

Untersuchung der Eigenschaften von MoSi₂-Kompositen in korrosiven und oxidativen Atmosphären

S. Lohfeld, F. Dettenwanger, M. Schütze

Kontakt: Lohfeld@dechema.de

gefördert durch BMBF

Zusammenarbeit mit GfE, Nürnberg; FhG IFAM, Dresden; Nabertherm, Lilienthal; KWU, Mühlheim; Rolls-Royce, Oberursel

Laufzeit: 1.1.1998 - 30.9.2001

Ausgangssituation

Die Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades von Gasturbinen führt zu einer effizienteren Ausnutzung der Brennstoffe und damit zur Reduzierung des CO₂-Ausstoßes pro installierter elektrischer Leistung. Dieses Ziel kann erreicht werden durch die Steigerung der Verbrennungstemperatur bzw. der Differenz zwischen Gasein- und -austrittstemperatur und durch die Reduzierung des Kühlluftbedarfs. Konstruktive Maßnahmen können nur noch einen geringen Anteil dazu beisteuern, die Turbinen bei höheren Temperaturen zu betreiben, und dies nur unter einem hohen Aufwand.

Spürbare Fortschritte werden durch neue Hochtemperaturwerkstoffe und angepasste Anlagenkonzepte erwartet. Die in neueren Konzepten für stationäre Gasturbinen anvisierten Verbrennungstemperaturen von 1500-1600°C lassen sich nicht durch die derzeit verfügbaren Werkstoffe erzielen, da diese sich nicht für den Langzeiteinsatz in korrosiven und oxidativen Atmosphären unter derart hohen Temperaturen eignen.

Weiterhin werden verbesserte Struktur- und Funktionswerkstoffe für den Hochtemperatur-Ofenbau gefordert. Auch dort unterliegen die Werkstoffe ähnlichen Bedingungen.

Forschungsziel und Lösungsweg

Refraktärmetall-Silicid-Verbindungen und im Besonderen MoSi₂ zeigen ein großes Potential für den Einsatz im Hochtemperaturbereich aufgrund hoher Schmelztemperaturen und der Ausbildung einer selbstheilenden schützenden Oxidschicht bis ca. 1700°C. Die Nachteile auf Seiten der mechanischen Eigenschaften sollen durch Partikelverstärkungen ausgeglichen werden, die allerdings auch Einfluß auf die Oxidationseigenschaften haben, beispielsweise durch Bildung von niedrigschmelzenden Eutektika mit dem Grundwerkstoff. Da die Lebensdauer bei sehr hohen Temperaturen zu einem wesentlichen Anteil durch die Oxidationsbeständigkeit bestimmt wird, sind

detaillierte Untersuchungen zur Kinetik und zu den Vorgängen bei der Oxidation durchzuführen.

Ergebnisse

Aus den ursprünglich betrachteten MoSi₂-Kompositen mit Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, HfO₂, SiC, ZrB₂, TiB₂ und HfB₂ haben sich Partikelverstärkungen aus SiC-, ZrO₂- und HfO₂ am geeignetsten herausgestellt.

Zuletzt wurden Versuche zur Kinetik der Oxidation HfO₂-verstärkter Proben durchgeführt. Diese wurden bis zu 300 Stunden bei 1500°C, 1600°C und 1700°C oxidiert.

Die Massenzunahmen durch die Oxidation bei 1500 und 1600°C sind in Abb. 1 und 2 dargestellt. Deutliche Unterschiede innerhalb einer Oxidationstemperatur können auf Dichteunterschiede der Proben zurückgeführt werden. Die Massenzunahme bei 1600°C ist in den ersten 30 h geringer als bei 1500°C, anschließend schneller. Ursachen sind eine schnellere Versiegelung von Oberflächenunebenheiten sowie eine größere Auflagefläche, die aufgrund des Sauerstoffmangels weniger oxidiert. Die höhere Temperatur führt im weiteren Verlauf zu erhöhten Wachstumsraten.

Bei 1700°C führen schmelzförmige Phasen auf der Oberfläche (die Schmelztemperatur des Eutektikums von SiO₂-HfO₂ ist überschritten) in Verbindung mit dem hohen Dampfdruck von MoO₃ (2,6 bar bei 1700°C) zur Bildung von großen Blasen, Abb. 3. Das MoO₃ kondensiert beim Abkühlen in den Poren und die großvolumigen Kristalle führen zur Sprengung des Werkstoffs infolge der Spannungen, ähnlich den Vorgängen beim Pesting dieses Komposits bei ca. 400°C. Bläschen waren auch bei 1600°C zu sehen, jedoch erreichen sie wegen der noch festen Oxidschicht nur geringe Größen und zerplatzen dann, Abb. 4.

Der angenommene Mechanismus der MoO₃-Bildung ist in Abb. 5 dargestellt. Im Werkstoff befinden sich Nester mit Mo₂Si₃, zu denen auch Kanäle mit höheren Sauerstofftransportraten führen. Während der Oxidation bildet sich die SiO₂-Schicht auf der Oberfläche. Ist diese schmelzflüssig bzw. niedrigviskos und eine hinreichende Menge MoO₃ gebildet, entsteht eine Blase in der SiO₂-Schicht.

Die maximale Einsatztemperatur des untersuchten Komposits ist aufgrund dieses Verhaltens auf unter 1680°C (Schmelzpunkt des Eutektikums SiO₂-HfO₂) begrenzt.

Höhere Einsatztemperaturen lassen sich durch Wärmedämmschichten (WDS) erzielen. Es werden Versuche zum Tauchbeschichten der Komposite mit einer WDS aus ZrO₂ und precursorabgeleitetem Siliziumoxycarbide durchgeführt. Da der Volumenanteil des Oxycarbids in der WDS nur gering ist, spielen die niedrigeren Schmelztemperaturen der Eutektika eine kleinere Rolle. Schichten mit 5 µm Dicke konnten rißfrei hergestellt werden, Abb. 6, bei höheren Schichtdicken segmentierten die Schichten durch die Pyrolyse, Abb. 7. Dickere rißfreie Schichten sollen durch Mehrfachbeschichtung erzeugt werden. Die WDS segmentierten während der Oxidation bei 1600°C in Luft und führten bei dünnen Oxidschichten auf den voroxidierten Substraten zu beschleunigtem SiO₂-Wachstum. Das SiO₂ füllt die Segmentierungsrisse und überwächst auch das ZrO₂, Abb. 8.

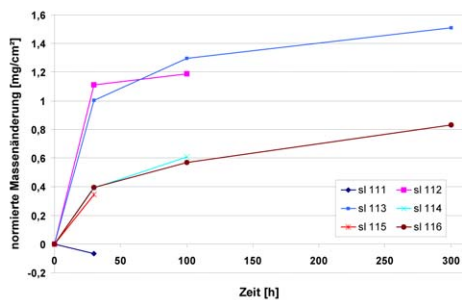


Abb. 1: normierte Massenzunahme von MoSi₂+HfO₂ bei 1500°C an Luft

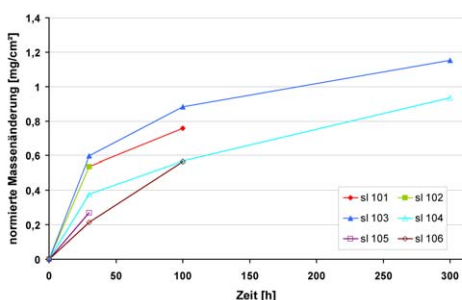


Abb. 2: normierte Massenzunahme von MoSi₂+HfO₂ bei 1600°C an Luft

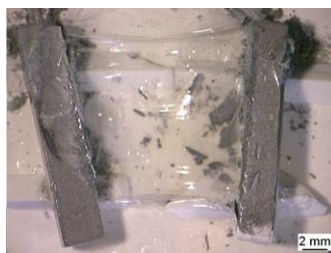


Abb. 3: MoSi₂+HfO₂ nach 100 h bei 1700°C an Luft. Glasblasenbildung und Aufsprengen der Probe.

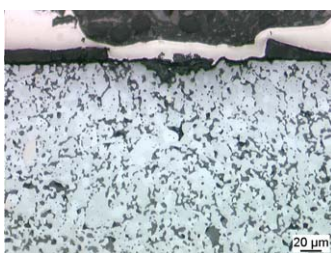


Abb. 4: MoSi₂+HfO₂ nach 30 h bei 1600°C an Luft. Zerplatzte Blase mit 150 µm Durchmesser

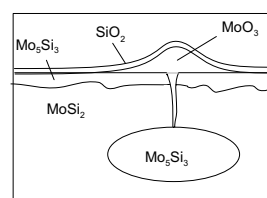
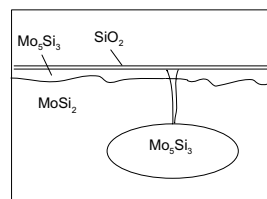
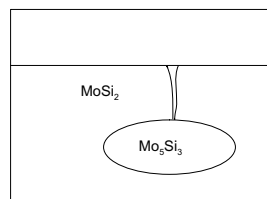


Abb. 5: Entstehung einer Blase in der Oxidschicht durch Oxidation von Mo₂Si₃

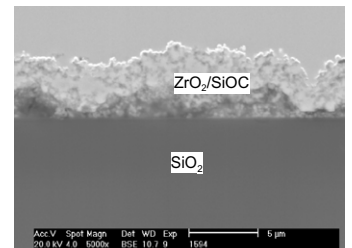


Abb. 6: 70% ZrO₂ in SiOC auf Kanthal nach der Pyrolyse

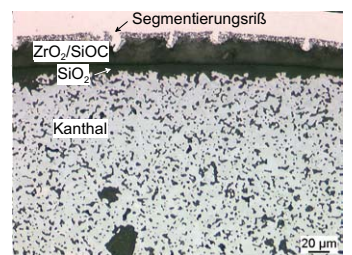


Abb. 7: 60% ZrO₂ in SiOC auf Kanthal nach der Pyrolyse

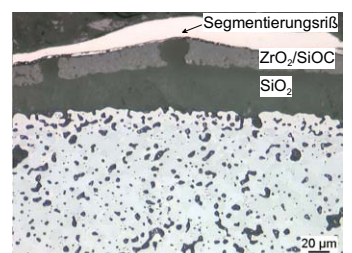


Abb. 8: 60% ZrO₂ in SiOC auf Kanthal nach 30 h Oxidation bei 1600°C an Luft