(9), pp. 1758-1760, 2003
- [6] R. M. Frazier, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, M. L. Nakarmi, K. M. Nam, J. Y. Lin, H. X. Jiang, J. Kelly, R. Rairigh, A. F. Hebard, , J. M. Zavada, R. G. Wilson "Transition metal ion implantation into AlGaN" *J. Appl. Phys.* vol. 94(8), pp. 4956-4960, 2003
- [7] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, R. M. Frazier, J. Y. Liefer, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. M. Zavada, "Properties of highly Cr-doped AlN" *Appl. Phys. Lett.* vol. 85(18), pp. 4067-4069, 2004
- [8] R. M. Frazier, G. T. Thaler, J. Y. Liefer, J. K. Hite, B. P. Gila, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, „Role of growth conditions on magnetic properties of AlCrN grown by molecular beam epitaxy“, *Appl. Phys. Lett.* vol. 86, pp. 052101-1-052101-3, 2005
- [9] Q. Wang, Q. Sun, B. K. Rao, P. Jena, Y. Kawazoe, "Nitrogen-induced magnetic transition in small chromium clusters", *J. Chem. Phys.* vol 119(14), pp.7124-7130, 2003
- [10] N. Newman, S. Y. Wu, H. X. Liu, J. Medvedeva, L. Gu, R. K. Singh, Z. G. Yu, I. L. Krainisky, S. Krishnamurthy, D. J. Smith, A. J. Freeman, M. van Schlifgraade, "Recent progress towards the development of ferromagnetic nitride semiconductors for spintronic applications", *Phys. Stat. Sol.* vol.203(11), pp. 2729-2737, 2006
- [11] Y. Y. Song, P. H. Quang, K. S. Lim, S. C. Yu, Y. G. Yoo, "Ferromagnetism Above Room Temperature in Cr-Doped AlN Films", *J. Kor. Phys. Soc.* vol. 48(6), pp. 1449-1453, 2006
- [12] S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, T. Dietl, "Origin and control of high temperature ferromagnetism in semiconductors", *Nature Materials* vol. 6, pp. 440-445, 2007

- [13] R. Bürgel, "Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik", 2 Auflage, *Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden*, pp.471-472, 2001
- [14] C. Rosado, M. Schütze, "Protective behaviour of newly developed coatings against metal dusting", *Materials and Corrosion* vol. 54(11), pp. 831-853, 2003
- [15] D. A. Bonnel, „ Scanning probe microscopy and spectroscopy, Wiley-VCH, 2 ed., 2000
- [16] B. I. Min, T. Oguchi, H. J. F. Jansen, A. J. Freeman, "Structural, electronic and magnetic properties of NiAl und FeAl alloys", *J. Magn. Mag. Mater.* vol. 54-57, pp. 1091-1092, 1986
- [17] B. Sundman, I. Ohnuma, N. Dupin, U. Kattner, S. G. Fries, „An assessment of the entire Al-Fe system including D0₃ ordering“, *Acta Materialia* vol. 57, pp. 2896-2908, 2009
- [18] R. Brajpurriya, P. Sharma, S. Jani, S. Kaimal, T. Shripathi, N. Lakshmi, K. Venugopalan „Correlation between microstructure, magnetic and electronic properties of Fe_{1-x}Al_x (0.2 ≤ x ≤ 0.6) alloys produced by arc melting“, *Appl. Surf. Science* vol. 257, pp. 10-16, 2010
- [19] C. Paduani, J. Schaf, J. D. Ardisson, A. Y. Takeuchi, „Magnetic properties of Mn_{1-x}Al_{1-y}Ni_{x+y} alloys in the B2 (CsCl-type) structure“, *Physica B* vol. 405, pp. 944-946, 2010