

## Abschlussbericht

### 1. Allgemeine Angaben

**DFG-Geschäftszeichen:** SCHU 729/18-2

**Antragsteller:**

Michael Schütze, Prof. Dr.-Ing.  
apl. Professor an der RWTH Aachen  
Institutsleiter am Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e. V. (KWI)  
23.10.1952, deutsch

**Institut:**

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e. V.  
Karl-Winnacker-Institut (KWI)  
Theodor-Heuss-Allee 25  
60486 Frankfurt am Main  
Tel.: 069 / 7564-0, -337  
Fax: 069 / 7564-388  
Email: [schuetze@dechema.de](mailto:schuetze@dechema.de)

**Thema des Projektes:**

Verbesserung des Oxidationsschutzes von Ni-Basislegierungen mit Hilfe des Halogeneffektes

**Berichts-/Förderungszeitraum:**

1.02.2007 – 31.01.2011

**Liste der Publikationen aus diesem Projekt:**

Mit den Veröffentlichungen (a) wurde gewartet, bis ein im Vorfeld des Vorhabens angemeldetes Patent erteilt wurde.

H.-E. Zschau, D. Renusch, P. Masset and M. Schütze  
A new concept of oxidation protection of Ni-base alloys by using the halogen effect.  
Materials at High Temperatures 26, No. 1 (2009) 85-89.

H.-E. Zschau, P. J. Masset and M. Schütze  
The Halogen Effect for Ni-Base Superalloys – a Thermodynamic Study.  
Materials Science Forum Vols. 638-642 (2010) pp 2375-2380.

H.-E. Zschau, P. J. Masset and M. Schütze  
Screening of the Fluorination Parameters to Improve the Oxidation Resistance of Ni-Base Superalloys at Elevated Temperatures.  
ECS Transactions, 25 (25) 21-30 (2010).

H.-E. Zschau, P. J. Masset and M. Schütze  
Oxidation Protection of Ni-base Superalloys by Halogen Treatment.  
Zur Veröffentlichung angenommen in Materials and Corrosion, 61 (2010)  
DOI: 10.1002/maco\_201005879.

## 2. Arbeits- und Ergebnisbericht

### 2.1 Ausgangsfragen und Zielsetzung des Projektes

Werkstoffe für die Hochtemperaturtechnik erfordern eine hohe Standfestigkeit gegenüber extremen mechanischen, chemischen und thermischen Beanspruchungen. So müssen die zur Herstellung der Turbinenschaufeln von stationären Gasturbinen und Flugzeugtriebwerken häufig verwendeten Ni-Basislegierungen eine gute Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit aufweisen. Einen optimalen Oxidationsschutz würde eine dichte, stöchiometrische  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht bieten [1]. Jedoch werden nach kurzen Oxidationszeiten und Temperaturen  $< 1000^\circ\text{C}$  meta-stabile Oxidphasen wie z. B.  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  gebildet. Da bei den kommerziellen Nickelbasiswerkstoffen der Al-Gehalt in der Legierung nicht zur Bildung einer dichten Schicht aus  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausreicht, treten Mischoxide/Spinellphasen wie z. B.  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  oder  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  auf. Diese Phasen wurden z. B. in [2 bis 4] untersucht. Auf Grund des geringen Al-Gehaltes werden nur isolierte Partikel aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Metallrandzone gebildet (innere Oxidation). Dies führt zum Entstehen einer komplexen Oxidschicht wie in Abb. 1 (linkes Bild) dargestellt. Ein höherer Al-Gehalt in der Legierung würde zwar die Oxidationsbeständigkeit verbessern, hätte aber schlechtere mechanische Eigenschaften zur Folge. Der Stand der Technik besteht im Auftragen Al-reicher Coatings z. B. mittels PVD-Prozessen, die anschließend bei hohen Temperaturen eine dichte und schützende Al-Oxidschicht ausbilden [5-9].

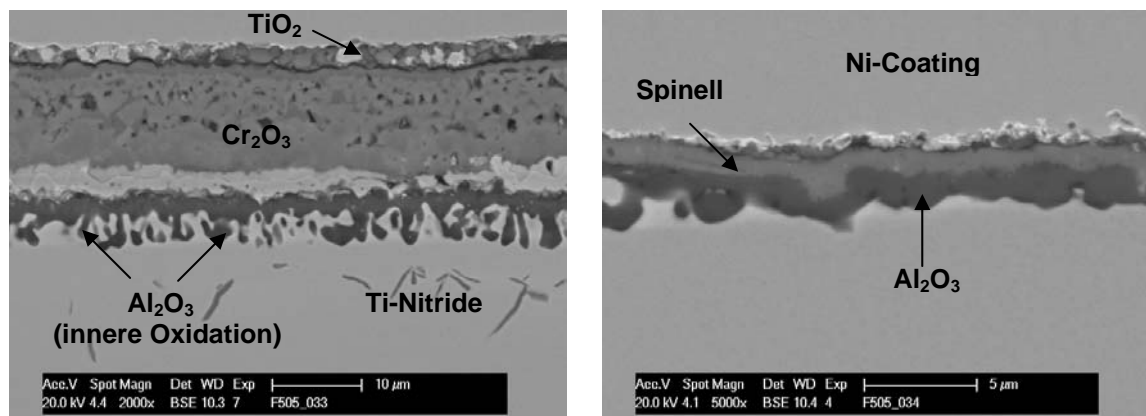


Abb. 1: Linkes Bild: Querschliff einer unbehandelten Probe IN738 nach Oxidation (24h/1050°C/Luft). Rechtes Bild: Mit Fluor implantierte IN738-Probe ( $10^{17} \text{ F cm}^{-2}/38 \text{ keV}$ ) nach Oxidation (60h/1050°C/Luft).

Nach der Oxidationstheorie von Wagner [10] wird bei Vorliegen einer ausreichend hohen Al-Aktivität an der Oberfläche eine geschlossene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht gebildet. Der in diesem Vorhaben vorgeschlagene neue Lösungsansatz führt über eine „künstliche“ Erhöhung des Al-Gehaltes an der Oberfläche mit Hilfe des Halogeneffektes. Der Halogeneffekt wurde an TiAl-Legierungen bereits erfolgreich untersucht [11-15]. Im ersten Teil des Vorhabens wurden die Ergebnisse von thermodynamischen Rechnungen für Fluor an der Legierung IN738 umgesetzt in entsprechende optimale F-Konzentrationen. Dabei wurden die zu implantierenden F-Konzentrationen mittels Monte Carlo-Verfahren berechnet und anschließend implantiert sowie zerstörungsfrei mittels Ionenstrahlverfahren verifiziert. Nach Oxidation der implantierten Proben bei  $1050^\circ\text{C}$  wurde bei bestimmten F-Konzentrationen die Bildung einer dünnen schützenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht beobachtet (Abb. 1, rechtes Bild). Das Verhalten der Oxidschichten bei Oxidationszeiten bis ca. 670h/1050°C wurde untersucht sowie verschiedene Aufheiz- und Abkühlvarianten betrachtet. Diese Ergebnisse wurden im Zwischenbericht [16] dargestellt.

Im zweiten Teil des Vorhabens standen folgende Fragen im Mittelpunkt:

- Für welche Halogene existiert ein Korridor im Bereich von 900-1200°C für einen positiven Effekt?
- Welches Halogen ist am besten geeignet? Wie sind die Grenzen definiert?
- Stimmen die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen für den Halogeneffekt mit den experimentellen Befunden an implantierten Ni-Basislegierungen überein?
- Erlaubt der Halogeneffekt einen Schutz auch bei Langzeitoxidation?
- Wie verhält sich die Massenzunahme bei Langzeitoxidation?
- Welchen Einfluss hat die Temperatur?
- Welches Verhalten besteht bei isothermer bzw. zyklischer Oxidation?
- Wird die schützende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht auch bei anderen Ni-Basislegierungen gebildet?
- Wie verhält sich das implantierte F während des Aufheizens?

## 2.2 Entwicklung der durchgeführten Arbeiten

Als **Ni-Basislegierungen** wurden ausgewählt: IN738, IN939, CMSX-4, IN601 und IN693 mit Al-Gehalten zwischen 1.4 und 5.6 Gew.-% (vgl. Tab. 1).

Der Halogeneffekt - in Abschnitt 2.3 ausführlicher beschrieben – wird ermöglicht durch die selektive Bildung von gasförmigen Al-Halogeniden in der Metallrandzone bei hohen Temperaturen, ihren Transport zur Metalloberfläche, ihren Zerfall auf Grund des steigenden Sauerstoffpartialdruckes gefolgt von der Bildung des Aluminiumoxids [11]. Dieser Prozess kann nur innerhalb eines gewissen Bereiches des Gesamtpartialdruckes eines Halogens - z. B. des Fluors - auftreten. Dem Auffinden dieses Bereiches – oder „Fensters“  $[p(\text{F})_{\min}, p(\text{F})_{\max}]$  - dienten die auf der Grundlage des in [11] beschriebenen Modells durchgeführten **thermodynamischen Berechnungen** an den repräsentativen Ni-Basislegierungen IN738 und IN939 mit dem Softwareprogramm FactSage [17], wobei ein für die Ni-Basislegierungen und die Halogene F, Cl, Br sowie I neu erstellter Datensatz erstmalig zum Einsatz kam. Die für Temperaturen von 900, 1000, 1100 und 1200°C durchgeführten Rechnungen zeigten für Fluor und beide Legierungen die Existenz eines Fensters der F-Partialdrücke  $[p(\text{F})_{\min}, p(\text{F})_{\max}]$ , innerhalb dessen eine bevorzugte Bildung von Al-Fluoriden stattfindet und somit ein (positiver) F-Effekt möglich ist. Auch für Chlor ergaben die Berechnungen jeweils ein Fenster  $[p(\text{Cl})_{\min}, p(\text{Cl})_{\max}]$  im Temperaturbereich 900-1200°C. Allerdings liegen die Cl-Mindestpartialdrücke eine Größenordnung über den F-Mindestpartialdrücken, was auf eine größere Effektivität des F-Effektes schließen lässt. Für die schweren Halogene Br und I konnten keine Fenster gefunden werden. Im Ergebnis der thermodynamischen Berechnungen wurde für die weiteren Untersuchungen vorwiegend mit Fluor gearbeitet.

Die Kenntnis eines Bereiches  $[p(\text{F})_{\min}, p(\text{F})_{\max}]$  für den erforderlichen F-Partialdruck erlaubt jedoch noch keine Angabe des äquivalenten Intervalls für den F-Gehalt  $[c(\text{F})_{\min}, c(\text{F})_{\max}]$  (in at.-%) an der Metalloberfläche. Das Auffinden dieses Bereiches bzw. eines optimalen F-Gehaltes erfordert vielmehr ein **Screening** unter Verwendung eines genauen und reproduzierbaren Verfahrens zur F-Applikation. Die **Beamline-Ionenimplantation** erlaubt das Deponieren des Fluors in definierter Konzentration und Tiefe im oberflächennahen Bereich der **Legierung IN738**. Mittels Ionenimplantation wurden bereits die optimalen F-Gehalte für den F-Effekt an  $\gamma$ -TiAl-Legierungen ermittelt [12-15]. Durch eine geeignete Wahl der Implantationsparameter Fluenz (Zahl der Ionen pro  $\text{cm}^2$ ) und Energie erhält man ein Profil der F-Konzentration über die Tiefe. Nach **Monte Carlo-Simulation** mit dem Programm T-DYN [18] lassen sich bei gegebenen Implantationsparametern und bekannter Legierungszusammensetzung die **F-Tiefenprofile modellieren** und anschließend experimentell einstellen. Beim **Screening** wurde bei einer konstanten Ionenenergie von 38 keV die F-Fluenz im Intervall von  $10^{16}$  bis

$4 \times 10^{17} \text{ F cm}^{-2}$  variiert. Die im Anschluss durchgeführte zerstörungsfreie Analyse der Fluor-Implantationsprofile mittels PIGE (Proton Induced Gamma-ray Emission) – einer Analysetechnik aus dem Ensemble der Ionenstrahlverfahren [19] – zeigte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und implantierten F-Tiefenprofilen. Damit war eine notwendige Voraussetzung für das Screening erfüllt. Auf der implantierten Probenseite bildete sich bereits nach kurzer Oxidation (24-60h/1050°C/Luft) eine ca.  $1 \mu\text{m}$  dünne, schützende, durchgehende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht (Abb. 1, rechtes Bild), die von einer Ni-Al-Spinellschicht bedeckt wird. In Abb. 1 wird deutlich, dass der Halogeneffekt einen Wechsel des Oxidationsmechanismus von innerer Oxidation des Al hin zur Bildung einer dichten, schützenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht bewirkt. Auch die Nitridbildung in der Metallrandzone wurde unterdrückt. Als optimale Implantationsparameter wurde der Bereich zwischen  $5 \times 10^{16}$  und  $10^{17} \text{ Fcm}^{-2}$  ermittelt, was einer F-Konzentration von ca. 9 – 17 at.-% im Maximum des Implantationsprofils entspricht. Zum Studium des **Langzeitverhaltens** durchgeführte isotherme **TGA-Messungen** (1000h/1050°C/Luft) an implantierten IN738-Proben zeigten die besten Ergebnisse für den Parameter  $5 \times 10^{16} \text{ F cm}^{-2}$ . Nach der durch die Bildung von metastabilen Oxidphasen bedingten anfänglichen deutlichen Massenzunahme wechselte das Verhalten in eine Aluminiumoxidkinetik. Nach längeren Oxidationszeiten traten während des Abkühlens z. T. Abplatzungen der Oxidschicht auf, die auch Teile der schützenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht betrafen. Aus ICP-Messungen wurde geschlossen, dass auf Grund des niedrigen S-Gehaltes von 0.5 Gew.-ppm eine Sulfidierung des Basismaterials als Grund dafür ausscheidet. Daher wurden im Verlaufe des Projektes und zusätzlich zum Arbeitsplan – wie weiter unten beschrieben – einige erste Voruntersuchungen zur besseren Adhäsion der schützenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht durchgeführt.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen ließen auch für die **Legierung IN939** (1.4 Gew.-% Al) einen positiven F- bzw. Cl-Effekt erwarten. Ein durchgeführtes Screening mit F-Fluenzen zwischen  $1 \times 10^{16}$  und  $4 \times 10^{17} \text{ F cm}^{-2}$  und Oxidation bei 1050°C führte nicht zur Bildung einer schützenden Al-Oxidschicht. Das gleiche Resultat zeigte die **Legierung IN601** (1.4 Gew.-% Al). Die von der (Gleichgewichts-)Thermodynamik postulierte Existenz eines Fensters für den Halogeneffekt stellt daher eine notwendige, jedoch keine hinreichende Bedingung dar. Vielmehr können kinetische Effekte – wie z. B. ein relativ geringer Al-Gehalt – die Wirkung des Halogeneffektes begrenzen. Nach F-Implantation der **Legierung CMSX-4** (5.6 Gew.-% Al) mit Fluenzen von  $5 \times 10^{15}$  bis  $4 \times 10^{17} \text{ F cm}^{-2}$  und Oxidation (1050°C) ergaben sich die besten Ergebnisse für den Bereich zwischen  $1 \times 10^{16}$  und  $5 \times 10^{16} \text{ F cm}^{-2}$ . Während die unbehandelte Legierung eine Al-Ni-Mischoxidschicht direkt an der Metallrandzone ausbildete, wies die implantierte Seite bereits nach 60 h eine ca.  $1 \mu\text{m}$  dicke stöchiometrische  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht am Metall auf. Das Abplatzen von Teilen der äußeren Oxidschicht während des Abkühlens erwies sich als unschädlich, da sich diese oberhalb der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht befinden. Bei größeren Fluenzen wurde jedoch auch das Abplatzen von Teilen der schützenden Al-Oxidschicht beobachtet. Im Verlaufe eines „dichteren“ Screenings wurde – in Erweiterung des Arbeitsplans - der Einfluss der deponierten F-Menge auf die Adhäsion der Al-Oxidschicht untersucht. Auch für die Legierung CMSX-4 erscheint ein Verfahren zur Verbesserung der Adhäsion der gebildeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht angebracht.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen sagten einen Cl-Effekt für die Legierung IN738 und IN939 voraus, wobei letztere jedoch auf Grund der negativen Ergebnisse beim effektiveren F-Effekt ausschied. Nach Cl-Ionenimplantation mit Fluenzen von  $5 \times 10^{15}$  bis  $3 \times 10^{17} \text{ Cl cm}^{-2}$  und Oxidation (1050°C) wurde bei einer Fluenz von  $2 \times 10^{17} \text{ Cl cm}^{-2}$  ein positiver **Cl-Effekt** beobachtet. Der im Vergleich zum Fluor höhere Cl-Gehalt (ca. 25 at.-%) erklärt sich durch die geringere Effektivität für den Cl-Effekt, welche aus den thermodynamischen Berechnungen hervorgeht. Zur zerstörungsfreien Bestimmung der implantierten Cl-Dosis diente die RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), welche ebenfalls zum Ensemble der Ionenstrahlanalytik gehört.

Die **Implantation in größere Tiefe** von F bzw. Cl erfordert eine höhere Energie und Fluenz zum Erreichen vergleichbarer Konzentrationen wie bei Implantation in Oberflächennähe. Sie erbrachte keine Vorteile und wurde daher nicht weiter verfolgt.

Für die **F-Dotierung mit einem alternativen Verfahren** wurde die Behandlung mit verdünnter Flusssäure (HF) gewählt, die bereits beim TiAl sehr gute Ergebnisse erzielte. Eine ausreichende Erzeugung von F-haltigen Korrosionsprodukten wurde jedoch durch die hohe Stabilität der Ni-Basislegierungen verhindert. Es wird vorgeschlagen, die Versuche bei höheren Temperaturen zu wiederholen.

Die Bestimmung der **F-Verluste während des Aufheizens** einer implantierten Ni-Basislegierung (IN738) gab Aufschluss über die beim Erreichen der Servicetemperatur noch vorhandene F-Menge. Aus den mittels PIGE gemessenen F-Profilen wurde die Abhängigkeit des F-Gehaltes nach Erreichen einer bestimmten Temperatur zwischen 400-1000°C bestimmt. Der nach Erreichen von 1000°C noch vorhandene F-Gehalt von ca. 4-5 at.-% ist für die Wirksamkeit des F-Effektes und den Langzeit-Oxidationsschutz ausreichend.

Mit dem Ziel einer verbesserten Haftfähigkeit der gebildeten  $Al_2O_3$  – Schicht erfolgten erstmalig Untersuchungen zur **Kombination von F-Effekt und reaktivem Elemente-Effekt (RE-Effekt)**. Diese ersten Voruntersuchungen gingen über den vorgesehenen Arbeitsplan hinaus. Mittels sequentieller Ionenimplantation von Y und F konnte gezeigt werden, dass eine Kombination beider Effekte die Haftung der mittels F-Effekt gebildeten schützenden Al-Oxidschicht deutlich verbessert. An Hand von Monte Carlo-Simulationen wurde die Reihenfolge der Implantationen studiert, anschließend realisiert und die Oberfläche zerstörungsfrei charakterisiert. Die erzielten guten Ergebnisse dienen als Basis für einen Neuantrag, welcher auch andere Formen der Dotierung mit F und Y bzw. Hf berücksichtigen soll.

### 2.3 Darstellung der erreichten Ergebnisse

Der Al-Gehalt einer Ni-Basislegierung bestimmt ihre Fähigkeit zur Bildung einer schützenden  $Al_2O_3$  – Schicht. Ausgehend von der Wagnerschen Oxidationstheorie [10] leitete Whittle [20] für einphasige Legierungen einen analytischen Ausdruck für den kritischen Al-Gehalt  $N_c$  her, ab dem eine geschlossene Aluminiumoxidschicht gebildet werden kann. Dieser Wert wurde für verschiedene Legierungen und Temperaturen berechnet und ist in Abb. 2 dargestellt [21].

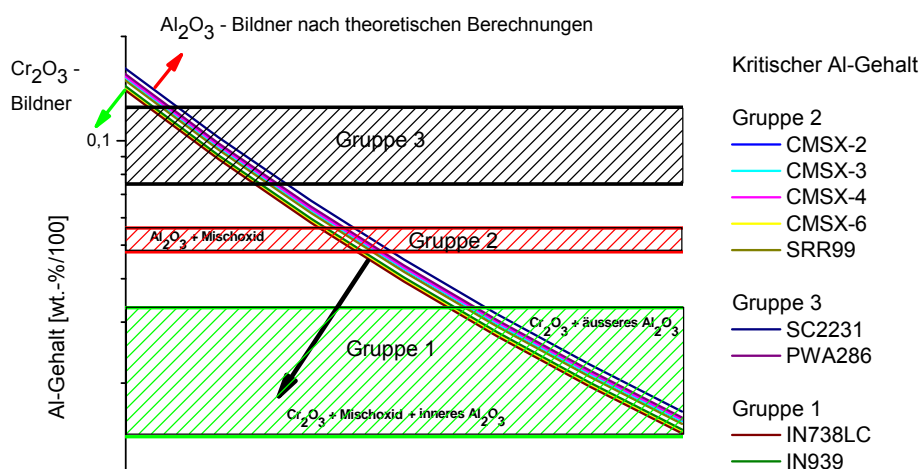


Abb. 2: Berechnete kritische Al-Konzentration zur Bildung einer schützenden  $Al_2O_3$  – Schicht (äußere Oxidation) für ausgewählte Ni-Basislegierungen [21].

Die Gruppe 1 umfasst die kommerziellen „Chromoxid-Former“, Gruppe 2 die kommerziellen „Aluminiumoxid-Former“ und Gruppe 3 die kommerziellen „Aluminiumoxid-Former“-Spritzschichten und CVD-Coatings. Unterhalb der  $N_c$  – Kurve weisen die Legierungen der Gruppe 1 neben  $Cr_2O_3$  und Mischoxiden häufig auch Bereiche mit innerer Oxidation von Al auf, die keine Schutzwirkung besitzen (vgl. Abb. 1, linkes Bild). Oberhalb der Kurve wird ein Übergang zur geschlossenen  $Al_2O_3$  – Schicht (äußere Oxidation) mit Schutzwirkung möglich. Bei den Legierungen der Gruppe 2 findet man unterhalb der Kurve häufig Mischoxide neben dem  $Al_2O_3$ , während oberhalb eine qualitativ bessere, stöchiometrische  $Al_2O_3$  – Schicht auftritt. Das Ziel des Vorhabens lässt sich formal durch den Pfeil in Abb. 2 charakterisieren: Durch **ein Verschieben der kritischen  $N_c$  – Kurve** nach unten sollen die „**Borderline-Legierungen**“ zur Bildung einer schützenden  $Al_2O_3$  – Schicht befähigt werden, ohne dass der Al-Gehalt der Legierung selbst verändert wird. Dies soll über eine Oberflächenmodifikation mit Hilfe des Halogeneffektes an den in Tab. 1 enthaltenen Legierungen erfolgen.

Legierung	Ni	Co	Cr	Al	W	Mo	C	Ti	Ta	Fe	Andere
IN738	61.13	9.0	16.00	3.30	1.70	2.60	0.17	3.50	1.70		0.90 Nb
IN939	48.35	20	22	1.40	2.0		0.15	3.8	1.3		1.0 Nb
IN601	60.0	1.0	23.0	1.4			< 0.1			13.0	< 0.5 Si < 1 Mn < 0.5 S
IN693	Bal.		27.0 - 31.0	2.5 - 4.0			0.15	1.0		2.5-6.0	0.5 Si, 0.5 Cu 0.01 S, 0.5-2.5 Nb
CMSX-4	61.7	10.0	6.0	5.6	6.0	0.6		1.0	6.0		3.0 Re, 0.1 Hf

Tabelle 1: Zusammensetzung der untersuchten Ni-Basislegierungen (in Gew.-%).

Während der Anfangsoxidation bilden sich in den Mikroporen und Mikrorissen im Bereich der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Metallrandzone einer mit Fluor dotierten Ni-Basislegierung gasförmige Spezies (Abb. 3). Eine bevorzugte Bildung von Al-Fluoriden, deren Transport zur Oberfläche, ihr Zerfall auf Grund des steigenden Sauerstoff-Partialdruckes, die Oxidation des Al zur  $Al_2O_3$  und die – zumindest teilweise – Rückkehr des frei werdenden  $F_2$  in die Metallrandzone für einen Kreisprozess charakterisieren den Mechanismus des Modells. Mit Hilfe von **thermodynamischen Berechnungen** unter Nutzung des Programms FactSage [17] wurde untersucht, ob die Bedingungen für eine selektive Bildung von Al-Fluoriden gegeben sind. Die Rechnungen wurden für die Legierungen

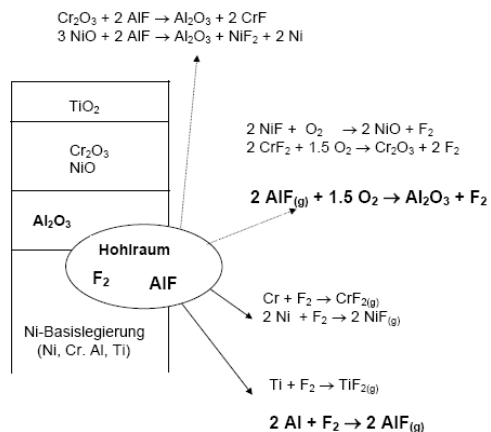


Abb. 3: Potentielle Gasphasen-Reaktionen nach dem Dotieren der Oberfläche einer Ni-Basislegierung mit Fluor und Oxidation bei hohen Temperaturen.

IN738 und IN939 durchgeführt. Die Abb. 4 zeigt die Ergebnisse für IN738 und  $1100^\circ C$ . Dabei beschreibt  $p(AlF)_{min}$  den zur Bildung von  $Al_2O_3$  erforderlichen Mindestpartialdruck für AlF, der sich für jede Temperatur mit Hilfe der kinetischen Konstante  $k_p$  für das  $Al_2O_3$  – Wachstum aus Literaturwerten berechnen lässt [22]. Der F-Effekt ist wirksam, sobald der F-Gesamtpartialdruck den Wert  $p(F)_{min}$  annimmt bzw. übersteigt. Erreicht der Partialdruck des nächstflüchtigen Metallfluorids (im vorliegenden Fall  $TiF_3$ ) den kritischen Wert  $p(AlF)_{min}$ , so wird das Fenster für den F-Effekt bei  $p(F)_{max}$  geschlossen. Die nun signifikant auftretenden anderen Metallfluoride führen dann über die konkurrierenden Reaktionen zur Bildung einer Mischoxidschicht. Der F-Effekt tritt demnach innerhalb des Fensters zwischen  $p(F)_{min}$  und  $p(F)_{max}$  auf.

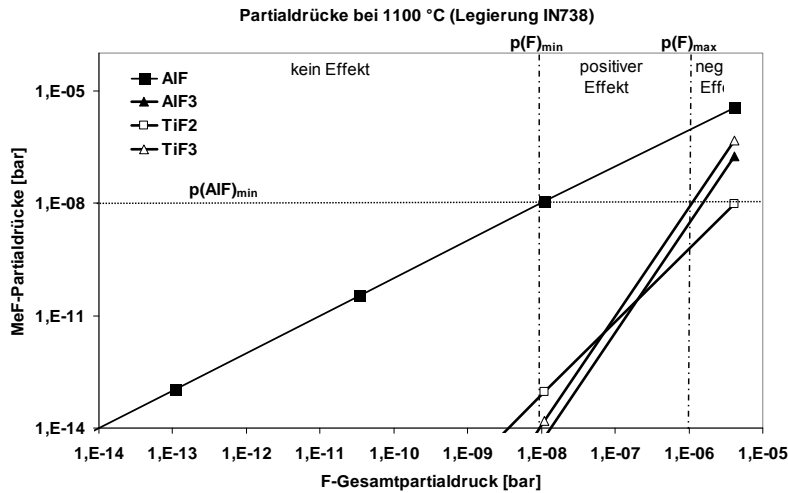


Abb. 4: Partialdrücke ausgewählter Metallfluoride in Abhängigkeit vom F-Gesamtpartialdruck für die Legierung IN738 bei der Temperatur von 1100°C (berechnet mit FactSage [17]).

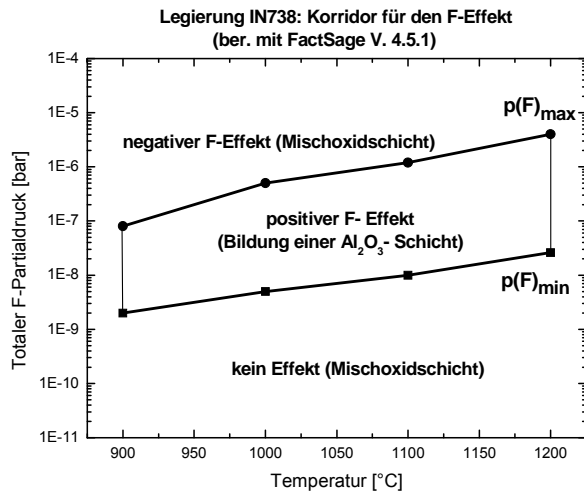


Abb. 5: Korridor für den positiven F-Effekt an der Legierung IN738 (berechnet mit FactSage [17]).

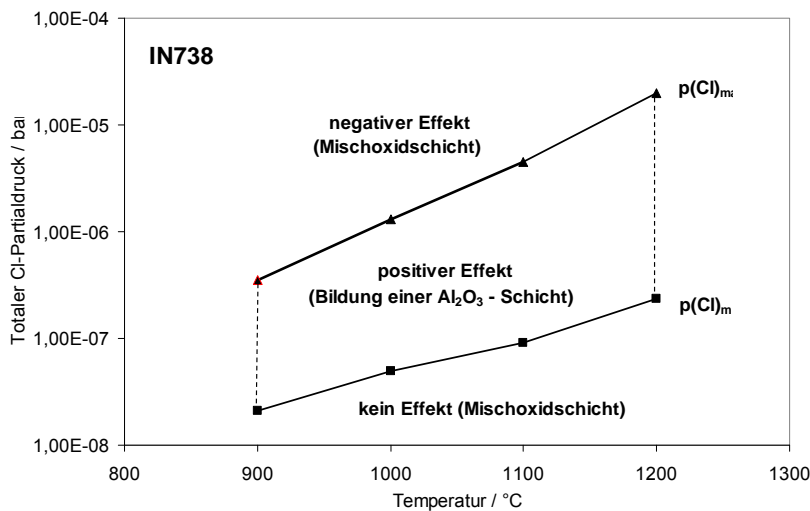


Abb. 6: Korridor für den positiven Cl-Effekt an der Legierung IN738 (berechnet mit FactSage [17]).

Trägt man die für IN738 berechneten F-„Fenster“ über die Temperatur auf, so erhält man einen Korridor für den (positiven) F-Effekt (Abb. 5). Die Berechnungen für die Legierung IN939 und Fluor ergeben ebenfalls einen Korridor. Gleichfalls vorausgesagt wird die Existenz eines Fensters für den „Cl-Effekt“  $[p(Cl)_{\min}, p(Cl)_{\max}]$  im Temperaturbereich 900-1200°C für die Legierungen IN738 (Abb.6) und IN939. Im Falle der Halogene Brom und Jod konnte kein Bereich mit selektiver Bildung von Al-Bromiden bzw. Al-Jodiden gefunden werden. Daher entfielen die Untersuchungen mit Brom und Jod. Die Existenz eines Fensters  $[p(F)_{\min}, p(F)_{\max}]$  für den erforderlichen F-Partialdruck erlaubt jedoch noch keine Angabe des äquivalenten Intervalls für den F-Gehalt  $[c(F)_{\min}, c(F)_{\max}]$  (in at.-%) an der Metalloberfläche. Die Resultate der thermodynamischen Rechnungen müssen vielmehr mittels eines **Screenings** in den **Bereich eines optimalen F-Gehaltes** übertragen werden. Dies erfordert die Verwendung eines genauen und reproduzierbaren Verfahrens zur F-Applikation. Die verwendete Beamline-Ionenimplantation zeichnet sich durch eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit aus. Die Abb. 7 zeigt die mit dem Monte Carlo-Programm T-DYN [18] berechneten F-Tiefenprofile für F-Fluenzen zwischen  $10^{16}$  und  $4 \times 10^{17}$  F cm<sup>-2</sup>. Dies entspricht einem F-Gehalt zwischen 2 und 44 at.-%, wobei das F-Maximum entsprechend der gewählten Energie in einer Tiefe von ca. 35 nm liegt.

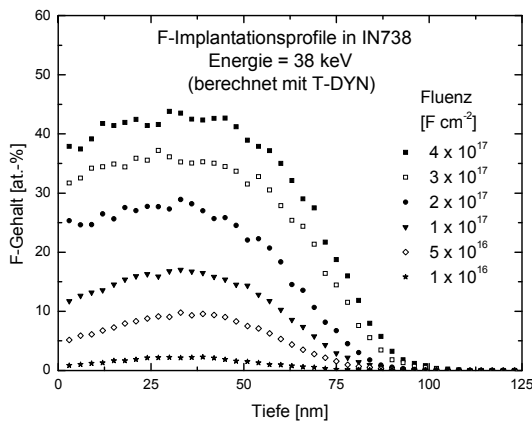


Abb. 7: F-Tiefenprofile in der Legierung IN738 für verschiedene Fluenzen bei 38 keV Ionenenergie, berechnet mit T-DYN [18].

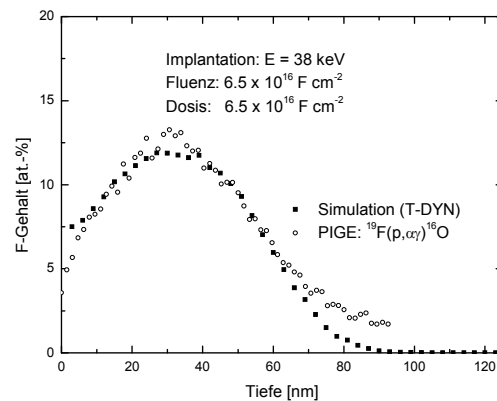


Abb. 8: F-Tiefenprofil für  $6.5 \times 10^{16}$  F cm<sup>-2</sup> /38 keV. Vergleich eines mit T-DYN [18] berechneten und eines mit PIGE erhaltenen F-Tiefenprofils.

Die Abb. 8 illustriert die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und den mit Hilfe der PIGE erhaltenen F-Implantationsprofilen. Zur Analyse dient die Kernreaktion  $^{19}\text{F}(\text{p}, \gamma)^{16}\text{O}$  mit Protonen der

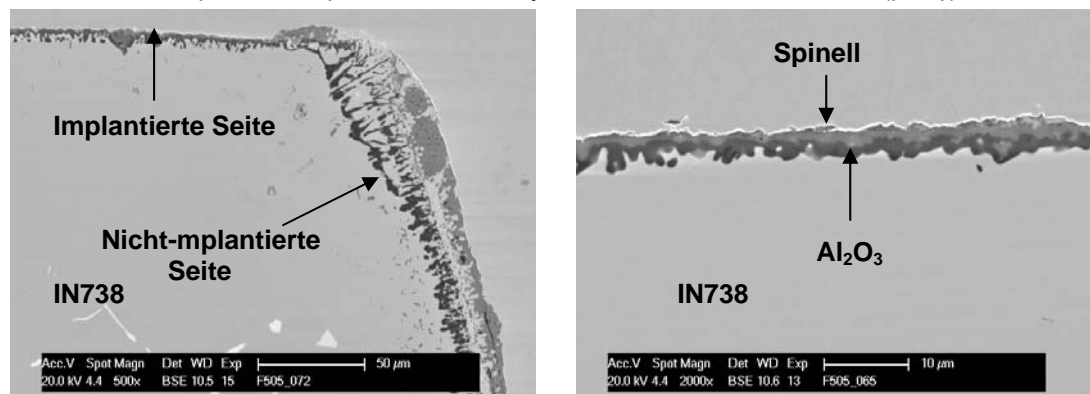


Abb. 9: Linkes Bild: Eine dünne Oxidschicht ohne Nitride bedeckt die implantierte Seite ( $4 \times 10^{17}$  F cm<sup>-2</sup>) nach Oxidation (168h/1050°C/Luft). Dagegen ausgeprägte innere Oxidation und Nitride an der nicht-implantierten Seite. Rechtes Bild: Eine Ni-Al-Spinellschicht mit darunterliegender ca. 1 µm dicker schützender Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Schicht bedecken die implantierte Seite ( $5 \times 10^{16}$  F cm<sup>-2</sup>) nach Oxidation (168h/1050°C/Luft).



Energie 484 keV, wobei die hochenergetische  $\gamma$ -Strahlung (5-7) MeV detektiert wird. Bei einer Tiefenauflösung von ca. 10 nm an der Oberfläche wird eine maximale Nachweistiefe von ca. 1.5  $\mu\text{m}$  erfasst. Für die Legierung IN738 wurde ein F-Effekt im Bereich  $5 \times 10^{16}$  bis  $4 \times 10^{17}$   $\text{F cm}^{-2}$  gefunden (vgl. Abb. 9). Im Falle längerer Oxidationszeiten bis 1000h/1050°C erweisen sich jedoch Fluenzen zwischen  $5 \times 10^{16}$  und  $10^{17}$   $\text{F cm}^{-2}$  als optimale Parameter (Abb.10). Die deutliche Massen-

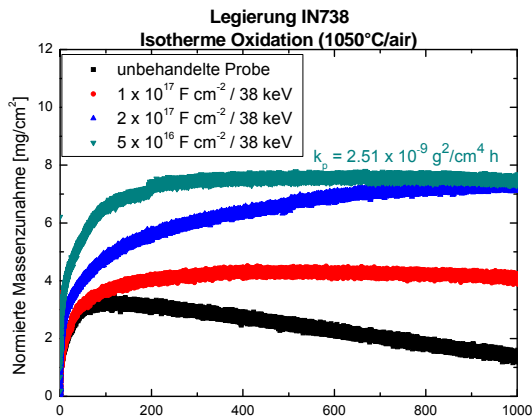


Abb. 10: Isotherme TGA-Messungen (1000h/1050°C/Luft) von mit Fluor implantierten Proben der Legierung IN738.

zunahme innerhalb der ersten 100-150 h ist vermutlich auf die Bildung von metastabilen Oxidphasen zurückzuführen. Weitere Einflüsse können durch innere Oxidation und Nitridbildung, Abplatzungen der äußeren  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – Schicht und das Verdampfen von gasförmigen Cr-Verbindungen auftreten. Die Proben mit  $5 \times 10^{16}$  und  $10^{17}$   $\text{F cm}^{-2}$  erreichen eine langsame Wachstumskinetik, wobei die letztere ab ca. 600 h einen geringen Masseverlust aufweist. Die Probe mit  $5 \times 10^{16}$   $\text{F cm}^{-2}$  zeigt ab ca. 200 h mit einem Wert von  $k_p = 2.51 \times 10^{-9} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ h}$  eine reine Aluminiumoxidkinetik. Ab ca. 950 h tritt ein leichter Masseverlust auf. Während des Abkühlens platzten die äußere  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – Schicht, Teile des Spinells und der schützenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht ab (Abb. 11-12).

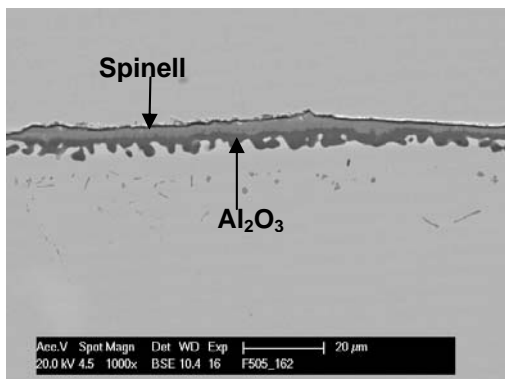


Abb. 11: Oxidschicht einer implantierten IN738-Probe ( $5 \times 10^{16}$   $\text{F cm}^{-2}$ ) nach isothermer Oxidation (TGA/1000h/1050°C)

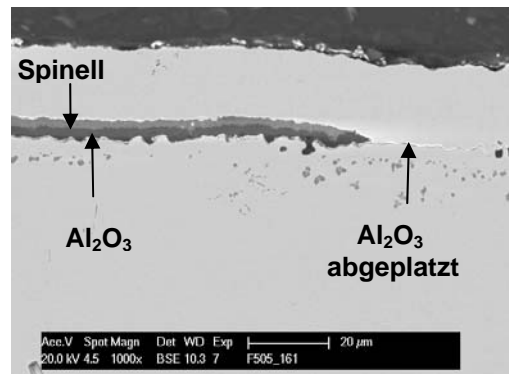


Abb. 12: Oxidschicht einer implantierten IN738-Probe ( $10^{17}$   $\text{F cm}^{-2}$ ) nach isothermer Oxidation (TGA/1000h/1050°C) mit teilweiser Abplatzung.

Die gebildete  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht zeigt äußere Oxidation (Abb. 11-12). In Abb. 11 erkennt man noch die Tendenz des Übergangs von innerer zu äußerer Oxidation des Al. Unter der Oxidschicht wurden nur sehr wenige Nitride gefunden. Den Zusammenhang zwischen dem als Resultat der thermodynamischen Berechnungen erhaltenen Fenster des F-Partialdruckes  $[p(\text{F})_{\text{min}}, p(\text{F})_{\text{max}}]$ , dem mittels Screening ermittelten Fenster der implantierten optimalen F-Gehalte  $[c(\text{F})_{\text{min}}, c(\text{F})_{\text{max}}]$  sowie dem entsprechenden Bereich der optimalen F-Fluenzen zeigt die Abb. 13 für die Legierung IN738 und 1050°C. Die schematische Darstellung in Abb. 14 veranschaulicht, warum ein vergleichsweise hoher F-Gehalt in die Werkstoffrandzone implantiert werden muss, obwohl für den Halogeneffekt nur sehr niedrige Metallhalogenidpartialdrücke notwendig sind. Der Grund hierfür ist, dass nur ein geringer Teil der F-Atome (d. h. diejenigen unmittelbar an der Kavitätsoberfläche) unter Bildung des für den Halogeneffekt notwendigen Metallhalogenids reagieren, welches das Al in die Gasphase überführt. Da die Nachdiffusion von implantierten Halogenen zur Kavitätsoberfläche extrem langsam ist (Resultat für

TiAl [15], für Ni-Basislegierungen vermutlich noch langsamer), bleibt der Partialdruck des Metallhalogenids in der Kavität weiterhin niedrig. Das im Metall verbleibende Fluor dient als Reservoir bei langen Oxidationszeiten bzw. bei der Neubildung einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht nach mechanischer Beschädigung (Selbstaushheilung).

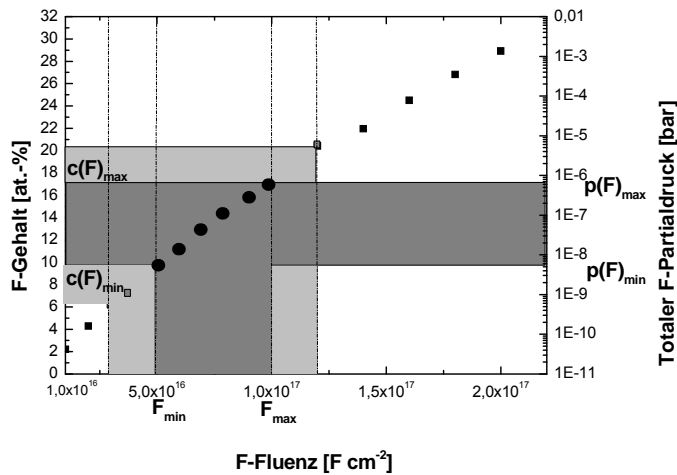


Abb. 13: Für IN738 bei 1050°C mit FactSage [17] berechnetes Fenster der F-Partialdrücke  $[p(F)_{\min}, p(F)_{\max}]$  sowie mittels Screening erhaltene Fenster der optimalen implantierten F-Gehalte  $[c(F)_{\min}, c(F)_{\max}]$  und optimalen F-Fluenzen. Der optimale Bereich ist dunkelgrau, der Übergangsbereich hellgrau markiert.

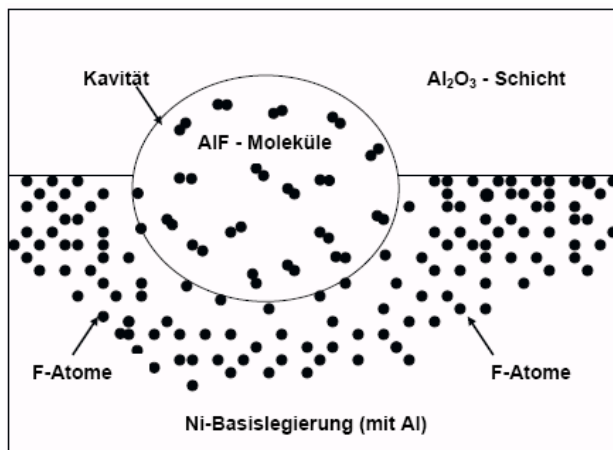


Abb. 14: Schematische Darstellung der Fluor-Anreicherung an der Grenzfläche Hohlraum-Metall.

Während bei den **Legierungen IN601 und IN939** auf Grund ihres geringen Al-Gehaltes kein F-Effekt beobachtet wurde, bildete die **Legierung CMSX-4** nach F-Implantation ( $10^{16} \text{ F cm}^{-2}$ ) bereits nach kurzer Oxidation (60h/1050°C/Luft) eine 0.5 – 1  $\mu\text{m}$  dicke **stöchiometrische  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht** auf der Metallrandzone aus (Abb. 15, linkes Bild). Darüber liegen eine ca. 0.5  $\mu\text{m}$  dicke Al-Ni-Mischoxidschicht und z. T. ein Ta- und W-haltiger Bereich der Dicke 0.5  $\mu\text{m}$ . Die äußere ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke Schicht besteht aus Al-Ni-Cr-haltigem Mischoxid. Die unbehandelte Legierung bildet dagegen eine mehrere Mikrometer dicke Oxidschicht bestehend aus einer **Al-Ni-Mischoxidschicht** auf der Metallrandzone (Abb. 15, rechtes Bild) gefolgt von einer Ta- und W-reichen Schicht, einer Al-Ni-Cr-Mischoxidschicht und darüber liegender Ni-Oxidschicht. Die äußere ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke Mischoxidschicht (Al, Ni, Cr) fehlt z. T. bei der implantierten Probe bzw. ist abgeplatzt. Der F-Effekt verringert das Oxidwachstum und verbessert die Qualität der Al-Oxidschicht.

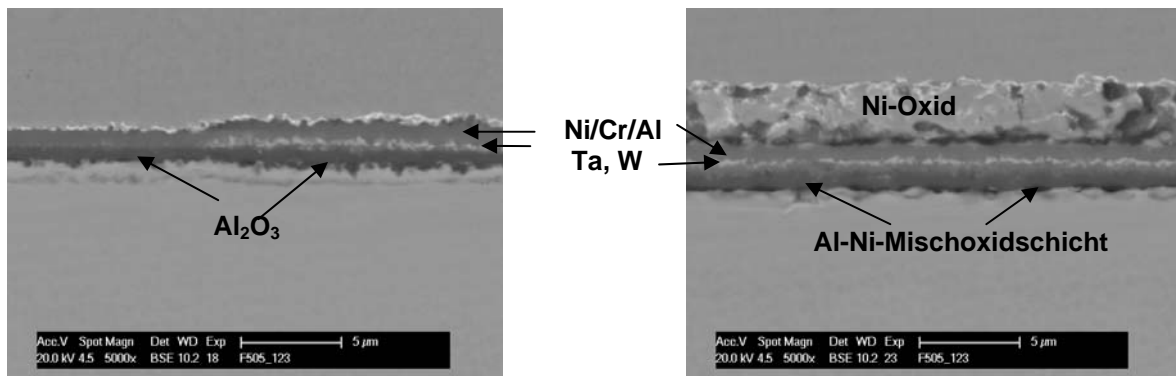


Abb. 15: Linkes Bild. Die Legierung CMSX-4 bildet nach F-Implantation ( $10^{16}$  F cm<sup>-2</sup>) und Oxidation (60h/1050°C/Luft) eine ca. 0.5 – 1 µm stöchiometrische Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rechtes Bild: An der unbehandelte Legierung wurde eine Al-Ni-Mischoxidschicht an der Metallrandzone gefunden. Die Deckschicht besteht aus Ni-Oxid.

Der oben vorausgesagte **CI-Effekt** an Ni-Basislegierungen wurde in den vorliegenden Untersuchungen erstmals beobachtet. Nach Implantation von IN738 mit  $2 \times 10^{17}$  Cl cm<sup>-2</sup> / 70 keV und Oxidation (60h/1050°C/Luft) formiert sich eine dünne (ca. 1 µm) schützende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Schicht, die von Resten der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Schicht bedeckt ist (Abb. 16). Es treten keine innere Oxidation und keine Nitride in der Metallrandzone auf.

Der mittels PIGE an implantiertem IN738 ermittelte **F-Verlust während des Aufheizens** zeigt einen deutlichen Abfall des maximalen F-Gehalts zwischen 700 und 800°C (Abb. 17) und ist offenbar auf das Abdampfen von Fluoriden der Legierungselemente zurückzuführen. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei TiAl beobachtet [13]. Nach Erreichen von 1000°C sind die verbleibenden ca. 4-5 at.% F ausreichend für eine Stabilisierung des F-Effektes.

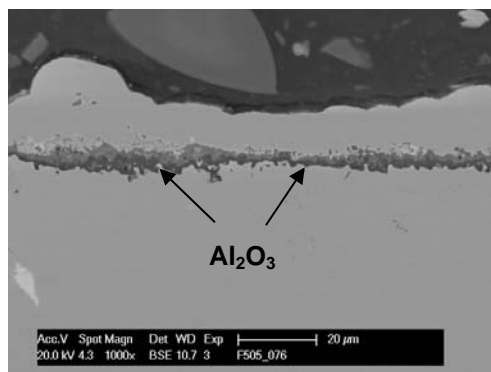


Abb. 16: CI-Effekt nach Implantation von IN738 ( $2 \times 10^{17}$  Cl cm<sup>-2</sup> / 70 keV) und Oxidation (60h/1050°C/Luft).

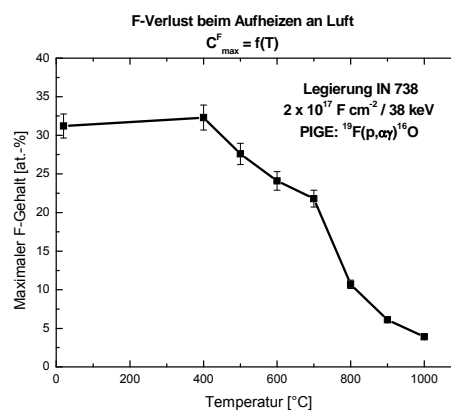


Abb. 17: Temperaturabhängigkeit des maximalen F-Gehaltes während des Aufheizens (erhalten mit PIGE).

Eine bessere Haftung der schützenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Schicht bei zyklischer Oxidation ist Voraussetzung für einen späteren technischen Einsatz. Daher wurde – in Ergänzung des Arbeitsplans – in einigen ersten Vorversuchen der F-Effekt mit dem reaktiven Elemente (RE) - Effekt [23-24] kombiniert. Im Anschluss an T-DYN-Simulationen der Doppelimplantation von Y und F bzw. F und Y sowie ausgewählten Implantationen an IN738 konnte für bestimmte Parameter eine bessere Haftfähigkeit erreicht werden (Abb. 18).

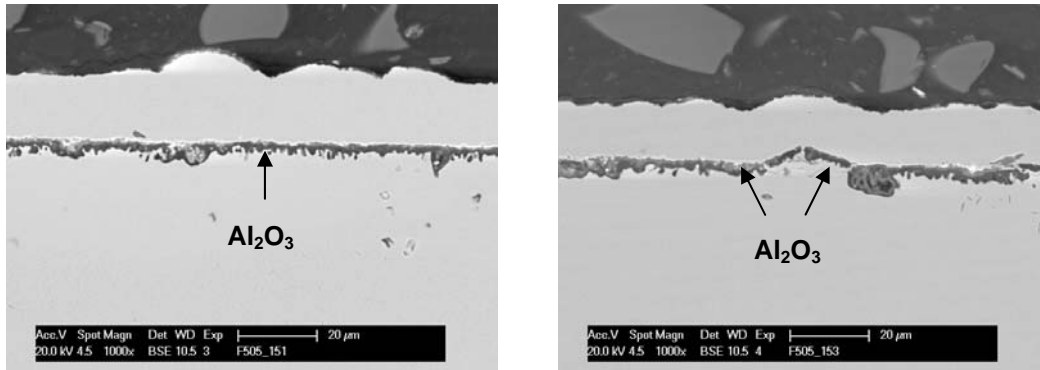


Abb. 18: Linkes Bild: Gut haftende extern wachsende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht (1  $\mu\text{m}$ ) - darüber 0.5  $\mu\text{m}$  Spinel - an mit Y und F implantiertem IN738 nach Oxidation (60h/1050°C/Luft). Implantation: 1.  $4 \times 10^{16} \text{ Y cm}^{-2} / 110 \text{ keV}$ , 2.  $1 \times 10^{17} \text{ F cm}^{-2} / 38 \text{ keV}$ . Rechtes Bild : Teilweise Ablösung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht. Implantation: 1.  $10^{16} \text{ Y cm}^{-2} / 110 \text{ keV}$ , 2.  $1 \times 10^{17} \text{ F cm}^{-2} / 38 \text{ keV}$ .

Dabei wurden F- Fluenzen von  $5 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$  und  $2 \times 10^{17} \text{ F cm}^{-2}$  gewählt, während die Y-Fluenzen zwischen  $1 \times 10^{16}$  und  $6 \times 10^{16} \text{ Y cm}^{-2}$  variierten. Die Ergebnisse verdeutlichen das Potential einer Kombination von Halogen- und reaktivem Elemente-Effekt. Eine weitere Optimierung ist jedoch erforderlich. Auch sollten weitere RE (Hf, Cer ..) hinsichtlich ihrer Eignung untersucht werden.

#### 2.4 Stellungnahme zur wirtschaftlichen Verwertbarkeit

Ni-Basislegierungen werden in großem Umfang als Werkstoffe für Turbinenschaufeln eingesetzt. Der Halogeneffekt als innovative Alternative zu den herkömmlichen Verfahren wie Alitierung oder dem Auftragen von Al-haltigen Coatings stösst auf reges Interesse der Industrie. So wurden viele der in diesem Projekt untersuchten Ni-Basislegierungen kostenlos durch die Industrie (Siemens, Rolls-Royce, Haldor Topsoe) zu Verfügung gestellt. Bis zur technischen Anwendung sind jedoch noch wichtige fundamentale Fragestellungen zu beantworten:

- Wie kann eine bessere Haftfähigkeit der schützenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht bei zyklischer Oxidation erreicht werden?
- Führt die Kombination von F- und reaktivem Elemente-Effekt zur Erreichung dieses Zieles?
- Welches reaktive Element zeigt die besten Ergebnisse?
- Ist auch der Cl-Effekt mit dem reaktiven Elemente-Effekt kombinierbar?
- Welche alternativen Verfahren zur F- bzw. Cl-Applikation kommen in Betracht?
- Welche alternativen Verfahren sind für das Einbringen der reaktiven Elemente geeignet?
- Gibt es Unterschiede zwischen der Oberflächenmodifizierung mit reaktiven Elementen und ihrer Zulegierung?
- Wirkt der Oxidationsschutz auch in feuchter Atmosphäre?
- Welchen Einfluss besitzt schwefelhaltige Atmosphäre?
- Inwieweit können kleinere mechanische Beschädigungen der Oxidschicht von selbst „ausgeheilt“ werden?

#### 2.5 Beiträge zu den Ergebnissen des Projektes

Wie bereits im Antrag konzipiert, war das Projekt nur durch eine enge interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen dem Karl-Winnacker-Institut (KWI) der Dechema e. V. und dem Institut für Kernphysik (IKF) der Johann Wolfgang Goethe – Universität Frankfurt am Main erfolgreich zu

bearbeiten. Im KWI erfolgten durch den Projektbearbeiter – Herrn Dr. Zschau - die Probenpräparation, und die umfangreichen Oxidationsversuche an den implantierten Proben. Gleichfalls am KWI wurden die thermodynamischen Rechnungen mit dem Programm FactSage, die Untersuchungen mit metallografischen Verfahren (fotografische Dokumentation, Anfertigen von Querschliffen) sowie die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop einschließlich der EDX-Analyse durchgeführt. Die Implantationen wurden durch den Projektbearbeiter selbständig am Implanter des IKF ausgeführt, ebenso alle PIGE-Messungen am Van de Graaff-Teilchenbeschleuniger zur Bestimmung der Fluortiefenprofile. Die Monte Carlo-Rechnungen zur Modellierung und Planung der Ionenimplantation und Ermittlung optimaler Implantationsparameter wurden ebenfalls mit dem am IKF verfügbaren Softwarepaket T-DYN durchgeführt.

Die sehr guten persönlichen Kontakte von Herrn Dr. Zschau zu Beschleunigerlabors und seine langjährigen Erfahrungen mit Ionenstrahlmethoden waren die Voraussetzungen, um das Projekt in der zur Verfügung stehenden Zeit erfolgreich zu bearbeiten. An dieser Stelle sei den Herren Prof. R. Dörner und Dr. L. Schmidt sowie den Kollegen des Beschleunigerlabors des IKF um Herrn Dr. Stiebing für die Bereitstellung von Strahlzeit zum Implantieren und Analysieren sowie für die Nutzung der Computerprogramme herzlich gedankt.

## 2.6 Qualifizierungen

Es erfolgten keine wissenschaftlichen Qualifizierungen.

## 3. Zusammenfassung

Als häufig für Turbinenschaufeln verwendete Werkstoffe sind die Ni-Basislegierungen mit einem Al-Gehalt von kleiner 10 Gew.-% Temperaturen von 1000°C – 1200°C ausgesetzt. Die ungeschützte Legierung bildet an der Oberfläche bereits nach kurzer Zeit eine mehrphasige Oxidschicht, die durch innere Oxidation von Al charakterisiert wird und keinen ausreichenden Oxidationsschutz bietet. Der Stand der Technik besteht im Auftragen von Al-reichen Coatings und Spritzschichten, welche bei Temperaturen ab 1000°C eine schützende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Schicht bilden. Ein alternatives Verfahren unter Verwendung des Halogeneffektes wurde in diesem Projekt vorgeschlagen und untersucht. Auf Grund der guten Erfahrungen beim TiAl wurde vorwiegend mit Fluor gearbeitet. Die gezielte Dotierung der oberflächennahen Region mit Fluor führte zur selektiven Bildung von Al-Fluoriden, die nach ihrem Transport zur Oberfläche zerfielen, wobei das Al oxidiert wurde. Die künstliche Erhöhung der Al-Aktivität an der Oberfläche mit Hilfe des F-Effektes stimulierte somit die Bildung einer dünnen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Schutzschicht. Die erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Thermodynamische Berechnungen sagten die Existenz eines Korridors für den F- und Cl-Effekt für die Legierungen IN738 und IN939 für Temperaturen von 900-1200°C voraus. Der F-Effekt wurde als der effektivere ermittelt. Für einen Br- und Jod-Effekt konnten keine Fenster bzw. Korridore ermittelt werden.
2. Die Konversion des thermodynamisch postulierten Bereichs für den F-Gesamtpartialdruck in einen F-Gehalt (in at.-%) erfolgte mittels eines Screenings.
3. Die Beamline-Ionenimplantation erlaubte eine genau definierte und reproduzierbare F-Dotierung. Die mittels Monte Carlo-Simulation berechneten F-Tiefenprofile ermöglichten eine Vorhersage der experimentellen Profile bei den gegebenen Implantationsparametern Fluenz und Energie. Mit Hilfe der zerstörungsfreien PIGE-Technik wurden die F-Profile verifiziert.
4. Das systematische Screening ergab für die Legierung IN738 optimale Implantationsparameter im Bereich  $5 \times 10^{16}$  und  $1 \times 10^{17}$  F cm<sup>-2</sup> bei 38 keV. Dies entsprach einer F-

Konzentration von ca. 9 – 17 at.-% im Maximum des Implantationsprofils. Bei 1050°C bildete sich eine dünne schützende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Schicht, die von einer dünnen Ni-Al-Spinellschicht bedeckt wurde. Die Nitridbildung in der Metallrandzone wurde unterdrückt.

5. Bei einer Temperatur von 1050°C zeigte die isotherme Oxidation mit simultaner TGA (1000h/1050°C/Luft) – nach anfänglicher starker Massenzunahme auf Grund der Bildung metastabiler Oxidphasen – für IN738 den Übergang zur Aluminiumoxidkinetik. Teilweise wurde ein Abplatzen der äußeren porösen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Schicht beobachtet.
6. Die optimalen Implantationsparameter für die Legierung CMSX-4 wurden mit 10<sup>16</sup> bis 5x10<sup>16</sup> F cm<sup>-2</sup> und 38 keV gefunden. Dies entsprach einem maximalen F-Gehalt von 2-8 at.-%.
7. Der Cl-Effekt konnte erstmals experimentell bestätigt werden bei einer optimalen Parameterkombination für IN738 von 2 x 10<sup>17</sup> Cl cm<sup>-2</sup> / 70 keV. Dies entsprach einem Cl-Gehalt von 23-25 at.-% im Maximum des Implantationsprofils.
8. Der F-Gehalt ging während des Aufheizens auf 1000°C auf Werte von ca. 4-5 at.-% zurück.
9. Beim Abkühlvorgang wurde ein teilweises Abplatzen der schützenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Schicht beobachtet. Durch eine Kombination von F- und reaktivem Elemente – Effekt wurde in ersten Vorversuchen eine bessere Haftung bei zyklischer Oxidation erreicht. In einem Nachfolgevorhaben sollten auf dieser Basis die Grundlagen für den späteren technischen Einsatz geklärt werden.

## Literatur

- 1 B.A. Pint, J.R. DiStefano and I.G. Wright: Oxidation resistance: One barrier to moving beyond Ni-base superalloys. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 415, Issues 1-2, 15 January 2006, Pages 255-263.
- 2 L. Singheiser, R. Steinbrech, W.J. Quadackers, D. Clemens, B. Siebert: Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Applications- Failure Mechanisms and Life Prediction. 6<sup>th</sup> Liege Conference on Mat. For Adv. Power Engng., 5-7 Oct. 1998, Liege, B, Proc. Europ. Comm., Edt. J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P.J. Ennis, vol. II, p. 977 – 996.
- 3 R. Munoz-Arroyo, D. Clemens, F. Tietz, R. Anton, J. Quadackers, L. Singheiser: Influence of Composition and Phase Distribution on the Oxidation Behaviour of NiCoCrAlY Alloys. *High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, 22 -26 May 2000, Les Embiez, F., *Materials Science forum*, Vols. 369-372 (2001) 165 – 172.
- 4 H. Li, X. F. Son, J. G. LA, Z. Y. Zhang, T. Jim, H. R. Guan, and Z. Q. Hu: Oxidation Behavior of a Single-Crystal Ni-Base Superalloy in Air. I: At 800 and 900°C. *Oxidation of Metals* 59 (2003) no. 5/6 p. 591-605.
- 5 C. Leyens, U. Schulz, K. Fritscher: Oxidation and lifetime of PYSZ and CeSZ coated Ni-base substrates with MCrAlY bond layers. *MICROSCOPY OF OXIDATION* (2003) p. 229-234.
- 6 W. Beele, N. Czech, W.J. Quadackers, W. Stamm: Long term oxidation tests on a Re-containing MCrAlY- coating. Abstract, International conference on Metallurgical coatings and thin films. ICMCTF 97, San Diego, 21-25 April 1997, *Proceedings in Surface and Coatings Technology* 94/95 (1997) 41-45.
- 7 Quadackers, W.J. , Shemet, V., Sebold D., Anton R., Wessel E., Singheiser L. Oxidation Characteristics of a Platinized MCrAlY Bond Coat for TBC Systems during Cyclic Oxidation at 1000°C. *Surface & Coatings Technology* 1 (2005), 77-82.
- 8 D. Strauss, G. Müller, G. Schumacher, V. Engelko, W. Stamm, D. Clemens, W.J. Quadackers:

- Oxide Scale Growth on MCrAlY bond Coatings after Pulsed Electron Beam Treatment and Deposition of EBPVD-TBC. *Surface and Coatings Technology*, 135 (2001) 196 – 201.
- 9 J. Toscano, R. Vaßen, A. Gil, M. Subanovic, D. Naumenko, L. Singheiser, W.J. Quadakkers: Parameters Affecting TGO Growth and Adherence on MCrAlY-Bond Coats for TBC's. ICMCTF-2006, Presentation No. A1-1-4, Paper No. 785, *Surface and Coatings Technology*.
  - 10 P. Kofstad: *High Temperature Oxidation of Metals*, Elsevier, New York, 1988.
  - 11 A. Donchev, B. Gleeson, M. Schütze: Thermodynamic Considerations of the Beneficial Effect of Halogens on the Oxidation Resistance of TiAl-Based Alloys. *Intermetallics* 11 (2003) no. 5 p. 387.
  - 12 H.-E. Zschau, V. Gauthier, M. Schütze, H. Baumann, K. Bethge: Investigation of the Fluorine Microalloying Effect in the Oxidation of TiAl at 900°C in Air. *Proc. Internat. Symposium Turbomat, Bonn, 17.-19.6.2002*, 210-214.
  - 13 Hans-Eberhard Zschau, Michael Schütze, Horst Baumann, Klaus Bethge: The Quantitative Role of Surface Doped Fluorine for the Improvement of Oxidation Resistance of TiAl in Air. *Materials Science Forum* 461-464 (2004) 505.
  - 14 H.-E. Zschau, M. Schütze, "Formation of a protective Alumina Layer by Fluorine Doping of Titanium Aluminide Surfaces", *Proceedings 11. World Conference on Ti (Ti-2007) in Kyoto (3.-7.6.2007)*, 1695-1698.
  - 15 H.-E. Zschau, M. Schütze, H. Baumann and K. Bethge, "Surface modification of titanium aluminides with fluorine to improve their application for high temperature service conditions". *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res., B* 257 (2007), 383-387.
  - 16 M. Schütze, H.-E. Zschau: Zwischenbericht zum DFG-Projekt SCHU 729/18-1, 2008.
  - 17 Programmsystem FactSage Version 4.5.1 Fa. GTT, Herzogenrath.
  - 18 J. Biersack, „TRIM-DYNAMIC applied to marker broadening and SIMS depth profiling”, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res., B* 153 (1999), 398-409.
  - 19 J. R. Tesmer, M. Nastasi (Eds.), *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Materials Research Society, Pittsburgh 1995, PA, USA.
  - 20 D. P. Whittle: Spalling of protective oxide scales. *Oxidation of Metals*, 4 (1972) 171-179.
  - 21 H.-E. Zschau, D. Renusch, P. Masset and M. Schütze  
A new concept of oxidation protection of Ni-base alloys by using the halogen effect. *Materials at High Temperatures* 26, No. 1 (2009) 85-89.
  - 22 J. W. Fergus, Review of the effect of alloy composition on the growth rates of scales formed during oxidation of gamma titanium aluminide alloys. *J. Materials Science and Engineering A338* (2002) 108-125.
  - 23 P. Y. Hou, J. Stringer, *Oxidation of Metals*, 38 (1992) 323.
  - 24 P. Y. Hou, J. Stringer, *Mater Sci. Eng. A202* 1995) 1.