

Abschlussbericht DFG-Projekt SCHU 729/21-1

1 Allgemeine Angaben

- | | |
|--|--|
| 1.1 DFG-Geschäftszeichen | SCHU 729/21-1 |
| 1.2 Antragsteller | Prof. Dr.-Ing. Michael Schütze |
| 1.3 Institut/Lehrstuhl | DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut
Theodor-Heuss-Allee 25
D-60486 Frankfurt am Main |
| 1.4 Aus DFG-Mitteln bezahlte wissenschaftliche Mitarbeiter/ Mitarbeiterinnen mit Angabe des Beschäftigungszeitraums: | Dr. phil. nat. Mario Rudolphi
01.04.2009 – 31.03.2011 |
| 1.5 Thema des Projekts | Feuchtigkeitsinduzierte Schädigung von Oxidschichten – Moisture Induced Damage in Oxide Scales (MIDOS) |
| 1.6 Berichtszeitraum und Förderzeitraum insgesamt | 01.04.2009 - 30.09.2011 |
| 1.7 Fachgebiet, Arbeitsrichtung | 43 – Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Hochtemperaturkorrosion |
| 1.8 Verwertungsfelder | Hochtemperaturanwendungen, z.B. Gasturbinen, Flugzeugtriebwerke, Dieselmotoren, Müllverbrennung. Chem. Industrie |
| 1.9 Am Projekt beteiligte Kooperationspartner | James L. Smialek vom NASA Glenn Research Center, Cleveland, OH, USA |

2 Zusammenfassung

2.1 Darstellung der wesentlichen Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts wurde der Einfluss von Wasserdampf in der Oxidationsatmosphäre auf die mechanische Stabilität von Oxidschichten untersucht. Dafür wurden unter anderem Oxidationsexperimente mit Schallemissionsanalyse, tiefenaufgelöste Wasserstoff-Messungen und 4-Punkt Biegeversuche durchgeführt. Es wurde eine Reihe von Oxiden untersucht, die in Hochtemperaturanwendungen als Schutzschichten angesehen werden, der Fokus wurde letztlich auf Nickeloxid und Titanoxid gesetzt, da sich diese Systeme besonders für die Modelluntersuchungen eignen. Des Weiteren wurde ein Modell weiterentwickelt, um die mechanischen Belastungsgrenzen für verschiedene Oxide als Funktion der physikalischen Defektgröße zu beschreiben. Für Nickeloxid und Titanoxid wurde schließlich eine erste Datenbasis für die Nutzung des Modells erarbeitet.

Die Ergebnisse der Schallemissionsmessungen während isothermer Oxidation zeigen keine Aktivität (i.e. keine Rissbildungsvorgänge) bei hohen Temperaturen für Chromoxid und Titanoxid. Bei Nickeloxid ist geringe Schallemission in feuchter Atmosphäre zu beobachten, und bei Eisenoxid ist sowohl in trockener wie auch in feuchter Atmosphäre deutliche Schallemission zu erkennen. Beim Eintauchen in flüssiges Wasser im Anschluss an die Oxidation in trockener synthetischer Luft ist bei allen Oxidarten mit Ausnahme des Nickeloxids ein Anstieg in der Schallemission zu beobachten, was eine Schädigung durch flüssiges Wasser nahe legt.

Die Wasserstoff-Messungen an dünnen Oxidschichten haben keine signifikanten Mengen an Wasserstoff in Nickeloxid und Chromoxid aufzeigen können, weder bei feuchter Oxidation noch bei trockener Oxidation. Bei Eisenoxid ($T_{Ox}=500^{\circ}C$) zeigt sich ein deutlich höherer Wasserstoff-Gehalt bei der in mit 10Vol.% H_2O befeuchteter synthetischer Luft oxidierten Probe, aber auch die in trockener synthetischer Luft oxidierte Probe scheint eine leicht erhöhte H-Konzentration an der Oberfläche aufzuweisen. Offenbar werden in Eisenoxid relativ einfach H_2O bzw. OH-Gruppen eingebaut. Das Titanoxid zeigt ein unerwartetes Verhalten, denn hier ist offenbar in der in trockener Atmosphäre oxidierten Probe Wasserstoff enthalten, während die befeuchtete Oxidschicht keine Anzeichen von Wasserstoff zeigt. Eventuell könnte die lamellare Mikrostruktur der in trockener Atmosphäre gewachsenen Oxidschicht hierfür verantwortlich sein, und es könnte an diesen „inneren“ Oberflächen eine Adsorption von Wasserdampf aus der Laborluft stattgefunden haben.

Der Einfluss von Wasserdampf in der Oxidationsatmosphäre auf die mechanische Stabilität der Oxidschichten wurde anhand von 4-Punkt Biegeversuchen untersucht. Es wurden dazu Flachproben mit einer Vertiefung in befeuchteter bzw. trockener synthetischer Luft oxidiert und anschließend die Oxidschicht auf allen Oberflächen mit Ausnahme der Vertiefung entfernt. Die Vertiefung schwächt die Probe in der Mitte und führt dazu, dass die Probe nur in dem Bereich mit der verbliebenen Oxidschicht gebogen wird. Aus den Schallemissionsdaten der 4-Punkt Biegeversuche wurde die kritische Dehnung für das Eintreten verschiedener Versagensmechanismen (z.B. Durchriss unter Zugbeanspruchung bzw. Ablösung unter Druckbeanspruchung) bestimmt. Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde zudem die physikalische Defektstruktur der Oxidschichten analysiert und mit den Ergebnissen aus den mechanischen 4-Punkt Biegeversuchen verknüpft. Auf diese Weise konnte eine erste Datenbasis für eine vereinfachte Form des „Comprehensive Oxide Scale Failure Model“ [1] erzeugt werden, das die mechanischen Belastungsgrenzen als Funktion der physikalischen Defektgröße darstellt. Die Daten für Nickeloxid und Titanoxid belegen die grundsätzliche Funktion des Modells und zeigen darüber hinaus einige Vorteile dieses Modells auf. So kann bei Nickeloxid ein Verlauf der Messpunkte entlang der berechneten Kurve beobachtet werden, während eine herkömmliche Auftragung keinen deutlichen Trend der Messpunkte erkennen ließe. Für Nickeloxid ist kein Einfluss von Wasserdampf (bis 10Vol.%) in der Oxidationsatmosphäre auf die Stabilität der Oxidschicht zu erkennen. Bei Titanoxid ermöglicht das neue Modell, im Gegensatz zur herkömmlichen Variante, eine Unterscheidung zwischen den in trockener und in befeuchteter Umgebung erzeugten Oxidschichten. Es belegt deutlich einen

Einfluss von Wasserdampf auf die Stabilität des Oxids, und zeigt, dass in feuchter Umgebung aufgewachsene Titanoxidschichten eine höhere Dehnungstoleranz bei gleicher Defektgröße aufweisen.

Die im Verlauf des Projekts erarbeiteten Erkenntnisse belegen deutlich, dass Wasserdampf in der Oxidationsatmosphäre einen Einfluss auf die mechanische Stabilität von Oxidschichten haben kann. Für Titanoxid wurde eine positive Wirkung in Form einer höheren Dehnungstoleranz beobachtet. Auf die Stabilität von Nickeloxid dagegen scheinen Wasserdampfanteile bis zu 10Vol.% keinen schädigenden Einfluss zu haben. Erste Ergebnisse mit 30 Vol.% H₂O in der Oxidationsatmosphäre zeigen für Nickel einen deutlichen Anstieg in der physikalischen Defektgröße nach 50h Oxidation, die sich jedoch noch nicht in einer signifikanten Veränderung der Dehnungstoleranz äußert.

Leider war es im beantragten Zeitraum aufgrund der sehr umfangreichen Versuchsmatrix in Kombination mit verschiedenen technischen Problemen nicht möglich, alle geplanten Experimente vollständig abzuarbeiten. Gleichzeitig, konnte jedoch in den untersuchten Systemen, wie im folgenden Bericht gezeigt, bereits interessante Ergebnisse erzielt werden, so dass es geplant ist, eine Fortsetzung des Projekts zu beantragen, wie im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

2.2 Ausblick auf künftige Arbeiten

Ein Fortsetzungsantrag des Projekts ist in Vorbereitung, um die Details der Wirkungsweise von Wasserdampf bezüglich der mechanischen Stabilität weiter zu ergründen und um die Wissensbasis, ob und in welcher Form ein Einfluss von Wasserdampf auf die verschiedenen Oxidarten vorliegt, zu erweitern.

Im Folgeprojekt sollen daher die mechanischen 4-Punkt-Biegeversuche für noch fehlende Oxidarten fortgesetzt werden. In Kombination mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Defektstruktur soll auf diese Weise eine Modellierung der Belastungsgrenzen, wie im vorliegenden Projekt bereits am Beispiel von Nickel- und Titanoxid vorgestellt, ermöglicht werden. Darüber hinaus sollen die Biegeversuche auf hohe Temperaturen erweitert werden, da bisher nur wenige Daten über die mechanischen Belastungsgrenzen von Oxidschichten bei hohen Temperaturen bekannt sind und unter Umständen ein verschieden starker Einfluss des Wasserdampfes im Vergleich zu Raumtemperatur vorliegen kann.

Zusätzlich ist die in-situ Untersuchung der Eigenspannungen geplant, um die Entwicklung der Spannungen bei Oxidation in befeuchteter bzw. trockener synthetischer Luft während des Wachstums der Schicht zu analysieren. Die Eigenspannungsmessungen sollen mittels Röntgendiffraktometrie erfolgen.

Das im Verlauf des abgeschlossenen Projekts entwickelte Versagensmodell soll mit den neuen Daten zusätzlich verifiziert und wo nötig erweitert werden. So ist zum Beispiel eine Umsetzung des „Comprehensive Oxide Scale Failure Diagram“ [1] denkbar, das in mehreren Ebenen verschiedene Einflussgrößen und deren Einfluss auf die kritische Dehnung berücksichtigt. Zur besseren Nutzbarkeit sollte das Modell in ein Computerprogramm mit graphischer Benutzeroberfläche überführt werden.

3 Arbeits- und Ergebnisbericht

3.1 Ausgangslage und Arbeitshypothesen

In nahezu allen technologischen Hochtemperaturanwendungen ist Wasserdampf ein unausweichlicher Bestandteil der Arbeitsatmosphäre. Der Gehalt an Wasserdampf kann dabei je nach Anwendung sehr unterschiedlich sein und von wenigen Prozent wie z.B. etwa 10% in der Kohleverbrennung bis zu 100% bei Dampfturbinen betragen. Die in solchen Anwendungen eingesetzten Werkstoffe sind meist hochentwickelte Legierungen bzw. Beschichtungen, die während der Hochtemperaturbeanspruchung eine langsam wachsende und möglichst gasdichte Oxidschicht ausbilden. So wird der Angriff auf den metallischen Werkstoff, d.h. der Abtrag des Werkstoffs durch Korrosion, stark reduziert. Jedoch lässt sich das fortwährende Wachstum der Oxidschicht nicht stoppen, weshalb die Wachstumsspannungen in der Oxidschicht nach und nach immer mehr zunehmen. Übersteigen die Spannungen in der Schicht die Dehnungstoleranz des Oxids, so werden die Spannungen durch Rissbildung abgebaut.

Zusätzlich entstehen auch beim Abkühlen auf Raumtemperatur oder bei Wechselbeanspruchungen durch den Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Oxid und Metall thermisch induzierte Spannungen. Meist werden daher die Spannungen beim Abkühlen auf Raumtemperatur über die Ausbildung von Rissen abgebaut. Dies kann das Versagen der schützenden Schicht bedeuten, wenn die Risse entweder zu einem Abplatzen der Schicht führen, oder durch lotrechte Risse der Zugang des Gases an den Grundwerkstoff ermöglicht wird. Insbesondere ist ein wiederholtes Abplatzen der Oxidschicht unerwünscht.

Während der Einfluss von Wasserdampf auf die Wachstumskinetik von Oxidschichten bereits recht ausführlich untersucht wurde [2-7], sind bis vor wenigen Jahren kaum Auswirkungen auf die mechanische Stabilität von Oxidschichten bekannt gewesen. Ein erstes Indiz für einen schädigenden Einfluss von Wasserdampf aus der Umgebungsluft war der an Wärmedämmschichtsystemen beobachtete so genannte Desktop-Effekt, bei dem das Abplatzen der Wärmedämmschicht nicht unmittelbar beim Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt, sondern zeitverzögert erst mehrere Stunden, Tage oder gar Wochen später eintritt [8-12]. Bei diesem Vorgang wurde Wasser bzw. Wasserdampf aus der Umgebungsluft als ein auslösendes Element identifiziert. Es kommt dabei offensichtlich zu einer mechanischen Schwächung der thermisch gewachsenen Al_2O_3 -Zwischenschicht (TGO), indem Wassermoleküle in vorhandenen Risspitzen die für den Rissfortschritt benötigte Energie herabsetzen [13-15]. Im Schichtsystem existierende Spannungen können so bereits unterhalb der in trockener Umgebung nötigen Schwelle zu einem Versagen führen.

Potentiell besteht daher auch für andere Oxide die Gefahr, dass eine wasserinduzierte Herabsetzung der mechanischen Belastbarkeit erfolgt. Aus diesem Grund wurde in diesem Vorhaben eine systematische Untersuchung des Einflusses von Wasser bzw. Wasserdampf auf die mechanischen Eigenschaften von thermisch gewachsenen Oxidschichten begonnen. Ziel des Vorhabens war es, die Anfälligkeit verschiedener Oxide qualitativ einzuschätzen und die verantwortlichen Mechanismen aufzudecken. Für die Untersuchungen wurde zunächst eine begrenzte Anzahl von Metalloxiden ausgewählt, die bei der Hochtemperaturkorrosion eine Rolle spielen: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , Co_3O_4 , und TiO_2 . Um möglichst reine Oxidschichten zu erhalten, wurden reine Metalle verwendet und die Oxidschichten durch Hochtemperaturlagerung sowohl in trockener wie auch feuchter Atmosphäre erzeugt.

Um die Auswirkungen von Wasser bzw. Wasserdampf auf die mechanischen Eigenschaften der Oxidschichten zu untersuchen, wurden Oxidationsversuche mit in-situ Schallemissionsmessung, Messungen der Oxidwachstumsspannungen, mechanische 4-Punkt Biegeversuche zur Bestimmung der kritischen Dehnung bis zum Schichtversagen sowie Wasserstoff-Tiefenprofilmessungen durchgeführt.

Darüber hinaus wurde im Rahmen des Projektes ein Versagensmodell entwickelt, das die kritische Dehnung als Funktion der Schädigungsparameter beschreibt [16]. Die durchgeführten Messungen liefern eine erste Datenbasis für die Verifikation des Modells.

3.2 Beschreibung der durchgeführten Arbeiten

Isotherme Oxidation mit in-situ Schallemissionsmessung

Mit Hilfe der Schallemissionsanalyse können Rissentstehungs- und Risswachstumsvorgänge in-situ während eines Oxidationsexperiments oder während eines mechanischen Tests untersucht werden. Der Rissöffnungsvorgang führt dabei zur Ausbreitung von akustischen Schwingungen im Material, welche mittels geeigneter Sensoren detektiert werden können.

Im Verlauf einer isothermen Auslagerung können Rissbildungsvorgänge dabei sowohl während der Haltezeit bei hoher Temperatur als auch bei dem sich anschließenden Abkühlvorgang auftreten. Im ersten Fall sind hauptsächlich Wachstumsspannungen im Oxid bzw. an der Grenzfläche zum Metall für die Rissbildung verantwortlich, während bei Abkühlvorgängen meist die thermische Fehlpassung zwischen Oxid und Metall zu derart hohen Spannungen führt, dass Risse in der Oxidschicht entstehen.

Bei den Oxidationsversuchen mit in-situ Schallemissionsmessung wurde der Einfluss von Wasserdampf in der Oxidationsatmosphäre auf die in der Oxidschicht stattfindenden Rissbildungsvorgänge untersucht. Wird durch die Anwesenheit von Wassermolekülen die benötigte Rissfortschrittsenergie der Oxidschicht herabgesetzt, so reichen geringere Spannungswerte aus, um einen Riss zu verursachen. Demzufolge sollte bei Oxiden, die anfällig für wasserinduzierte Schädigung sind auch eine verstärkte Schallemission in feuchter Umgebung erfolgen. Daher wurden die ausgewählten Metalle sowohl in trockener synthetischer Luft als auch in mit 10Vol.% H₂O befeuchteter synthetischer Luft isotherm oxidiert, bei gleichzeitiger Messung der Schallemission.

Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass die Anwesenheit von Wasserdampf in der Auslagerungsatmosphäre zu einer Veränderung der Oxidationskinetik oder der Mikrostruktur des Oxids führen kann. Auch dies könnte zu einer verstärkten Schallemission führen, ohne dass die mechanische Stabilität der Oxidschicht herabgesetzt sein muss. Es wurden daher auch Experimente durchgeführt, um den Einfluss von Wassermolekülen auf eine in trockener Umgebung aufgewachsene Oxidschicht bei Raumtemperatur zu untersuchen.

Applikation von flüssigem Wasser bei Raumtemperatur mit Schallemissionsmessung

Um die Einflüsse einer veränderten Oxidationskinetik oder Oxidmikrostruktur in befeuchteter Atmosphäre auf die Schallemissionsmessung zu eliminieren, wurden ausgewählte Proben im Anschluss an eine Auslagerung in trockener synthetischer Luft und Abkühlen bei Raumtemperatur in Kontakt mit flüssigem Wasser gebracht. Dabei waren die Proben bereits während der Oxidation mit den Schallemissions-Sensoren verbunden. Die Messung lief folglich sowohl während der Auslagerung und ununterbrochen auch während des nachfolgenden Eintauch-Experiments in flüssigem Wasser bei Raumtemperatur.

Mit diesen Experimenten soll die Schädigungswirkung von Wasser bei Raumtemperatur auf eine Oxidschicht qualitativ untersucht werden, also eine Einschätzung erfolgen, welche Oxide anfällig gegenüber einer wasserinduzierten Schädigung sind.

4-Punkt Biege Versuche und theoretische Beschreibung der kritischen Dehnung

Um die mechanischen Eigenschaften der Oxidschichten zu untersuchen wurden 4-Punkt Biegeversuche, ebenfalls mit gleichzeitiger Schallemissionsmessung, durchgeführt. Auf diese Weise können sowohl für Druckbeanspruchung als auch für Zugbeanspruchung die kritischen Dehnungen bis zum Eintreten verschiedener Versagensmechanismen ermittelt werden. Für die Messungen wurden stabförmige Flachproben (80x6x3mm³) mit einer 20mm langen und 1 mm tiefen Vertiefung in der Mitte der Probe verwendet. Nach der Oxidation wurden alle Seiten der Probe, mit Ausnahme der Vertiefung, trocken abgeschliffen und dort die Oxidschicht entfernt, so dass nur in der Vertiefung die thermisch erzeugte Oxidschicht erhalten blieb. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass bei der Schallemissionsmessung möglichst keine Störsignale z.B. durch Rissbildungsvorgänge auf den Seitenflächen oder unter den Auflagern erfasst werden. Insbesondere wurde durch diese

Vorgehensweise erreicht, dass zwischen Druckspannungen und Zugspannungen unterschieden werden kann, da nur eine Seite mit einer Oxidschicht belegt ist.

Gleichzeitig wurde im Rahmen des Projektes ein Versagensmodell entwickelt, das die kritische Dehnung als Funktion der physikalischen Defektgröße über nur einen Schädigungsparameter beschreibt [16]. Anhand von metallographischen Schliffbildern erlaubt das Modell die Abschätzung der Belastungsgrenzen für eine Oxidschicht aus der maximalen physikalischen Defektgröße. Die durchgeführten Messungen liefern eine vielversprechende erste Datenbasis für die Verifikation des Modells.

DTMO-Experimente zu Untersuchung von Wachstumsspannungen und Oxidationsschutz-Beschichtungen

Für die Untersuchung der Wachstumsspannungen *in-situ* während einer Hochtemperaturoxidation war der Einsatz von DTMO-Messungen (DTMO = Deflection Testing in Monofacial Oxidation [17;18]) geplant. Hierbei wird eine dünne Folie einseitig oxidiert und die Durchbiegung der Folie mittels eines Lasers und eines CCD-Sensors gemessen. Aus der Durchbiegung kann auf die Spannungen in der Oxidschicht rückgeschlossen werden. Da die Oxidation nur auf einer Seite der Folie erfolgen soll, muss die zweite Seite vor der Oxidation geschützt werden. Dazu war geplant, eine dünne Schicht eines Edelmetalls (z.B. Platin) durch Sputtern oder eine SiO₂-basierte Sol-Gel-Schicht auf die Folie aufzutragen. Jedoch haben weder die verwendeten Sol-Gel Schichten noch die gesputterten Pt-Schichten eine ausreichende Schutzwirkung gezeigt. Es wurde daher dazu übergegangen, die Folien vorzuoxidieren und die Oxidschicht anschließend auf einer Seite mechanisch zu entfernen. Nachdem diese Lösung entwickelt war, stellt sich jedoch der Einsatz von befeuchteter Luft als problematisch heraus. Die Kondensation im kalten Teil der Apparatur muss durch Aufheizen mit Heizbändern verhindert werden, damit mittels Laser und CCD-Sensor die Durchbiegung der Probe gemessen kann. Jedoch darf der Sensor nicht zu warm werden, damit die Elektronik funktionsfähig bleibt. Aufgrund der geschilderten Probleme, die erst überwunden werden mussten, konnten in der Projektlaufzeit weniger Experimente als geplant erfolgreich an der DTMO-Anlage durchgeführt werden.

Wasserstoff-Tiefenprofilierung mit resonanter Kernreaktionsanalyse

Eine Anreicherung bzw. Anlagerung von Wasserstoff an bestimmten Stellen in der Oxidschicht könnte Aufschluss darüber geben, welcher Mechanismus für die schädigende Wirkung von Wasserdampf auf Oxidschichten verantwortlich ist. Daher wurden an der Ruhr-Universität Bochum tiefenaufgelöste Wasserstoff-Messungen mit der sogenannten ¹⁵N-Methode durchgeführt. Dabei wird unter Vakuum ein ¹⁵N-Ionenstrahl auf die Probe geleitet. Die Ionen wechselwirken in der Probe mit den Wasserstoff-Kernen (Protonen) wobei jeweils ein Gamma-Quant mit bestimmter Energie entsteht. Über einen NaJ-Detektor werden die Gamma-Quanten detektiert und so auf die H-Konzentration in der Probe geschlossen. Darüber hinaus besitzt die Kernreaktion eine scharfe Resonanz bei 6,385MeV, der Wirkungsquerschnitt ist bei dieser Ionenenergie um den Faktor 10⁴ gegenüber dem nichtresonanten Wirkungsquerschnitt erhöht. Dies wird genutzt, um eine tiefenaufgelöste Messung zu erzielen, indem die ¹⁵N-Ionen mit höherer Energie auf die Probe geschossen werden. Die Ionen dringen dann in die Probe ein und erfahren einen Energieverlust. Erst wenn die Ionen die Resonanzenergie besitzen, findet die Kernreaktion mit dem erhöhten Wirkungsquerschnitt statt. Aus der Differenz zwischen Ionenenergie und Resonanzenergie kann schließlich mit dem bekannten Energieverlust der Ionen in der Probe die Tiefe bestimmt werden, in der die Kernreaktion stattfindet.

3.3 Darstellung der erzielten Ergebnisse

Isotherme Oxidation mit in-situ Schallemissionsmessung und Applikation von flüssigem H₂O bei Raumtemperatur

Die bei isothermer Auslagerung in trockener bzw. befeuchteter Atmosphäre gemessenen Schallemissionssignale sowie der Temperaturverlauf sind in den Abbildungen 1 bis 4 für Titan, Nickel, Eisen und Chrom gezeigt. Die roten Balken zeigen das Schallemissionssignal (die akustische Energie in willkürlichen Einheiten), und die schwarze Linie gibt den Temperaturverlauf wieder. Zusammenfassend ist in Tabelle 1 dargestellt, bei welchen Oxiden Rissbildungsvorgänge während der Oxidation bei 800°C beobachtet wurden. Während des Abkühlvorgangs wird bei allen Oxiden aufgrund der Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten zwischen Oxid und Metall vermehrte Schallemission (d.h. Rissbildungsvorgänge) beobachtet. Beim Eintauchen in flüssiges Wasser bei RT im Anschluss an die Oxidation in trockener Atmosphäre wurde bei allen Oxiden, mit Ausnahme des Nickeloxids eine Zunahme der Schallemission beobachtet.

Metall	SE während Oxidation (trocken)	SE während Oxidation (feucht)	SE bei Kontakt mit flüssigem Wasser (RT)
Titan, 800°C	Nein	Nein	Ja
Nickel, 800°C	Nein	wenig	Nein
Eisen, 800°C	Ja	Ja	Ja
Chrom, 800°C	Nein	Nein	Ja

Tabelle 1: Anfälligkeit für Rissbildungsvorgänge bestimmter Oxide anhand von Schallemissionsmessungen (SE) während der Oxidation bei 800°C in trockener bzw. befeuchteter (10Vol.% H₂O) synthetischer Luft, sowie beim Eintauchen in flüssiges Wasser bei Raumtemperatur im Anschluss an die Oxidation in trockener synthetischer Luft.

Wasserstoff-Tiefenprofilierung mit resonanter Kernreaktionsanalyse

Abbildung 5 zeigt die mit Kernreaktionsanalyse gemessenen Wasserstoff-Tiefenprofile von dünnen Oxidschichten auf Titan, Nickel, Eisen und Chrom. Für Nickeloxid und Chromoxid ist kein signifikanter Unterschied zwischen trockener und feuchter Atmosphäre zu erkennen, offenbar wird hier kein Wasserstoff in das Oxid eingebaut. Beim Eisenoxid ist der Wasserstoff-Gehalt der in feuchter Atmosphäre oxidierten Probe deutlich gegenüber der trockenen oxidierten Probe erhöht. Jedoch zeigt auch die trocken oxidierte Probe einen erhöhten H-Gehalt nahe der Oberfläche, vermutlich durch die poröse Struktur der Probe und adsorbierten Wasserdampf bedingt. Die Titanoxid-Schicht zeigt einen Anstieg der Wasserstoff-Konzentration mit zunehmender Tiefe in der Schicht für die trocken oxidierte Probe, während bei feuchter Oxidation kein signifikanter Anteil an Wasserstoff in der Probe nachzuweisen ist. Dies könnte durch den lamellaren Schichtaufbau der Titanoxid-Schicht bedingt sein, die bei trockener Oxidation beobachtet wird (siehe Querschliffe in Abb. 6). Der lamellare Aufbau könnte die Eindiffusion von Wasserdampf bei Lagerung und Transport der Probe ermöglicht haben. In feuchter Atmosphäre bildet sich hingegen eine kompakte Titanoxidschicht, die keinen Zugang für den Wasserdampf ermöglicht.

Metall	Wasserstoff in Oxidschicht (trocken)	Wasserstoff in Oxidschicht (feucht)
Titan, 600°C, 0.5h	möglich	Nein
Nickel, 800°C, 0.5h	Nein	Nein
Eisen, 500°C, 0.5h	Ja	Ja
Chrom, 800°C, 0.5h	Nein	Nein

Tabelle 2: Nachweis von Wasserstoff in verschiedenen Oxidschichten, erzeugt durch Auslagerung in trockener bzw. mit 10Vol.% H₂O befeuchteter synthetischer Luft.

4-Punkt-Biegeversuche und theoretische Beschreibung der kritischen Dehnung

Die mechanischen Eigenschaften der Oxidschichten wurden mittel 4-Punkt-Biegeversuchen untersucht. Zur Auswertung der Ergebnisse wurde ein theoretisches Modell modifiziert, das die kritische Dehnung bis zum Versagen der Oxidschicht beschreibt (Oxide Scale Failure Diagram [1;19]) In den

Abbildungen 6 und 7 sind exemplarisch für Nickel und Titan nach Oxidation bei 800°C für 50h elektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Oxidschichten sowie die Ergebnisse der 4-Punkt Biegeversuche gezeigt. Aus den REM-Aufnahmen wurde die physikalische Defektgröße der Oxidschichten bestimmt, dabei wurde die Orientierung der Risse (z.B. vertikal durch die Schicht verlaufend für Segmentierungsrisse) und das Verhältnis der Abstände von Defekten zur Größe benachbarter Defekte (Ermittlung der effektiven Defektgröße, siehe [20]) berücksichtigt. Aus den Schallemissionsdaten wurde anhand deutlicher Anstiege in der akustischen Aktivität die kritische Dehnung für das Auftreten von vermehrten Rissbildungsvorgängen, und somit dem Eintreten des Versagens, abgeleitet. In Abbildung 8 sind die Gleichungen des Versagensmodells gezeigt, die eine Vereinfachung des in [1] vorgestellten Ansatzes sind. Das Versagensmodell beschreibt die kritische Dehnung bis zum Auftreten von Rissen in der Oxidschicht als Funktion der physikalischen Defektgröße, eine detaillierte Beschreibung findet sich in [16]. Die physikalische Defektgröße ist, wie im Anschluss gezeigt wird, offenbar besser dazu geeignet den Schädigungsgrad einer Oxidschicht zu charakterisieren als die Deckschichtdicke.

Anhand von Nickeloxid und Titandioxid wurde die Funktionalität des Modells getestet. Die Defekt-Kinetik und die Oxidschichtdicke von Ni wurden für die Oxidation bei 800°C ermittelt und sind in Abb. 9 aufgetragen. Man erkennt eine annähernd lineare Zunahme der physikalischen Defektgröße mit der Zeit bei nur geringen Unterschieden zwischen trockener synthetischer Luft und mit 10% H₂O befeuchteter Atmosphäre. Bei 30% H₂O in der Atmosphäre ist eine deutliche Zunahme der Defektgröße nach 50h Oxidation zu beobachten. Die Oxidschichtdicke wächst in allen drei Atmosphären nahezu gleich schnell mit etwa parabolischem Verlauf. Abbildung 10 zeigt die kritische Dehnung gegen die physikalische Defektgröße bei Zugbeanspruchung (links) bzw. Druckbeanspruchung der Oxidschicht (rechts). Über einen „Least-squares-fit“ aller Messpunkte im Zugbereich wurde der η -Parameter für Durchriss unter Zugbeanspruchung (tension / through cracking in Abb. 8) zu $\eta=0.00321$ bestimmt, was dem theoretischen aus atomistischen Daten bestimmten Wert von $\eta=0.00354$ sehr nahe kommt. Darüber hinaus folgen die Messpunkte dem Verlauf der theoretischen Kurve recht gut. Trägt man die kritische Dehnung jedoch gegen die Oxidschichtdicke auf (siehe Abb. 11b), so zeigen die Daten keinen eindeutigen Verlauf, sondern liegen über einen breiten Bereich verteilt vor. Die neue Darstellung ϵ_c vs. c bietet den Vorteil, dass ein klarer Trend aus den Daten abgelesen werden kann, wodurch eine Abschätzung der Belastungsgrenzen überhaupt erst ermöglicht wird. Bei Druckbeanspruchung liegen die experimentell bestimmten kritischen Dehnungen deutlich über den theoretischen Werten (Abb. 11a). Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte das Schließen von Defekten unter der Druckbelastung sein, was letztendlich dazu führt, dass die kritische Dehnung ansteigt. Die REM-Aufnahmen zur Auswertung der Defektgröße repräsentieren jedoch den unbelasteten Zustand mit größeren Defekten.

Bei der Oxidation von Titan zeigt sich ein anderes, ebenfalls hoch interessantes Bild. Hier sind deutliche Unterschiede zwischen einer Oxidation in trockener synthetischer Luft und mit 10Vol.% befeuchteter synthetischer Luft zu beobachten. Am auffälligsten ist die stark unterschiedliche Mikrostruktur der Oxidschicht (siehe Abb. 6), die zum einen eine lamellare Struktur (in trockener Atmosphäre) oder eine kompakte Struktur (in befeuchteter Atmosphäre) aufweisen kann. Der zugrunde liegende Mechanismus für die Ausbildung des schichtweisen Aufbaus in trockener Umgebung ist bis heute nicht vollständig verstanden, offenbar löst sich die Oxidschicht wiederholt vom Ti-Substrat ab und eine neue Oxidschicht wächst unterhalb der abgelösten Schicht neu auf [21;22]. In eigenen Schallemissionsmessungen (siehe Abb. 1) konnte jedoch keine Schallemission bei hoher Temperatur beobachtet werden. Eventuell ist der Ablösungsvorgang zu langsam und kontinuierlich als das die freigesetzte Energie mit dem verwendeten Messaufbau nachgewiesen werden könnte.

Für einen senkrecht von oben nach unten durch die Oxidschicht verlaufenden Riss sind insbesondere übereinander liegende Poren bzw. deren Abstände von Bedeutung. Da dieser Rissmodus im 4-Punkt Biegeversuch unter Zugbelastung induziert wird, sind die physikalischen Defekte mit dieser Orientierung (lotrecht zur Grenzfläche Oxid/Metall) für die weiteren Untersuchungen von besonderem Interesse. In Abbildung 12 ist die zeitliche Entwicklung der physikalischen Defektgröße c_{\perp} zusammen mit der Schichtdickenkinetik dargestellt. Die physikalische Defektgröße nimmt etwa parabolisch zu, wobei die

Defekte (mit lotrechter Orientierung) in feuchter Atmosphäre signifikant größer sind (vgl. Abb. 6). Die Oxidschichtdicke nimmt in beiden Atmosphären etwa parabolisch zu, mit leicht stärkerem Zuwachs in feuchter Umgebung.

Trägt man die kritische Dehnung gegen die physikalische Defektgröße auf (Abbildung 13), so zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den in feuchter bzw. trockener Atmosphäre ausgelagerten Proben. Die in trockener Atmosphäre aufgewachsenen Oxidschichten mit lamellarer Struktur versagen bei gleicher Defektgröße früher (d.h. bei geringerer Dehnung). Der η -Parameter für die trocken aufgewachsenen Oxidschichten liegt etwa um einen Faktor 2,8 niedriger als der theoretische Wert für kristallines TiO_2 . Dagegen liegen die Daten der feucht aufgewachsenen Oxidschichten recht nahe an dem theoretischen Wert – der η -Parameter weicht nur etwa um einen Faktor 1,4 ab. Die Auftragung von kritischer Dehnung gegen die physikalische Defektgröße ermöglicht, einen Unterschied zwischen den in trockener bzw. feuchter Atmosphäre aufgewachsenen Oxidschichten zu erkennen, während dies bei der Auftragung der kritischen Dehnung gegen die Oxidschichtdicke kaum möglich ist. Wenngleich auch bei dieser Auftragung ein gewisser linearer Verlauf der Daten zu erkennen ist, so kann nicht zwischen beiden Varianten unterschieden werden.

3.4 Ausblick auf zukünftige Arbeiten

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die mechanischen Eigenschaften von Oxidschichten deutlich unterschiedlich ausfallen können, je nachdem ob die Oxidationsatmosphäre Wasserdampf enthält oder nicht. Hierbei haben sich einige Oxidarten als anfällig gegenüber Wasserdampf gezeigt (z.B. Titanoxid, Eisenoxid) während andere Oxide zumindest im untersuchten Bereich von 10 Vol.% H_2O keinen signifikanten Einfluss haben erkennen lassen (z.B. Nickeloxid). Der auf atomarer Ebene zugrundeliegende Mechanismus konnte im Verlauf des Projekts jedoch nicht eindeutig geklärt werden. Es wird vermutet, dass in Zusammenarbeit mit Spannungen im Oxid die Wassermoleküle die Sauerstoff-Brückenbindungen lösen bzw. durch OH-Bindungen substituieren [15].

Die mechanischen Eigenschaften konnten bisher nur im Anschluss an die Oxidation bei Raumtemperatur untersucht werden, doch über die Auswirkungen bei hoher Temperatur liegen keine Erkenntnisse vor. Für ein Nachfolgevorhaben ist daher geplant, 4-Punkt Biegeversuche bei hohen Temperaturen im Bereich von 600°C bis 1000°C an voroxidierten Proben durchzuführen. Die Fragestellung ist hierbei, ob in feuchter Atmosphäre voroxidierte Proben eine andere mechanische Belastungsgrenze aufweisen, als in trockener Umgebung erzeugte Oxidschichten. Eventuell ließe sich die Apparatur für die Biegeversuche auch modifizieren, um in feuchter Umgebung bei hohen Temperaturen mechanische Tests durchzuführen. Auch dies wäre von großem Interesse für die Industrie, denn viele Bauteile z.B. in Turbinen und Motoren sind bei hohen Temperaturen gleichzeitig sowohl Feuchtigkeit als auch einer mechanischen Belastung ausgesetzt.

Die Entwicklung der Eigenspannungen im Oxid ist in dieser Hinsicht ebenfalls von großem Interesse. Besonders in-situ Messungen bei hoher Temperatur bei gleichzeitiger Zugabe von Wasserdampf könnten weitere Einblicke in die Mechanismen liefern.

Für die Modellierung mit dem vorgestellten Schadensmodell wurde im Berichtszeitraum bereits eine erste vielversprechende Datenbasis generiert. Doch mit nur Nickeloxid und Titanoxid deckt die Datenbasis nur einen kleinen Bereich der in Hochtemperaturanwendungen eingesetzten Materialien bzw. Oxidschichten ab. Im Berichtszeitraum konnten leider nicht an allen geplanten Oxiden auch 4-Punkt Biegeversuche und REM Untersuchungen zur Erstellung der Datenbasis durchgeführt werden. Insbesondere die 4-Punkt Biegeversuche sind mit großem Aufwand verbunden, da die Proben vor der Oxidation mit einer Nut versehen werden müssen, das Metall in der Nut poliert wird und nach der Oxidation alle Seiten der Probe mit Ausnahme der Nut vom Oxid befreit werden müssen. Nur so kann sichergestellt werden, dass die aufgezeichneten Schallsignale nicht von den Auflagepunkten stammen und die schallemittierende Oxidschicht unter der vorgesehenen Belastung (Zug bzw. Druck) steht. In einem Nachfolgeprojekt könnte die Datenbasis erweitert werden. Zum einen um weitere Oxide, aber auch

um zusätzliche Datenpunkte im Druckbereich, denn die bisherigen Ergebnisse liegen fast ausschließlich im Zugbereich. Eventuell könnte mit weiteren Ergebnissen im Druckbereich auch der bisher nicht endgültig beantworteten Frage weiter nachgegangen werden, warum die kritische Dehnung von Nickeloxid unter Druckbelastung deutlich über den theoretischen Werten liegt.

Auch das Modell selbst könnte noch weiter entwickelt werden, denn bisher werden die Spannungen, die beim Abkühlen der Proben im Anschluss an die Oxidation vorliegen, vernachlässigt. Diese verfälschen bisher die gemessene kritische Dehnung. Denkbar wäre auch, die in [1] beschriebene Modellierung auf mehreren Ebenen umzusetzen und in ein leicht zu verwendendes Computer-Programm zu integrieren.

3.5 Interdisziplinäre Weiterentwicklung

Im vorliegenden Projekt wurde eine Wechselwirkung zwischen chemischen Aspekten (Korrosion in Anwesenheit von Wasserdampf) und mechanischen Aspekten (Rissbildung, mechanische Stabilität) untersucht. Dabei wurde der Einfluss von chemischen, durch die Anwesenheit von H_2O hervorgerufenen Vorgängen auf die mechanisch-physikalischen Eigenschaften untersucht. Im Verlauf des Projektes wurden dazu Methoden aus verschiedenen Disziplinen der Wissenschaft eingesetzt. So bedient sich z.B. die tiefenaufgelöste Wasserstoff-Analyse kernphysikalischer Methoden, Oxidationsexperimente sind ein Bereich der Chemie, Schallemissionsmessungen stammen aus dem Bereich der Akustik. Durch die Verknüpfung dieser und weiterer Methoden konnte erstmalig anhand von mechanischen Versuchen ein Einfluss von Wasserdampf auf die mechanische Stabilität von bestimmten Oxidschichten dokumentiert werden. Darüber hinaus konnte eine erste Datenbasis für ein theoretisches Modell generiert werden, das die mechanischen Belastungsgrenzen von thermisch aufgewachsenen Oxidschichten als Funktion der physikalischen Defektgröße beschreibt. Durch dieses Modell ist es erstmals möglich einen schädigenden Einfluss von Wasserdampf in der Oxidationsatmosphäre in Form eines veränderten Parameters η zu dokumentieren und den η -Parameter u.U. für Vergleiche heranzuziehen.

Darüber hinaus könnten die Ergebnisse für weitere Bereiche der Wissenschaft von Interesse sein und auch in diesen Feldern zu einer Weiterentwicklung führen:

- Durch die Anwesenheit von Wasserdampf in der Oxidationsatmosphäre verändert sich die Schichtmorphologie von Titanoxid signifikant. Es bildet sich im Gegensatz zu den in trockener Atmosphäre aufwachsenden lamellaren Schichten in feuchter Umgebung eine kompakte Oxidschicht. Dies könnte für tribologische Anwendungen von Interesse sein, da davon auszugehen ist, dass über die Verbesserung der mechanischen Belastungsgrenze (4-Punkt Biegeversuch) hinaus, auch eine Verbesserung bei erosiver Beanspruchung vorliegt. Eventuell tritt ein ähnliches Verhalten auch bei weiteren Oxiden auf und könnte zu Verbesserungen bei Tribologieanwendungen führen.
- Unter den in feuchter Umgebung aufgewachsenen Titanoxidschichten bilden sich Titanhydride. Normalerweise wird Titanhydrid ab etwa 350°C instabil unter Freisetzung von Wasserstoff, die Hydride wurden im vorliegenden Projekt jedoch nach Hochtemperaturoxidation bei 800°C beobachtet. Die Ursachen konnten im Bearbeitungszeitraum allerdings nicht aufgeklärt werden. Dennoch könnte diese Beobachtung zum Beispiel für die Energie- bzw. Batterieforschung von Interesse sein, insbesondere für den Einsatz von Titanhydrid als Wasserstoffspeicher.

3.6 Verwertungspotential

Die in der Projektlaufzeit gewonnenen Erkenntnisse über den Einfluss von Wasserdampf auf die mechanischen Eigenschaften von Oxidschichten werden nicht direkt zu einer Verwertung in der Industrie führen. Jedoch ist mit dem Projekt eine erste Datenbasis geschaffen worden, welche Oxide potentiell durch anwesenden Wasserdampf geschädigt werden können. Bei der Planung einer Hochtemperaturanwendung kann und sollte daher berücksichtigt werden, welche Oxidschichten während

der Beanspruchung ausgebildet werden und bei welchen Temperaturen eventuell Wasserdampf Zugang zum Oxid hat. Insofern haben die Ergebnisse dieses Projekts indirekt das Potential zu einer Optimierung bei der Planung, Auslegung und Haltbarkeit von Hochtemperaturanlagen beizutragen.

Die entwickelten Schadensdiagramme (Oxide Scale Failure Diagrams, OSFD) haben indes großes Potential, in industriellen Bereichen zum Einsatz zu kommen. In vielen technischen Bereichen ist es nötig, Belastungsgrenzen für Maschinenteile zu definieren, um eine Beschädigung zu verhindern oder einen Ausfall von Maschinen zu vermeiden. Besonders bei Hochtemperaturanwendungen ist dies eine wichtige Aufgabe, denn oftmals bilden thermisch aufwachsende Oxidschichten gegen Korrosion die eigentliche Schutzschicht, deren Verlust eine Beschädigung des Grundwerkstoffs zur Folge haben kann. Insbesondere mechanische Überbeanspruchung kann dazu führen, dass Risse in der Oxidschicht entstehen und ein Angriff der Hochtemperaturatmosphäre direkt am Metall erfolgen kann. Daher sind Belastungsgrenzen wichtige Größen bei der Erstellung von Betriebsanweisungen und der Planung von Inspektionsintervallen.

Das entwickelte Modell ermöglicht dabei die Abschätzung von mechanischen Belastungsgrenzen (i.e. der kritischen Dehnung) aus der physikalischen Defektstruktur in der Oxidschicht, die über metallographische Analysen leicht zugänglich ist. Das Modell wird in der bestehenden Form über lediglich einen einzigen Anpassungsparameter (η) auf das System (Grundwerkstoff, Oxidatmosphäre, Temperatur) eingestellt, was eine einfache Handhabung verspricht: Es muss für das interessierende System zunächst durch wenige Vorversuche der η -Parameter bestimmt werden, indem 4-Punkt Biegeversuche zur Bestimmung der kritischen Dehnung und metallographische Querschliffe zur Bestimmung der physikalischen Defektgröße durchgeführt werden. Ist dieser Parameter einmal bestimmt, so können metallographische Analysen z.B. an bereits beanspruchten industriellen Bauteilen dazu verwendet werden, um die Grenzen der mechanischen Belastbarkeit abzuschätzen. Gegenüber anderen ähnlichen Modellen, die eine solche Abschätzung aus der Oxidschichtdicke versuchen, zeigt das hier vorgestellte Modell deutliche Vorteile, wie anhand von Nickeloxid und Titanoxid demonstriert werden konnte. Während die Auftragung der kritischen Dehnung gegen die Oxidschichtdicke (ϵ_c vs. d) keinen deutlichen Trend der Datenpunkte für Nickeloxid erkennen lässt (vgl. Abb. 11b), zeigt die Auftragung von kritischer Dehnung gegen die physikalische Defektgröße ξ_c vs. c) einen deutlich abfallenden Verlauf mit zunehmender Defektgröße. Die Datenpunkte liegen zudem recht nahe an der Theoretischen Linie. Beim Einsatz des Modells an Titanoxidschichten konnte bei der Auftragung von (ϵ_c vs. c) deutlich zwischen der trockenen Atmosphäre und der feuchten Atmosphäre unterschieden werden, wohingegen bei einer Auftragung von (ϵ_c vs. d) kein signifikanter Unterschied zu erkennen war.

Ein weiterer Vorteil dieser Auftragungsart ist, dass sich der Punkt des Versagens mit diesem Modell präziser voraussagen lässt. Während die Größe der physikalischen Defekte mit zunehmender Alterung der Oxidschicht stärker zunehmen wird, steigt die Oxidschichtdicke nach längerer Auslagerungsdauer nur noch sehr langsam an. Nach langen Einsatzzeiten eines Bauteils (i.e. lange Oxidationsdauern) werden daher Unterschiede in der Oxidschichtdicke immer weniger deutlich, was eine Abschätzung der kritischen Belastungsgrenzen aus der Oxidschichtdicke ungenau macht. Verwendet man hingegen die physikalische Defektgröße, so werden nach längerer Auslagerung die Unterschiede eher größer, und eine Abschätzung der Belastungsgrenzen wird erleichtert. Offensichtlich ist also die physikalische Defektgröße besser zur Verwendung als Schädigungsparameter bei Oxidschichten geeignet als die Oxidschichtdicke.

Insgesamt lassen sich die Vorteile des dargestellten neuen Modellansatzes wie folgt zusammenfassen:

- (i) Beschreibung der mechanischen Belastungsgrenzen eines Oxidsystems über nur einen Anpassungsparameter (η)
- (ii) Einfache Bestimmung des η -Parameters aus wenigen Experimenten
- (iii) Differenzierbarkeit zwischen vorher kaum unterscheidbaren Daten

Es ist durchaus anzunehmen, dass das beschriebene Modell, nachdem die grundsätzliche Funktionalität mit den hier präsentierten Ergebnissen dokumentiert wurde, aufgrund der Einfachheit in der Anpassung und Anwendung schnell Eingang in die industrielle Anwendung finden wird. Hinderlich dürfte derzeit der nur Umstand sein, dass es für die Modellierung keine benutzerfreundliche Software gibt, sondern dass die Daten bislang aufwendig von Hand ausgewertet werden müssen. Bei einer Weiterentwicklung des Modells für die Verwertung in der Industrie sollte daher auch die Umsetzung einer graphischen Benutzeroberfläche eingeplant werden.

3.7 Beteiligte Wissenschaftler

Die Wasserstoff-Messungen wurden vom Projektbearbeiter am Dynamitron-Tandem-Beschleuniger der Ruhr-Universität Bochum in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Jan Meijer und Dr. Detlef Rogalla durchgeführt.

4 Liste der Publikationen aus dem Projekt

4.1 Publikationen mit wissenschaftlicher Qualitätssicherung (a)

M. Schütze, M. Rudolphi

“Prediction of Mechanical Scale Failure - Current Status and Perspectives”

Materials Science Forum, Vol. 696, pp. 138-143, 2011.

M. Rudolphi, M. Schütze

„Defect Based Oxide Scale Failure Diagrams for the Assessment of Mechanical Stability Limits”

Oxidation of Metals, in Vorbereitung

4.2 Andere Veröffentlichungen (b)

M. Rudolphi, M. Schütze

“Moisture Induced Damage in Oxide Scales”

Poster anlässlich des 18. Jahreskolloquiums des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V., 25. Nov. 2010.

M. Rudolphi, M. Schütze

“Moisture Induced Damage in Oxide Scales”

Poster anlässlich des 19. Jahreskolloquiums des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V., 09. Dez. 2011.

4.3 Patente (c)

Keine

5 Literaturverzeichnis

- [1] M. Schütze, P. F. Tortorelli, and I. G. Wright, "Development of a Comprehensive Oxide Scale Failure Diagram", *Ox. met.*, vol. 73, no. 3-4, pp. 389-418, 2010.
- [2] S. R. J. Saunders, M. Monteiro, and F. Rizzo, "The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review", *Progress in Materials Science*, vol. 53, no. 5, pp. 775-837, 2008.
- [3] Y. Wouters, A. Galerie, and J.-P. Petit, "Thermal oxidation of titanium by water vapour", *Solid State Ionics*, vol. 104, pp. 89-96, 1997.
- [4] A. Galerie, Y. Wouters, and M. Caillet, "The kinetic behaviour of metals in water vapour at high temperatures: Can general rules be proposed?", 369 ed Trans Tech Publ, (2001), pp. 231-238.
- [5] E. Essuman, G. H. Meier, M. Hänsel, and W. J. Quadackers, "The Effect of Water Vapor on Selective Oxidation of Fe-Cr Alloys", *Ox. met.*, vol. 69, no. 3/4, pp. 143-162, 2008.
- [6] M. Hänsel, W. J. Quadackers, and D. J. Young, "Role of Water Vapor in Chromia-Scale Growth at Low Oxygen Partial Pressure", *Ox. met.*, vol. 59, no. 3/4, pp. 285-301, 2003.
- [7] M. Michalik, M. Hänsel, J. Zurek, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, "Effect of water vapour on growth and adherence of chromia scales formed on Cr in high and low pO₂-environments at 1000 and 1050°C", *Materials at High Temperatures*, vol. 22, no. 3/4, pp. 39-47, 2005.
- [8] J. L. Smialek, "Moisture-Induced delayed Spallation and Interfacial Hydrogen Embrittlement of Alumina Scales", *JOM*, vol. 58, no. 1, pp. 29-34, 2006.

- [9] J. L. Smialek, "Moisture-Induced Spallation and Interfacial Hydrogen Embrittlement of Alumina Scales", NASA, 1 NASA Technical Memorandum 2005-214030, 2005.
- [10] M. Rudolphi, D. Renusch, and M. Schütze, "Verification of moisture-induced delayed failure of thermal barrier coatings", *Scripta Materialia*, vol. 59, no. 2, pp. 255-257, 2008.
- [11] J. L. Smialek, D. Zhu, and M. D. Cuy, "Moisture-induced delamination video of an oxidized thermal barrier coating", *Scripta Materialia*, vol. 59, no. 1, pp. 67-70, 2008.
- [12] M. Rudolphi, D. Renusch, H.-E. Zschau, and M. Schütze, "The effect of moisture on the delayed spallation of thermal barrier coatings: VPS NiCoCrAlY bond coat + APS YSZ top coat", *Materials at High Temperatures*, vol. 26, no. 3, pp. 325-329, 2009.
- [13] B. R. Lawn, "An atomistic model of kinetic crack growth in brittle solids", *J. Mater. Sci.*, vol. 10, no. 3, pp. 469-480, 1975.
- [14] S. M. Wiederhorn, "Moisture assisted crack growth in ceramics", *International Journal of Fracture*, vol. 4, no. 2, pp. 171-177, 1968.
- [15] M. Rudolphi, D. Renusch, J. L. Smialek, and M. Schütze, "The Role that Hydrogen and Sulfur Play in Desktop Failure of Thermal Barrier Coatings", Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG Re 2653/1-2, Abschlussbericht, 2008.
- [16] M. Schütze and M. Rudolphi, "Prediction of Mechanical Scale Failure - Current Status and Perspectives", *Materials Science Forum*, vol. 696, pp. 138-143, 2011.
- [17] W. Przybilla, "Untersuchungen zur In situ Erfassung von Eigenspannungen in wachsenden Oxidschichten", Dissertation, RWTH Aachen, 1999.
- [18] W. Przybilla and M. Schütze, "Growth Stresses in the Oxide Scales on TiAl Alloys at 800 and 900°C", *Ox. met.*, vol. 58, no. 3/4, pp. 337-359, 2002.
- [19] M. Schütze, *Protective oxide scales and their breakdown*. Chichester, UK: Wiley, 1997.
- [20] P. Hancock and J. R. Nicholls, "Application of fracture mechanism to failure of surface oxide scales", *Mater. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 5, pp. 398-406, 1988.
- [21] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*. London: Elsevier Applied Science, 1988.
- [22] M. T. Tran, M. Boinet, A. Galerie, and Y. Wouters, "Detection of breakaway oxidation with Acoustic Emission during titanium oxide scale growth", *Corrosion Science*, vol. 52, no. 7, pp. 2365-2371, 2010.

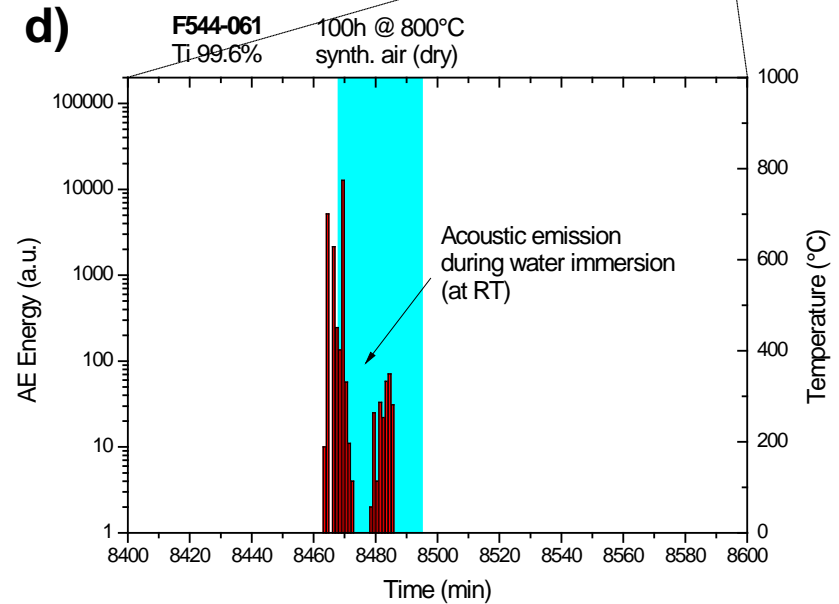
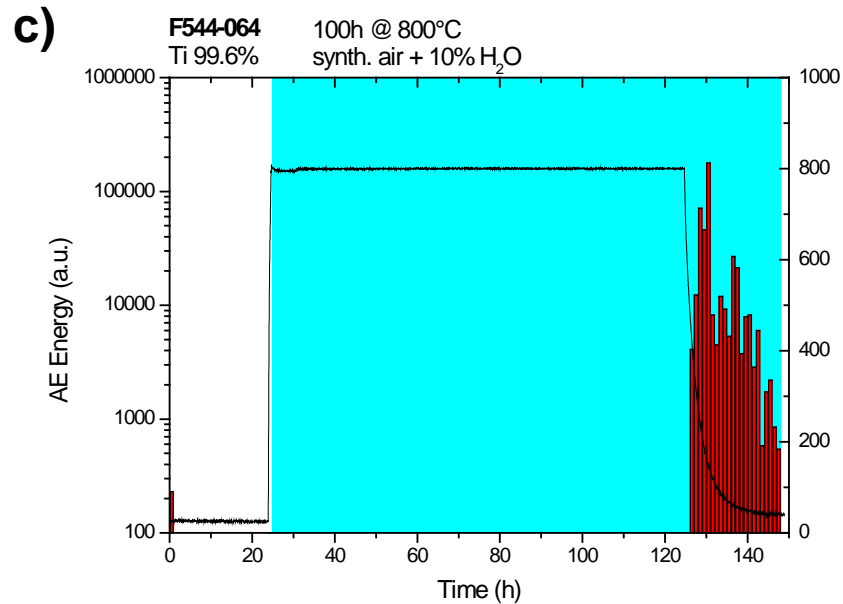
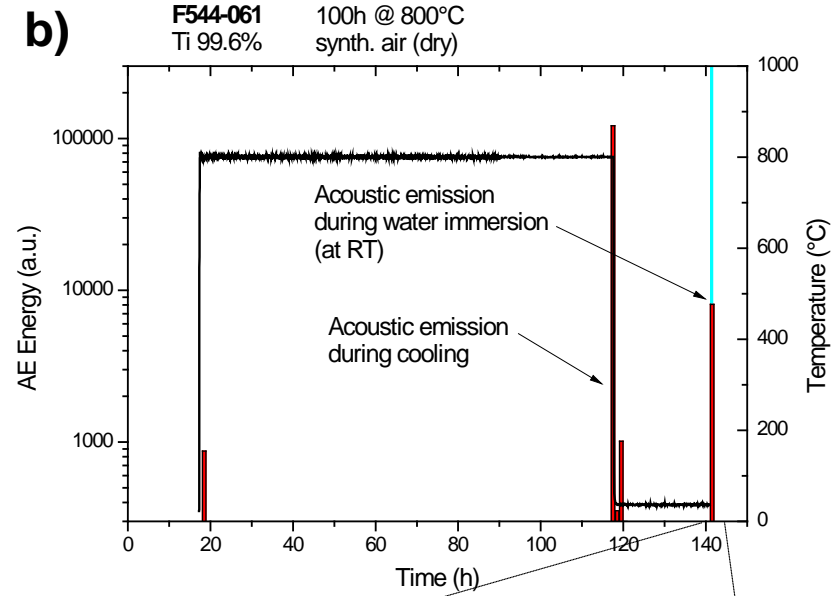
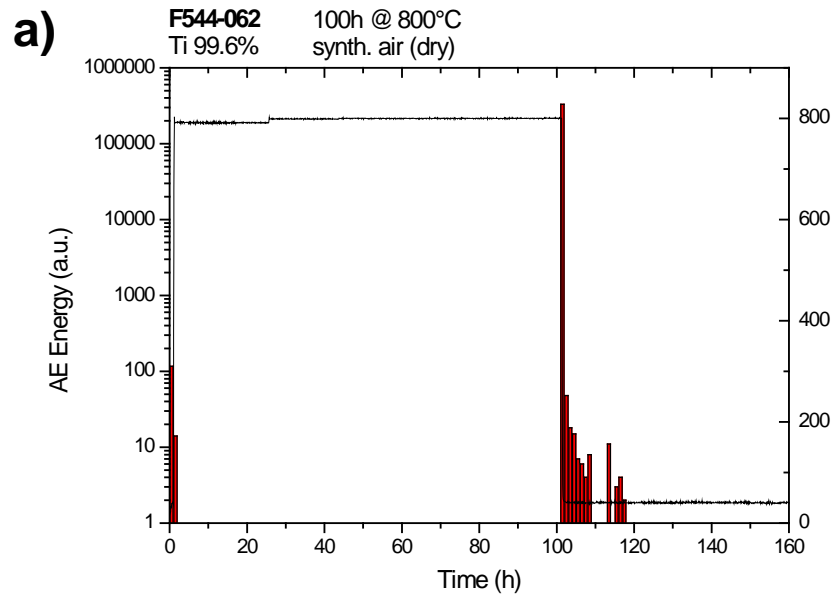


Abb. 1: Schallemissionsmessung während isothermer Auslagerung von Titan (99,6%) in trockener synthetischer Luft (a) und (b) sowie in mit 10 Vol.% H₂O befeuchteter synthetischer Luft (c). Im Anschluss an den Abkühlvorgang wurde bei Messung (b) die Probe bei Raumtemperatur in flüssiges Wasser eingetaucht. Dieser Zeitraum ist in (d) vergrößert dargestellt. Die blau hinterlegten Bereiche markieren den Zeitraum in dem Wasserdampf (c) bzw. flüssiges Wasser (b und d) in Kontakt mit der Probe war.

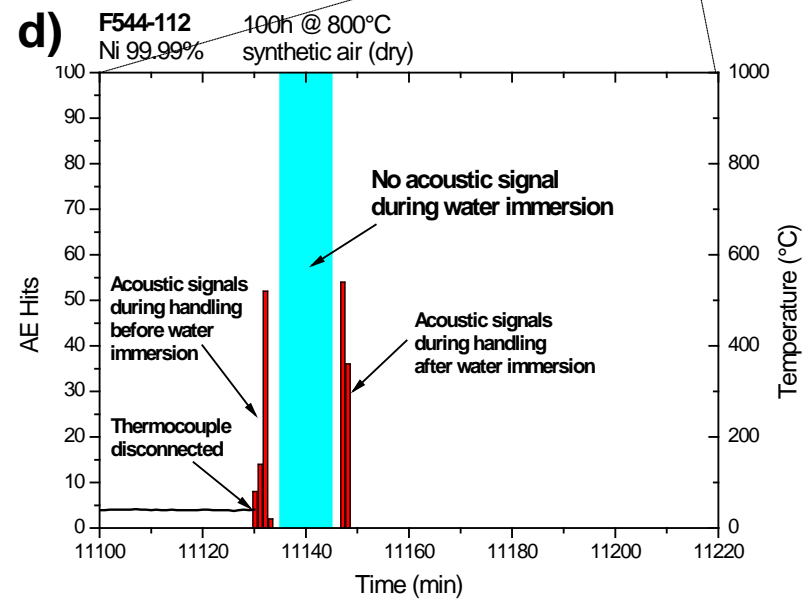
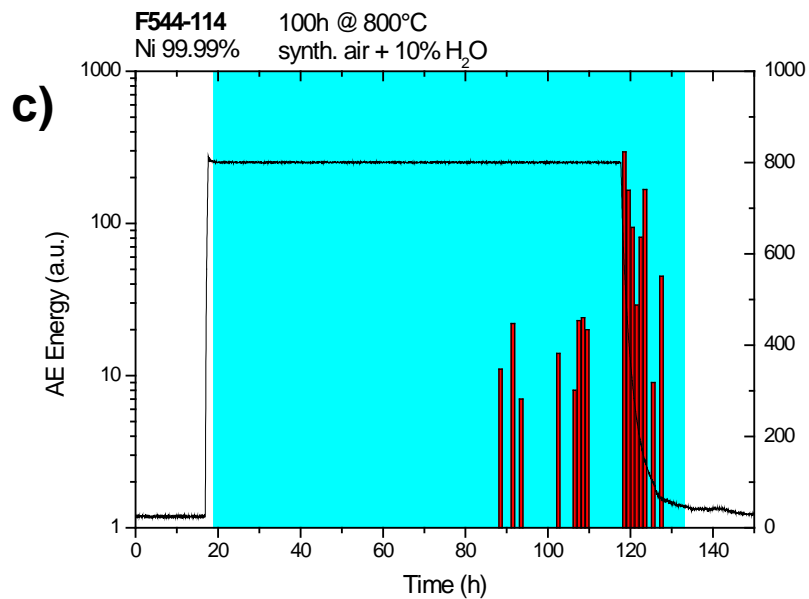
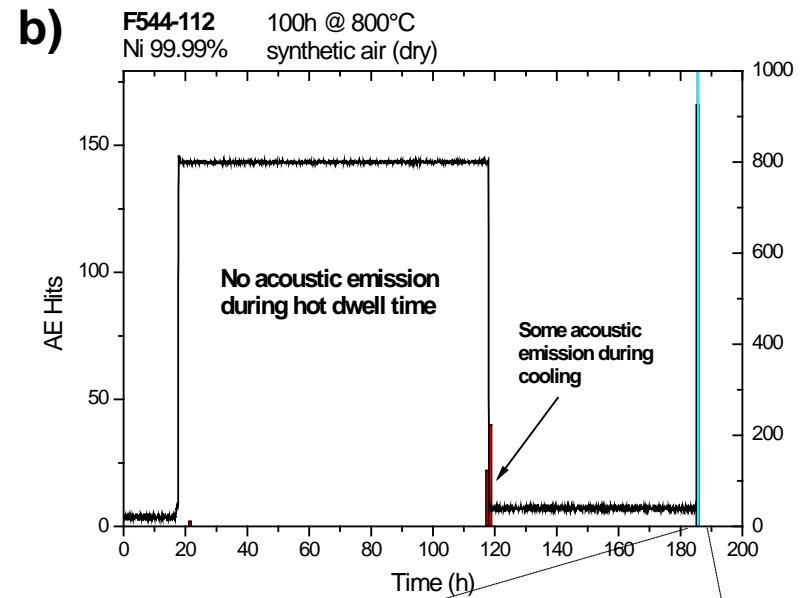
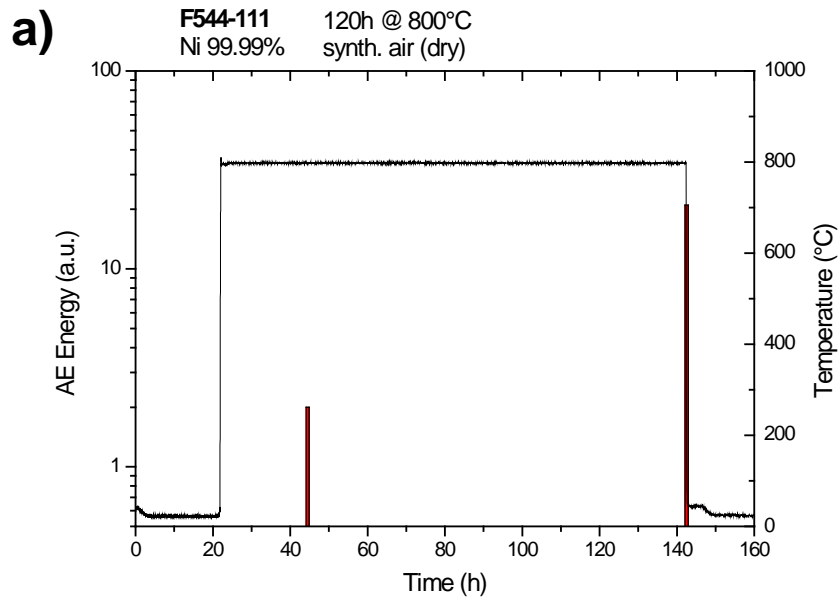


Abb. 2: Schallemissionsmessung während isothermer Auslagerung von Nickel (99,99%) in trockener synthetischer Luft (a) und (b) sowie in mit 10 Vol.% H₂O befeuchteter synthetischer Luft (c). Im Anschluss an den Abkühlvorgang wurde bei Messung (b) die Probe bei Raumtemperatur in flüssiges Wasser eingetaucht. Dieser Zeitraum ist in (d) vergrößert dargestellt. Die blau hinterlegten Bereiche markieren den Zeitraum in dem Wasserdampf (c) bzw. flüssiges Wasser (b und d) in Kontakt mit der Probe war.

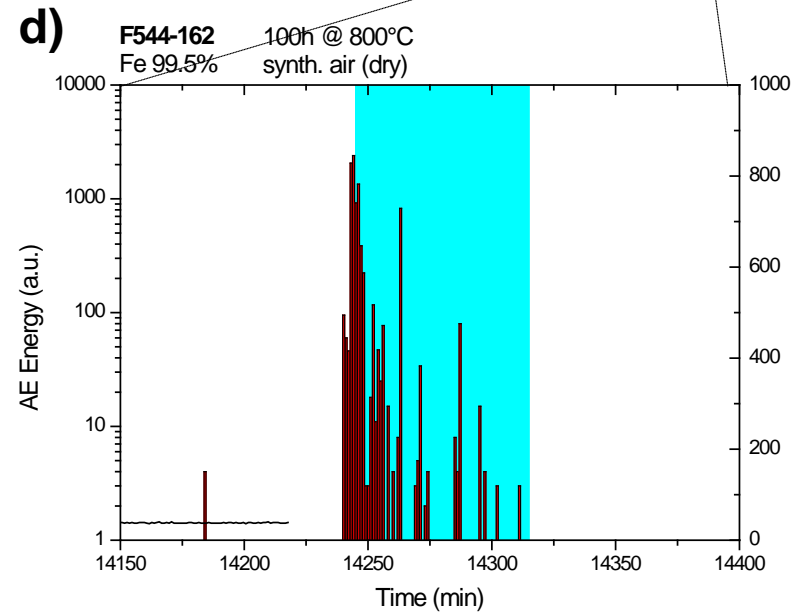
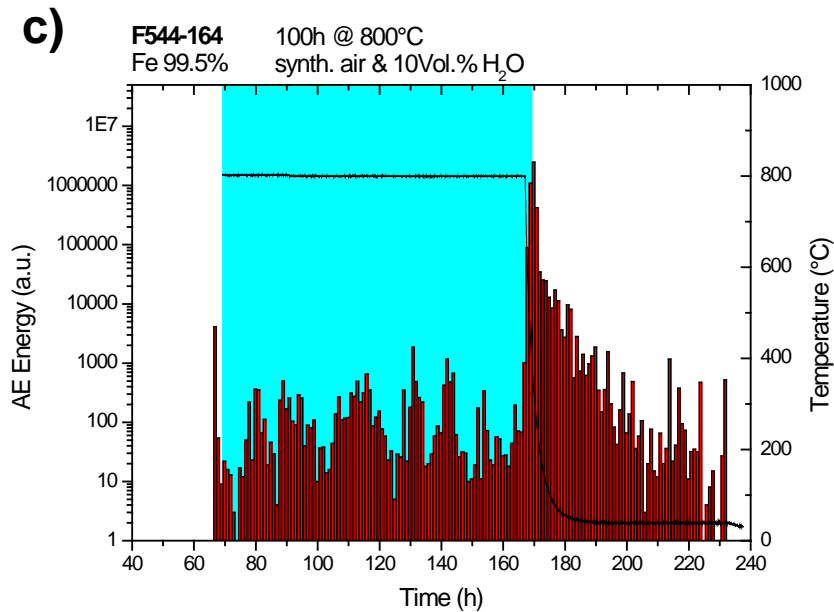
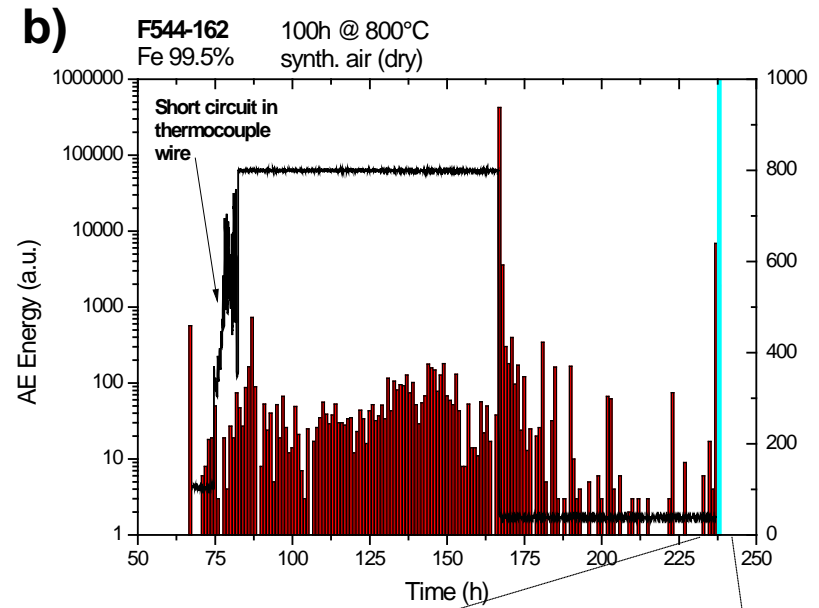
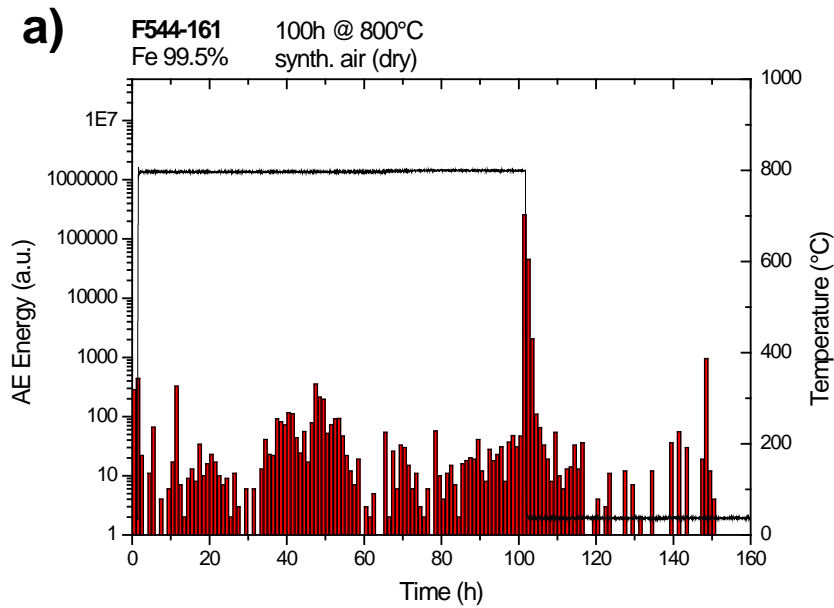


Abb. 3: Schallemissionsmessung während isothermer Auslagerung von Eisen (99,5%) in trockener synthetischer Luft (a) und (b) sowie in mit 10 Vol.% H₂O befeuchteter synthetischer Luft (c). Im Anschluss an den Abkühlvorgang wurde bei Messung (b) die Probe bei Raumtemperatur in flüssiges Wasser eingetaucht. Dieser Zeitraum ist in (d) vergrößert dargestellt. Die blau hinterlegten Bereiche markieren den Zeitraum in dem Wasserdampf (c) bzw. flüssiges Wasser (b und d) in Kontakt mit der Probe war.

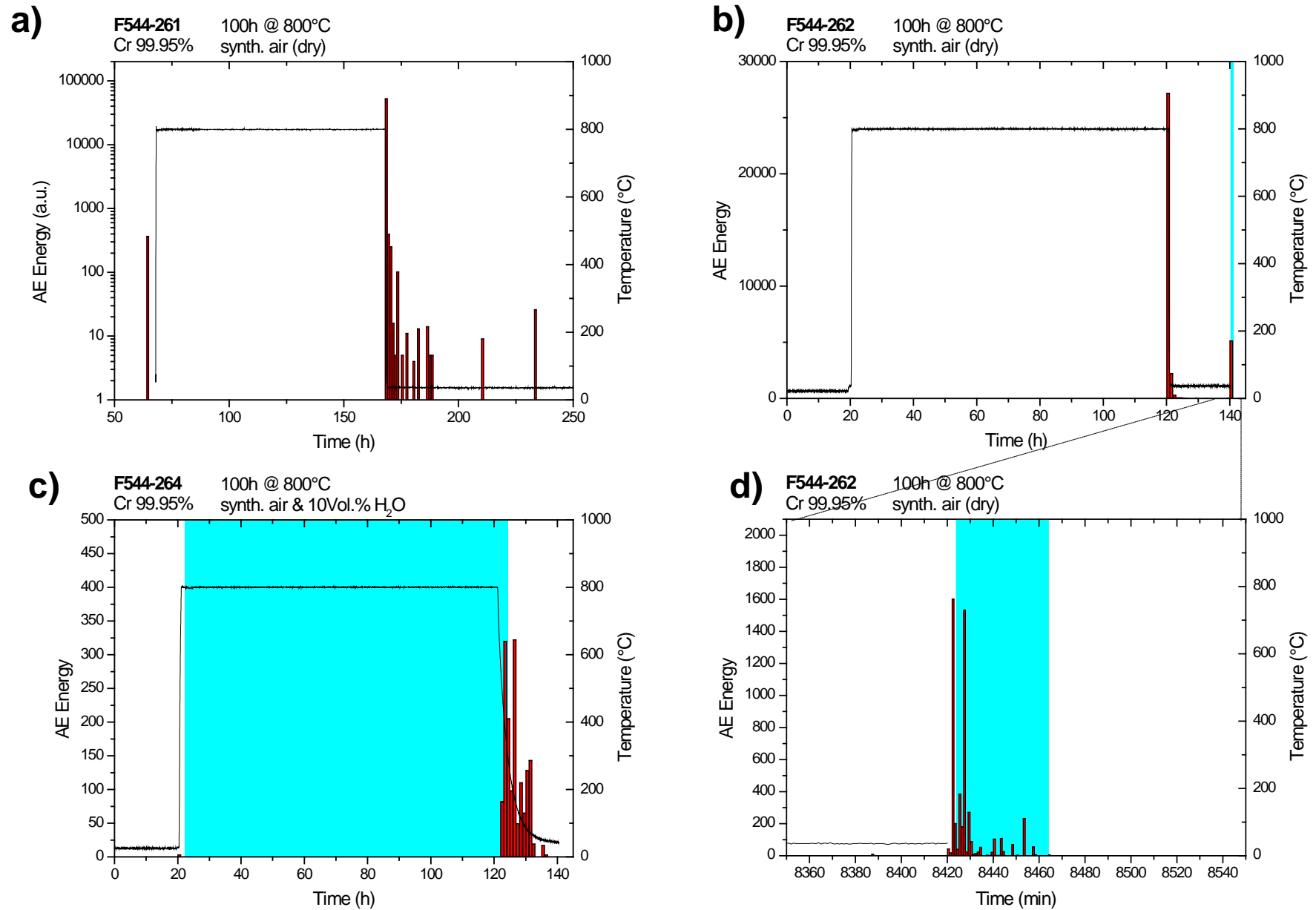


Abb. 4: Schallemissionsmessung während isothermer Auslagerung von Chrom (99,95%) in trockener synthetischer Luft (a) und (b) sowie in mit 10 Vol.% H₂O befeuchteter synthetischer Luft (c). Im Anschluss an den Abkühlvorgang wurde bei Messung (b) die Probe bei Raumtemperatur in flüssiges Wasser eingetaucht. Dieser Zeitraum ist in (d) vergrößert dargestellt. Die blau hinterlegten Bereiche markieren den Zeitraum in dem Wasserdampf (c) bzw. flüssiges Wasser (b und d) in Kontakt mit der Probe war.

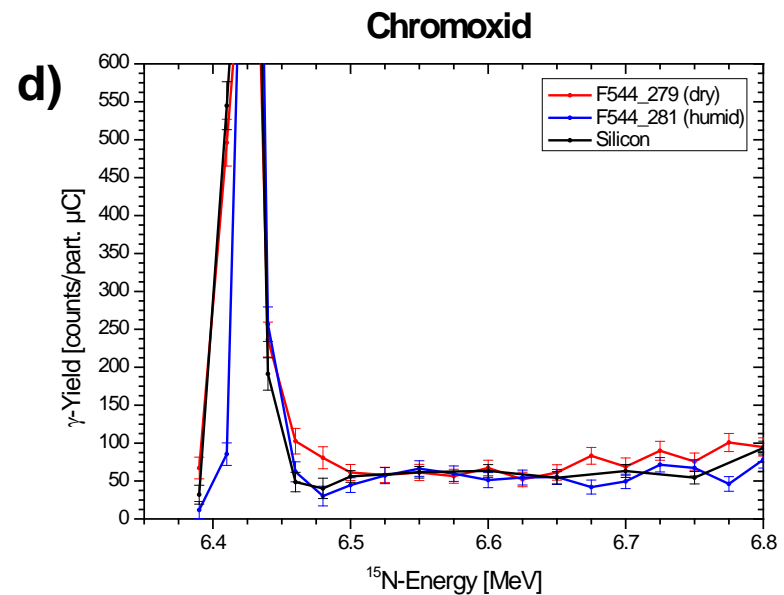
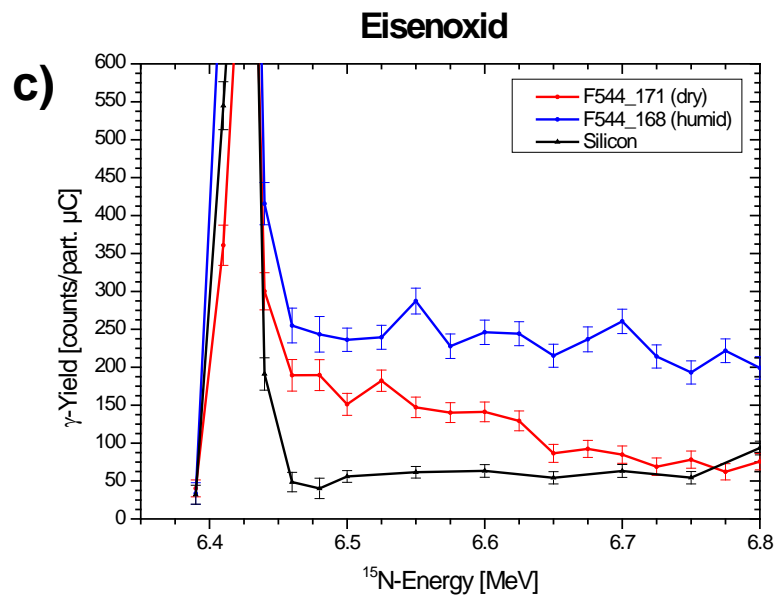
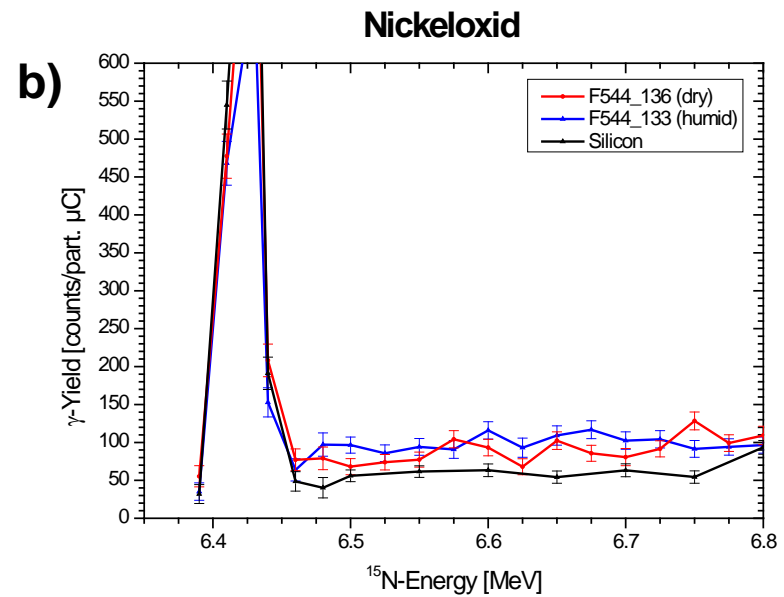
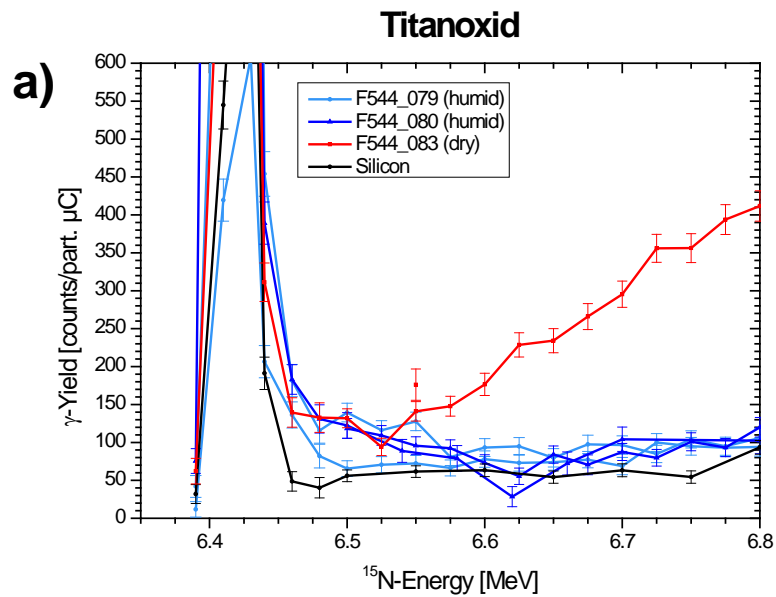
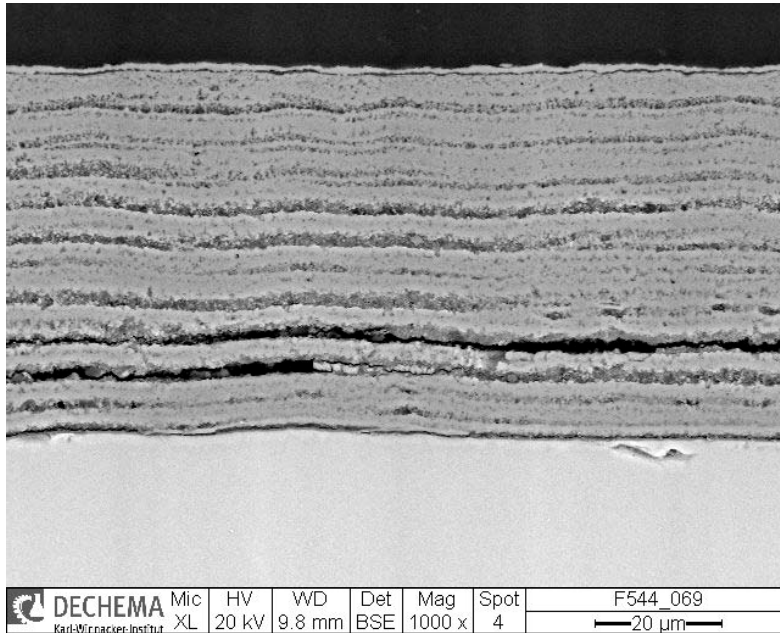


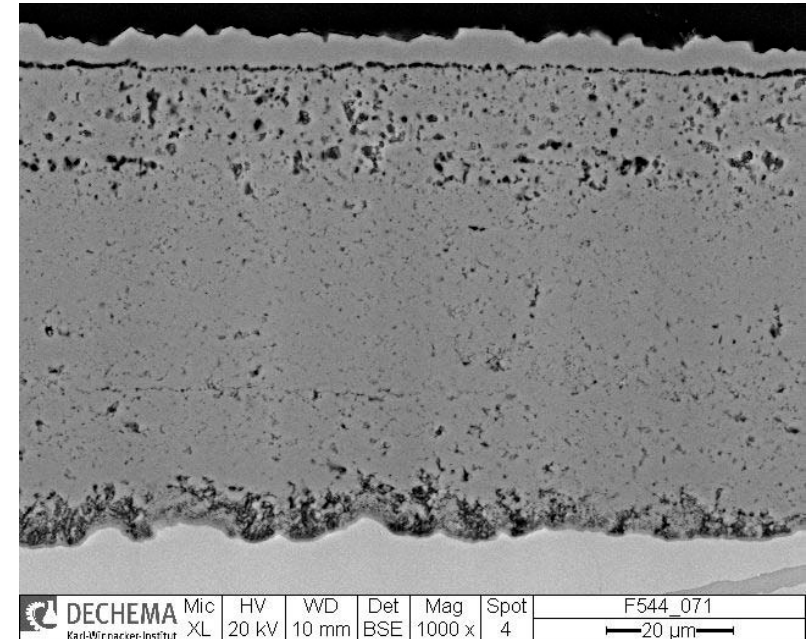
Abb. 5: Wasserstoff-Tiefenprofile von dünnen Oxidschichten auf Titan, Nickel, Eisen und Chrom erzeugt durch Oxidation in befeuchteter (10 Vol.% H_2O) bzw. trockener synthetischer Luft.. Die γ -Ausbeute ist proportional zur H-Konzentration, die ^{15}N -Energy ist ein Maß für die Tiefe in der Probe und ebenfalls annähernd proportional. Der Peak bei 6.4MeV ist durch adsorbierte Feuchtigkeit aus der Laborluft an der Oberfläche der Proben bedingt. Zum Vergleich ist die Messung eines hochreinen Siliziumwafers gezeigt.

a)



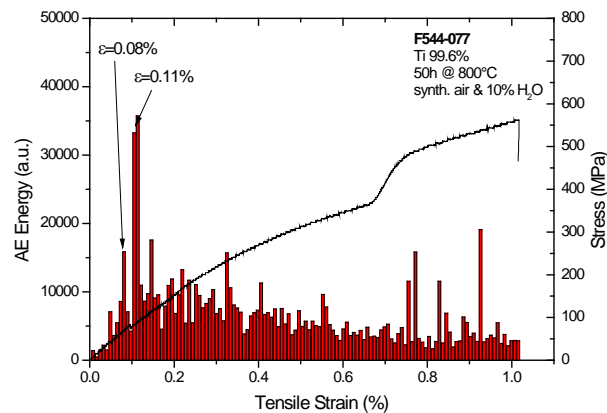
F544_069, Ti 99.6%
800°C, 50h, synth. air (dry)

b)



F544_071, Ti 99.6%
800°C, 50h, synth. air & 10% H₂O

c)



d)

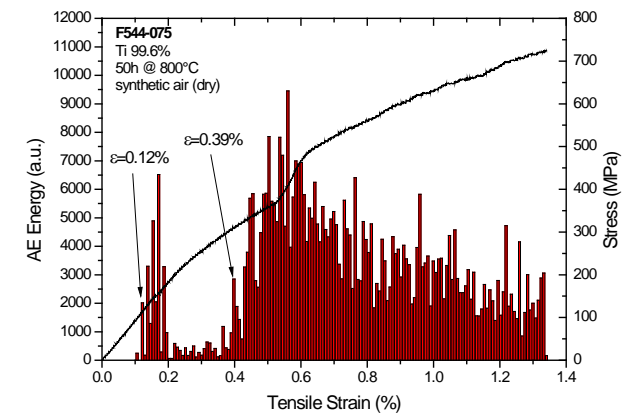
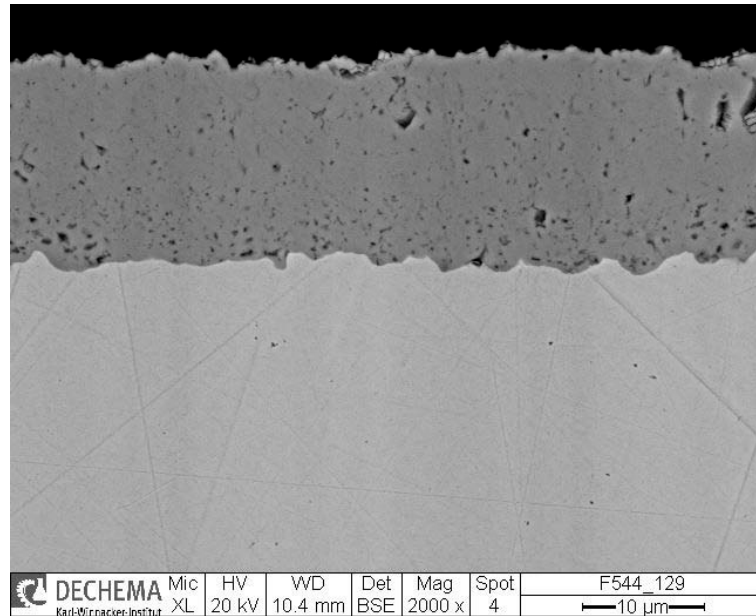


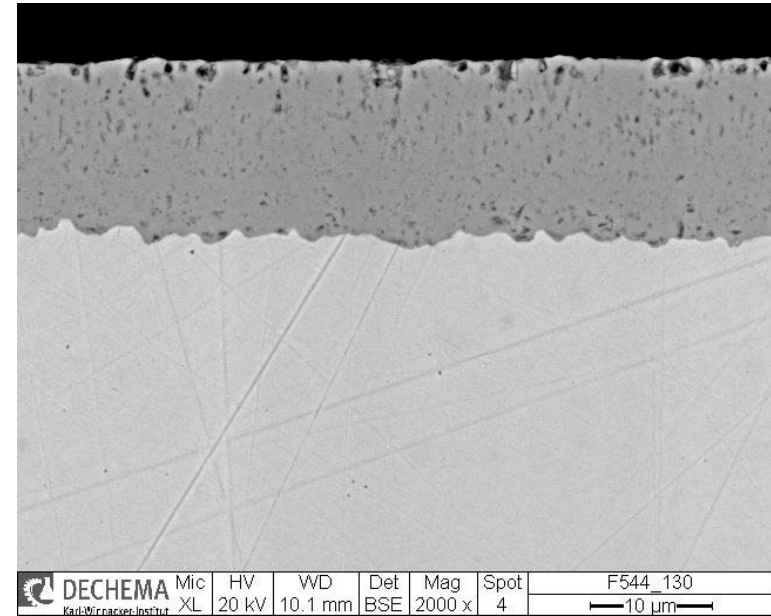
Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Titanoxidschichten, erzeugt durch Oxidation bei 800°C für 50h in (a) trockener synthetischer Luft bzw. (b) mit 10Vol.% H₂O befeuchteter synthetischer Luft. Teilbilder (c) und (d) zeigen die Ergebnisse der 4-Punkt Biegeversuche an den entsprechenden Flachproben. Die roten Balken stellen die bei der Schallemission freigesetzte Energie pro Zeitintervall in willkürlichen Einheiten dar, die schwarze Linie zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurve. Ein starker Anstieg in der Schallemission wird als Einsetzen eines Versagensmodus interpretiert und markiert die kritische Dehnung.

a)



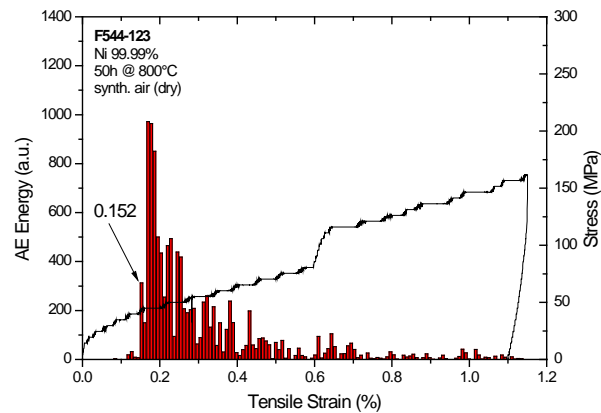
F544_129, Ni 99.99%
800°C, 50h, synth. air (dry)

b)



F544_130 Ni 99.99%
800°C, 50h, synth. air & 10% H₂O

c)



d)

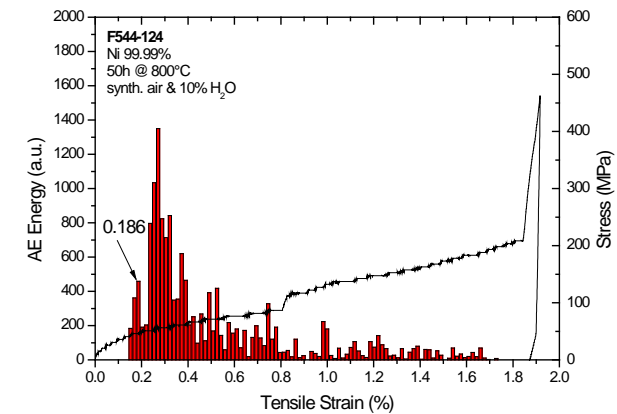


Abb. 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Nickeloxidschichten, erzeugt durch Oxidation bei 800°C für 50h in (a) trockener synthetischer Luft bzw. (b) mit 10Vol.% H₂O befeuchteter synthetischer Luft. Teilbilder (c) und (d) zeigen die Ergebnisse der 4-Punkt Biegeversuche an den entsprechenden Flachproben. Die roten Balken stellen die bei der Schallemission freigesetzte Energie pro Zeitintervall in willkürlichen Einheiten dar, die schwarze Linie zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurve. Ein starker Anstieg in der Schallemission wird als Einsetzen eines Versagensmodus interpretiert und markiert die kritische Dehnung.

$$\boxed{\varepsilon_c = \frac{\eta}{\omega} \quad \omega \approx \sqrt{\frac{c}{c_0}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\varepsilon_c \approx \frac{\eta}{\sqrt{c/c_0}}}$$

tension

compression

**interfacial
cracking /beginning
of delamination**

$$\eta^{\text{if}} = \frac{K_{Ic}(1+\nu)}{2fE\sqrt{\pi c_0}}$$

$$\eta^{\text{if-}} = -\frac{K_{Ic}(1+\nu)}{2fE\sqrt{\pi c_0}}$$

**through
cracking / spalling**

$$\eta^t = \frac{K_{Ic}}{fE\sqrt{\pi c_0}}$$

$$\eta^{sh} = -\frac{K_{Ic}\sqrt{3}}{fE\sqrt{\pi c_0}}$$

c – defect size, c₀ – 1µm for normalizing, E – scale Young's modulus, f – defect geometry factor, r – interface roughness, ν – poisson ratio, K_{Ic} – scale fracture toughness

M. Schütze , P. Tortorelli , I. Wright , Oxid. Met. 2010

Abb. 8: Die für die Modellierung verwendeten Gleichungen.

Maximum Defect Size and Scale Thickness Ni 99.99% @ 800°C

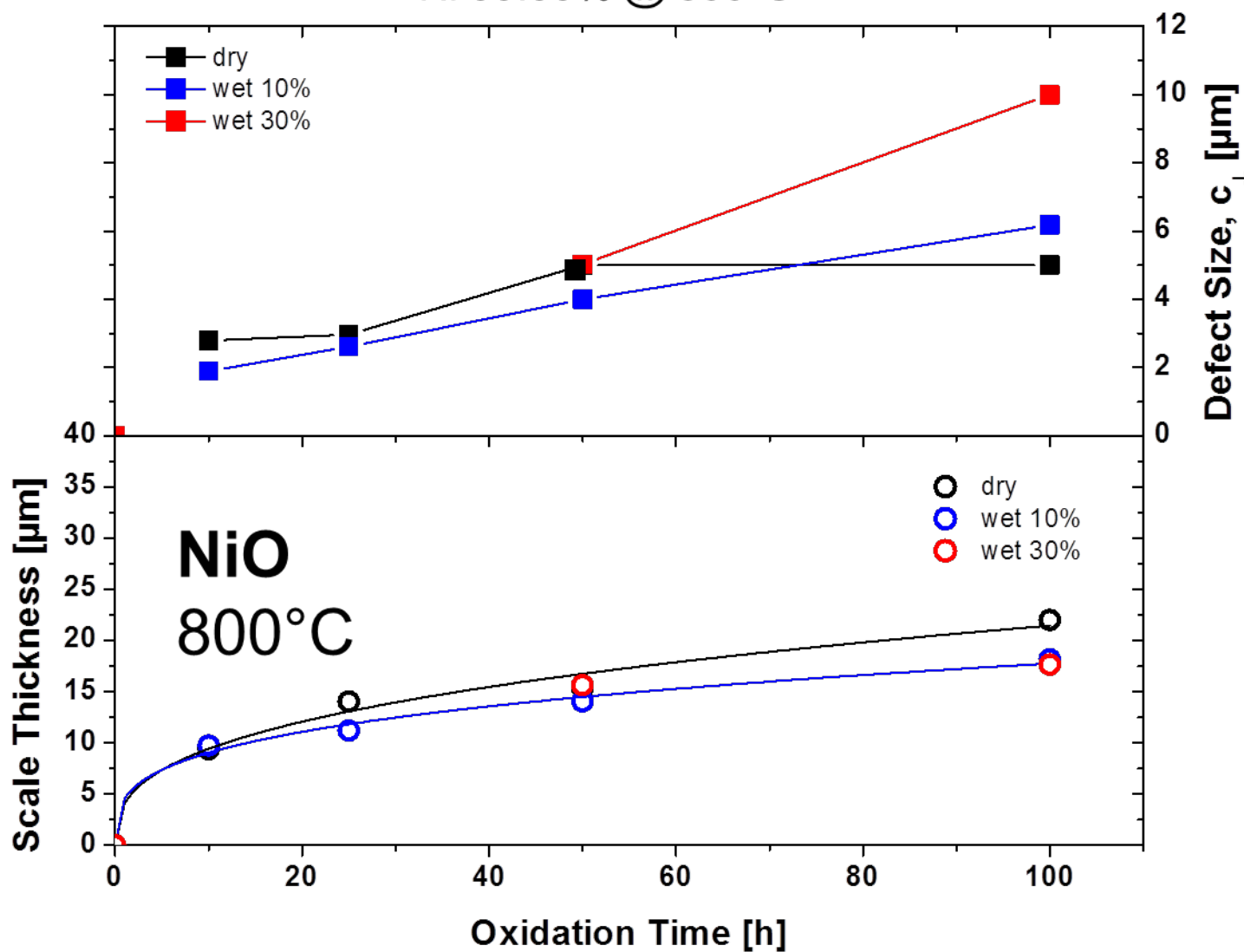


Abb. 9: Die Kinetik der physikalischen Defektgröße (oben) sowie der Oxidschichtdicke (unten) für Nickeloxid bei Oxidation in trockener synthetischer Luft bzw. befeuchteter synthetischer Luft bei 800°C. Die Defektgröße steigt etwa linear mit der Auslagerungsdauer an, wobei kein signifikanter Unterschied zw. trockener Atmosphäre und mit 10Vol.% H₂O befeuchteter Atmosphäre. Erst bei Befeuchtung mit 30 Vol.% H₂O steigt die Defektgröße nach 50h deutlich stärker an. Auf die Oxidschichtdicke hat die Anwesenheit von Wasserdampf in der Oxidationsatmosphäre offenbar keinen wesentlichen Einfluss. Es zeigt sich für alle drei Varianten ein etwa parabolischer Anstieg.

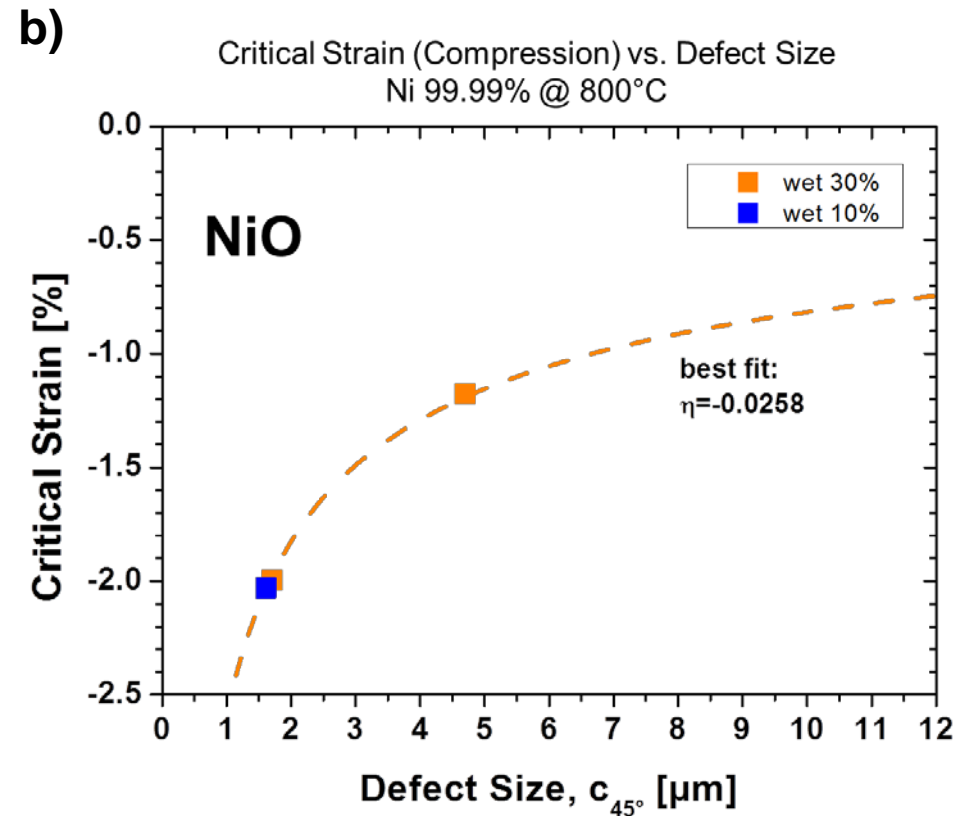
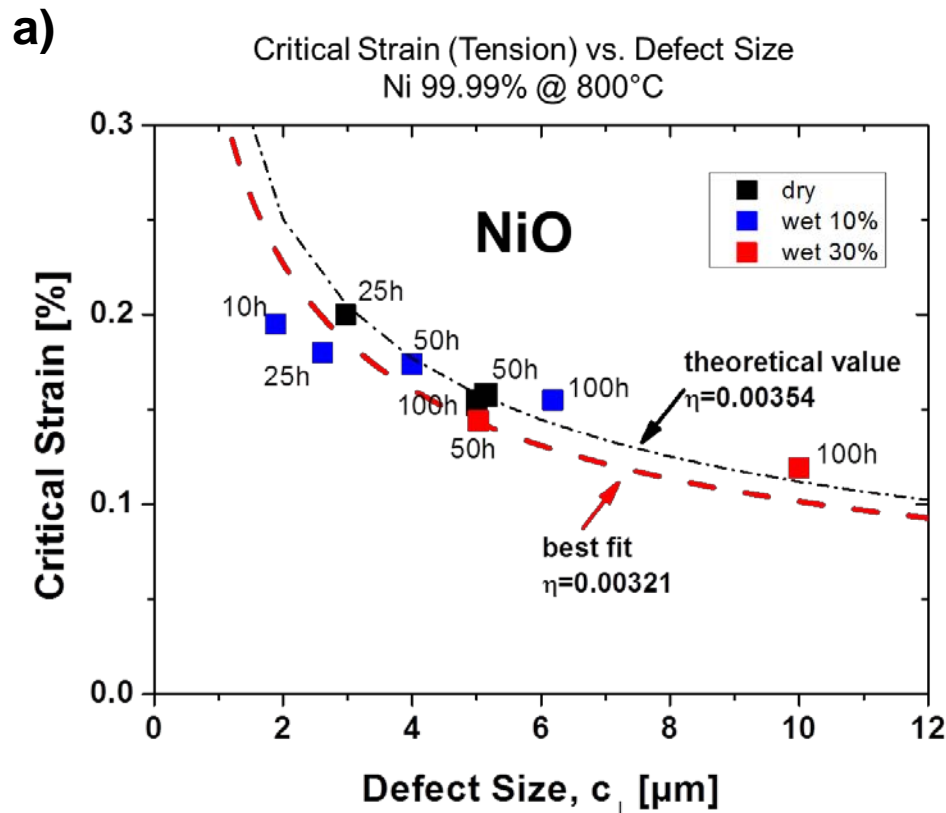
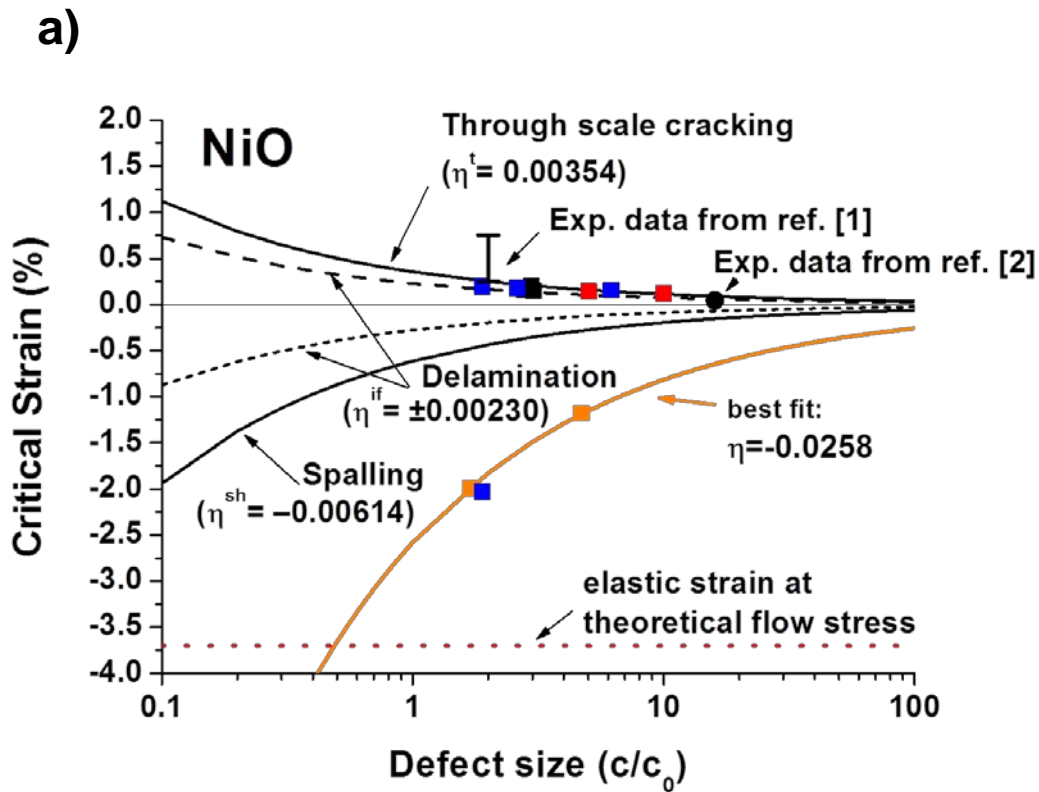


Abb. 10: Die aus den Schallemissionssignalen abgeleitete kritische Dehnung für senkrecht durch die Schicht verlaufende Durchrisse bei Zugbeanspruchung (a) bzw. bei Druckbeanspruchung (b) als Funktion der physikalischen Defektgröße für Nickeloxid. Es lassen sich keine wesentlichen Unterschiede für die verschiedenen Atmosphären erkennen, die Datenpunkte folgen alle dem Trend der theoretischen Kurve. Der Fit der Datenpunkte bei Zugbeanspruchung (a) liefert einen η -Parameter von 0.00321, was sehr nahe am theoretischen Wert von 0.00354 liegt. Bei Druckbeanspruchung ergeben sich sehr hohe kritische Dehnungen (b).



[1] M. Schütze, Protective Oxide Scales and their Breakdown, John Wiley, (1997)
 [2] C. Bruns, M. Schütze, Oxidation of Metals, Vol. 55 (2001) 35-68.

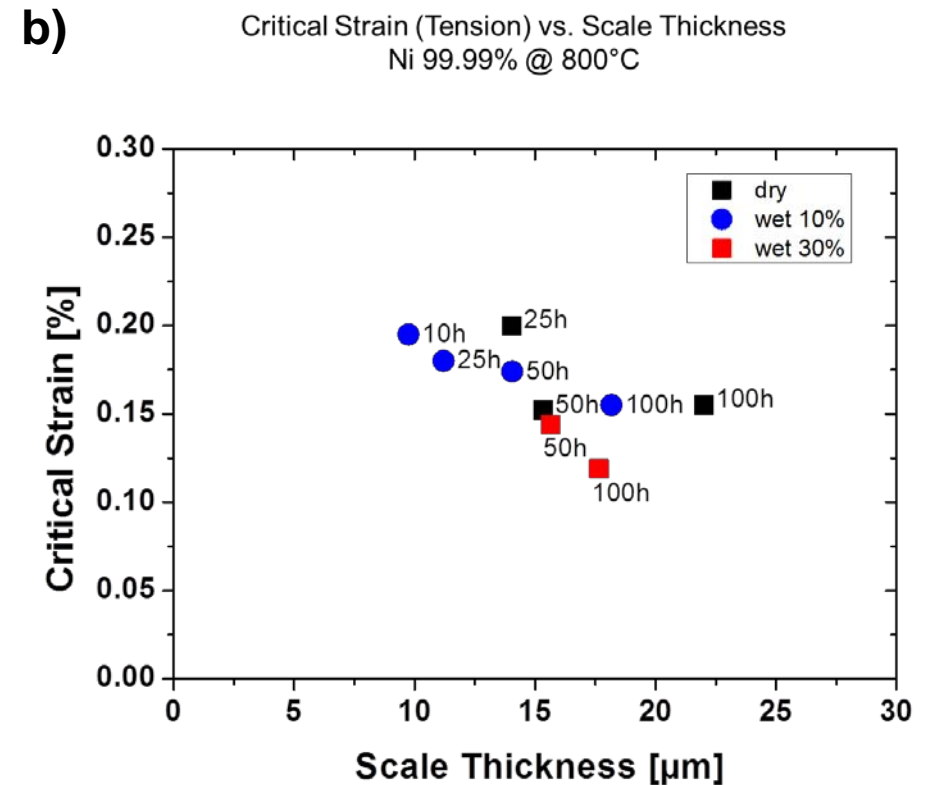


Abb. 11: Vergleich der Auftragung der kritischen Dehnung gegen die Physikalische Defektgröße (a) mit der Auftragung gegen die Oxidschichtdicke (b). In (a) folgen die Datenpunkte dem Trend der berechneten Kurven, für Zugbeanspruchung liegen die Punkte nahe der theoretischen Linie für Durchriss. Bei Auftragungsart (b) zeigen die Punkte keinen deutlichen Trend sondern liegen über einen recht breiten Bereich verteilt vor.

Scale Thickness vs. Oxidation Time Ti 99.6% @ 800°C

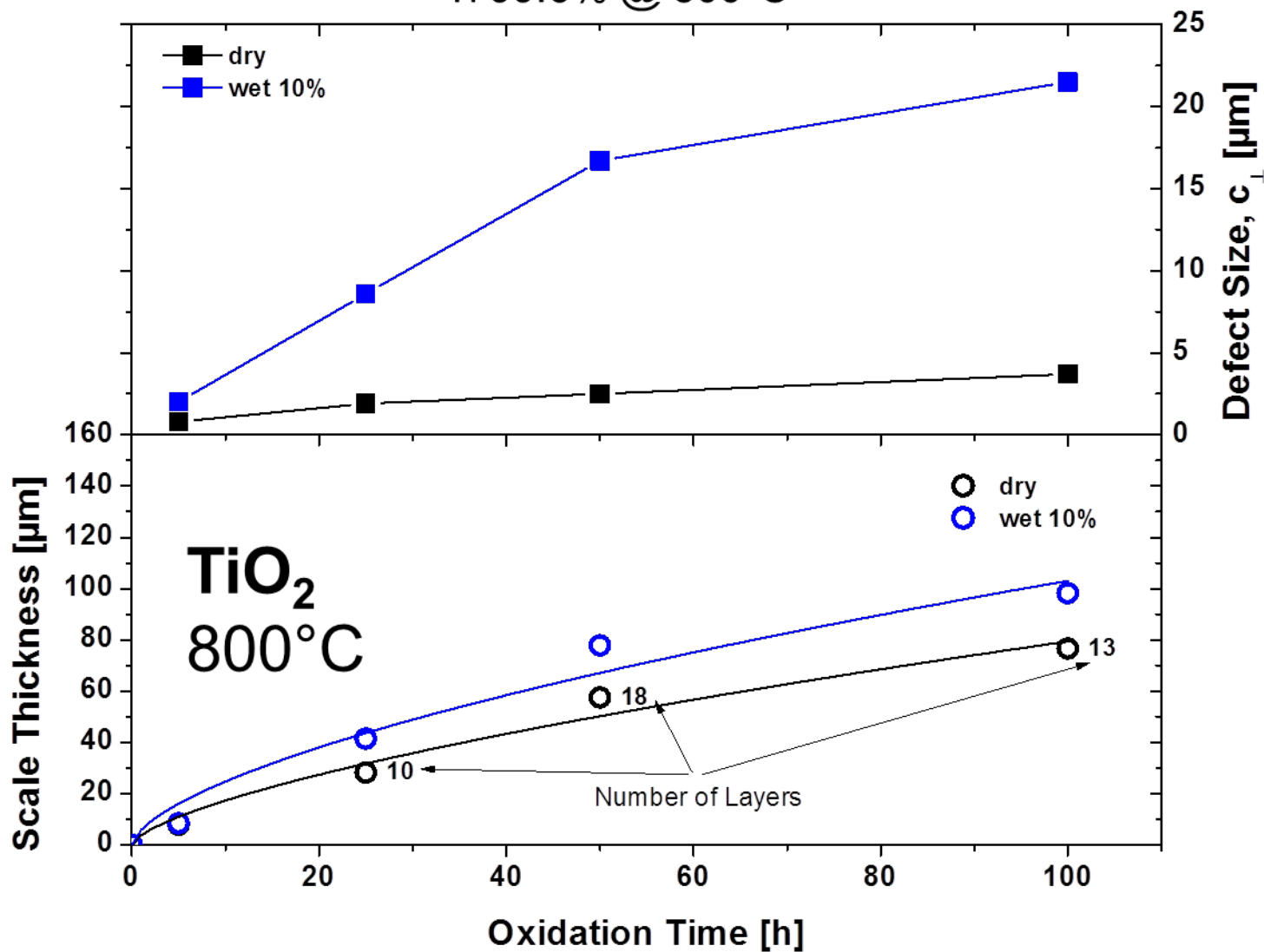


Abb. 12: Die Kinetik der physikalischen Defektgröße (oben) sowie der Oxidschichtdicke (unten) für Titanoxid bei Oxidation in trockener synthetischer Luft bzw. mit 10 Vol.% H₂O befeuchteter synthetischer Luft bei 800°C. Die Defektgröße (dargestellt sind lotrecht zur Grenzfläche durch die Schicht verlaufende Defekte) steigt in der befeuchteten Atmosphäre deutlich stärker an als in trockener Atmosphäre. Die Oxidschichtdicke (unten) nimmt bei Anwesenheit von Wasserdampf in der Oxidationsatmosphäre ebenfalls schneller zu als in trockener Atmosphäre.

Critical Strain (Tension) vs. Scale Thickness
Ti 99.6% @ 800°C

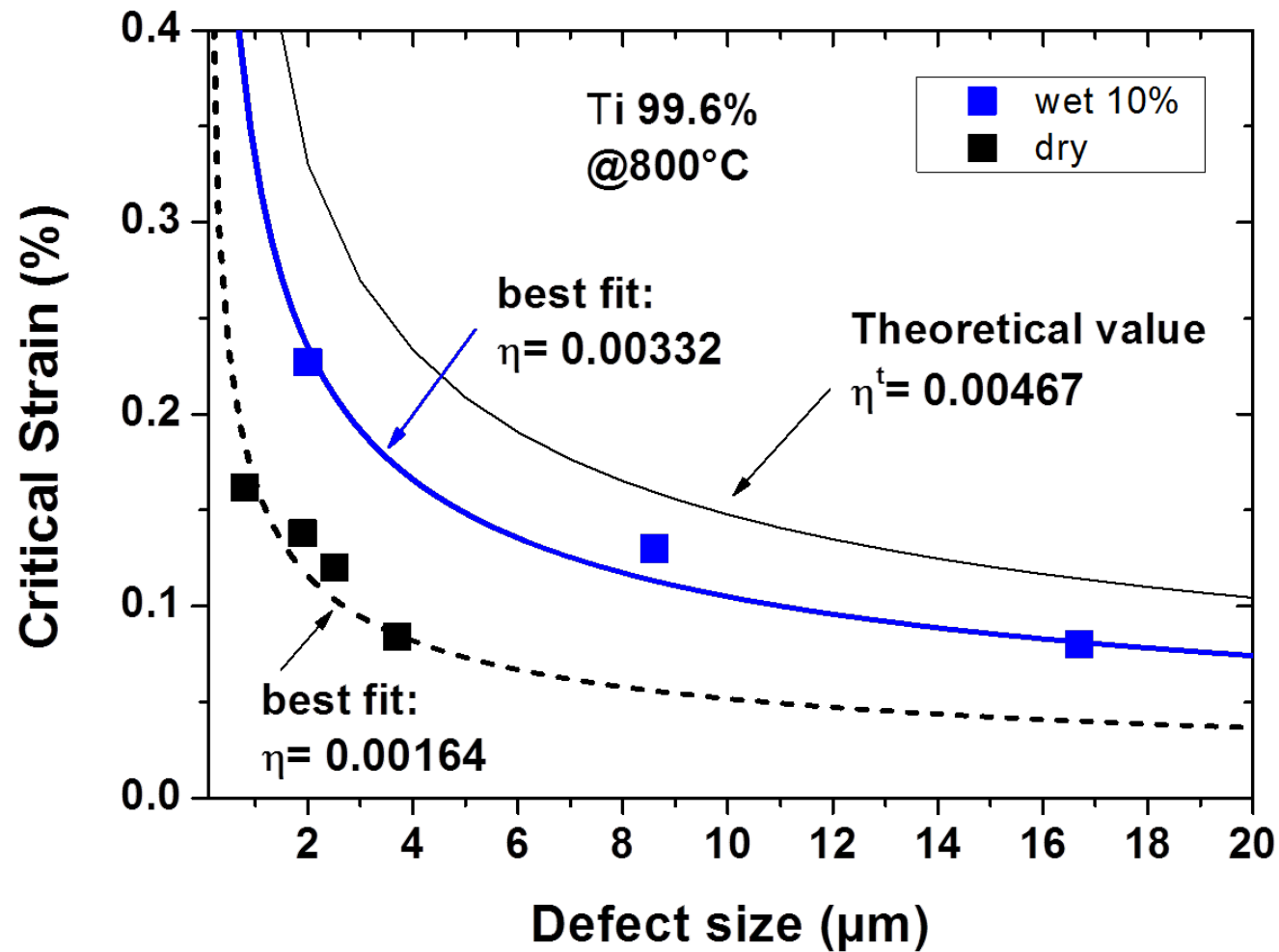


Abb. 13: Die aus den Schallemissionssignalen abgeleitete kritische Dehnung für senkrecht durch die Schicht verlaufende Durchrisse bei Zugbeanspruchung als Funktion der physikalischen Defektgröße für Titanoxid. Sowohl die Datenpunkte der trocken aufgewachsenen Oxidschichten, wie auch die der befeuchtet aufgewachsenen Oxidschichten folgen dem Verlauf der berechneten Kurven. Es lassen sich deutliche Unterschiede zwischen trockener und befeuchteter Oxidation erkennen, wobei die Werte der Oxidschicht in der feuchten Atmosphäre näher an der theoretischen Kurve für Durchriss liegen.

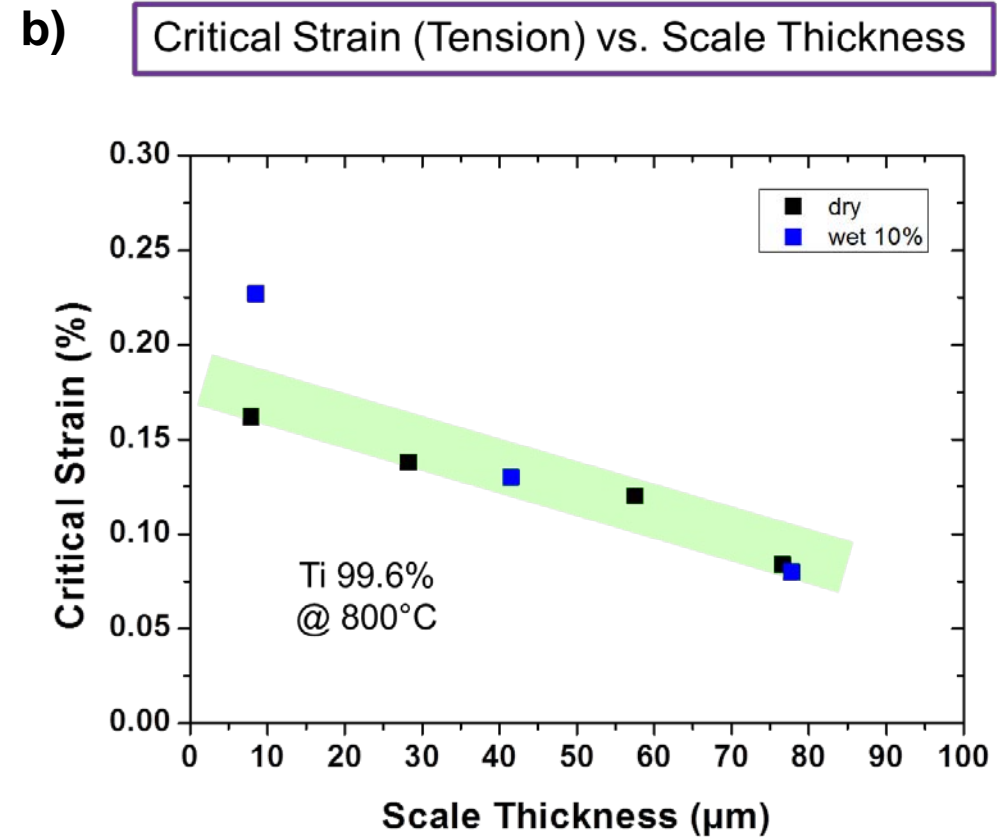
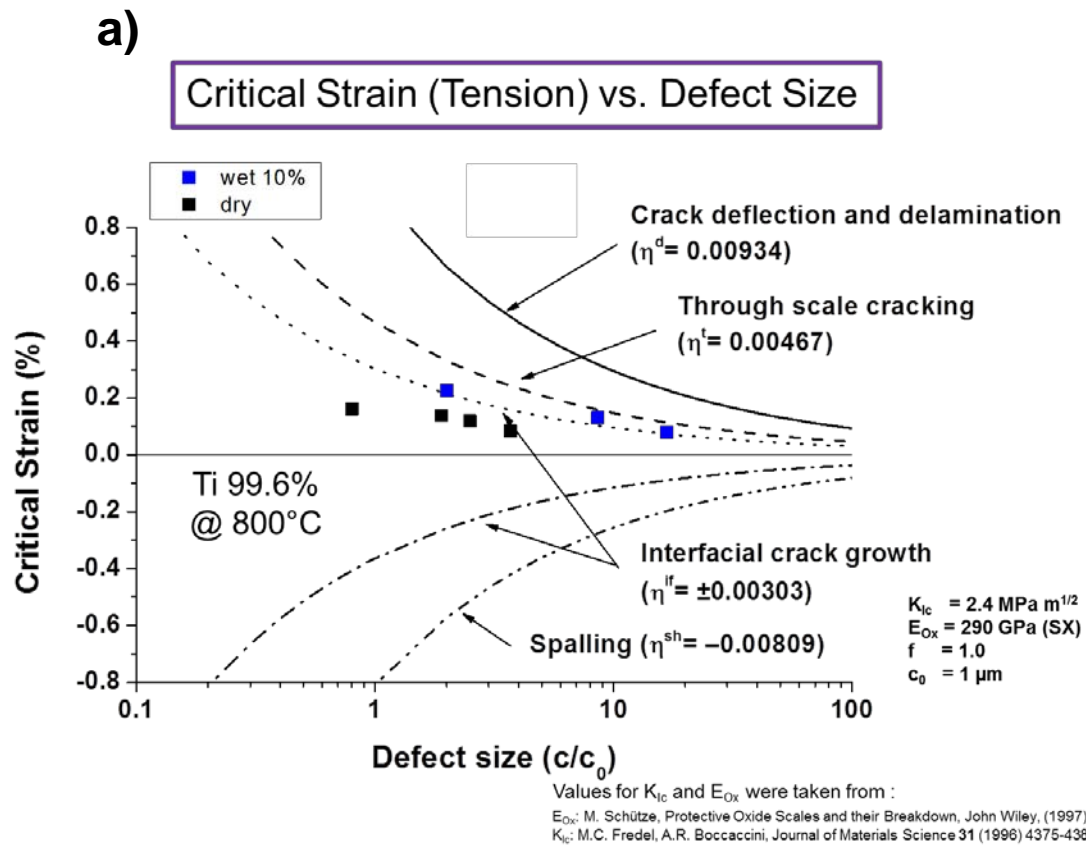


Abb. 14: Vergleich der Auftragung der kritischen Dehnung gegen die Physikalische Defektgröße (a) mit der Auftragung gegen die Oxidschichtdicke (b) für Titanoxid. In (a) folgen die Datenpunkte dem Trend der berechneten Kurven und zeigen deutliche Unterschiede zwischen den trocken bzw. feucht oxidierten Proben. Bei Auftragungsart (b) kann eventuell ein abnehmender linearer Verlauf der Punkte beobachtet werden, jedoch kann nicht klar zwischen den feucht bzw. trocken oxidierten Proben unterschieden werden.