

**Oxidationsschutz und Erhaltung der  
mechanischen Eigenschaften von  
Titanaluminiden durch Kombination von CVD-  
Beschichtung und Halogeneffekt**

---

## Zusammenfassung

Titanaluminide besitzen eine halb so hohe Dichte wie Nickelbasislegierungen und neu entwickelte Legierungen weisen ausgezeichnete mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen auf. Sie sind damit hervorragend als Werkstoff für oszillierende und rotierende Komponenten wie Turbinenschaufeln geeignet. Allerdings ist die Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb von 750°C auf Grund der Bildung eines nicht schützenden Mischoxids nicht ausreichend, so dass in diesem Projekt eine Schutzschicht zur Erweiterung des Einsatzgebietes der Titanaluminide entwickelt wurde. Diese Schicht muss nicht nur die Oxidationsbeständigkeit verbessern sondern auch den Erhalt der mechanischen Eigenschaften von Titanaluminiden nach thermischer Exposition gewährleisten.

Mit Hilfe der Pulverpackbeschichtung ist es gelungen die aluminium-reiche  $\gamma$ -TiAl-Phase auf der Substratoberfläche anzureichern. Dazu sind eine Prozessführung auf Basis des Verständnisses der thermodynamischen Grundlagen und Aluminium-Aktivitäten im System unabdingbar. Die applizierte Schicht erhöht die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit und vermindert die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff und Stickstoff in das Material signifikant.

Zur Nutzung des Fluor-Effekts wurden die beschichteten und unbeschichteten Proben mit der Plasma-Immersion-Ionen-Implantation ( $PI^3$ ) mit Fluor im Randbereich angereichert. Dies erhöht die Bildung von  $Al_2O_3$  und verbessert das Oxidationsverhalten weiter.

Die beschichteten und unbeschichteten sowie fluorierten Proben wurden sowohl in Laborluft als auch in synthetischer Luft mit 0,5%  $SO_2$  bei 900°C für 1000°C untersucht. In beiden Atmosphären zeigt der unbeschichtete mit oder ohne Fluor-Behandlung eine sehr schlechte Beständigkeit. Auf Grund der Mischoxid-Bildung ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) kommt es großflächig zu Abplatzungen und damit zu einem schnell fortschreitenden Angriff des Werkstoffs. Durch die Beschichtung konnte die Oxidationsbeständigkeit unter den untersuchten Bedingungen signifikant verbessert werden. Nach 1000 h Versuchszeit wird der Werkstoff weiterhin durch eine dünne Aluminiumoxidschicht geschützt, die sich auf der reinen  $\gamma$ -TiAl-Phase gebildet hat. Die Korrosionsversuche in der  $SO_2$ -haltigen Atmosphäre dient dazu die korrosive Atmosphäre in einer Flugturbine zu simulieren. Der beschichtete TNM-B1 zeigt unter diesen Bedingungen ebenfalls ein ausgezeichnetes Korrosionsverhalten, so dass eine Lebensdauer >1000 h erreichbar ist.

Mit den Beschichtungen sollte allerdings nicht nur die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit verbessert werden, sondern der Verlust der mechanischen Festigkeit durch die Sauerstoffversprödung vermindert werden. Dazu wurden 4-Punkt Biegeversuche nach den verschiedenen Beschichtungen und Oxidationszeiten durchgeführt. Der unbeschichtete Werkstoff zeigt einen signifikanten Verlust der mechanischen Eigenschaften nach 1000 h Versuchszeit bei 900°C. Wohingegen der beschichtete Werkstoff nach einer durch den Beschichtungsprozess bedingten Abnahme der Eigenschaften, die ungefähr den Werten des unbeschichteten Werkstoffs nach 100 h Oxidation entspricht, im weiteren Verlauf der Oxidation konstant und damit sehr gut berechenbar bleibt.

Das Konzept einer reinen  $\gamma$ -TiAl-Schutzschicht gegen Sauerstoffversprödung und als Oxidations- und Korrosionsschutz konnte durch diese Arbeit bestätigt und optimiert werden, so dass es möglich wird die Titanaluminide mit dem technischen Schutzkonzept auch bei Temperaturen oberhalb von 750°C einzusetzen.

**„Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.“**

## Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrages

Im durchgeführten Forschungsprojekt wurde die Herstellung einer leistungsfähigen aluminium-reichen CVD-Beschichtung samt Fluordotierung der Oberfläche zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit und dem Erhalt der mechanischen Eigenschaften angestrebt. Der im Vorgängerprojekt „ACETAL“ entwickelte Ansatz soll für die technische Anwendung entwickelt und optimiert werden. Dazu wurden folgende Lösungsansätze verfolgt:

1. Weiterentwicklung und Optimierung (Schichtdicke, Zusammensetzung, Korrosionsbeständigkeit) einer mittels MOCVD aufgetragenen aluminium-reichen  $\gamma$ -TiAl Schicht.

**Ergebnis:** Eine Abscheidung von reinem Aluminium ist mit Aluminiumacetylacetonat als Precursor aufgrund der bereits bestehenden Al-O-Bindungen im Precursormolekül nicht möglich. Stattdessen findet eine direkte Aufbringung einer Aluminiumoxidschicht statt. Eine reine Al-Abscheidung wäre theoretisch mit Al-Alkylen möglich, die aber aufgrund der stark pyrophoren Eigenschaften auch im kleinen Labormaßstab sicherheitstechnisch nicht umsetzbar ist. Daher wurde als Vergleichswert industriell Aluminium abgeschieden. Trotz des Einsatzes der gefährlicheren Al-Alkyle als Precursor konnten aber auch hier keine reinen Aluminiumschichten aufgebracht werden. Im Rahmen des projektbegleitenden Ausschusses wird ein Upscaling des MOCVD-Verfahrens von der Industrie wegen der gefährlichen Handhabbarkeit der nötigen Precursoren als kritisch angesehen. Deshalb soll das einfachere und besser handhabbare Pulverpackverfahren weiter verfolgt. Damit konnten im Projekt sehr gute Schichten entwickelt werden. So konnte mit Hilfe des Pulverpackverfahrens aluminium-reiche Schichten auf das TiAl-Substrat aufgebracht werden. Je geringer hierbei die chemische Al-Aktivität des gewählten Cr-Al-Pulvers ( $\text{Al} > \text{Cr44Al} > \text{Cr30Al} > \text{Cr20Al}$ ) ist, desto dünner ist die gesamte Schicht und umso geringer werden die Anteile der spröden aluminium-reichen Phasen  $\text{TiAl}_3$  und  $\text{TiAl}_2$ , bis sie schlussendlich gar nicht mehr auftreten. Mit Cr20Al als Masteralloy-Pulver konnte unter Zuhilfenahme thermodynamischer Berechnungen erstmalig eine designte reine aluminium-reiche  $\gamma$ -TiAl Schicht erzeugt werden.

2. Nachweis der verbesserten Schutzwirkung beschichteter Proben in verschiedenen Atmosphären (Oxidationsversuche bei 900°C für bis zu 1000 h in Laborluft und Korrosionsversuche bei 900°C für bis zu 1000 h in 0,5%  $\text{SO}_2$ /synthetische Luft).

**Ergebnis:** Zum Vergleich wurden jeweils beschichtete und unbeschichtete Werkstoffe untersucht. Der TNM-B1 zeigt in beiden Atmosphären eine sehr schlechte Beständigkeit. Auf der Oberfläche hat sich ein dickes, nicht schützendes Mischoxid aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  gebildet. Im Gegensatz dazu verbessert die optimierte Beschichtung auf dem TNM-B1 die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit signifikant. Gleichzeitig konnte die Sauerstoffversprödung bei langen Oxidationszeiten stark vermindert werden.

## Verwendung der Zuwendung und Einsatz von Personal

Die Bearbeitung des Projektes am DECHEMA-Forschungsinstitut erfolgte Vollzeit durch eine wissenschaftliche Mitarbeiterin, die alle Arbeiten im Projekt begleitete oder selbst durchführte. Im Verlauf wurden weder Geräte mit einem Beschaffungswert über 2500,- Euro noch Leistungen Dritter benötigt. In ähnlicher Weise wurden die Arbeiten am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf durch einen wissenschaftlichen Mitarbeiter koordiniert und durchgeführt.

## Nutzen einzelner Ergebnisse für kleine und mittelständische Unternehmen

Die entwickelte Oxidations- und Versprödungsschutzschicht auf Basis von  $\gamma$ -TiAl ermöglicht den Einsatz von Titanaluminiden bei Temperaturen oberhalb von 750°C. Dementsprechend ist zu erwarten, dass sich Branchen, wie zum Beispiel die Luftfahrtindustrie oder Automobilbranche, an die beteiligten kleinen und mittelständischen Unternehmen aus den Bereichen Werkstoffe, Werkstoffauswahl, Beschichtungstechnik und Beratung wenden, um dieses Know-How umzusetzen. Durch die Kenntnis der geeigneten Beschichtungsmaßnahmen gegen Versprödung und Oxidation von Titanaluminiden bei hohen Temperaturen (>750°C) können Zuliefererunternehmen, wie beispielsweise TITAL GmbH oder InnCoa GmbH, nicht nur national, sondern auch international ihre Wettbewerbsfähigkeit steigern und durch Verwertung einer Produktneuheit neue Anwendungen gemeinsam mit der Großindustrie umsetzen.

Die entwickelte Schutzschicht für Titanaluminide resultiert zudem nicht nur in erweiterten Einsatzgebieten für die Luftfahrtindustrie, sondern auch in neuen Einsatzgebieten im Bereich oszillierender und rotierender Komponenten, die sich durch eine hohe Festigkeit gegenüber zeit- und temperaturabhängiger plastischer Verformung unter Last auszeichnen, wie zum Beispiel im stationären Gasturbinen- oder im Automobilbereich. So könnten auch Turboladerräder aus  $\gamma$ -TiAl-Legierungen das Abgasbehandlungssystem deutlich vereinfachen. Der Einsatz von Titanaluminiden für bewegte Teile zieht immer auch Materialeinsparungen in der Peripherie der Komponente zum Beispiel in den Aufhängungen nach sich. Zum Beispiel wäre es durch ein leichtes Pleuel möglich Ausgleichsnockenwellen einzusparen. Insgesamt wird somit auf Basis von vorwettbewerblichen Kenntnissen und Zugang zu den Beschichtungsparametern für die Modifizierung von Titanaluminid-Bauteilen zum Versprödungs- und Oxidationsschutz bei höheren Temperaturen die Wettbewerbsfähigkeit von kleinen und mittelständischen Unternehmen erhöht. Durch den direkten Wissenstransfer im projektbegleitenden Ausschuss konnten die teilnehmenden kleinen und mittelständischen Unternehmen während der Projektlaufzeit einen weltweiten Technologievorsprung erlangen.

Durch die im projektbegleitenden Ausschuss mitarbeitenden Unternehmen wurde zudem die Praxisrelevanz fortlaufend gewährleistet und es konnte der zur Verfügung gestellte Erfahrungsschatz der Unternehmen zum Gelingen der angestrebten Forschungsergebnisse genutzt werden. Die kleinen und mittelständischen Unternehmen, die meist als Zulieferer agieren, kennen die Anforderungen der größeren Unternehmen, die beispielsweise Triebwerke herstellen. Somit können gerade auch die kleinen und mittelständischen Unternehmen einen erheblichen Beitrag zur erfolgreichen Umsetzung leisten.

## Begründung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Die gesamte Bearbeitung des Projektes wird durch eine wissenschaftliche Mitarbeiterin durchgeführt. Aufgrund der Vielfältigkeit der Arbeit mit Literaturrecherche, Neuaufbau einer Versuchsanlage, Beschichtungs- und Fluorierungsversuchen, thermodynamischen Berechnungen, Hochtemperaturoxidations-versuchen und mechanischen Versuchen, sowie deren Auswertung und Beurteilung ist die Stelle des wissenschaftlichen Mitarbeiters notwendig und angemessen.

Der Techniker ist als Unterstützung bei der Prozessentwicklung, Probenvorbereitung und Analytik in Zusammenhang mit der wissenschaftlichen Arbeit notwendig und angemessen. Zudem unterstützt der Techniker den wissenschaftlichen Mitarbeiter bei der metallographischen Präparation beziehungsweise bei der metallkundlichen Nachuntersuchung mittels REM/EDX und ESMA.

## Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum
Während der Laufzeit	Maßnahme A: Projektbegleitender Ausschuss	Vorstellung und ausführliche Diskussion der neuen, praxisbezogenen Forschungsergebnisse mit einheimischen klein- und mittelständischen Unternehmen; unmittelbare Weitergabe der Ergebnisse an die interessierten Industriepartner	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Kick-off Meeting: Vorstellung des Projektes und Diskussion der geplanten Arbeiten</li> <li>2. Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Diskussion über das weitere Vorgehen</li> <li>3. Abschlusspräsentation und Diskussion aller erzielten Ergebnisse</li> </ol>	<p>15.04.2013</p> <p>29.10.2013 / 22.05.2014 / 12.11.2014 / Juni 2015</p> <p>September 2015</p>
	Maßnahme B: Präsentation im Internet bzw. auf dem Stiftungstag des DFI	Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit	während der Laufzeit des Forschungsvorhabens werden die Ergebnisse auf der Internetseite bzw. auf dem Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts präsentiert	<p>11.12.2013, 10.12.2014</p> <p>09.12.2015</p>
	Maßnahme C: Weiterbildungskurse und Lehrveranstaltungen	Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit	Umsetzung der Ergebnisse bei den im Hause der Forschungsstelle durchgeführten Weiterbildungskursen und Lehrveranstaltung für Forschungs- und Industrieunternehmen	gegen Projektende (2015)
	Maßnahme D: Arbeitskreise	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Veröffentlichung der Ergebnisse in den entsprechenden Arbeitskreisen der DECHEMA e.V., der GfKORR e.V., der DGO e.V.	fortlaufend
	Maßnahme E: Veröffentlichung	Diskussion und Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Posterpräsentation auf der Intermetallics 2013 (Kloster Banz, Deutschland), Präsentation auf der Eurocorr 2014 (Pisa, Italien)	<p>30.09.-04.10.2013,</p> <p>08.-12.09.2014</p>
	Maßnahme F: Zeitschriftenbeitrag	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Präsentation der Ergebnisse in Fachorganen und anwendungsbezogenen Zeitschriften: Artikel in Intermetallics (Grüters, J. and Galetz, M.C.: Intermetallics 60 (2015) 19-27)	Dezember 2014/Januar 2015, Ende 2015
Nach Abschluss des Vorhabens	Maßnahme G:	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und für die allgemeine Öffentlichkeit	Der Schlussbericht wird der interessierten Öffentlichkeit in gebundener Form sowie auf der Internetseite der DECHEMA e.V. zur Verfügung gestellt.	Ende 2015
	Maßnahme H: Prototyp: Beratung der Unternehmen bei Umsetzung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Bericht im ProcessNet- Arbeitsausschuss: „Materials Engineering“  ACHEMA	<p>Ende 2015</p> <p>Juni 2015</p>

## Zusammenstellung aller Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen

### Poster

- J. Grüters, M.C. Galetz, M. Schütze, „Combination of CVD coatings and halogen effect to prevent high-temperature embrittlement in titanium aluminides, *Intermetallics* 2013, 30.09.-04.10.13, Kloster Banz
- J. Grüters, M.C. Galetz, M. Schütze, „Inhibition of high-temperature embrittlement in titanium aluminides by designed pack cementation coatings and the halogen effect“, Stiftungstag DECHEMA-Forschungsinstitut 2014, 10.12.2014, Frankfurt

### Vorträge

- J. Grüters, M.C. Galetz, M. Schütze, „Combination of CVD coatings and halogen effect to prevent high-temperature embrittlement in titanium aluminides“, Eurocorr 2014, 08.-12.09.14, Pisa, Italien
- M. Schütze, J. Greff, G. Schmidt, C. Oskay, M. Rudolphi, A.S. Ulrich, D. Fähsing, A. Donchev, H.-E. Zschau, M.C. Galetz, Oxidation-Induced Embrittlement of Titanium Aluminides“, High Temperature Corrosion, Gordon Research Conference, 26.-31.07.2015, New London, NH, USA

### Paper

- J. Grüters and M.C. Galetz, Influence of thermodynamic activities of different masteralloys in pack powder mixtures to produce low activity aluminide coatings on TiAl alloys, *Intermetallics* 60 (2015) Pages 19-27

## Angaben über gewerbliche Schutzrechte, sofern sie erworben wurden oder ihre Anmeldung beabsichtigt ist

- keine

### Förderhinweis

Das Projekt wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) gefördert, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Anlass für das Forschungsvorhaben</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>5</b>
3.1	Werkstoffe	5
3.2	Vorbehandlung	6
3.3	Beschichtungsverfahren	6
3.3.1	MOCVD	6
3.3.2	Aufbau einer neuen MOCVD-Apparatur	6
3.3.3	Pulverpack-Beschichtung	8
3.4	Fluorierung (HZDR)	9
3.4.1	Nachuntersuchung der implantierten Proben (HZDR)	10
3.5	Oxidationsversuche	11
3.6	Korrosionsversuche	11
3.7	4-Punktbiege-Versuche	11
3.8	Thermodynamische Berechnungen	11
3.9	Nachuntersuchungen	12
<b>4</b>	<b>Interpretierende Darstellung der Ergebnisse</b>	<b>13</b>
4.1	Eigenschaften Ausgangsmaterial	13
4.1.1	Mechanisches Verhalten des Ausgangsmaterials	14
4.1.2	Oxidationsverhalten des Ausgangsmaterials	16
4.1.3	Mechanische Eigenschaften des oxidierten Ausgangsmaterials	18
4.2	Beschichtungsentwicklung	19
4.2.1	Beschichtung mittels MOCVD-Verfahren	19
4.2.2	Beschichtung mittels Packzementierungs-Verfahren und thermodynamische Berechnungen	24
4.3	Fluorierung (HZDR)	30
4.4	Oxidationsversuche	35
4.5	Korrosionsversuche	37
4.6	Mechanische Eigenschaften	41
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>43</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>45</b>



## 1 Anlass für das Forschungsvorhaben

Aufgrund der steigenden Nachfrage nach Systemen mit einer höheren Energieeffizienz und verbesserter Umweltverträglichkeit orientiert sich die Entwicklung neuer Werkstoffe für den Einsatz bei hohen Temperaturen an diesen Anforderungen. Dabei müssen höhere Betriebstemperaturen und höhere Arbeitsgeschwindigkeiten erreicht und leichtgewichtige Bauteile eingeführt werden. Die bisher eingesetzten metallischen Systeme, wie Nickelbasis-Legierungen, stoßen dahingehend an ihre Grenzen und neue Materialien werden erforderlich. Eine dieser neuen Materialklassen bilden die Titanaluminide, die aufgrund ihrer geringen Dichte und ihrer guten mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen diese Kriterien erfüllen.

Seit Beginn der 1980er Jahre unterliegt dieses Legierungssystem intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeit, so dass die Legierungen mittlerweile industriell eingesetzt werden. Da Titanaluminide aufgrund ihrer geringen Dichte von ( $\rho_{\text{TiAl}} = 4.0 - 4.2 \text{ g/cm}^3$ ) gegenüber den fast doppelt so schweren Nickelbasislegierungen ( $\rho_{\text{Ni-Basis}} = 8.0 - 8.2 \text{ g/cm}^3$ ) einen deutlichen Gewichtsvorteil aufweisen, tragen sie entscheidend zur Umsetzung der Umweltvorgaben für zukünftige Flugtriebwerke bei, die im Rahmenprogramm ACARE (Advisory Council for Aeronautics Research in Europe) als Ziele einer 50 %igen Lärminderung und 80 %igen Reduzierung der Schadstoffemission definiert sind (<http://www.acare4europe.com>, 20.01.2015). Diese Vorgaben lassen sich wie eingangs erwähnt nur durch eine Steigerung der Effizienz des Antriebs und damit verbunden eine Verminderung des Treibstoffverbrauchs unter Einsatz von leichteren und temperaturbeständigeren Werkstoffen als den derzeit eingesetzten Nickelbasislegierungen erreichen. Gerade die hohe Festigkeit gegenüber zeit- und temperaturabhängiger plastischer Verformung unter Last prädestinieren Titanaluminide als Werkstoffmaterial für oszillierende und rotierende Komponenten, wie eben Turbinenschaufeln.

Seit 2011 werden Titanaluminide als Werkstoffe in Gasturbinen eingesetzt. Im Bereich der Flugtriebwerke führte General Electric (GE) 2006 die erste kommerzielle Anwendung von TiAl-Niederdruckturbinenschaufeln in den GEnx™ Triebwerken 1B und 2B ein, mit denen die Flugzeuge Boeing 787 und Boeing 747-8 ausgestattet sind (Betriebstemperatur 700°C), wobei jedes Triebwerk etwa 200 TiAl-Schaufeln enthält [4-6]. Diese werden aus der Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb gefertigt. Bis Ende 2012 wurden mehr als 40.000 Stück der ca. 30 cm langen Schaufeln hergestellt [6]. Der Einsatz von Titanaluminiden ist jedoch derzeit auf Temperaturen bis ~750°C begrenzt, da bei höheren Einsatztemperaturen keine ausreichende Oxidationsbeständigkeit gegeben ist [7-9]. Oberhalb von 750°C kommt es zur Ausbildung einer nicht-schützenden Mischoxidschicht bestehend aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Durch Einwärtsdiffusion von leichten Elementen, wie Sauerstoff oder Stickstoff, kommt es zudem zu einer drastischen Versprödung der Metallrandzone.

Um den Einsatzbereich der Titanaluminide bis zu 900°C zu erweitern, müssen technische Lösungen entwickelt werden, um auch in Bereichen angewendet werden zu können, wo zum

einen höhere Temperaturen vorherrschen und zum anderen das Material stärkeren thermischen und mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt ist, wie in Kompressor Discs und Integrally Bladed Rotors, sogenannten Blisks. Das Ziel des Vorhabens war daher die entwickelte Schutzschicht (Al-reiche CVD-Beschichtung + Fluor-Dotierung der Schicht) aus dem Vorgängerprojekt „ACETAL“ weiterzuentwickeln und zu optimieren, um so den Erhalt der mechanischen Eigenschaften von Titanaluminiden nach thermischer Exposition zu gewährleisten.

## 2 Stand der Forschung

Durch ihre günstigen mechanischen Eigenschaften eignen sich Titanaluminide besonders als Leichtbauwerkstoffe in der Luft- und Raumfahrt [10]. Der Einsatz der Titanaluminide wird jedoch durch den unzureichenden Oxidationswiderstand bei Temperaturen  $>750^{\circ}\text{C}$  begrenzt. Trotz der Forschung und Entwicklung an Titanaluminiden in den letzten 30 Jahren konnte diese Problematik bis dato nicht abschließend gelöst werden, da zunächst Hürden wie eine geeignete Risszähigkeit oder Herausforderungen im Verarbeitungsprozess genommen werden mussten.

Bei den derzeit technisch genutzten Titanaluminid-Legierungen handelt es sich meistens um zwei- bis drei-phasige Legierungen, hauptsächlich bestehend aus der  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  und der  $\gamma\text{-TiAl}$  Phase, da hier die günstigsten Kombinationen aus mechanischen Eigenschaften und Oxidationsbeständigkeit vorliegen [10].

Während der Oxidation kommt es einerseits zur Oxidschichtbildung und andererseits zur Einwärtsdiffusion leichter Elemente, wie Wasserstoff, Stickstoff oder Sauerstoff in die Metallrandzone. Diese zwei prinzipiellen Effekte haben je nach Phase unterschiedliche Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten und die mechanischen Eigenschaften des Gesamtsystems. In der  $\gamma\text{-TiAl}$  Phase kann beispielsweise nur etwa 1-2% Sauerstoff gelöst werden, wohingegen in der  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  Phase bis zu 20% Sauerstoff gelöst werden können [10]. Durch diese Einlagerung von Sauerstoffatomen in das Kristallgitter werden Gitterspannungen hervorgerufen, die zur Versprödung der Metallrandzone führen können und so die Bauteileigenschaften stark beeinflussen.

Bei hohen Temperaturen ( $>750^{\circ}\text{C}$ ) in sauerstoffhaltigen Atmosphären kommt es zur Ausbildung einer nicht-schützenden Mischoxidschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ . Dies liegt daran, dass die Gleichgewichtspartialdrücke von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  sehr ähnlich sind, was wiederum die selektive Oxidation von Aluminium behindert und dazu führt, dass auch Titan oxidiert wird. Das gebildete Titanoxid Rutil gehört aufgrund des stark fehlgeordneten Gitteraufbaus zu den schnellwachsenden Oxiden mit hohen Metallabtragsraten und bietet daher nur eine geringe Schutzwirkung. Abbildung 1 zeigt einen schematischen Querschnitt durch die Oxidschichten und Sauerstoffdiffusionszonen verschiedener Titanlegierungen.

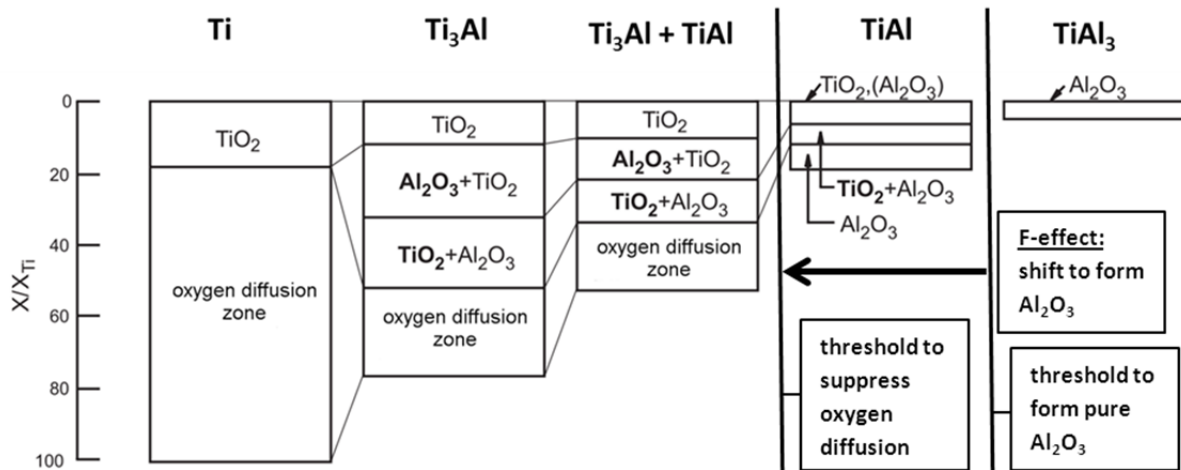


Abbildung 1: Schematischer Querschnitt durch die Oxidschichten und Sauerstoffdiffusionszonen von Titanlegierungen (nach Smialek et al. [1])

Bei reinem Titan reichert sich die Metallrandzone mit bis zu 30 at.% Sauerstoff an, bevor sich darauf eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht bildet. Je mehr Aluminium nun hinzu legiert wird, umso schmaler wird die vom Sauerstoff beeinflusste Zone. Die Oxidschicht hat nun, wie oben bereits erwähnt, einen mehrlagigen Aufbau bestehend aus einem  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Mischoxid sowie einer  $\text{TiO}_2$ -Deckschicht. Durch weitere Zugabe von Aluminium nimmt die Oxidschichtdicke weiter ab, was eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit mit sich bringt. Bei reinen TiAl-Legierungen ist erstmals keine Sauerstoffdiffusionszone mehr vorhanden, aber erst bei den aluminium-reichen Phasen des TiAl-Systems, den  $\text{TiAl}_2$ - und  $\text{TiAl}_3$ -Phasen bildet sich eine reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht. Diese bietet, aufgrund einer geringeren Fehlordnung im Kristallgitter bedingt durch ein langsames Wachstum, eine ideale Schutzwirkung [1;10]. Jedoch sind die aluminium-reichen Phasen, trotz der besseren Oxidationseigenschaften, aufgrund der begrenzten Symmetrie ihrer Kristallstrukturen und der damit fehlenden unabhängigen Gleitsysteme sehr spröde und eignen sich somit nicht für technische Lösungen. Neben der Ausbildung einer Oxidschicht wird ferner bei TiAl-Legierungen eine Versprödung nach kurzzeitiger Hochtemperaturauslagerung beobachtet, die mit einer Gefügeänderung im Randzonenbereich, bedingt durch Diffusion von leichten Elementen wie Sauerstoff und Stickstoff, zusammenhängt. Sowohl die Ausbildung einer Oxidschicht als auch die Versprödung der Metallrandzone resultieren in einem deutlichen Verlust der mechanischen Eigenschaften.

Schon 1992 fanden Dowling und Donlon heraus, dass die Legierung Ti-48Al-1V-0,2C nach einer Hochtemperaturauslagerung an Luft oder Vakuum deutlich an Raumtemperaturduktilität verliert (von 1,5% auf 0,5%) [11]. Diesen Verlust brachten sie in Zusammenhang mit der Bildung einer spröden 0,5-1,0  $\mu\text{m}$  dicken Schicht an der Oberfläche, da die Duktilität durch Abschleifen der Probenoberfläche wiederhergestellt werden konnte. Ähnliche Ergebnisse wurden von Kelly et al. für die Legierung Ti-48Al-2Cr-2Nb (GE-Legierung) gefunden [12]. Hier wurde nach Auslagerung an Luft bei 649°C für 16 h eine um mehr als die Hälfte reduzierte Bruchdehnung bei Raumtemperatur gemessen. Die Autoren machten hierfür die Versprödung eines 6  $\mu\text{m}$  tiefen Oberflächenbereichs verantwortlich, in dem

mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie Anreicherungen von Sauerstoff und Stickstoff nachgewiesen wurden. Auch Draper et al. (2005 und 2012) konnten sowohl für die Legierung Gamma MET PX und TNB-V5 (Ti-45Al-5Nb-0,2B-0,2C) diesen Duktilitätsverlust nach Auslagerung feststellen, der sich durch Abtragung der Oberfläche wieder ausgleichen lässt [13;14]. Mittels LEAP-Analysen (local electrode atom probe) konnten sie nachweisen, dass Sauerstoff vorrangig in der  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al Phase gelöst ist und die  $\gamma$ -TiAl Phase nur sehr geringe Gehalte aufweist. Durch die bevorzugte Einlagerung von Sauerstoff auf interstitiellen Gitterlücken der  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al Phase werden anisotrope Gitterverspannungen hervorgerufen, wodurch der Duktilitätsverlust verursacht wird. Insgesamt hat sich gezeigt, dass die Problematik der Versprödung bei TiAl Legierungen in den vergangenen Jahren zwar immer wieder vereinzelt behandelt wurde, aber der Mechanismus nie Grundlegend identifiziert und aufgeklärt wurde. So konnte beispielsweise nicht abschließend geklärt werden, welche Einflüsse Temperatur und Gefüge auf die Versprödung haben. Auch ist offen in wie weit und wenn ja wie Änderungen im Großgefüge, Wasserstoff-Versprödung und oberflächennahe Effekte (Bildung spröder Schichten, Diffusion von Sauerstoff) zusammenspielen.

### 3 Experimentelles

Eine Übersicht über die verschiedenen Arbeitsschritte gibt Abbildung 2.

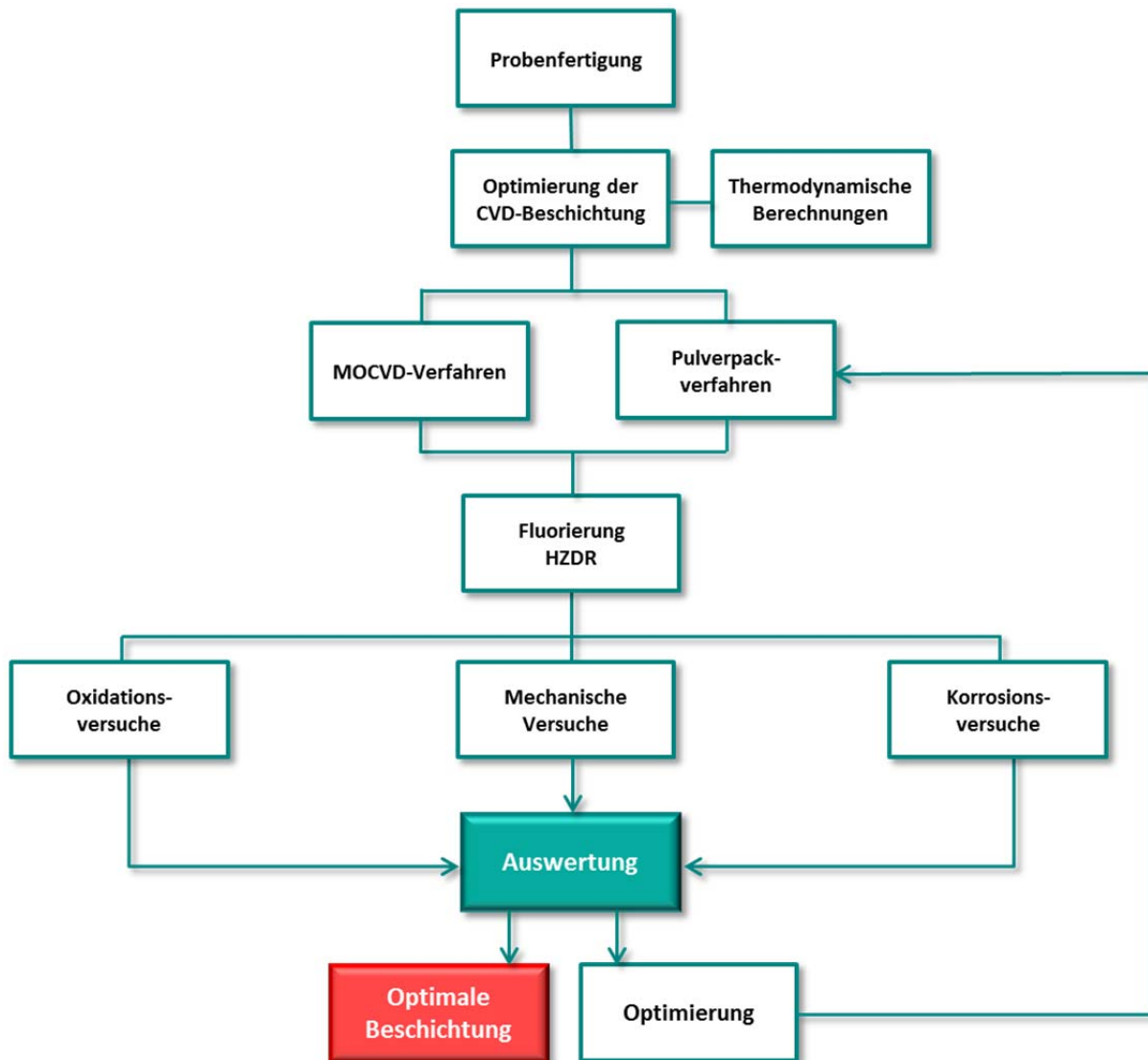


Abbildung 2: Arbeitsschritte des Projektes

Dabei werden die Fluorierung und die dazugehörige Nachuntersuchung vom Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) durchgeführt.

#### 3.1 Werkstoffe

In Absprache mit dem projektbegleitendem Ausschuss wurde als Probenmaterial die  $\gamma$ -Titanaluminid-Legierung TNM-B1 ausgewählt. Die TNM-B1 Legierungen, mit der chemischen Zusammensetzung Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B (in at.%), gehört zur mittlerweile 3. Generation der TiAl-Legierungen. Diese sind in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus der Forschung und Entwicklung gerückt. Neben der  $\gamma$ -TiAl und  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al Phase enthält diese Legierung zusätzlich die  $\beta/\beta_0$ -TiAl Phase. Die duktile kubisch-raumzentrierte  $\beta$ -Phase erlaubt bei hohen Temperaturen eine gute Umformbarkeit des sonst spröden Materials und erleichtert so ein Schmieden des Werkstoffes. Das Probenmaterial wurde von der Firma GfE Metalle und Materialien GmbH, Nürnberg mittels Vakuumlichtbogenumschmelzverfahren (vacuum arc

remelting = VAR) und anschließendem heißem isostatischen Pressen (hot-isostatic pressing = HIP), zur Nachverdichtung (1200°C, 2000bar), zur Verfügung gestellt.

### 3.2 Vorbehandlung

Der TNM-B1-Ingots wurde zu Coupon-Proben mit den Maßen 15 x 10 x 3 mm<sup>3</sup> und Biege-Proben mit den Maßen 80 x 6 x 4 mm<sup>3</sup> durch Drahterodieren verarbeitet. Für die Beschichtungs- und Oxidationsversuche wurden die Proben nach ISO 21608: „Corrosion of metals and alloys – Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials“ vorbereitet [15]. Des Weiteren wurden, um den Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften, zu bestimmen einige Proben entweder maschinell oberflächengeschliffen, gefräst oder elektroliert. Um Veränderungen durch die Beschichtung beziehungsweise die Oxidation nachweisen zu können wurden die Massen und Flächen der Proben bestimmt.

### 3.3 Beschichtungsverfahren

#### 3.3.1 MOCVD

Die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (kurz: MOCVD = Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem die Abscheidung einer festen Schicht aus der Gasphase eines metallorganischen Precursors erfolgt. Vorteil dieser Methode ist, dass der Precursor, in diesem Fall Aluminiumacetylacetonat ( $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$ ), bei niedrigeren Temperaturen verdampft werden kann und erst an der heißen Oberfläche zersetzt wird und eine Schicht bildet.

In Abbildung 3 ist das MOCVD-Verfahren schematisch dargestellt.

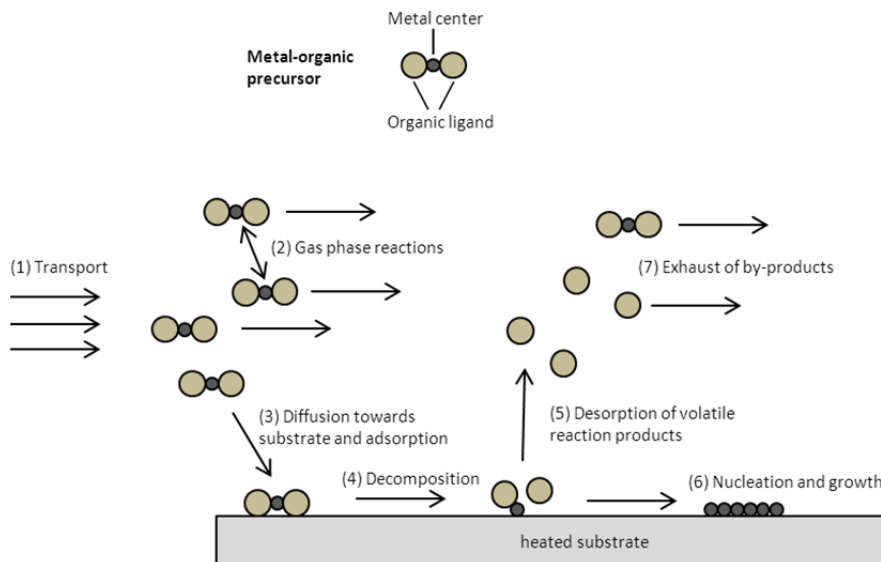


Abbildung 3: Schematische Darstellung des MOCVD-Prozesses

#### 3.3.2 Aufbau einer neuen MOCVD-Apparatur

Um den Beschichtungsprozess mittels MOCVD weiter zu optimieren wurde im Rahmen des Projektes eine neue Apparatur aufgebaut. Im Gegensatz zum im „ACETAL“ Projekt genutzten

Warmwandreaktor wurde hier ein Kaltwandreaktor konzipiert und umgesetzt. Vorteil dieses Reaktortyps ist es, dass es nicht zur Zersetzung des Precursors an der Reaktorwand kommt, da diese kalt ist. Beim Warmwandreaktor kommt es durch diese Tatsache zu enormen Verlusten des teuren Precursors. Die selektive Probenheizung erfolgt über Induktion, was ein schnelleres und somit genaueres Aufheizen und Abkühlen erlaubt. Abbildung 4 zeigt schematisch und technisch umgesetzt den Aufbau der entwickelten MOCVD-Anlage.

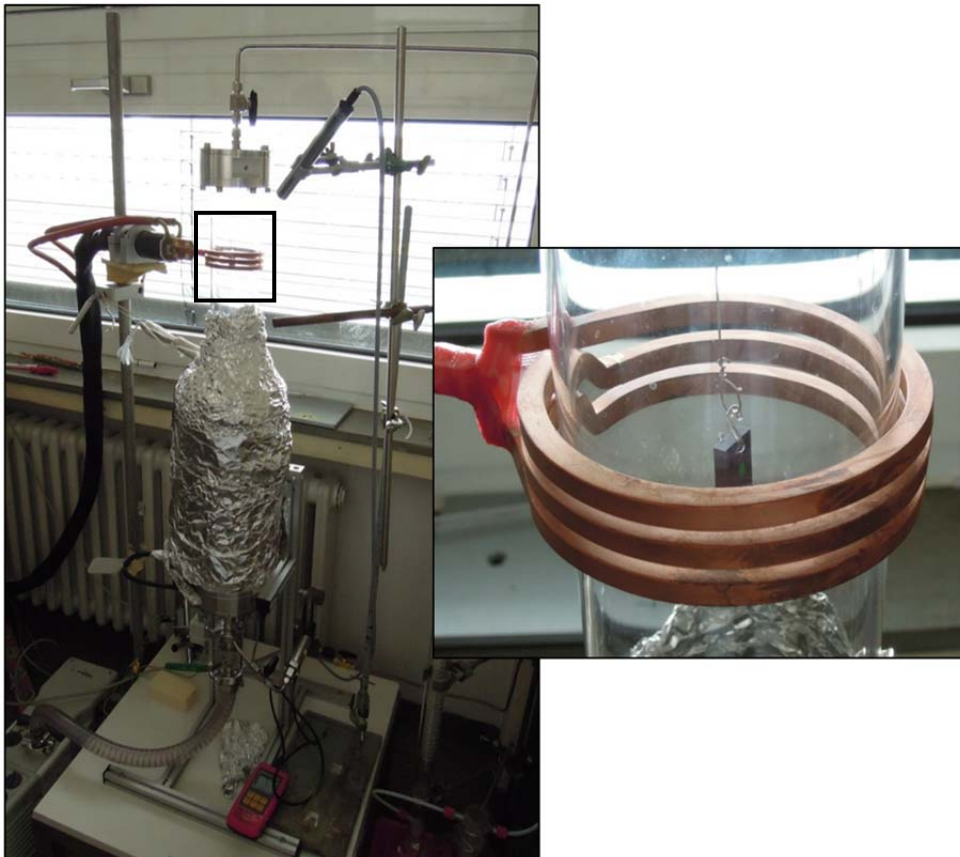
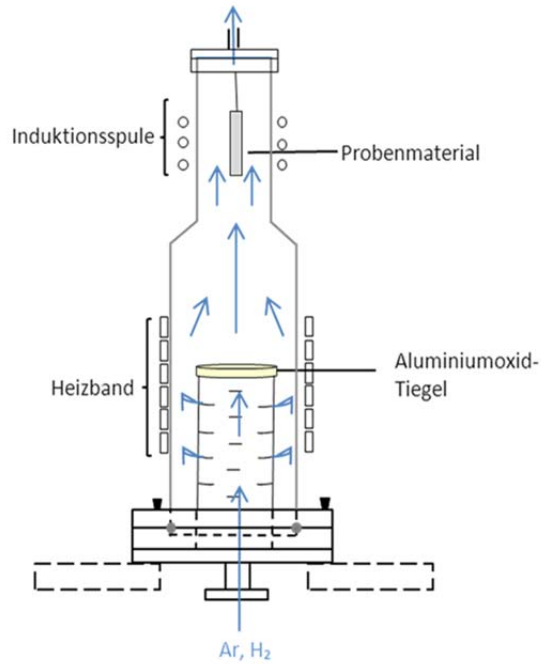


Abbildung 4: Schematischer und realer Aufbau der geplanten MOCVD-Anlage

Im gezeigten Aufbau wird der Precursor separat mit Hilfe eines Heizbandes verdampft. Die Verdampfungstemperatur liegt hierbei etwa bei 200°C. Mit Hilfe eines inerten Trägergases (Argon beziehungsweise Argon + 5% Wasserstoff um den Restsauerstoff zu binden) wird der gasförmige Precursor zur Probe transportiert. In Abbildung 4 ist zu erkennen, dass die Probe innerhalb einer Induktionsspule hängt. Mit dieser wird sie auf 600°C ebenfalls separat erhitzt.

### 3.3.3 Pulverpack-Beschichtung

Neben dem MOCVD-Verfahren wurde auch das Pulverpack-Verfahren als Beschichtungsmethode angewendet. Das Pulverpackverfahren ist im Wesentlichen eine chemische in-situ Gasphasenabscheidung die durch Halogenide aktiviert wird. Es handelt sich hierbei um ein einfaches und relativ kostengünstiges Verfahren mit hohen Abscheideraten. Somit kann eine wirtschaftliche Abscheidung der Diffusionsbeschichtungen stattfinden. Als weiterer Vorteil dieses Verfahrens kann die hervorragende Haftung zwischen der Beschichtung und dem Substrat genannt werden. Zudem sind selbst komplizierte Bauteil-Geometrien kein Hindernis für eine homogene Diffusionsbeschichtung mit dem Pulverpackverfahren, da das Verfahren über Gasphasentransport läuft. Die eigentliche Beschichtung und der Diffusionsprozess laufen in einem Prozessschritt ab, so dass kein zusätzlicher Wärmebehandlungsschritt nötig ist. Abbildung 5 zeigt schematisch das Prinzip dieser Beschichtungsmethode.

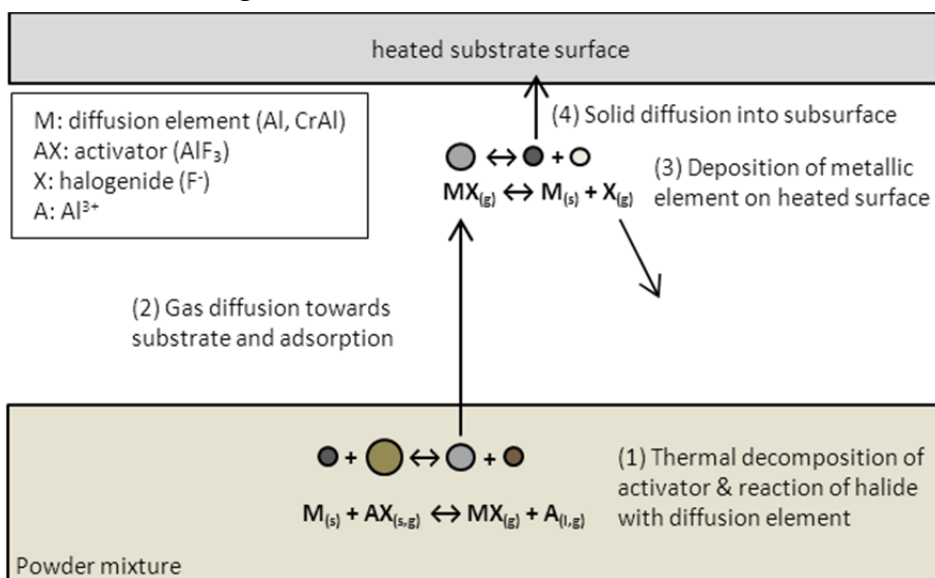


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Pulverpack-Prozesses

In einer inerten Gasatmosphäre (Ar+5%H<sub>2</sub>) wird eine Pulverpackmischung bestehend aus einem Diffusionselement (Al oder CrAl), einem Aktivator (AlF<sub>3</sub>) und gegebenenfalls einer inerten Füllsubstanz (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) auf 1050°C aufgeheizt. Durch thermische Zersetzung des Aktivators und Reaktion des Halogenides mit dem Diffusionselement (Al<sup>3+</sup>), kommt es zur Bildung flüchtiger Metallhalogenide. Diese werden durch Gasphasendiffusion zur Substratoberfläche transportiert und adsorbieren dort. Dort dissoziiert das Metallhalogenid und bildet durch Festphasendiffusion eine Beschichtung. Das frei werdende Anion kann sich



erneut mit einem  $\text{Al}^{3+}$  Kation aus der Pulvermischung rekombinieren und so die Reaktion erneut durchlaufen.

Die Probe kann bei diesem Prozess entweder in der Pulvermischung eingebettet sein („in pack“) oder oberhalb dieser sein („out of pack“). In diesem Projekt wurde die „out of pack“ Methode angewendet. Der komplette Probenbehälter wird zunächst für 6 Stunden auf  $150^\circ\text{C}$  erwärmt, um den Restsauerstoff und eventuelle Restfeuchte zu entfernen. Erst danach wird der Probenbehälter auf Prozesstemperatur gebracht und dort für 1 Stunde gehalten bevor er im Ofen wieder abkühlen kann.

### 3.4 Fluorierung (HZDR)

Die beschichteten Proben wurden zusätzlich mit Fluor behandelt, um die Bildung einer schützenden Aluminiumoxidschicht durch den Fluoreffekt zu generieren. Der Fluoreffekt basiert auf der Tatsache, dass eine Ionen-Implantation/ -Dotierung der entsprechenden Menge an Fluor in der Oberflächenrandzone von TiAl zur selektiven Bildung gasförmiger Aluminiumhalogenide bei erhöhten Temperaturen führt [7;9]. Dies hat eine schnelle Diffusion von Aluminium (Gasphase) an die Oberfläche von TiAl zur Folge und initiiert das Wachstum einer schützenden stabilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf der Oberfläche durch Oxidation der gasförmigen Aluminiumfluoride. Ein großer Vorteil des Fluoreffekts ist die selbstheilende Wirkung, wenn Schäden in der Oxidschicht auftreten, da das F-Reservoir an der Grenzfläche Oxid/Substrat die Aluminiumdiffusion weiterhin fördert. Für die Fluorierung der TiAl-Oberfläche wurde die Plasma-Immersion-Ionen-Implantation ( $\text{PI}^3$ ) angewendet.

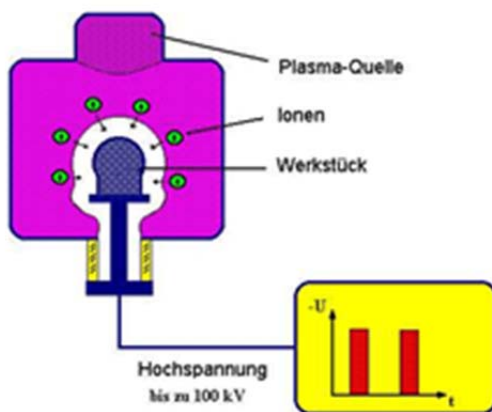


Abbildung 6: Schema der  $\text{PI}^3$  Implantation

Die Optimierung des  $\text{PI}^3$  Prozesses ergab die höchste Effizienz bei folgenden Implantationsparametern (Tabelle 1).

Tabelle 1: Parameter des  $\text{PI}^3$  Prozesses

Pulslänge $\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	10
Spannung $U$ (kV)	- 30
RF Leistung $P$ (W)	400

<b>Frequenz f (Hz)</b>	750
<b>Pulsanzahl (N)</b>	$10^6$ oder $7.21 \times 10^5$
<b>Implantationszeit t (min)</b>	22 oder 16
<b>GFR (CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Ar)</b>	15:1
<b>Basisdruck (Pa)</b>	$< 1 \times 10^{-4}$
<b>Arbeitsdruck (Pa)</b>	$\sim 0,4$

Frühere Studien haben gezeigt, dass die optimale Implantationszeit für die technische TiAl-Legierung  $\gamma$ -MET (Ti-46.5Al-4(Cr, Nb, Ta, B)) 22 Minuten beträgt. Da sich der Werkstoff TNM-B1 von dieser Legierung unterscheidet, wurde die Implantationsdauer für einige Experimente auf 16 Minuten festgesetzt, um festzustellen, inwieweit die reduzierte Zeit zu einer ähnlich positiven Fluorierung führt. Die Implantationszeit  $t$  ergibt sich aus der Zahl der Impulse  $N$  und der Frequenz (Wiederholrate)  $f$  durch die Beziehung  $t = N/f$ . Das verwendete Fluor enthaltende Prozessgas bestand aus einer Mischung aus Difluormethan und Argon (CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Ar) und wurde in die PI<sup>3</sup> Kammer mit einer Strömungsrate (gas flow rate, GFR) von 15/1 (15 sccm CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> zu 1 sccm Ar) eingelassen. Auf diese Weise wurden größere Mengen von Proben so fluorbehandelt, dass ein allseitiger Oxidationsschutz erhalten wurde.

### 3.4.1 Nachuntersuchung der implantierten Proben (HZDR)

Nach erfolgter PI<sup>3</sup> von Fluor wurden die Proben mit einem 1,7 MeV He<sup>+</sup> Strahl im 2 MeV Van de Graaf Beschleuniger mittels Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) unter 170° Rückstreuwinkel untersucht. Die RBS Fit Prozedur erfolgte mit Hilfe der Softwarepakete SIMNRA, RUMP und NFD. Die analysierbare Probentiefe liegt bei den verwendeten Parametern bei ca. 2  $\mu$ m. Das heißt, dass der Analysebereich innerhalb des F implantierten Bereichs (Dicke 10-15  $\mu$ m) liegt.

Einzelne F-implantierte Proben wurden außerdem mit Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) unter Verwendung eines 43 MeV Cl<sup>7+</sup> Strahles analysiert. Der Winkel zwischen der Probennormalen und dem Strahl betrug 75°, der Streuwinkel 31°. Die analysierte Fläche betrug 1,5 x 1,5 mm. Die Analysetiefe reicht bis zu einigen 100 nm, so dass ERDA Messungen in der Oberfläche der Schutzschicht durchgeführt wurden.

Die so gewonnenen Daten erlauben es, quantitative Tiefenprofile der Elementzusammensetzung in den F-implantierten Schichtstrukturen zu ermitteln und die verbliebene Fluor-Dosis zu bestimmen.

Die RBS und ERDA Tiefenprofile werden traditionell in  $\text{at}/\text{cm}^{-2}$  angegeben und direkt der Messung entnommen. Die Einheit kann aber in nm konvertiert werden, wenn man folgende Formel zugrunde legt:  $t = N_m \cdot \langle M_z \rangle / \rho \cdot N_A$ , wobei  $t$  die Dicke in cm,  $N$  die Flächendichte in  $\text{at}/\text{cm}^{-2}$ , die mittlere Atommasse in g/mol (mit  $f_z$  und  $M_z$  die Atomfraktionen und da  $\langle M_z \rangle = \sum f_z \cdot M_z$  s Atomgewicht der Elemente  $Z$ ),  $\rho$  die Dichte in  $\text{g}/\text{cm}^{-3}$ , und  $N$  die Avogadro Zahl ( $\text{mol}^{-1}$ ) bedeuten.

Eine grobe Abschätzung der aktuellen Tiefe in nm kann mit der Beziehung, dass  $500 \text{ at/cm}^{-2}$  etwa 100 nm entsprechen, gemacht werden.

### 3.5 Oxidationsversuche

Um die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit nachzuweisen wurden Hochtemperaturoxidationsversuche bei  $900^\circ\text{C}$  isotherm in Laborluft durchgeführt. Tabelle 2 zeigt die verschiedenen Parameter.

**Tabelle 2: Parameter der Oxidationsversuche**

Beschichtung	Fluorierung	Oxidation		
		900°C für [h]		
		24	100	1000
Ausgangszustand	keine		x	x
MOCVD	PI <sup>3</sup>	x <sup>1</sup>	x	x
Cr20Al pack	PI <sup>3</sup> und F-Polymer	x <sup>1</sup>	x	x
	keine			x
	PI <sup>3</sup>		x <sup>2</sup>	
Cr30Al pack	PI <sup>3</sup>	x <sup>1</sup>	x	x
	keine			x
1 Voroxidation 2 thermozyklisch				

### 3.6 Korrosionsversuche

Um korrosive Atmosphären an einer Flugturbine zu simulieren wurden Korrosionsversuche beschichteter und unbeschichteter Proben durchgeführt. Dafür wurden die Proben bei  $900^\circ\text{C}$  in einer Mischung aus 0,5%  $\text{SO}_2$  und 99,5% synthetischer Luft für 1000 h ausgelagert. Nach jeweils 150, 300, 600 und 1000 Stunden wurden alle Proben gewogen und jeweils eine Probe für die Charakterisierung entnommen.

### 3.7 4-Punktbiege-Versuche

Mittels 4-Punktbiege-Versuchen wurde die mechanische Belastbarkeit der Proben gemessen. Dabei wurde die Haftung der Schicht auf dem TiAl-Substrat als auch die mechanischen Eigenschaften der behandelten Proben unter Zug bestimmt. Die Biegeversuche ermöglichen einen direkten Vergleich zwischen Probengruppen, die unterschiedlich behandelt wurden mit der jeweiligen Angabe der Bruchspannung und Bruchdehnung. Für die Versuche wurde die Hegewald & Peschke 50kN Universal Testing Machine verwendet.

### 3.8 Thermodynamische Berechnungen

Mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen mit dem Programm FactSage 5.1 [16] wurden unter anderem die während des Pulverpackprozesses gebildeten Halogeniddämpfe bei hohen Temperaturen berechnet. Diese haben einen beträchtlichen Einfluss auf den Ablagerungsprozess und somit auf die entstehende Schicht. Die entstehenden Partialdrücke

werden durch die Zusammensetzung des Packpulvers und die Prozesstemperatur bestimmt. Die resultierenden Ergebnisse wurden mit dafür genutzt die bestmöglichen Beschichtungsparameter zu ermitteln, umso gezielt eine Schicht designen zu können. Des Weiteren wurden die thermodynamischen Aktivitäten der Aluminium und Chrom Reinstoffe sowie der festen Cr-Al-Pulver sowie die Aktivitäten der verschiedenen Aluminiumphasen bei 1050°C berechnet. Durch diese Berechnungen lässt sich der Pulverpackprozess weiter optimieren.

### **3.9 Nachuntersuchungen**

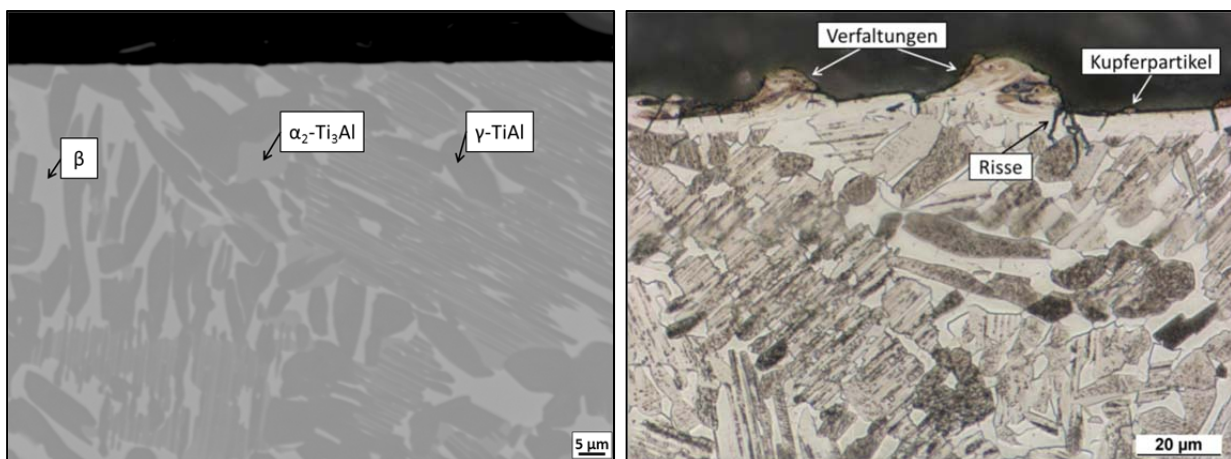
Um einen ersten Überblick über die produzierten Beschichtungen zu bekommen wurden die Proben mittels Röntgenbeugung (XRD) hinsichtlich der vorhandenen Phasen untersucht. Die XRD-Messungen wurden mit einem D8 Gerät der Firma Bruker mit Kupfer-Kathode und Lynxeye-Halbleiter Detektor durchgeführt.

Die metallographische Untersuchung besteht aus Aufnahmen mit der Stereolupe (Fa. Leica MZ16A), Lichtmikroskopie (LM, Fa. Leica), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Elektronenstrahl-mikrosonden-Analyse (ESMA, JEOL JXA-8100). Über ein anschließendes Ätzverfahren mit einem Titanätzmittel nach Kroll kann das Gefüge untersucht werden.

## 4 Interpretierende Darstellung der Ergebnisse

### 4.1 Eigenschaften Ausgangsmaterial

Abbildung 7 (links) zeigt die durchschnittliche Mikrostruktur der TNM-B1 Legierung im Ausgangszustand (Ausgangszustand = Probe mit vorbehandelter Oberfläche, ohne Beschichtung oder Wärmebehandlung). Die mittels Vakuumlichtbogenumschmelzverfahren und anschließendem heiß isostatischem Pressen hergestellte Legierung weist ein Duplex-Gefüge auf, wobei sich die drei Phasen  $\gamma$ -TiAl (dunkelgrau),  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (mittelgrau) und die geordnete  $\beta_0$ -Phase (hellgrau) gut identifizieren lassen. Deutlich zu erkennen sind Bereiche mit globularen  $\gamma$ -TiAl Körnern, in einer Matrix bestehend aus  $\beta$ -Phase, und Bereiche mit lamellarem  $\gamma/\alpha_2$ -Gefüge. Zudem können vereinzelt lamellenförmige (Ti, Nb, Mo)-Monoboride nachgewiesen werden (nicht in Abbildung 7 dargestellt). Diese Mikrostruktur lässt sich durch eine komplette Erstarrung über die  $\beta$ -Phase erklären, welche durch die Zugabe von Niob und Molybdän stabilisiert wird, wobei letzteres einen etwa 4-mal stärkeren  $\beta$ -stabilisierenden Effekt aufweist [17].



**Abbildung 7: Durchschnittliche Mikrostruktur der TNM-B1 Legierung mit vorbehandelter Oberfläche (links) und einer geätzten TNM-B1 Probe direkt nach dem Drahterodieren, ohne Oberflächenbehandlung**

Zum Vergleich zeigt das rechte Bild der Abbildung 7 eine lichtmikroskopische Aufnahme einer geätzten TNM-B1 Probe nach der Herstellung der Coupon-Proben mittels Drahterodieren und vor der Oberflächenbehandlung. Die Probe weist eine beeinflusste Randzone auf. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Oberfläche an einigen Stellen aufgefaltet ist und Risse (bis zu 20  $\mu\text{m}$ ) aufweist. Ebenfalls sind punktuell Kupferpartikel zu finden, die vom Messingdraht während des Drahterodierens stammen. Zudem ist die Oberfläche stellenweise oxidiert. Um diese Einflüsse durch die Bearbeitung ausschließen zu können wurden alle Proben einer Oberflächenvorbehandlung unterzogen, bevor sie oxidiert oder beschichtet wurden.

#### 4.1.1 Mechanisches Verhalten des Ausgangsmaterials

Abbildung 8 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven von vier Proben im Ausgangszustand. Es wurden vier Proben getestet um eventuelle Ausreißer identifizieren zu können und um die Spannungs- und Dehnungswerte Mitteln zu können.

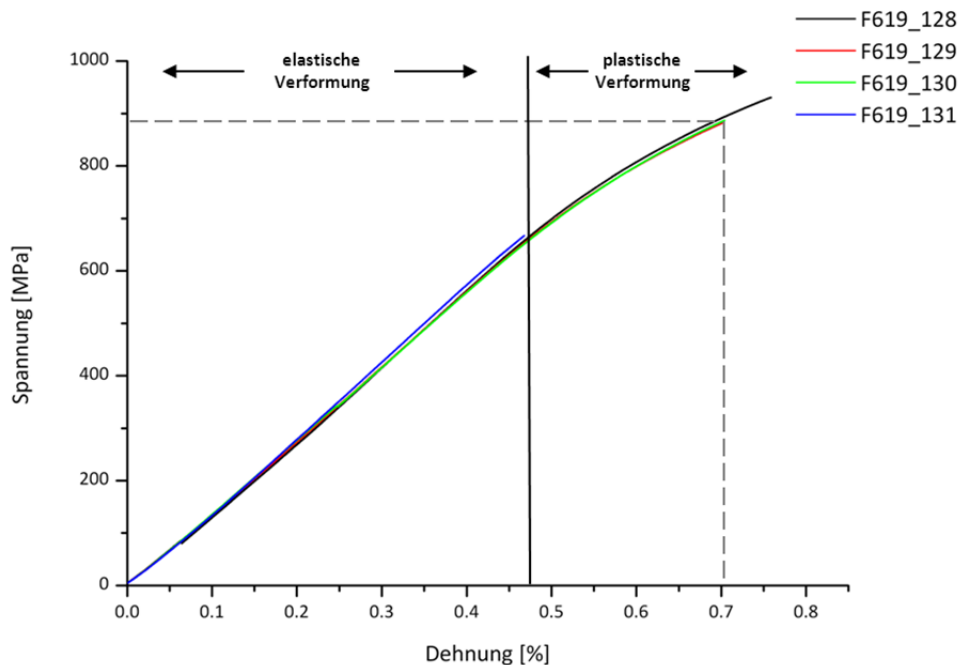


Abbildung 8: Spannungs-/Dehnungskurven des Ausgangszustandes

Im Durchschnitt liegen im Ausgangszustand eine Dehnung von  $0,72 \pm 0,035$  % und eine Spannung von  $900 \pm 26,85$  MPa vor, bevor es zum Bruch der Probe kommt. Sie zeigen somit ein sprödes Verhalten. Zudem lassen sich deutlich die Bereiche elastischer und plastischer Verformung identifizieren. Die Probe mit der Nummer 131 weist eine Bruchdehnung von 0,47% und eine Bruchspannung von 666,9 MPa auf. Hier kommt es direkt nach dem Übertreten des Bereiches der elastischen Verformung zum Bruch.

Da gerade bei spröden Werkstoffen der Einfluss von unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden einige Proben entweder glasperlengestrahlt (a), per Hand geschliffen (b), maschinell oberflächengeschliffen (c), gefräst (d) oder elektroliert (e). Abbildung 9 und Abbildung 10 zeigen die unterschiedlich vorbereiteten Proben im Querschliff.

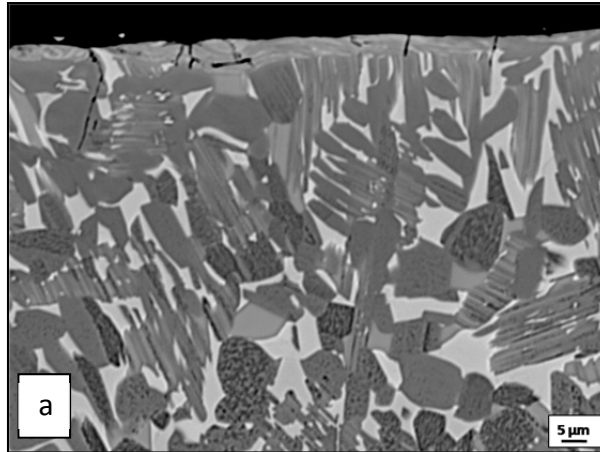


Abbildung 9: Mikrostruktur des glasperlengestrahlten Ausgangszustandes, Werkstoff: TNM-B1

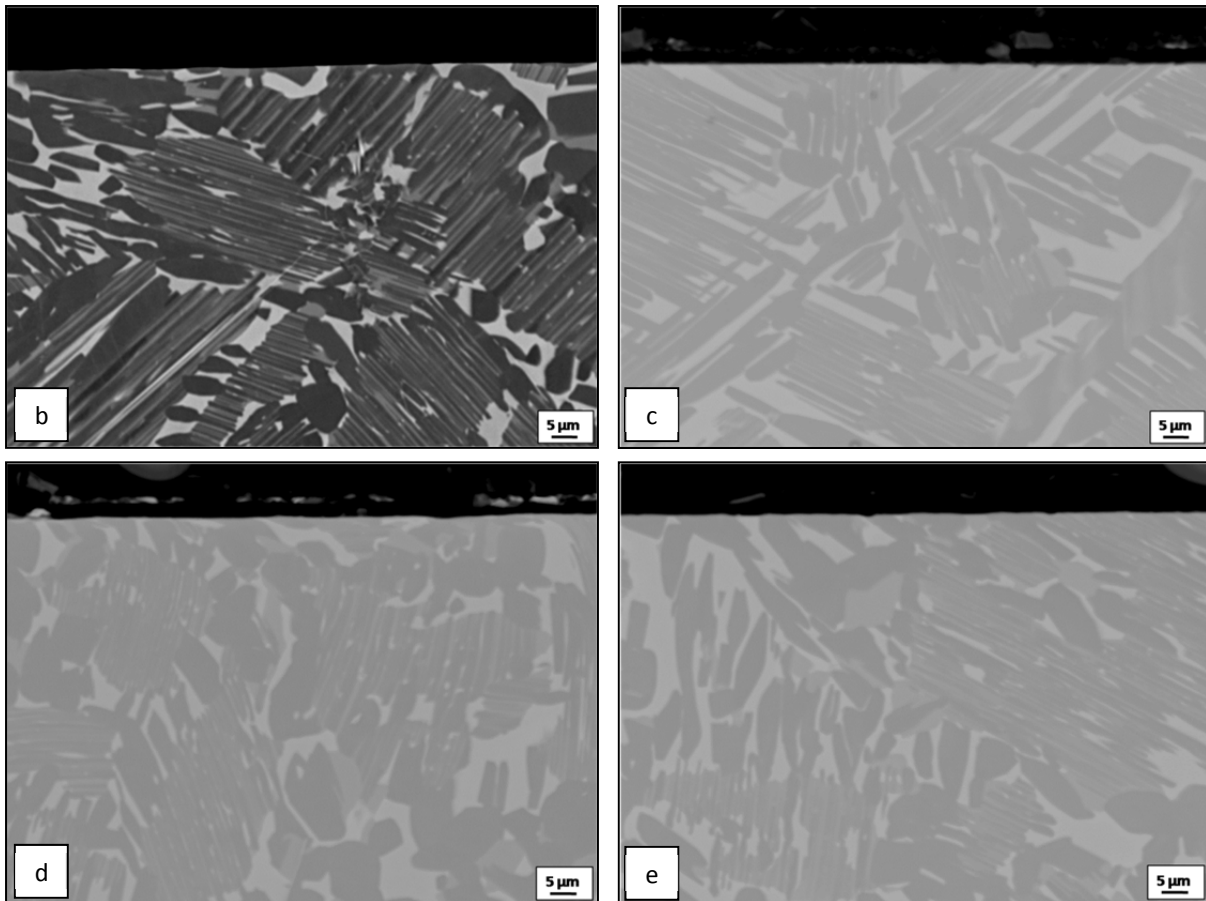
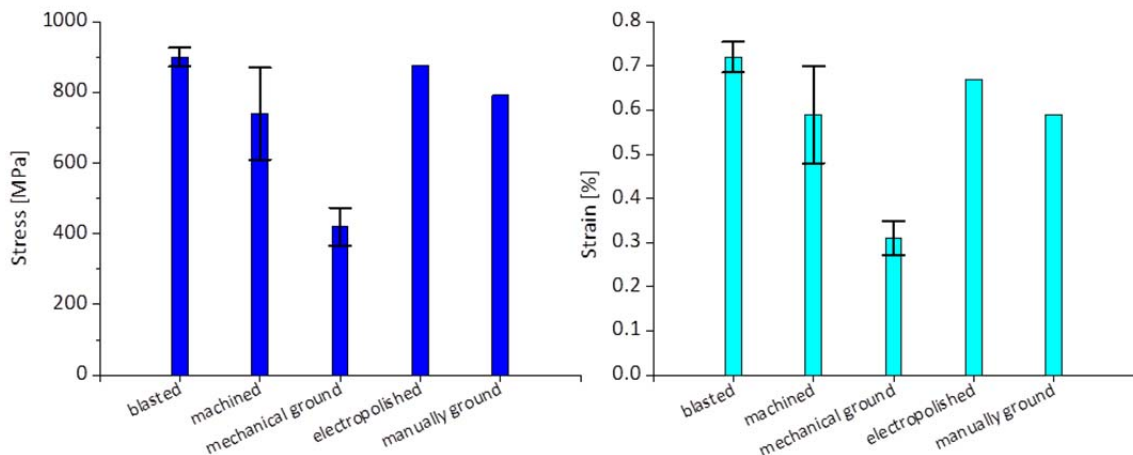


Abbildung 10: Mikrostruktur des per Hand geschliffen (b), maschinell oberflächengeschliffen (c), gefrästen (d) oder elektroplierten (e) Ausgangszustandes, Werkstoff: TNM-B1

An den Querschliffen ist zu erkennen, dass z.B. die glasperlengestrahlten Proben (a) eine deutlich unebenere Oberfläche ausweisen, als per Hand geschliffene Proben (b) oder maschinell vorbehandelten Proben (c-e). Der helle, äußere Rand bei der glasperlengestrahlten Probe resultiert aus der Probenpräparation. Bei der Schliiffpräparation wurde die Probe an dieser Stelle stärker rund geschliffen. Die Oberflächenbeschaffenheit ist abhängig von der Vorbereitung, allerdings kommt es zu keiner mikrostrukturellen Änderung.

Abbildung 11 zeigt zusammenfassend die dazugehörigen Spannungs- und Dehnungswerte der unterschiedlich oberflächenbehandelten Proben.



**Abbildung 11: Spannungs-/Dehnungsdiagramme der unterschiedlich oberflächenbehandelten Proben (links) und Replikatversuche der maschinell flächengeschliffenen Proben**

Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl glasperlengestahlte, gefräste, per Hand geschliffene und elektropolierte Proben ähnliche Spannungs-/Dehnungswerte aufweisen. Hier liegt die durchschnittliche Bruchspannung im Bereich von  $827,9 \pm 112,9$  MPa und die durchschnittliche Bruchdehnung im Bereich von  $0,66 \pm 0,09$  %. Lediglich die Spannungs-/Dehnungswerte der maschinell oberflächengeschliffenen Probe weicht deutlich von den anderen Kennwerten ab. Hier liegen die Spannung bei maximal 482,5 MPa und die Dehnung bei 0,35 %. Als Ursache für die schlechteren mechanischen Kennwerte kommen zwei Möglichkeiten in Frage. Zum einen kann es während des maschinellen Oberflächenschleifens zu einer Wärmebeeinflussung gekommen sein, zum anderen können auch allein durch den gerichteten Schleifprozess Eigenspannungen in die Oberfläche eingebracht werden. Beides kann die mechanischen Eigenschaften stark beeinflussen. Wie in Abbildung 10 zu erkennen ist, ist jedoch mikroskopisch keine mikrostrukturell veränderte Zone zu erkennen. Festzuhalten bleibt, dass es durch die Oberflächenvorbereitung bei dem Werkstoff TNM-B1 zu einer signifikanten Veränderung der Bruchfestigkeit kommt.

#### 4.1.2 Oxidationsverhalten des Ausgangsmaterials

Wie bereits eingangs erwähnt ist es ein noch ungelöstes Problem, dass ab 750°C der Oxidationswiderstand der Titanaluminide drastisch abnimmt. Bei hohen Temperaturen (>750°C) in sauerstoffhaltigen Atmosphären kommt es dann, aufgrund der ähnlichen Gleichgewichtsdrücke von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , zur Ausbildung einer nicht-schützenden Mischoxidschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ . Dieses Oxidationsverhalten kann konkret am Beispiel der in diesem Projekt verwendeten TNM-B1 Legierung (Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B in at.%) gezeigt werden. Abbildung 12 zeigt eine TNM-B1 Probe nach 100 Stunden Oxidation an Laborluft bei 900°C (aus mechanischer Sicht sinnvolle maximale Zieltemperatur für einen Einsatz von TiAl in der Hochdruckturbine) und die dazugehörigen Elementverteilungsbilder.



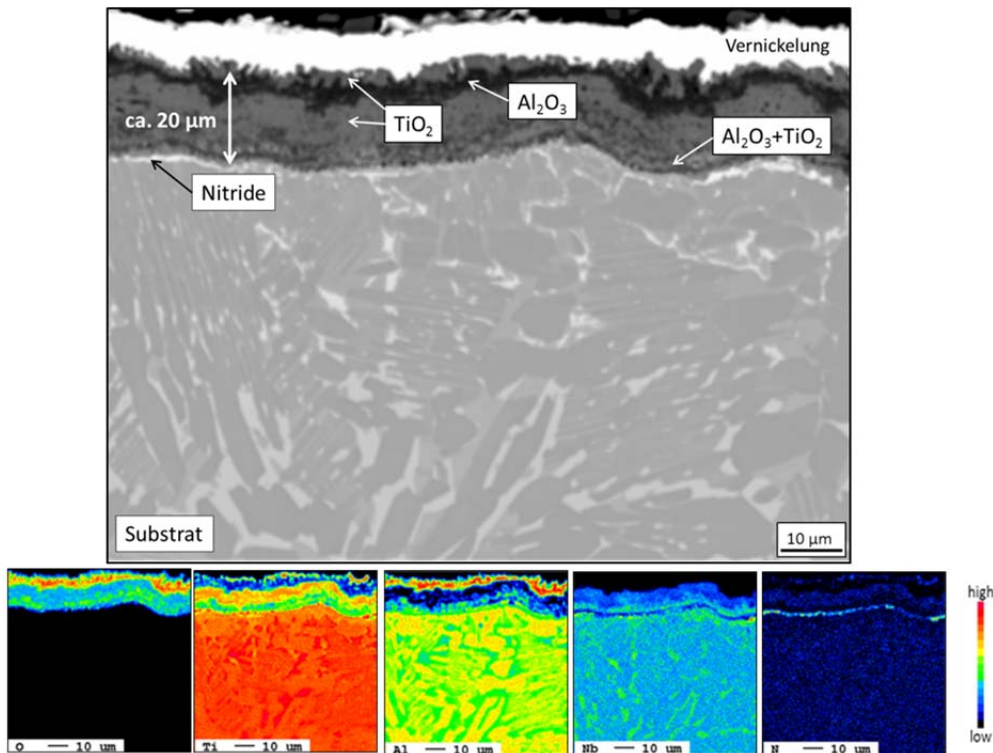


Abbildung 12: BSE-Bild und dazugehörige Elementverteilungsbilder einer TNM-B1 Probe nach 100 h Oxidation bei 900°C an Luft

Wie im Querschliff und den Elementverteilungsbildern ersichtlich, hat sich nach 100 Stunden Oxidation an Laborluft bei 900°C eine circa 20 µm dicke poröse Mischoxidschicht gebildet. Zudem sind Nitride an der Grenzfläche zwischen Substratoberfläche und Oxidschicht deutlich zu erkennen. Unterhalb der Oxidschicht lässt sich ebenfalls eine an Oxidbildnern (Al und Ti) verarmte Zone erkennen. Dieser Oxidschichtaufbau von Titanaluminid-Legierungen konnte auch von anderen Autoren bestätigt werden [18-21].

Das Oxidationsverhalten der Titanaluminide ist zudem stark vom Aufbau der verwendeten Legierung abhängig. Die technischen Legierungen die derzeit verwendet werden besitzen meistens einen zweiphasigen Aufbau, bestehend aus  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al Phase und  $\gamma$ -TiAl Phase oder einen mehrphasigen Aufbau, abhängig von den Legierungselementen, da so die mechanischen Eigenschaften eingestellt werden können. Die hohe Sauerstofflöslichkeit der  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al Phase (bis zu 20 at.%) bewirkt, dass Aluminium zu innerer Oxidation neigt und begünstigt somit die rapide Umsetzung des Sauerstoffs zu Mischoxid und vor allem zu Titanoxid. Nur reine Schichten aus dem langsam wachsenden Aluminiumoxid mit seiner geringen Fehlordnung im Kristallgitter bieten eine ausreichend niedrige Sauerstoffdurchlässigkeit und somit eine Schutzwirkung. Für die Bildung einer solchen reinen Schicht sind Aluminiumgehalte zwischen 60 und 70% an der Materialoberfläche notwendig [18]. Im Titan-Aluminium Phasendiagramm würde dies den Phasen TiAl<sub>2</sub> und TiAl<sub>3</sub> entsprechen, welche aber, trotz der besseren Oxidationseigenschaften, aufgrund der begrenzten Symmetrie ihrer Kristallstrukturen und damit fehlenden unabhängigen Gleitsystemen extrem spröde sind und sich somit nicht als technische Lösung eignen [22].

Neben der Ausbildung einer Oxidschicht wird ferner bei TiAl-Legierungen eine Versprödung nach kurzzeitiger Hochtemperaturauslagerung beobachtet, die mit einer Gefügeänderung im Randzonenbereich, bedingt durch Diffusion von leichten Elementen wie Sauerstoff und Stickstoff zusammenhängt. Sowohl die Ausbildung einer Oxidschicht als auch die Versprödung der Metallrandzone resultieren in einem deutlichen Verlust der mechanischen Eigenschaften, wie im Nachfolgenden gezeigt wird.

#### 4.1.3 Mechanische Eigenschaften des oxidierten Ausgangsmaterials

Nach 100 Stunden Auslagerung bei 900°C in Luft zeigt die TNM-B1 Legierung deutlich reduzierte Spannungs- und Dehnungswerte. Durchschnittlich liegen im oxidierten Zustand eine Dehnung von  $0,46 \pm 0,03$  % und eine Spannung von  $645,4 \pm 28,3$  MPa vor (Abbildung 13). Somit sind durchschnittlich nur circa 64% der ursprünglichen Dehnung und 72% der ursprünglichen Spannung nach Auslagerung erhalten. Dies ist für einen Einsatz in der Turbine von Flugzeugtriebwerken deutlich zu wenig. Auch hier wurden wieder vier Proben gemessen, um die Spannungs- und Dehnungswerte Mitteln zu können. Es ist ebenfalls in Abbildung 13 erkennbar, dass nach Auslagerung in Luft die Proben nur noch einen Bereich elastischer Verformung besitzen. Sobald sie diesen Bereich überschreiten kommt es zum Bruch und somit zum Versagen der Probe.

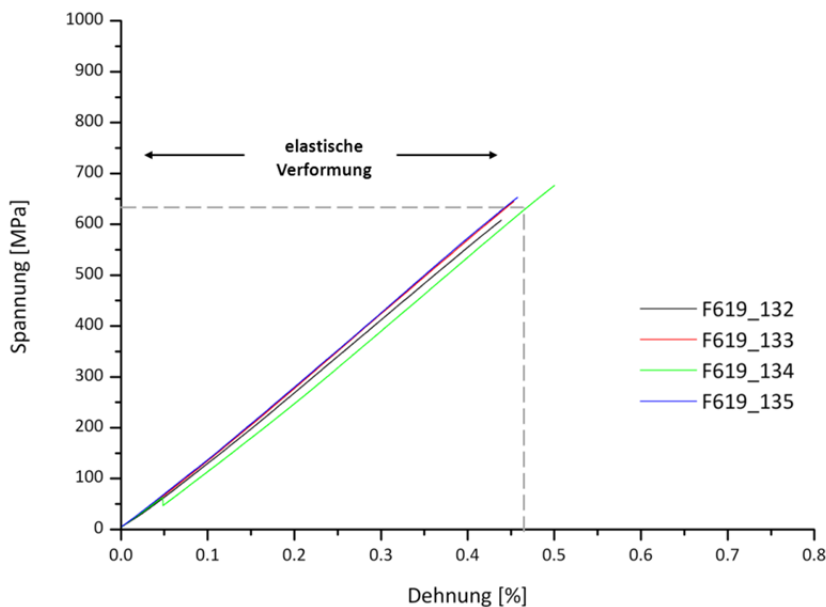
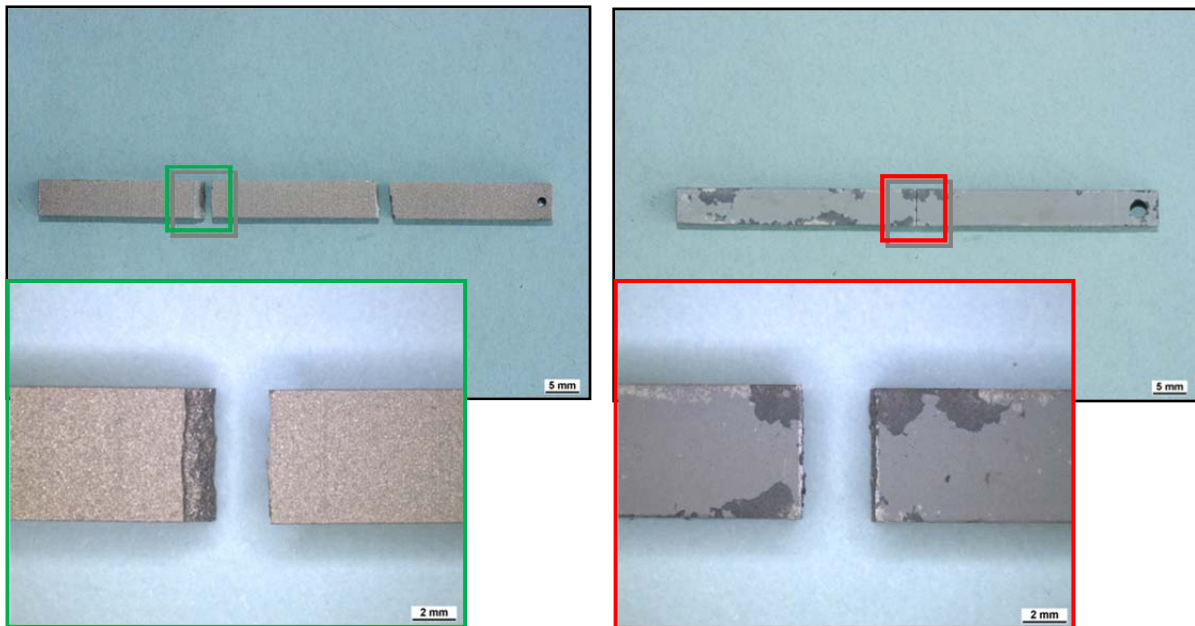


Abbildung 13: Spannungs-/Dehnungskurven der TNM-B1 Legierung nach Auslagerung bei 900°C für 100 h in Luft

Dieses Verhalten erkennt man auch an den Bruchflächen. Abbildung 14 zeigt dazu beispielhaft eine Probe im Ausgangszustand und eine oxidierte Probe (Auslagerung bei 900°C für 100 h in Laborluft) nach dem 4-Punktbiegeversuch.



**Abbildung 14: Bruchflächen nach dem 4-Punktbiegeversuch einer Probe im Ausgangszustand (grün) und einer oxidierten Probe (rot)**

Es ist zu erkennen, dass bei der Probe im Ausgangszustand (grün) der Bruch mit geringen Verformungsanteilen erfolgt ist. Im Gegensatz dazu weist die oxidierte Probe (rot), ein vollkommen sprödes Bruchverhalten auf (neben Oxidabplatzungen). Erwähnenswert ist zudem auch, dass sowohl die Proben im Ausgangszustand, als auch die oxidierten Proben, manchmal in zwei Teile brechen, genauso oft aber auch in drei Teile zerbrechen. Wenn die Biegeprobe ihre Grenzbiegung erreicht und an der ersten Stelle bricht, schnellen die beiden neuen Fragmente mit großem Schwung auseinander. Dabei entsteht eine Signalfolge von Biegewellen durch die neu gebildeten Fragmente, was die Krümmung lokal weiter erhöht. Durch Überlagerung der Wellenberge der Biegewellen kommt es erneut zur Überschreitung der Grenzbiegung, sodass ein kaskadenartiger Versagensmechanismus stattfinden kann, abhängig von der Dämpfung im Material oder Rissbildung [23].

## 4.2 Beschichtungsentwicklung

Um zum einen das Oxidationsverhalten der TNM-B1 Legierung zu verbessern und zum anderen die mechanischen Eigenschaften nach der Oxidation zu erhalten sollte die im Vorgängerprojekt („ACETAL“) entwickelte Schutzschicht, bestehend aus Al-reicher CVD-Schicht und Fluordotierung der Oberfläche weiterentwickelt und optimiert werden.

### 4.2.1 Beschichtung mittels MOCVD-Verfahren

Zunächst wurde im Projekt die Abscheidung einer Al-reichen Schicht mittels MOCVD-Verfahren fokussiert.

Wie im Cornet ACETAL Projekt wurde zunächst Aluminiumacetylacetonat ( $\text{Al}(\text{acac})_3$ ) als Precursor für die Abscheidung von Aluminium genutzt. Abbildung 15 zeigt die Struktur des Aluminiumacetylacetonat-Precursors (Quelle: [www.chemicalbook.com](http://www.chemicalbook.com), 24.03.2015).

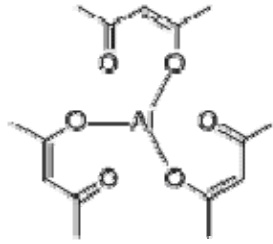


Abbildung 15: Struktur von  $\text{Al}(\text{acac})_3$  (Quelle: [www.chemicalbook.com](http://www.chemicalbook.com), 24.03.2015)

Da für die neu aufgebaute Apparatur noch keine genauen Prozessparameter bekannt waren, wurden die Prozessparameter der alten Apparatur den Bedingungen angepasst und in erster Näherung benutzt. Abbildung 16 zeigt den Querschliff und die Elementverteilungsbilder der ersten Proben. Aus diesen Prozessparametern resultiert eine 1-2  $\mu\text{m}$  dünne Schicht bestehend aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Aluminium. Zudem sind viele Risse zu erkennen, die mit Oxid gefüllt sind und stellenweise bis zu 20  $\mu\text{m}$  in das Substrat reichen.

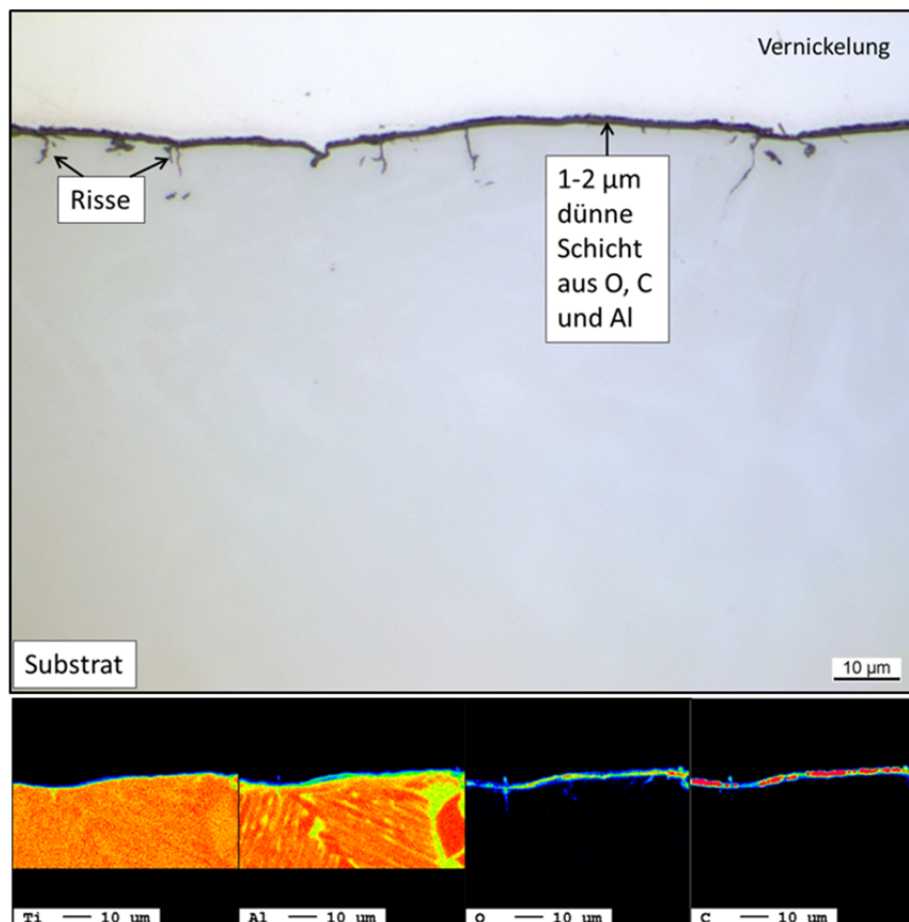


Abbildung 16: BSE-Bild und Elementverteilungsbilder einer mittels MOCVD beschichteten Probe. Als Precursor wurde  $\text{Al}(\text{acac})_3$  verwendet (Substrat: TNM-B1)

Im Linescan (Abbildung 17) lässt sich erkennen, dass es sich um eine aluminium- und sauerstoffreiche Schicht handelt. Zudem lässt sich eine maximale Konzentration von 45 at.% Kohlenstoff an der Oberfläche identifizieren.

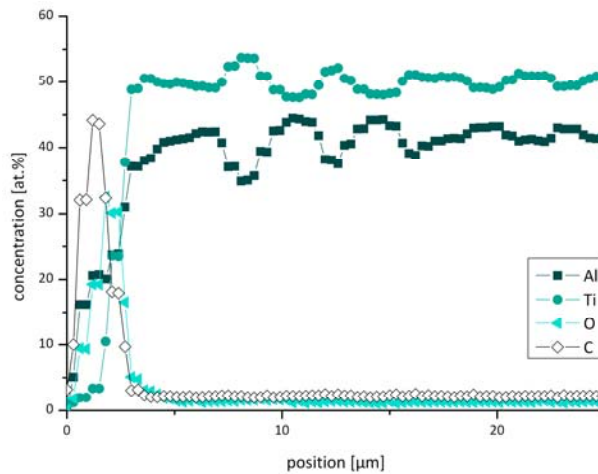


Abbildung 17: Linescan einer mittels MOCVD beschichteten Probe

Da reines Aluminium mit einer Schichtdicke zwischen 5 und 10 µm abgeschieden werden und die Schicht möglichst rissfrei sein soll, wurden die Prozessparameter Temperatur, Zeit, Gasfluss und Precursormenge optimiert und verfeinert. Als beste Abscheidungsparameter haben sich eine Precursormenge von 0,5 g, eine Verdampfungstemperatur des Precursors von 150°C und eine Substrattemperatur von 600°C erwiesen. Dabei ist unerheblich, ob Argon oder ein Gemisch aus Argon und 5% Wasserstoff als Schutzgasatmosphäre genutzt wurde. Abbildung 18 zeigt die mit diesen Parametern erzeugte Beschichtung im Querschliff und die dazugehörigen Elementverteilungsbilder.

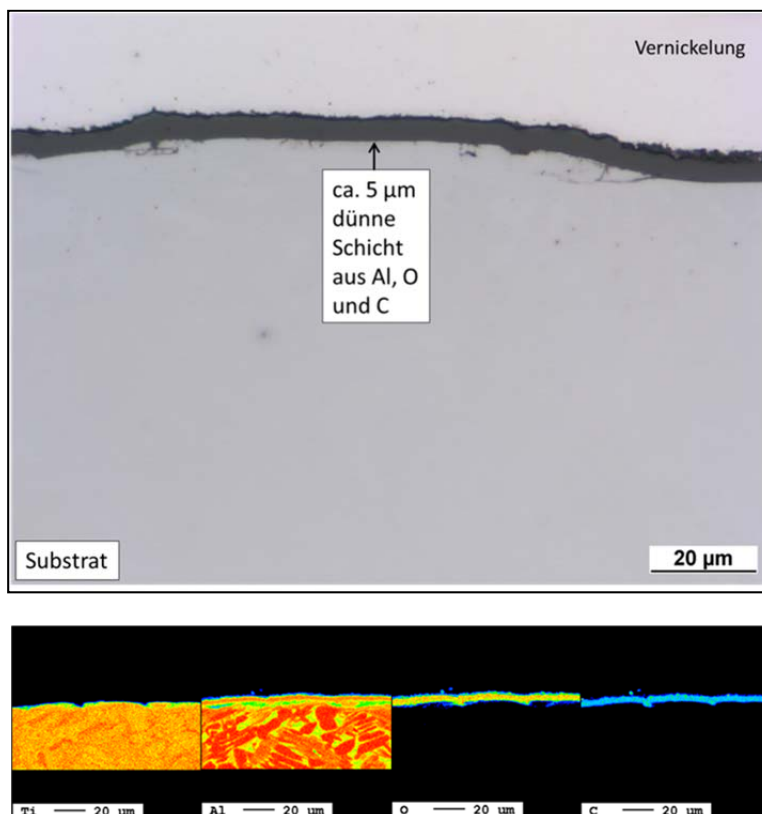


Abbildung 18: BSE-Bild und Elementverteilungsbilder einer Probe die mittels MOCVD mit optimierten Parametern beschichtet wurde (Substrat: TNM-B1)

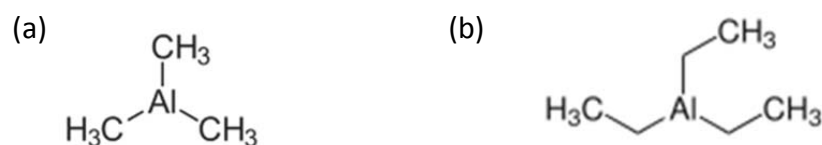
Die Versuche liefern reproduzierbare dünne Schichten (um die 5  $\mu\text{m}$ ) bestehend aus Aluminium, Sauerstoff und Kohlenstoff. Zudem treten deutlich weniger bis keine Risse auf. Aufgrund der Precursorchemie findet jedoch eine direkte Aufbringung von Aluminiumoxid auf die Oberfläche statt.

Betrachtet man die Bindungsenthalpien im Precursormolekül (Tabelle 3), also die Menge an Energie, die aufgebracht werden muss, um die kovalente Bindung zwischen zwei Atomen eines Moleküls vollständig zu spalten, wird deutlich, dass eine Abscheidung von reinem Aluminium mit Aluminiumacetylacetonat als Precursor nicht möglich ist.

**Tabelle 3: Bindungsenthalpien im Al(acac)<sub>3</sub>-Molekül (nach Neufingerl: Chemie 1 - Allgemeine und anorganische**

Bindung	Bindungsenthalpie $\Delta H$ (kJ/mol)
C=O	745
C-H	413
C-O	358
C-C	348
Al-C	268
Al-O	511

Eine reine Al-Abscheidung wäre theoretisch mit Al-Alkylen ( $\text{M}^{n+}\text{R}_n$  mit  $\text{R}=\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ) möglich. Abbildung 19 zeigt beispielhaft die Struktur von zwei möglichen Al-Alkylen (Trimethylaluminium und Triethylaluminium).



**Abbildung 19: Struktur von möglichen Al-Alkyl-Precursoren Trimethylaluminium (a) und Triethylaluminium (b)**

Deren Einsatz ist aber aufgrund der stark pyrophoren Eigenschaften auch im kleinen Labormaßstab sicherheitstechnisch nur mit sehr hohem Aufwand umsetzbar und industriell nicht gewünscht.

Aufgrund dessen wurde in einer externen Pilotanlage vermittelt durch den projektbegleitenden Ausschuss Aluminium mittels Alkyl-MOCVD abgeschieden, um Vergleichswerte zu erhalten (Die genauen Prozessparameter und der genutzte Precursor sind nicht bekannt). Abbildung 20 zeigt vergleichsweise die beiden Oberflächen einer im Labor beschichteten Probe und der extern beschichteten Probe.

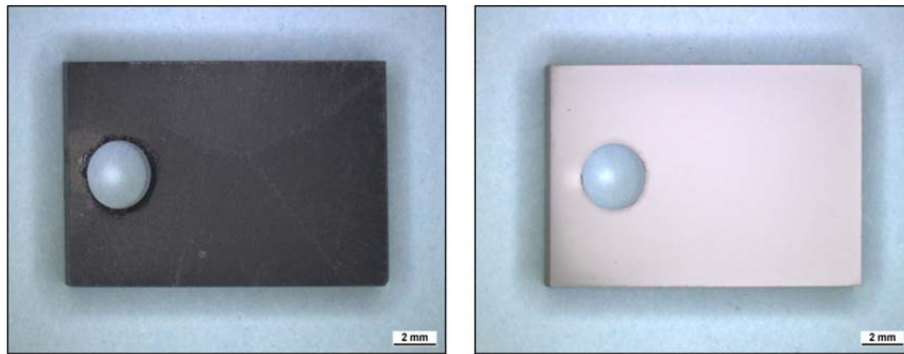


Abbildung 20: Oberflächen einer im Labor mittels MOCVD beschichteten und einer industriell beschichteten Probe

Es ist deutlich zu erkennen, dass die im Labor beschichtete Probe eine eher dunkle schwarze, braune Oberfläche aufweist. Dies lässt auf den hohen Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche schließen. Dahingegen zeigt die industriell beschichtete Probe eine helle Oberfläche. Somit zeigen beide Proben keinen metallischen Glanz, wie man sie von der Aluminid-Aufbringung erwarten würde. Abbildung 21 zeigt den Querschliff und die dazugehörigen Elementverteilungsbilder der extern beschichteten Probe.

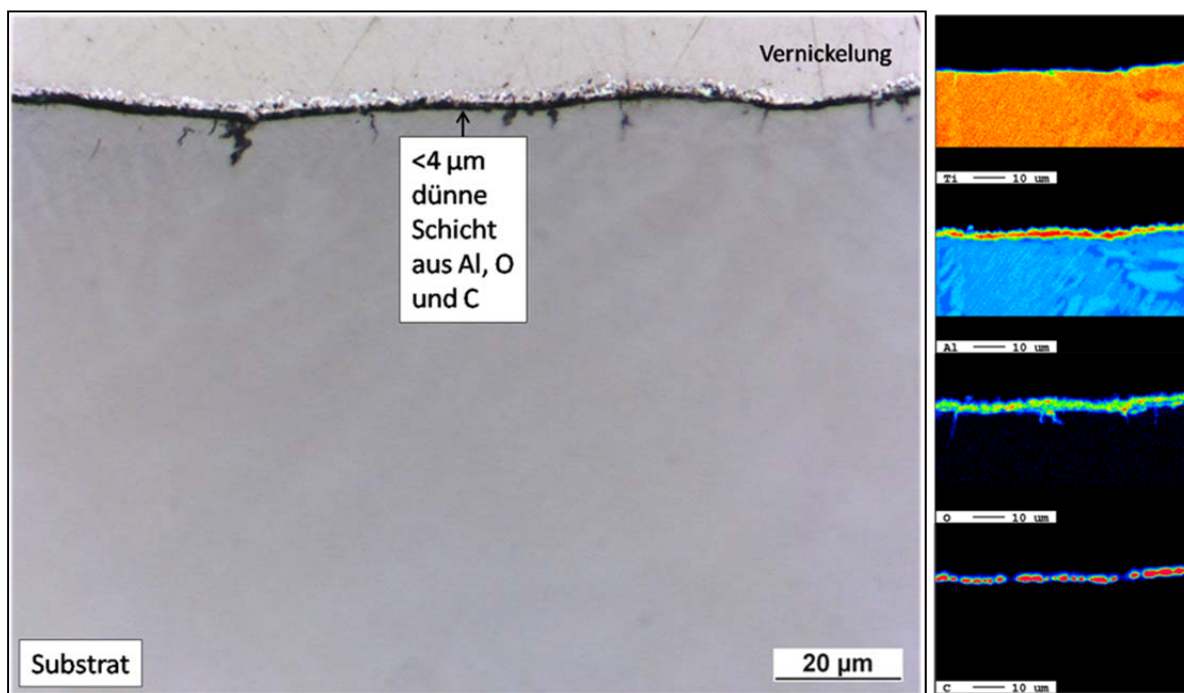


Abbildung 21: BSE-Bild und Elementverteilungsbilder einer industriell mittels Alkyl-MOCVD beschichteten Probe (Substrat: TNM-B1)

Es ist deutlich zu sehen, dass auch in diesem Fall keine reinen Al-Schichten aufgebracht werden konnten, trotz des Einsatzes der gefährlicheren Al-Alkyle als Precursor. Die aufgetragenen Schichten sind  $<4 \mu\text{m}</math> dünn, stark kohlenstoffhaltig und zeichnen sich durch eine Vielzahl von tiefen Rissen und eine raue Oberfläche aus. Des Weiteren ist sie nicht an allen Stellen durchgängig und kann so keine gute Schutzwirkung bieten.$

Im Rahmen des projektbegleitenden Ausschusses wird ein Upscaling mit der MOCVD-Methode von der Industrie eher als kritisch angesehen aufgrund der gefährlichen

Handhabbarkeit der nötigen Precursoren. Hingegen wurde das besser handhabbare Pulverpackverfahren im Projekt weiter verfolgt und fokussiert werden, mit dem sich wie im Folgenden gezeigt sehr gute Schichten erzeugen lassen

#### 4.2.2 Beschichtung mittels Packzementierungs-Verfahren und thermodynamische Berechnungen

Für die erste Beschichtung mittels Packzementierungsverfahren wurde eine klassische Pulvermischung aus Aluminium, Aluminiumfluorid und Aluminiumoxid verwendet. Der Versuch wurde bei 1050°C für 1 h in Argon/Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt.

In Abbildung 22 sind ein Querschliff der Probe, sowie die Ergebnisse der wichtigsten Elemente aus der Mikrosondenanalyse dargestellt.

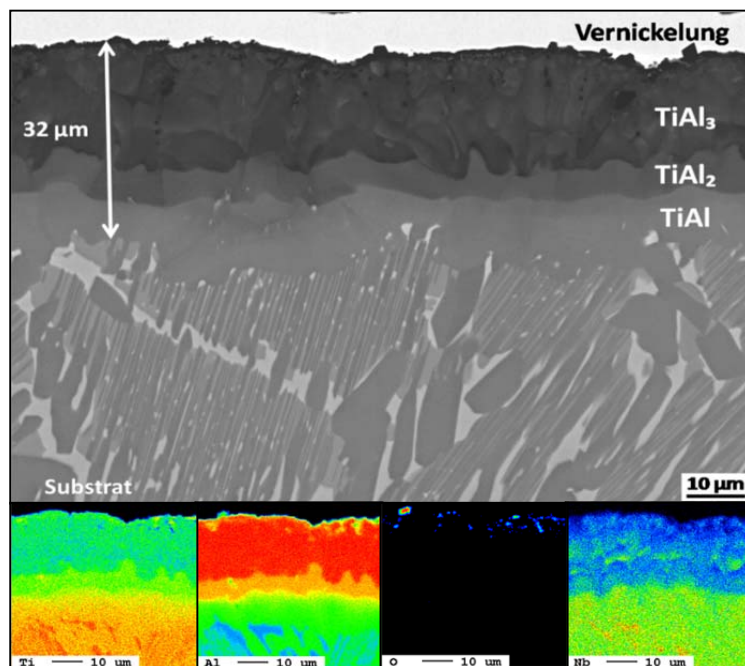


Abbildung 22: BSE-Bild und Elementverteilungsbilder der mit Al als Masteralloy gepackten Probe (Substrat: TNM-B1)

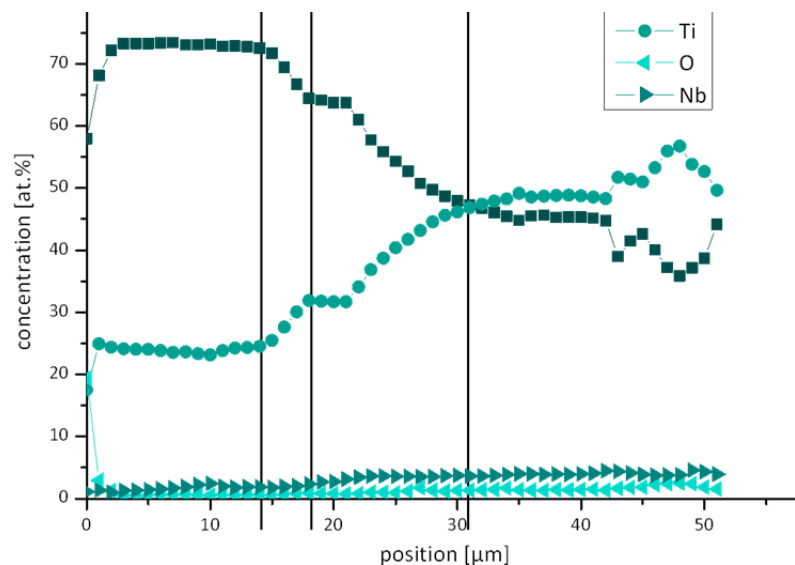


Abbildung 23: Linescan der mit Al als Masteralloy gepackten TNM-B1 Probe



Im BSE-Bild (Abbildung 22) ist deutlich zu erkennen, dass sich mit reinem Aluminium als Diffusionselement eine dreilagige etwa 32  $\mu\text{m}$  dicke Schicht aus verschiedenen Phasen gebildet hat. Anhand des Elementverteilungsbildes von Aluminium zeigt sich, dass sich eine Aluminium-reiche äußere Phase gebildet hat und die Aluminiumkonzentration zur Probenmitte hin abnimmt. Mit Hilfe des Linescans in Abbildung 23 lässt sich die äußere Phase als  $\text{TiAl}_3$ -Phase, mit spröder  $\text{DO}_{22}$  Struktur (Raumgruppe  $I4/mmm$ ) identifizieren mit einem Aluminiumgehalt von circa 73 at.%. Es handelt sich um die Aluminium-reichste Phase im Ti-Al-System. Zu Beginn des Aluminisierungsprozesses reagieren und interdiffundieren aktive Aluminium-Atome mit dem  $\gamma$ -TiAl Substrat. Das Diffusionselement ändert somit die chemische Zusammensetzung des Substrates. Ist die Löslichkeitsgrenze des Beschichtungselementes erreicht, wird eine neue Phase stabil, in diesem Fall eben die  $\text{TiAl}_3$ -Phase. Interdiffusion führt zur Bildung eines intermediären Bereichs, bestehend aus der ebenfalls spröden  $\text{TiAl}_2$ -Phase. Erst im Interdiffusionsbereich Substrat/Beschichtung hat sich die gewünschte Aluminium-reiche  $\gamma$ -TiAl Schicht gebildet. Aufgrund ihrer Sprödigkeit eignen sich die Phasen  $\text{TiAl}_3$  und  $\text{TiAl}_2$  jedoch nicht als Schutzschicht, da sie während zyklischer Oxidation unter thermischen Stress stark zu Rissbildung neigen. Im Elementverteilungsbild von Niob ist zu erkennen, dass Niob, in Form des kubischen  $\text{AlNb}_3$ , Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ , (mit XRD-Messungen verifiziert), mit in die Beschichtung eingebaut wird, vor allem in den Grenzbereich  $\text{TiAl}_3/\text{TiAl}_2$ . Es verringert die Einwärtsdiffusion von Aluminium und verbessert die mechanischen Eigenschaften, durch Verringerung der Mikrohärt, Verstärkung seiner Festigkeit und Limitierung der Anzahl von Brüchen [24].

In Abbildung 24 sind die thermodynamischen Aktivitäten von Aluminium und Titan auf der Substratoberfläche bei 1050°C über den kompletten Zusammensetzungsbereich  $0 < x_{\text{Al}} < 1$  dargestellt. Um die Genauigkeit der Berechnungen zu prüfen, wurden das Ti-Al und später das Cr-Al Phasendiagramm ebenfalls berechnet und anschließend mit den veröffentlichten von Massalski et al. [25] verglichen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Eine weitere Genauigkeitsprüfung der Berechnungen ist, dass die Aktivitätsniveaus mit den Phasenänderungen im Phasendiagramm zusammenfallen (die entsprechenden Phasen des Ti-Al-Phasendiagramms sind in Abbildung 24 enthalten). Es ist jedoch zu beachten, dass die Ti-Al Berechnungen nur auf dem binären Ti-Al-System basieren und somit nur eine Näherung für die TNM-B1 Legierung darstellen (von der Software FactSage [16] können die anderen Legierungselemente des Substrates (Nb, Mo und B) nicht mit einbezogen werden).

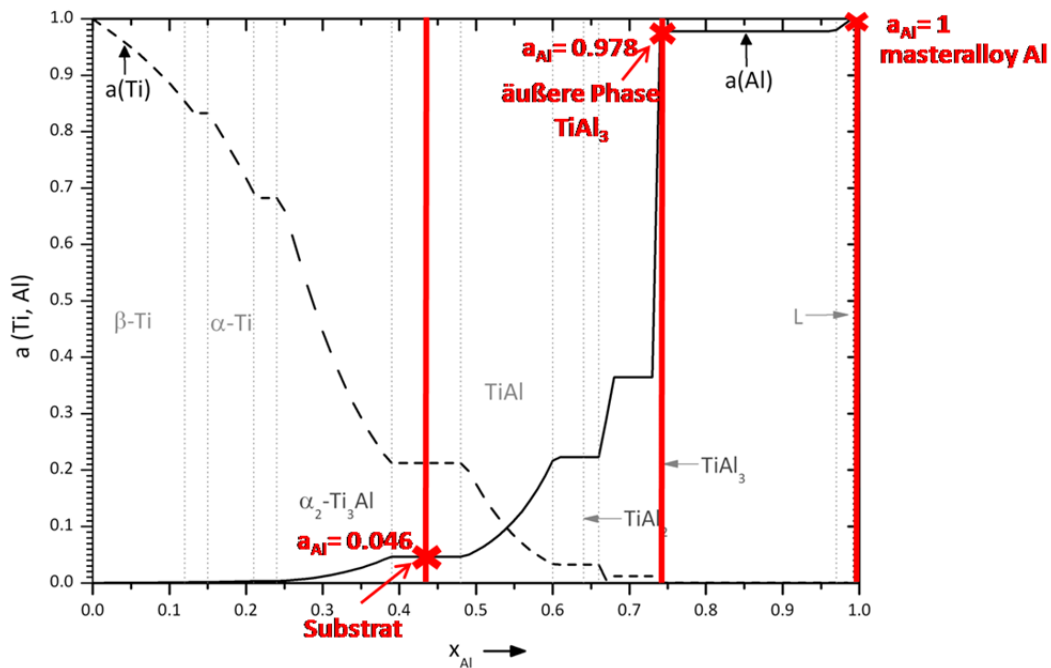


Abbildung 24: Berechnete thermodynamische Aktivitäten von Aluminium und Titan bei 1050°C über den kompletten Zusammensetzungsbereich  $0 < x_{Al} < 1$

Es ist zu erkennen, dass die Aluminium-Aktivität des Masteralloy-Pulvers ( $a_{Al} = 1$ ) in etwa 22mal höher ist, als die Aluminium-Aktivität der Substratoberfläche ( $a_{Al} = 0,046$ ). Aufgrund dieses großen Aktivitätsgradienten wird Aluminium im Überschuss angeliefert. In diesem Fall findet eine bevorzugte Diffusion des Aluminiums durch die gebildete Aluminidschicht statt. Welche Phase unterhalb der Deckschicht stabil wird, hängt von der Löslichkeitsgrenze des Beschichtungselements ab. Im Allgemeinen hat die gebildete äußere Phase, hier  $TiAl_3$  mit  $a_{Al} = 0,978$  eine ähnliche Aluminiumaktivität wie das Masteralloy (Aluminium). Um eine Beschichtung ohne die spröden Phasen  $TiAl_3$  und  $TiAl_2$  zu produzieren muss deshalb die chemische Aktivität des Masteralloy-Pulvers abgesenkt werden.

Um die chemische Aluminium-Aktivität abzusenken wurden 3 verschiedene Chromaluminide als Masteralloy verwendet: Cr44Al, Cr30Al und Cr20Al. Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung der verschiedenen Masteralloys in wt.% und at.%.

Tabelle 4: Zusammensetzung der verschiedenen Masteralloys in weight-% und atomic-% (Werte für at.% sind gerundet)

Masteralloy	Weight-% (wt.%)	Atomic-% (at.%)
Al	100 wt.% Al	100 at.% Al
Cr44Al	56 wt.% Cr, 44 wt.% Al	40 at.% Cr, 60 at.% Al
Cr30Al	70 wt.% Cr, 30 wt.% Al	55 at.% Cr, 45 at.% Al
Cr20Al	80 wt.% Cr, 20 wt.% Al	67 at.% Cr, 33 at.% Al

Abbildung 25 zeigt die dazugehörigen berechneten thermodynamischen Aktivitäten von Aluminium und Chrom in festen Cr-Al-Pulvern über den kompletten Zusammensetzungsbereich  $0 < x_{Cr} < 1$ .

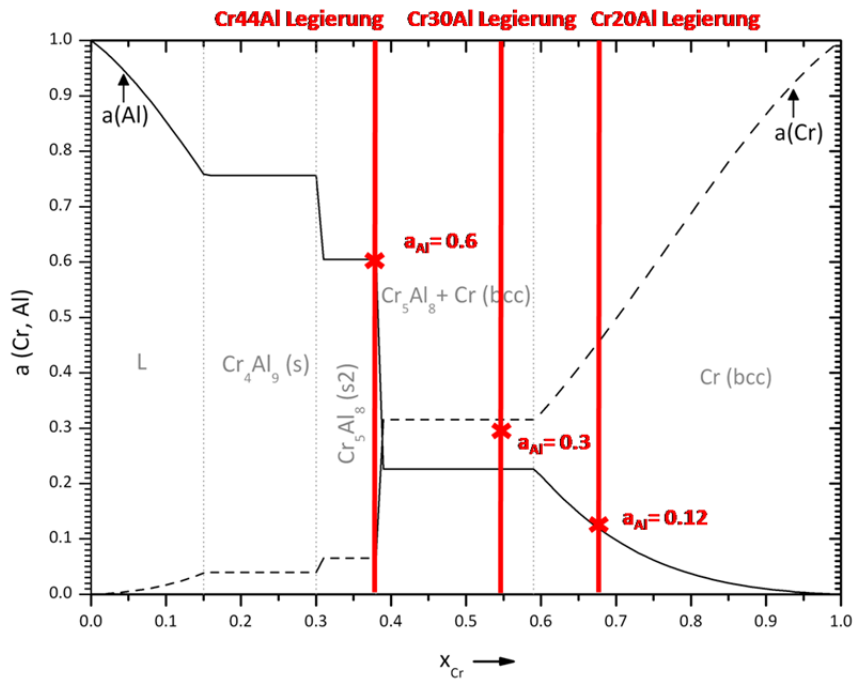


Abbildung 25: Berechnete thermodynamische Aktivitäten von Aluminium und Chrom bei 1050°C über den kompletten Zusammensetzungsbereich  $0 < x_{Cr} < 1$

Ein Chromaluminid das benutzt wurde ist Cr44Al mit einer Aluminium-Aktivität von 0,6. Diese wird lediglich durch die rhomboedrische  $Cr_5Al_8$  Phase im Pulver bestimmt. Als weiteres Chromaluminid wurde Cr30Al benutzt. Hier ist die Aluminium-Aktivität mit 0,3 nur noch halb so hoch wie bei der vorangegangenen Legierung. In diesem Fall wird die Aktivität durch die  $Cr_5Al_8$  Phase und die Chrom bcc-Phase bestimmt. Als letztes wurde Cr20Al als Masteralloy verwendet. Hier ist die Aktivität nochmals verringert ( $a_{Al}=0,12$ ) und wird durch das im Cr-Mischkristall gelöste Al bestimmt. Da verschiedene Chromaluminide verwendet wurden, wurde auch die Partialdrücke der im Pack entstehenden Aluminium- und Chromfluoride mit FactSage [16] berechnet. Abbildung 26 zeigt beispielhaft die generierten Fluoride für die Pulvermischung mit Cr20Al als Masteralloy.

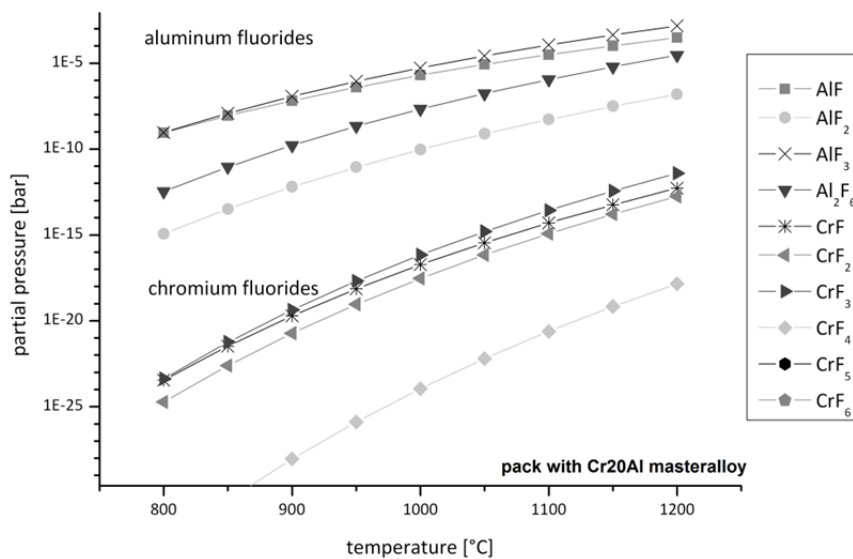


Abbildung 26: Generierte Fluoride während des Pulverpackprozesses für die Pulvermischung mit Cr20Al als Masteralloy

Es ist deutlich zu erkennen, dass die gasförmigen Halogenide  $\text{AlF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlF}_2$  und  $\text{Al}_2\text{F}_6$  dominieren. Zudem liegen die Partialdrücke der Aluminiumfluoride deutlich über denen der Chromfluoride. Auf Grund dessen kann Aluminium selektiv abgeschieden werden und Chrom wird nicht mit in die Schicht eingebaut. Der entscheidende Faktor ist der Aktivitätsgradient zwischen dem Masteralloy und der Substratoberfläche. Wichtig ist hierbei, dass die Aktivität des Metallhalogenids zwischen der des Masteralloys und des Substrates liegt, um den Transportprozess zu ermöglichen [26].

Abbildung 27 zeigt zusammenfassend die generierten Titanaluminid-Phasen und die berechneten Aluminium-Aktivitäten verglichen mit reinem Aluminium.

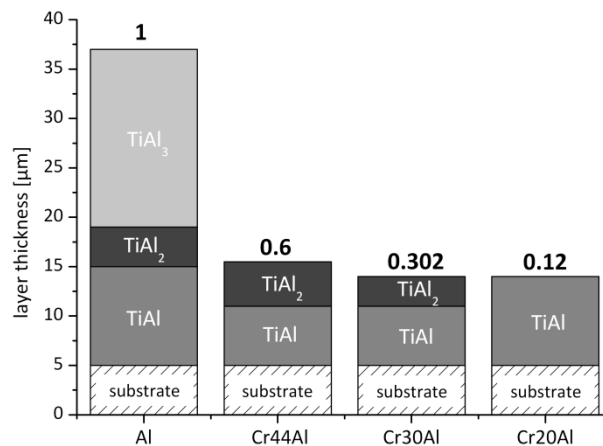


Abbildung 27: Durch das Pulverpackverfahren generierte Titanaluminid-Phasen, über den verschiedenen Balken sind die Aluminium-Aktivitäten angegeben

Die beste Beschichtung wurde mit dem Masteralloy Cr20Al erzeugt. Abbildung 28 zeigt die dazugehörigen REM und ESMA Ergebnisse. Der Linescan zeigt eine etwa 11 μm dünne Monolage. Es ist offensichtlich, dass die Beschichtung aus der bevorzugten aluminiumreichen  $\gamma$ -TiAl Phase besteht und somit eine aluminium-reiche TiAl-Schicht mittels Packzementierungsverfahren abgeschieden werden kann. Die XRD-Phasenanalyse hat ergeben, dass es sich um die tetragonale  $L1_0$  Struktur (Raumgruppe  $P4/mmm$ ) handelt. Des Weiteren zeigt der Linescan, dass der Niob-Gehalt mit circa 3,5 at.% in der Beschichtung in etwa so hoch ist wie im Substrat.

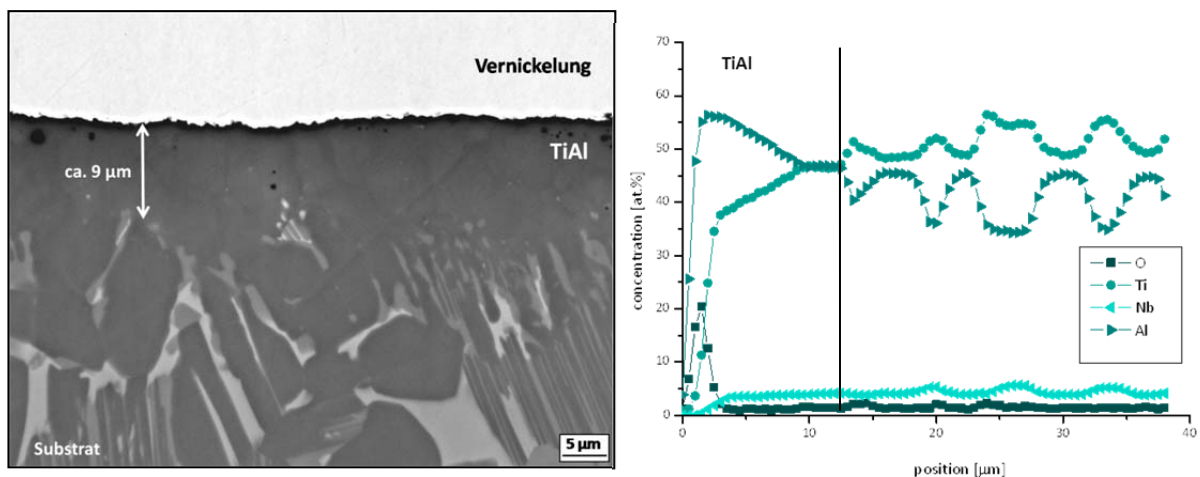


Abbildung 28: BSE-Bild und Linescan einer mit Cr20Al als Masteralloy gepackten TNM-B1 Probe

Thermodynamisch betrachtet ist die Aluminium-Aktivität für Cr20Al mit 0,126 immer noch höher als die für das TNM-B1 Substrat mit 0,046 Angenommene. Der in diesem Fall vorliegende Aktivitätsgradient führt zur Bildung einer reinen aluminium-reichen  $\gamma$ -TiAl-Schicht.

Es hat sich gezeigt, dass „high-activity“ Pulverpackmischungen mit reinem Aluminium als Masteralloy dicke, aluminium-reiche mehrlagige Beschichtungen produzieren. Wohingegen „low-activity“ Pulverpackmischungen mit verschiedenen Chromaluminiden als Masteralloy zweilagige beziehungsweise einlagige Beschichtungen mit aluminium-ärmeren TiAl-Phasen produzieren. Es ist offensichtlich, dass mit abnehmender Aluminium-Aktivität und dementsprechend mit einem abnehmenden Aluminiumgehalt des Masteralloy-Pulvers sich die Phasenzusammensetzung ändert und die Schichtdicke abnimmt. Um gezielt eine bestimmte Phase an der Substratoberfläche abscheiden zu können, wie in diesem Fall die aluminium-reiche  $\gamma$ -TiAl-Phase, ist eine genaue Prüfung und das Verständnis der thermodynamischen Prozesse und Aluminium-Aktivitäten im System unabdingbar (Abbildung 24 und Abbildung 25).

### 4.3 Fluorierung (HZDR)

#### PI<sup>3</sup> basierte Fluorierung von Standard Coupons

Alitierte TNM-B1 Substrate (ca. 10-15 µm dicke Aluminiddiffusionsbeschichtungen, die hauptsächlich aus der γ-TiAl Phase bestehen) wurden in Form von Coupon-Proben (15x10x3 mm<sup>3</sup>) mit PI<sup>3</sup> von Fluor für t=22 min (N=10<sup>6</sup> Impulse) entsprechend den Parametern in Tabelle 1 beidseitig behandelt.

Abbildung 29 zeigt die ERDA Tiefenprofile von Al, Ti und O der Probe F619-093 (Cr20Al Pack, HZDR-Bezeichnung JU-5) nach Pulverpackbeschichtung und vor PI<sup>3</sup> von F. In Tabelle 5 sind die für drei Tiefen berechneten Konzentrationen (At.%) aufgelistet.

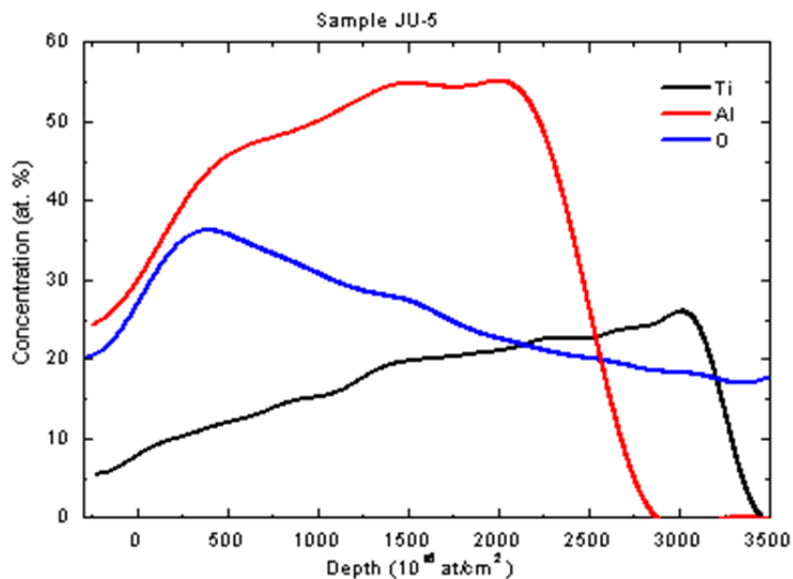


Abbildung 29: ERDA Tiefenprofile der Elemente Al, Ti und O der Probe F619-093 (HZDR Bezeichnung JU-5) nach Pulverpack und vor F-PI<sup>3</sup>

Tabelle 5: Aus der ERDA Analyse berechnete Konzentrationen der Elemente Al, Ti und O

Messpunkt	T	T	Ti	Al	O
	10 <sup>15</sup> at/cm <sup>2</sup>	nm	at. %	at. %	at. %
1	1251	219	12.7	47.6	39.1
2	1408	243	20.5	56.3	22.5
3	5004	860	25.0	57.1	16.7

Die Beschichtung ist Al-reich und zeigt in einer Tiefe von etwa 2500 \* 10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup> (~ 500 nm) beträgt ca. 55 At.%. Wie man sieht, steigt die Ti-Konzentration kontinuierlich von der Oberfläche in die Tiefe an. Der abrupte Abbruch in den Al- und Ti-Profilen ist durch die maximale Analysentiefe der Messung bedingt (~ 500 nm für Al und 660 nm für Ti). Sauerstoff ist in der äußeren Randzone ebenfalls vorhanden. Dies ist vermutlich verursacht durch vorhandene Sauerstoffspuren während des Abscheidungsprozesses.

Die gleiche Probe F619-093 wurde nach F-PI<sup>3</sup> mit RBS untersucht. Das entsprechende Random Spektrum ist in Abbildung 30 zu sehen.

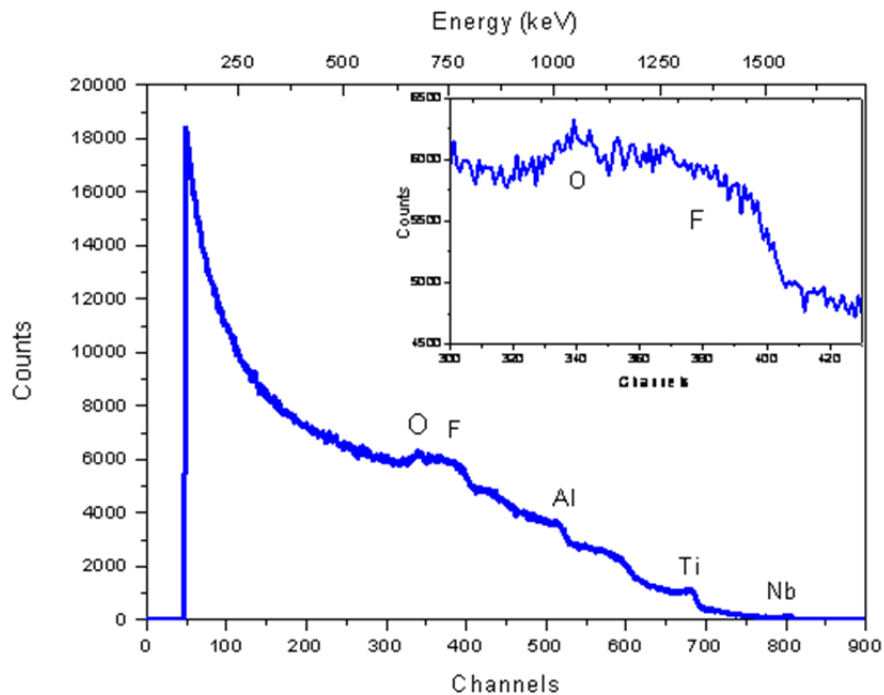


Abbildung 30: RBS Random Spektrum der Probe F619-093 (HZDR Bezeichnung JU5)

Das implantierte F zeigt einen breiten Peak zwischen den Kanälen 330 und 410, der auf einem hohen Al Untergrund sitzt. Ein kleiner Sauerstoff-Peak ist ebenfalls zwischen den Kanälen 320 und 340 zu sehen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Vorhandensein einer gewissen Menge an Sauerstoff in der Beschichtung, wie mit ERDA bestimmt wurde (siehe Abbildung 29). Das eingebettete Bild zeigt beide Peaks in vergrößerter Ansicht. Die Fluor Dosis wurde mit  $9.0 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$  bestimmt. Damit liegt die F Dosis im optimalen Dosisbereich von 5 bis  $9.0 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$  für den Fluor-Effekt, wie er in früheren Studien ausgewiesen wurde [27].

### PI<sup>3</sup> basierte Fluorierung von 4-Punkt Biegeproben

Neben Coupon-Proben wurden auch 4-Punkt Biegeproben (80x6x4 mm) mit Fluor implantiert, die zuvor entweder mittels MOCVD- oder Packzementierungsverfahren mit Aluminium angereichert worden waren.

Alle Proben wurden horizontal auf dem Probenträger platziert (siehe Abbildung 31) und mit den gleichen Prozessparametern wie in Tabelle 1 implantiert. Der einzige Unterschied ist die Implantationsdauer, welche hier nur 16 Minuten beträgt ( $7.21 \cdot 10^5$  Pulse).

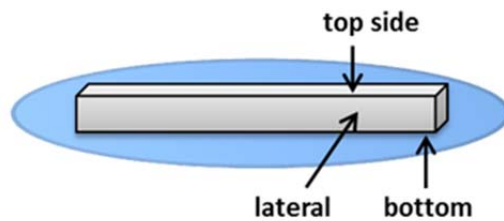


Abbildung 31: Probenhalterung

Nach erfolgter Implantation wurden die Proben umgedreht und nochmal über die gleiche Zeit implantiert, so dass die Unterseite (d.h. die sich anfangs in direktem Kontakt mit dem Probenhalter befand) ebenfalls dem Plasma ausgesetzt war.

Die F-Dosis wurde auf allen Seiten repräsentativer Proben ermittelt (oben, seitlich und unten) um die Homogenität der Implantation zu bestimmen. Die Flurprofile (Konzentration / Tiefe) wurden aus den RBS Spektren abgeleitet.

Abbildung 32 zeigt die Random RBS Spektren von der Oberseite der Proben 081 (Al-MOCVD) und 117 (Cr30Al Pack), zusammen mit den entsprechend dem RUMP Computer Code simulierten Spektren. Die Übereinstimmung zwischen den Simulationen und den aussagekräftigen Teilen der Spektren ist sehr gut (Kanäle 200 bis 700).

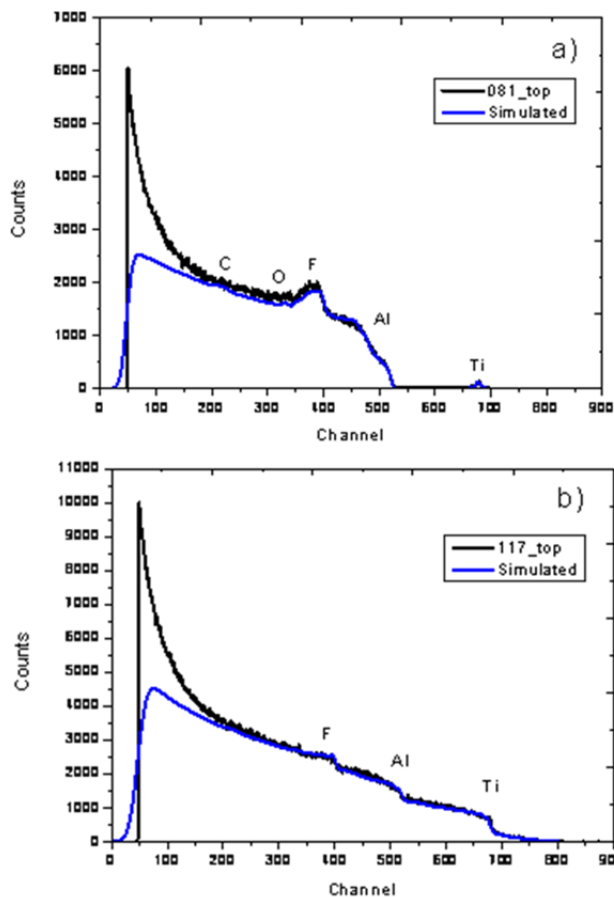
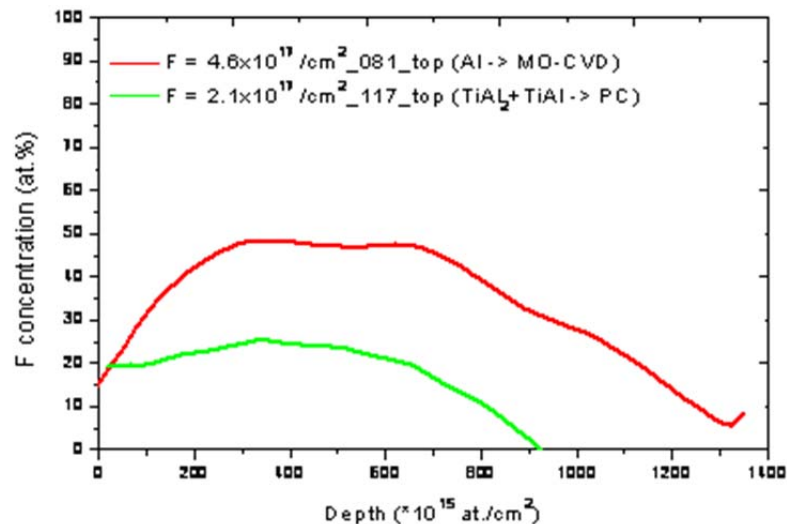


Abbildung 32: RBS Random Spektren (schwarze Kurven) von der Oberseite der Proben 081 (a) und 117 (b), zusammen mit Kurven der Computersimulation (blaue durchgezogene Linien)



Das RBS Spektrum von Probe 081 (Al-MOCVD) zeigt einen kleinen Ti-Oberflächenpeak, der wahrscheinlich von der Abscheidung her resultiert. Daneben ist auch ein sehr kleiner C-Peak, der vermutlich mit dem gleichen Ursprung, d.h. vom MOCVD Prozess, herrührt, zu sehen. Teile des organischen Precursors wurden mit abgeschieden, was durch die Elementverteilungsbilder bestätigt werden konnte.

Ein Vergleich der auf den Oberseite gemessenen F Tiefenprofile und der entsprechenden F Dosen der Proben 081 und 117 ist in Abbildung 33 zu sehen.



**Abbildung 33: Fluor Tiefenprofile und F Dosen, extrahiert aus den RBS Random Spektren in Abbildung 32 (Oberseiten der Proben 081 und 117)**

Die gemessenen F Dosen betragen für die Proben 081 und 117 entsprechend  $4,6 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$  bzw.  $2,1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ . Man sieht, dass unter nominal identischen  $\text{PI}^3$  Bedingungen die Al-MOCVD Schichten eine höhere (um den Faktor zwei) F Dosis zeigen, als die packzementierten Proben. Das ist vermutlich auf kompositionelle Unterschiede zwischen den beiden Deckmaterialien zurückzuführen sowie unterschiedliche Oberflächenreaktionen während des  $\text{PI}^3$  Prozesses, der, wie vorherige Studien zeigten, materialspezifisch ist.

Die RBS Spektren von der Oberseite und den Seitenflächen der Probe 117 sind in Abbildung 34 gezeigt. Diese zeigen einen ähnlichen Verlauf.

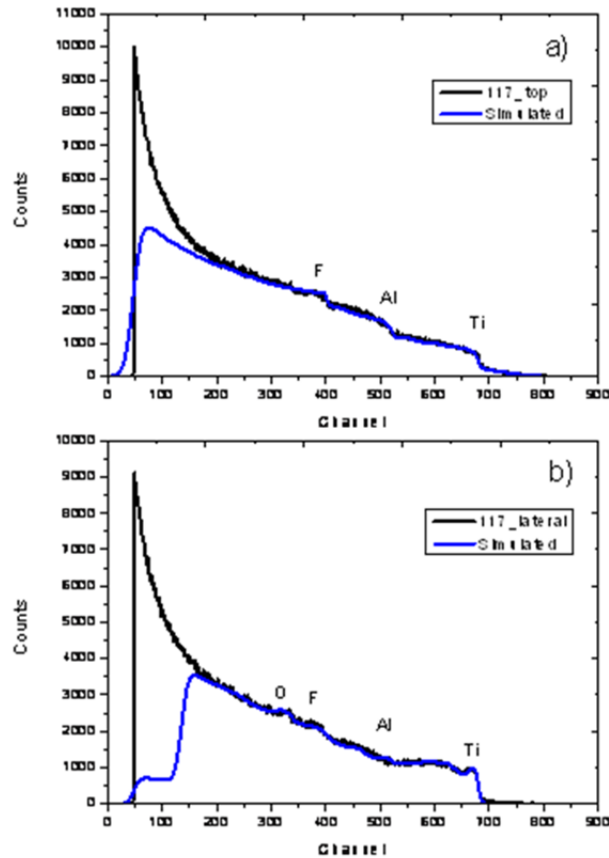


Abbildung 34: RBS Random Spektren von der Oberseite (a) und Seitenfläche (b) von Probe 117

Ein Vergleich der F Profile und die entsprechend gemessenen Dosen von der Probenoberseite und Seitenfläche von Probe 117 sind in Abbildung 35 zu sehen.

Die F-Dosen für die Oberseite und Seitenfläche betragen  $2.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  und  $1.9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

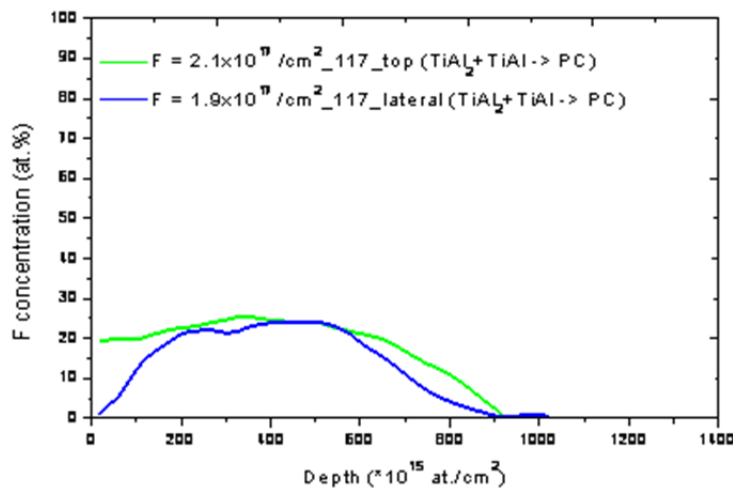


Abbildung 35: Tiefenprofile der Oberseite Seitenfläche der Probe 117

Diese sind praktisch identisch, so dass man von einer hohen Gleichmäßigkeit der  $\text{PI}^3$  Fluorbehandlung auf allen Seiten der Proben ausgehen kann.

#### 4.4 Oxidationsversuche

Die Oxidationsversuche wurden im Kammerofen bei 900°C durchgeführt. In Abbildung 36 sind die Querschliffe ausgewählter Proben nach 100 Stunden Versuchszeit dargestellt. Der unbeschichtete Substratwerkstoff TNM-B1 (a) ist nach 100 h von einer dicken Mischoxidschicht bedeckt. Der zweite Querschliff (b) zeigt die F-implantierte MOCVD-Schicht nach 100 h Oxidationszeit. Die Oberfläche ist sehr uneben, aber von einer geschlossenen Oxidschicht bedeckt. Die Pulverpack-beschichteten Proben (c-e) wurden alle implantiert und zeigen ein hervorragendes Oxidationsverhalten nach 100 h. Auf der Oberfläche hat sich eine dünne schützende Aluminiumoxidschicht gebildet. Auch eine zyklische Belastung (e) schädigt die schützende Schicht nicht.

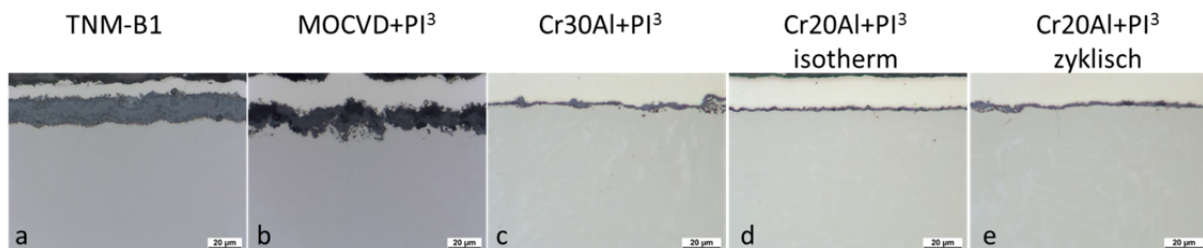


Abbildung 36: Querschliffe nach 100 h Oxidationszeit bei 900°C in Laborluft

Eine genauere Betrachtung der gebildeten Oxidschichten ist durch die ESMA-Analyse möglich. In Abbildung 37 sind die BSE-Bilder und die Al-, Ti- und O-Elementverteilungsbilder ausgewählter Oxidationsproben dargestellt. Auf dem unbeschichteten TNM-B1 hat sich eine dicke Mischoxidschicht aus Aluminium und Titan gebildet und zeigt damit das erwartete Oxidationsverhalten. Dieses Verhalten schützt das Bauteil nicht vor weiterer Oxidation, da sie sehr schnell wächst und abplatzen kann.

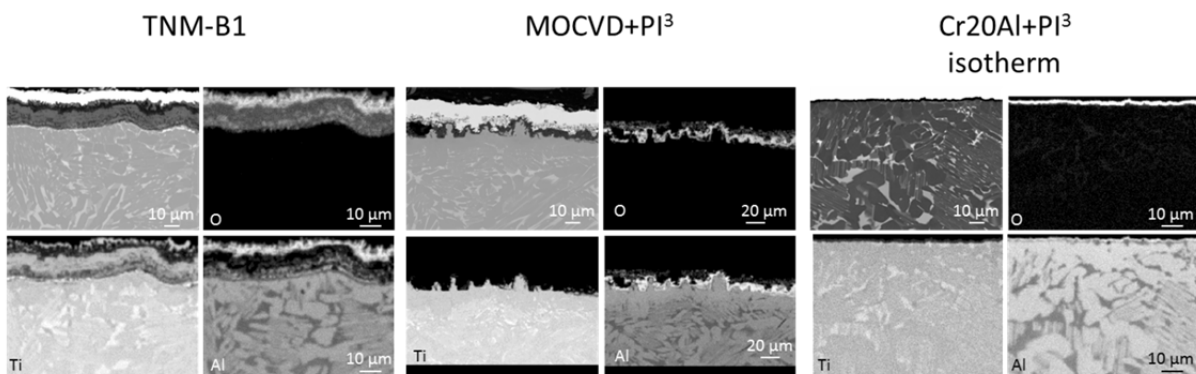


Abbildung 37: ESMA-Analyse mit Elementverteilungsbildern von Al, Ti und O nach 100 h bei 900°C

Die Probe, die mit MOCVD beschichtet und anschließend implantiert wurde, hat eine schützende Aluminiumoxidschicht gebildet. Das Oxidationsverhalten konnte somit verbessert werden, allerdings ist unterhalb der Schicht eine Aluminium-Verarmung erkennbar, so dass ein Schutz über längere Oxidationszeiten nicht gewährleistet werden kann.

Die Analyse ganz rechts in Abbildung 37 zeigt das Ergebnis des TNM-B1, der mit Cr20Al-Pulver Pack-beschichtet und anschließend mit Fluor implantiert wurde. Nach der

Beschichtung lag die Aluminium-reiche  $\gamma$ -TiAl Phase auf der Oberfläche. Diese zeigt bei 900°C durch die Bildung eines schützenden Aluminiumoxids ein optimales Oxidationsverhalten. Das erkennbare Al-Reservoir unterhalb der Oxidschicht deutet auf eine hohe Stabilität der Schicht auch für längere Oxidationszeiten hin. Dazu wurden Versuche bei 900°C im Kammerofen bis 1000 h Oxidationszeit durchgeführt, da diese den industriell angestrebten Flugzeitzyklus widerspiegelt. Die Querschliffe der 1000 h oxidierten Proben (Abbildung 38) zeigen ein schlechtes Oxidationsverhalten der unbeschichteten Probe, die von einer dicken (40  $\mu\text{m}$ ) Mischoxidschicht bedeckt ist.

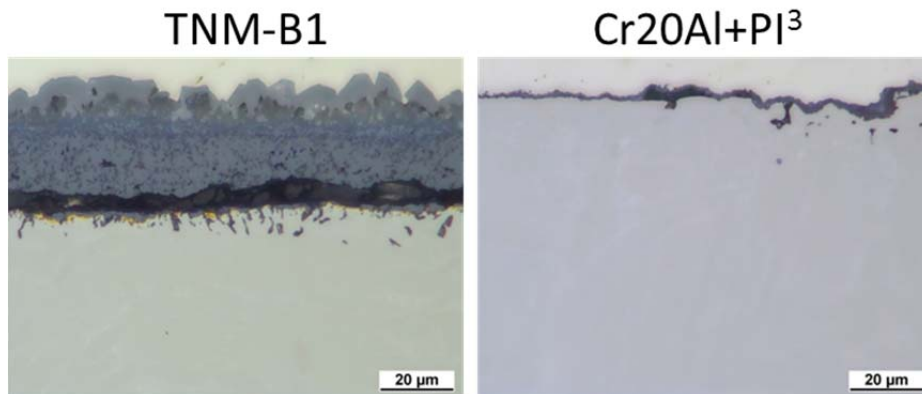


Abbildung 38: Querschliffe nach 1000 h Oxidationszeit bei 900°C in Laborluft

Dagegen zeigt die beschichtete Probe mit Fluor-Implantation (rechts) ein sehr gutes Oxidationsverhalten. Auf der Oberfläche befindet sich flächendeckend ein dünnes schützendes Oxid. Die BSE-Aufnahme und die Elementverteilungsbilder der ESMA (Abbildung 39) belegen, dass sich ein dünnes Aluminiumoxid auf der Oberfläche gebildet hat. Unterhalb der Schicht ist immer noch eine Aluminium-angereicherte Zone nachweisbar, die den Werkstoff auch für längere Oxidationszeiten schützt.

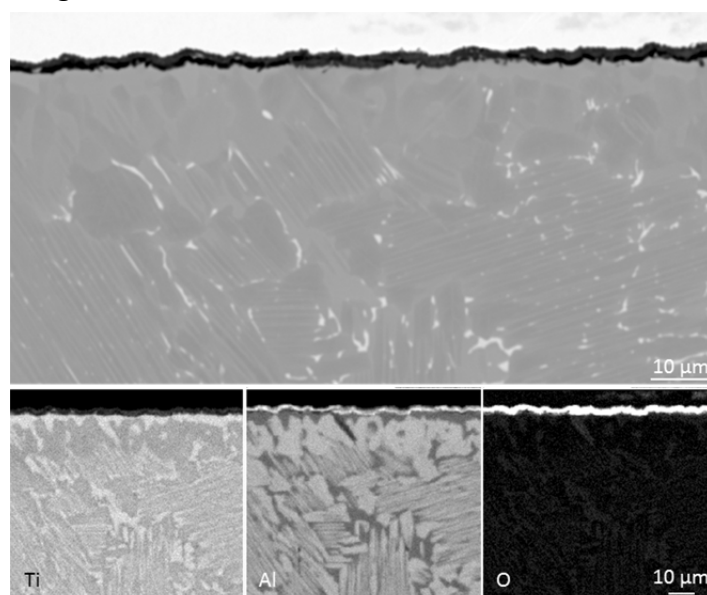


Abbildung 39: ESMA-Analyse mit Elementverteilungsbildern von Al, Ti und O nach 1000 h bei 900°C der F-implantierten Pulverpack-beschichteten TNM-B1 probe (Cr20Al)

Die Oxidationsversuche bei 900°C in Laborluft belegen die extrem verbesserte Oxidationsbeständigkeit des TNM-B1 durch die Beschichtung mit dem Pulverpackprozess und der anschließenden Fluor-Implantation (Plasma-Immersion-Ionen-Implantation). Allerdings sollten die Beschichtungen nicht nur die Oxidationsbeständigkeit erhöhen, sondern auch die Korrosionsbeständigkeit in SO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphären und die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften verringern.

#### 4.5 Korrosionsversuche

Die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtung mit und ohne Fluoreffekt wurde bei 900°C für bis zu 1000 h in einer Mischung aus 0,5% SO<sub>2</sub>/ synthetische Luft getestet, um die korrosive Atmosphäre in einer Flugturbine zu simulieren. Abbildung 40 zeigt die dazugehörigen Netto-Massenänderungen.

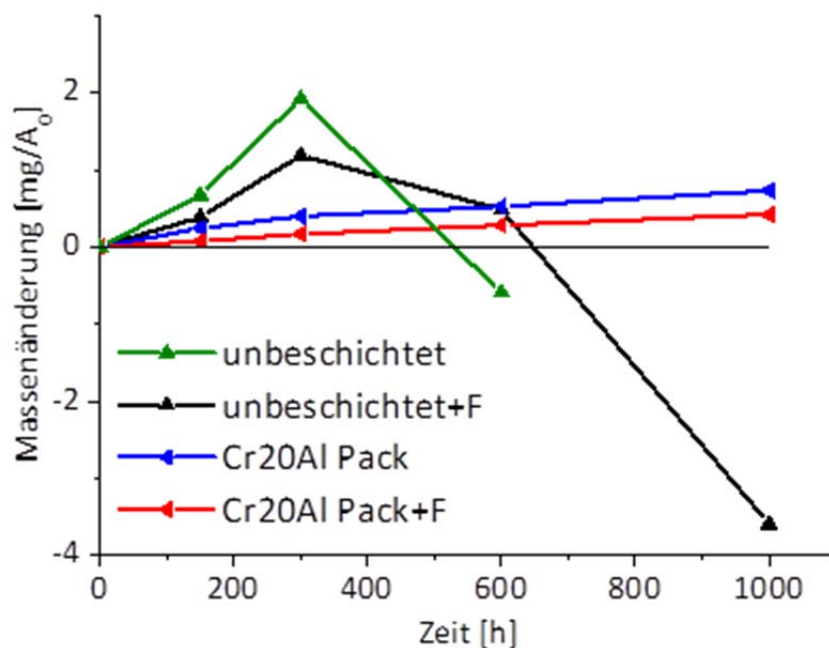


Abbildung 40: Netto-Massenänderungen nach bis zu 1000 h Auslagerung bei 900°C in 0,5%SO<sub>2</sub>/synthetischer Luft beschichteter und unbeschichteter TNM-B1 Proben mit und ohne Fluorierung

Sowohl die unbeschichtete Probe, als auch die Probe die zusätzlich noch fluoriert wurde weisen nach 600 beziehungsweise 1000 h großflächige Abplatzungen auf, wie man der Netto-Massenänderung entnehmen kann. Im Gegensatz dazu zeigen die beschichteten und die beschichteten und fluorierten Proben nach 1000 h eine maximale Massenänderung von 0,7 beziehungsweise 0,4 mg/cm<sup>2</sup> und weisen keine Abplatzungen auf. Die zusätzliche Fluorierung der beschichteten Proben hat somit keinen signifikanten Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit. Beide Beschichtungen (Cr20Al Pack und Cr20Al Pack+F) weisen somit hinsichtlich der Masseänderung eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit für bis zu 1000 h bei 900°C in 0,5% SO<sub>2</sub>/ synthetischer Luft auf und zeigen eine erhebliche Verbesserung im Vergleich zum unbeschichteten Ausgangsmaterial. Abbildung 41 zeigt die Oberflächen der TNM-B1 Coupon-Proben nach 1000 h Auslagerung bei 900°C in 0,5% SO<sub>2</sub>/synthetischer Luft.

Dabei ist die linke Probe unbeschichtet aber fluoriert, die mittlere Probe mittels Cr20Al Pack beschichtet und die rechte Probe ebenfalls beschichtet und zusätzlich fluoriert.

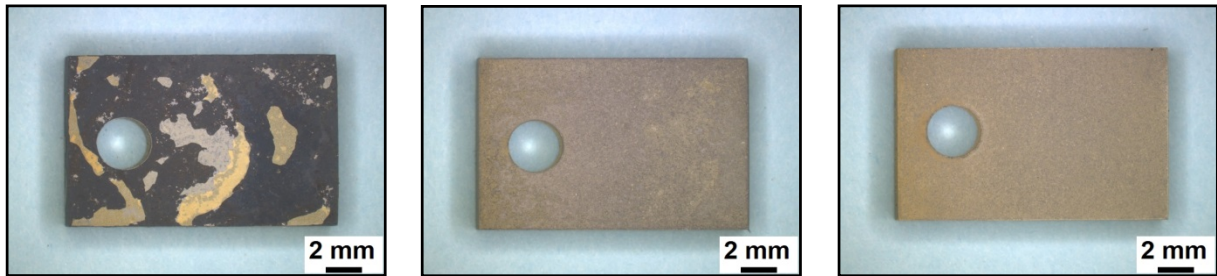


Abbildung 41: Oberflächen nach 1000h bei 900°C in 0,5% SO<sub>2</sub>/synthetischer Luft. Links: unbeschichtet+F, Mitte: Cr20Al Pack, Rechts: Cr20Al Pack+F

An der Oberfläche der unbeschichteten und fluorierten Probe ist deutlich zu erkennen, dass es zu großflächigen Abplatzungen gekommen ist. Zudem lassen sich Nitride (gelbe Bereiche) auf der Probenoberfläche erkennen. Dies erkennt man auch in den lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 42.

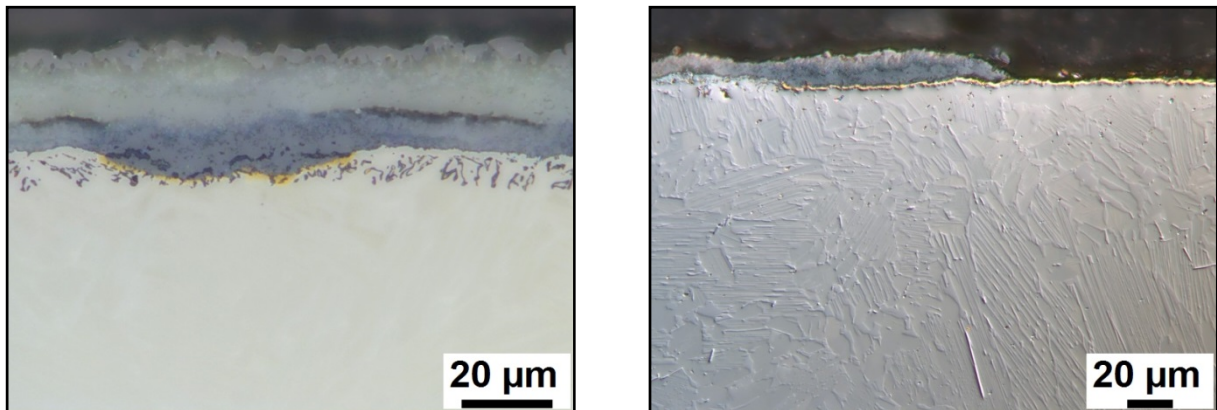


Abbildung 42: Lichtmikroskopische Aufnahmen der unbeschichteten und fluorierten TNM-B1 Probe nach 1000h Auslagerung bei 900°C in 0,5% SO<sub>2</sub>/synthetischer Luft. Oxidschicht über weite Strecken abgeplatzt, innere Oxidation und Bildung von Nitriden in der Metallrandzone (rechte Aufnahme im DIC)

Deutlich zu erkennen ist eine äußere Oxidschicht von etwa 20 µm und ein Bereich von circa 17 µm in dem innere Oxidation auftritt. Gelblich zu sehen sind die gebildeten Nitride in der Metallrandzone.

Im Gegensatz dazu weisen die Cr20Al gepackte und die zusätzlich noch fluorierte TNM-B1 Probe oberflächlich keine Abplatzungen auf. Dies lässt sich auch mit Hilfe der lichtmikroskopischen Aufnahmen bestätigen (Abbildung 43). Oberflächlich sind beide Proben sehr ähnlich und weisen eine gelbliche Oberfläche auf.

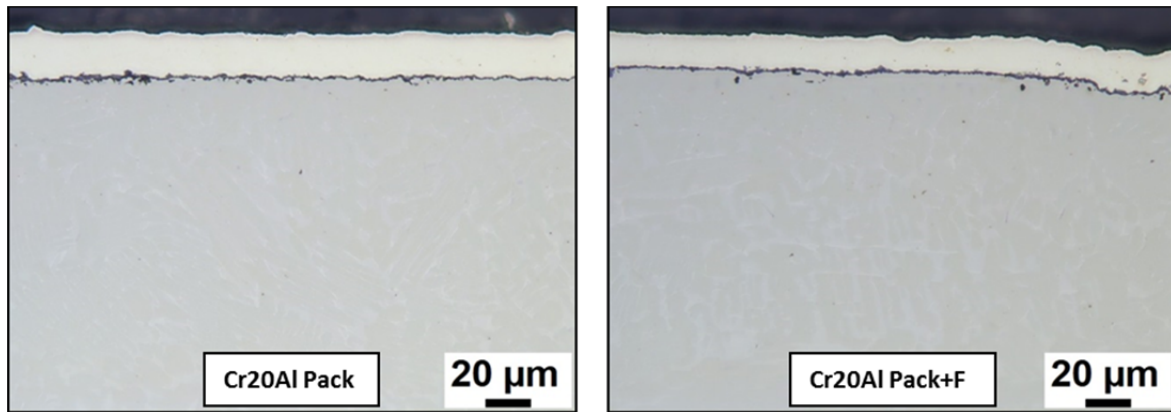


Abbildung 43: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Cr20Al gepackten und der zusätzlich fluorierten TNM-B1 Probe nach 1000 h Auslagerung bei 900°C in 0,5% SO<sub>2</sub>/synthetischer Luft. Dünne, durchgehende äußere Oxidschicht und kleine Bereiche innerer Oxidation, keine Nitride erkennbar

An den lichtmikroskopischen Aufnahmen lässt sich erkennen, dass sich sowohl bei der Probe die nur gepackt wurde, als auch bei der Probe die zusätzlich noch fluoriert wurde eine dünne, durchgehende Oxidschicht gebildet hat. In beiden Fällen ist ebenfalls ein Bereich innerer Oxidation zu erkennen. Für die nur gepackte Probe liegt eine durchschnittliche Oxidschichtdicke von 1-5 µm und innere Oxidation bis circa 4 µm vor. Wohingegen für die zusätzlich fluorierte Probe zwar die Oxidschichtdicke mit 1-3 µm im Mittel ähnlich ist, aber die innere Oxidation bis circa 7 µm geht und somit einen größeren Einfluss hat. Im Gegensatz zur unbeschichteten und fluorierten Probe zeigen die beiden gepackten Proben (mit und ohne Fluorierung) keine Nitride in der Metallrandzone und weisen nach 1000 h einen sehr guten Korrosionsschutz auf.

Zur genaueren Auswertung wurden ESMA-Analysen durchgeführt (Abbildung 44). Auf der linken Seite sind die Ergebnisse des fluorierten TNM-B1 nach 1000 h Auslagerungszeit dargestellt. Auf der Oberfläche befindet sich ein dickes, nicht schützendes Mischoxid aus Aluminium und Titan. An der Korrosionsfront ist eine Schwefelanreicherung nachweisbar. Der Werkstoff wird mit fortschreitender Korrosionszeit durch die Abplatzungen und den schnellen Angriff immer weiter aufzehrt.

Die rechten Abbildungen zeigen den beschichteten (Cr20Al) mit Fluor-behandelten TNM-B1 Werkstoff. Auf der Oberfläche hat sich ein dünnes schützendes Aluminiumoxid gebildet. Nur lokal kann Titan in der Oxidschicht nachgewiesen werden. An der Korrosionsfront ist keine Schwefelanreicherung nachweisbar. Die gebildete Oxidschicht verhindert einen weiteren schnellen Korrosionsangriff durch den Schwefel.

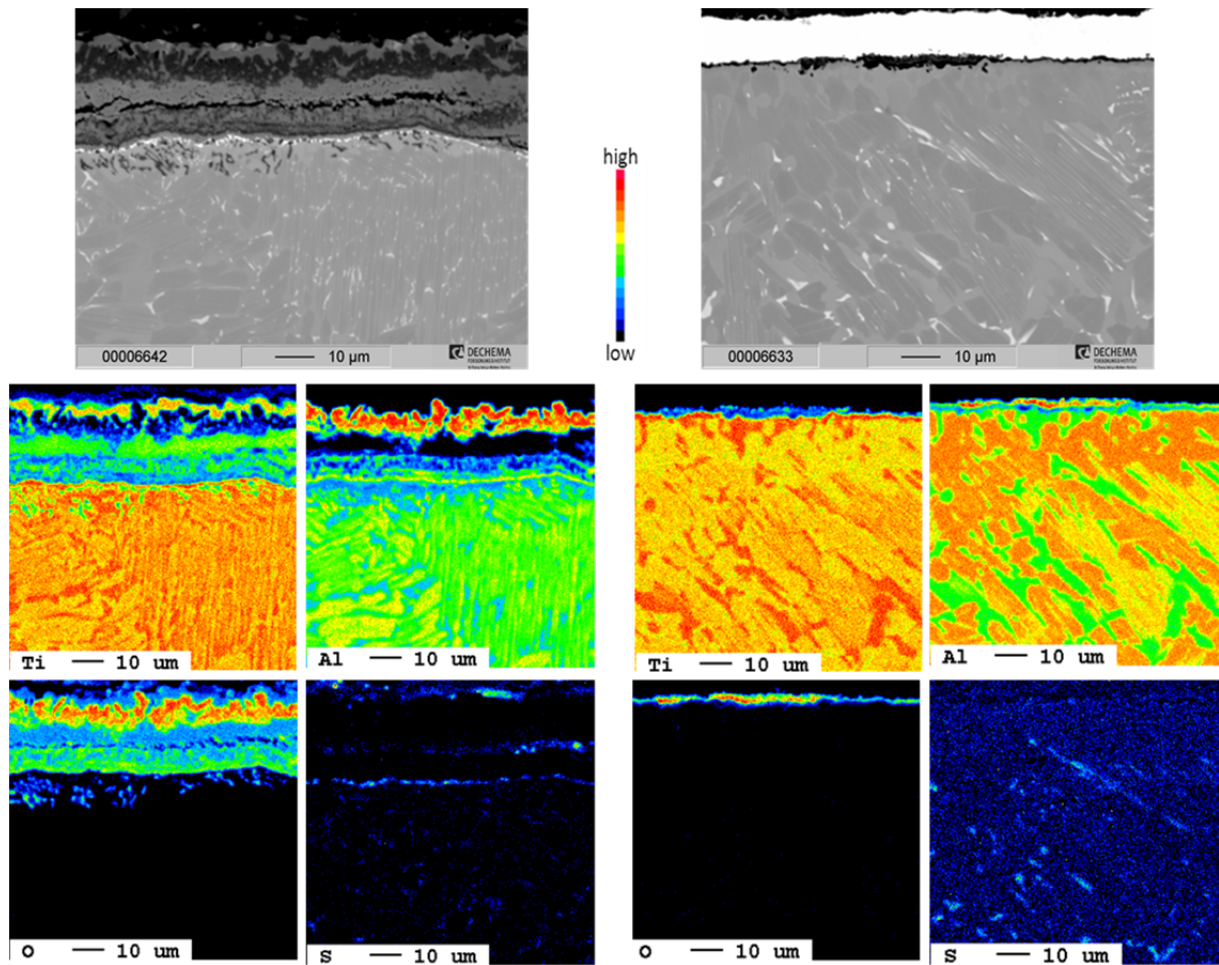


Abbildung 44: ESMA-Auswertung des fluorierten TNM-B1 im Vergleich zum beschichtete und fluorierten TNM-B1 nach 1000 h Auslagerung bei 900°C in 0,5% SO<sub>2</sub>/synthetischer Luft

Die aufgetragenen Aluminiumbeschichtungen (Cr20Al) auf dem Werkstoff TNM-B1 verbessern sowohl die Oxidationsbeständigkeit an Luft als auch die Korrosionsbeständigkeit in SO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphären bei 900°C signifikant. Für einen industriellen Einsatz ist allerdings auch die Verbesserung des Verlustes der mechanischen Kennwerte durch die Oxidation essentiell.



## 4.6 Mechanische Eigenschaften

Mittels 4-Punktbiege-Versuchen wurden die mechanischen Kennwerte des Ausgangsmaterials und beschichteter Proben im oxidierten und nicht-oxidierten Zustand ermittelt. Abbildung 45 zeigt zusammenfassend die in Kapitel 4.1 erhaltenen mechanischen Kennwerte des Ausgangsmaterials im oxidierten und nicht-oxidierten Zustand mit verschiedenen Oberflächenvorbereitungsmethoden. Der E-Modul ändert sich durch die Oxidation und die Vorbehandlung nicht, so dass dieser hier und auch im Folgenden nicht dargestellt wird. Die Kennwerte des Werkstoffs TNM-B1 können sich durch verschiedene Oberflächenvorbereitungen signifikant verändern (siehe 0 h und vgl. Kapitel 4.1).

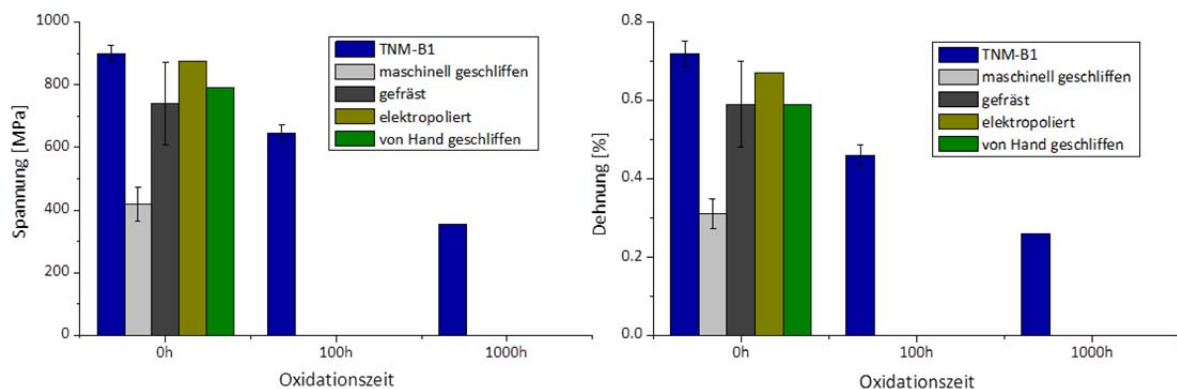
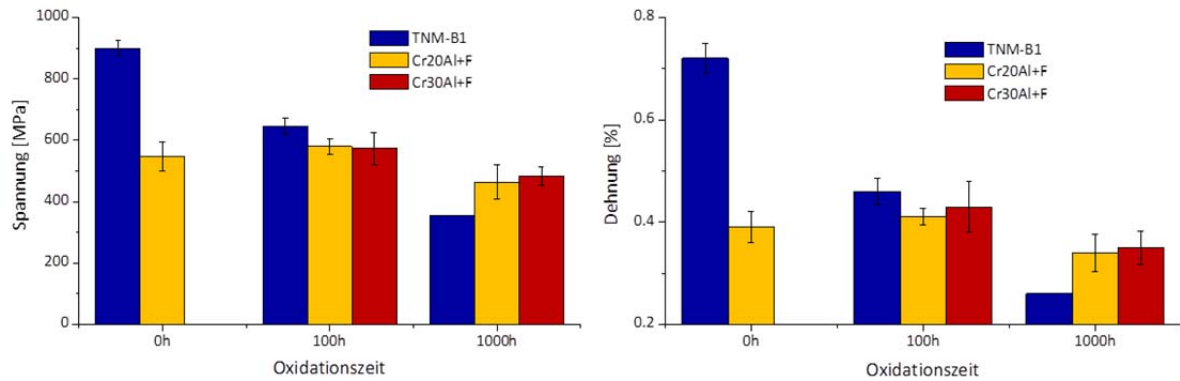


Abbildung 45: Zusammenfassung der mechanischen Kennwerte des Ausgangsmaterials (TNM-B1) im oxidierten und nicht-oxidierten Zustand mit verschiedenen Oberflächen-Vorbereitungsmethoden

Die Oxidation bewirkt ebenfalls eine signifikante Verminderung der mechanischen Kennwerte Bruchspannung und –Dehnung. Im Diagramm ist deutlich zu erkennen, dass nach 100 h Auslagerung an Luft bei 900°C durchschnittlich nur circa 64% der ursprünglichen Dehnung und 72% der ursprünglichen Spannung erhalten sind. Nach 1000 h sinken diese Werte weiter deutlich. Hier liegen nur noch 39% der ursprünglichen Spannung und 36% der ursprünglichen Dehnung vor. Für eine industriell angestrebte Flugdauer von 1000 h, bevor Teile ausgetauscht werden, sind diese drastischen Verluste der mechanischen Eigenschaften nicht vorteilhaft und machen eine Schutzschicht unabdingbar. Im Folgenden werden deshalb die Ergebnisse der mechanischen Prüfung beschichteter Proben dargestellt und diskutiert. Abbildung 46 zeigt die Spannungs-/Dehnungswerte von Proben mit Beschichtung, die mit Cr20Al und Cr30Al als Masteralloy-Pulver gepackt wurden. Die mit Cr20Al besitzen die favorisierte reine Aluminium-reiche  $\gamma$ -TiAl Schicht als Schutzschicht. Es ist deutlich zu erkennen, dass die mechanischen Eigenschaften schon durch den Beschichtungsprozess (Cr20Al) allein deutlich herab gesetzt werden (siehe 0 h). Die mechanischen Kennwerte liegen nun durchschnittlich bei einer Spannung von  $546,14 \pm 47,5$  MPa und einer Dehnung von  $0,39 \pm 0,026$  %.



**Abbildung 46: Zusammenfassung der mechanischen Kennwerte des Ausgangsmaterials (TNM-B1) im unbeschichteten und beschichteten Zustand vor und nach der Oxidation**

Nach der Beschichtung wurden die Proben mittels  $PI^3$  fluoridiert und für 100 oder 1000 h bei  $900^\circ C$  in Laborluft isotherm ausgelagert. Während der Oxidation verringern sich die mechanischen Kennwerte Spannung und Dehnung der beschichteten Proben (Cr20Al und Cr30Al) kaum. Im Vergleich dazu sinken die Werte der unbeschichteten Probe signifikant. Durch die Beschichtungen wird also nicht nur die Oxidationsbeständigkeit verbessert, sondern auch die Verringerung der mechanischen Kennwerte durch die Oxidation verhindert.

## 5 Zusammenfassung

Die Titanaluminide besitzen eine halb so hohe Dichte wie Nickelbasislegierungen und neu entwickelte Legierungen weisen ausgezeichnete mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen auf. Sie sind damit hervorragend als Werkstoff für oszillierende und rotierende Komponenten wie Turbinenschaufeln geeignet. Allerdings ist die Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb von 750°C auf Grund der Bildung eines nicht schützenden Mischoxids nicht ausreichend, so dass in diesem Projekt eine Schutzschicht zur Erweiterung des Einsatzgebietes der Titanaluminide entwickelt wurde. Diese Schicht muss nicht nur die Oxidationsbeständigkeit verbessern sondern auch den Erhalt der mechanischen Eigenschaften von Titanaluminiden nach thermischer Exposition gewährleisten.

Zuerst wurden zwei verschiedene Beschichtungsmethoden (MOCVD und Pulverpack) untersucht. Mit der MOCVD-Beschichtung (metallorganische chemische Gasphasenabscheidung; Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) ist es zwar gelungen eine dünner ( $<4 \mu\text{m}$ ) Aluminium-reiche Schicht auf der Substratoberfläche abzuscheiden, diese enthält allerdings prozessbedingt sehr viel Kohlenstoff und Sauerstoff. Gleichzeitig wird ein Upscaling mit der MOCVD-Methode von der Industrie aufgrund der gefährlichen Handhabbarkeit der nötigen Precursoren als kritisch angesehen, so dass im weiteren Verlauf des Projektes ausschließlich die Pulverpackmethode optimiert wurde.

Dabei hat sich gezeigt, dass „high-activity“ Pulverpackmischungen mit reinem Aluminium als Masteralloy dicke, aluminium-reiche und vor allem multi-lagen Beschichtungen produzieren. Wohingegen „low-activity“ Pulverpackmischungen mit verschiedenen Chromaluminiden entwickelt wurden, die als Masteralloy zweilagige beziehungsweise einlagige Beschichtungen mit aluminium-ärmeren TiAl-Phasen produzieren. Es wurde gezeigt, dass mit abnehmender Aluminium-Aktivität und dementsprechend mit einem abnehmenden Aluminiumgehalt des Masteralloy-Pulvers sich die Phasenzusammensetzung ändert und die Schichtdicke abnimmt. Um gezielt eine bestimmte Phase an der Substratoberfläche abscheiden zu können, wie in diesem Fall die aluminium-reiche  $\gamma$ -TiAl-Phase, konnte eine genaue Prozessführung auf Basis des Verständnisses der thermodynamischen Grundlagen und Aluminium-Aktivitäten im System aufgezeigt werden. Durch diese gezielte Einstellung der Parameter ist es gelungen eine reine Aluminium-reiche TiAl-Schicht im Randbereich des Werkstoffes zu applizieren, die einerseits die Oxidationsbeständigkeit signifikant erhöht und die Einwärtsdiffusion von Sauerstoff und Stickstoff in das Material signifikant verringert.

Zur Nutzung des Fluor-Effekts wurden die beschichteten und unbeschichteten Proben mit der Plasma-Immersion-Ionen-Implantation ( $\text{PI}^3$ ) mit Fluor im Randbereich angereichert. Dies erhöht die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und verbessert das Oxidationsverhalten weiter.

Die beschichteten und unbeschichteten sowie fluorierten Proben wurden sowohl in Laborluft als auch in synthetischer Luft mit 0,5%  $\text{SO}_2$  bei 900°C für 1000°C untersucht. In beiden Atmosphären zeigt der unbeschichtete mit oder ohne Fluor-Behandlung eine sehr schlechte Beständigkeit. Auf Grund der Mischoxid-Bildung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) kommt es großflächig zu

Abplatzungen und damit zu einem schnell fortschreitenden Angriff des Werkstoffs. Durch die Beschichtung konnte die Oxidationsbeständigkeit unter den untersuchten Bedingungen signifikant verbessert werden. Nach 1000 h Versuchszeit wird der Werkstoff weiterhin durch eine dünne Aluminiumoxidschicht geschützt, die sich auf der reinen  $\gamma$ -TiAl-Phase gebildet hat. Die Korrosionsversuche in der SO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre dient dazu die korrosive Atmosphäre in einer Flugturbine zu simulieren. Der beschichtete TNM-B1 zeigt unter diesen Bedingungen ebenfalls ein ausgezeichnetes Korrosionsverhalten, so dass eine Lebensdauer > 1000 h erreichbar ist.

Mit den Beschichtungen sollte allerdings nicht nur die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit verbessert werden, sondern der Verlust der mechanischen Festigkeit durch die Sauerstoffversprödung vermindert werden. Dazu wurde 4-Punkt Biegeversuche nach den verschiedenen Beschichtungen und Oxidationszeiten durchgeführt. Dabei konnte als erstes festgestellt werden, dass durch die Beschichtungen die Werte der mechanischen Spannung und Dehnung sinken. Der Grund dafür konnte im Rahmen des Projekts nicht abschließend geklärt werden. Ein Einfluss kann die Veränderung des Gefüges durch die Wärmebehandlung sein oder die Aufnahme von Sauerstoff durch das Prozessgas Ar/ 5% H<sub>2</sub> im Verlauf des Beschichtungsprozess. Der entscheidende Faktor ist aber die weitere Veränderung der mechanischen Kennwerte durch die Oxidation in Laborluft bei 900°C. Der unbeschichtete Werkstoff zeigt einen signifikanten Verlust der mechanischen Eigenschaften nach 1000 h Versuchszeit bei 900°C. Wohingegen der beschichtete Werkstoff nach einer durch den Beschichtungsprozess bedingten Abnahme der Eigenschaften, die ungefähr den Werten des unbeschichteten Werkstoffs nach 100 h Oxidation entspricht, im weiteren Verlauf der Oxidation konstant und damit sehr gut berechenbar bleibt. So dass die Beschichtung nicht nur das Oxidations- und Korrosionsverhalten signifikant verbessert, sondern auch die Sauerstoffversprödung bei hohen Temperaturen signifikant vermindert. Das Konzept einer reinen  $\gamma$ -TiAl-Schutzschicht gegen Sauerstoffversprödung und als Oxidations- und Korrosionsschutz konnte durch diese Arbeit optimiert und industriell anwendbar gemacht werden. Damit ist der Weg bereitet Titanaluminide mit dem technischen Schutzkonzept auch bei Temperaturen oberhalb von 750°C einzusetzen.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] J.L. Smialek, J.A. Nesbitt, W.J. Brindley, M.P. Brady, J.K. Doychak, R.M. Dickerson, and D.R. Hull, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 364 (1995) 1273-1284.
- [2] A. Menand, A. Huguet, and A. Nérac-Partaix, *Acta Mater.*, vol. 44, no. 12 (1996).
- [3] F. Appel, J.D.H. Paul, and M. Oehring, *Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2011) 1-745.
- [4] F. Appel and M. Oehring, in *Titanium and titanium alloys*, C. Leyens and M. Peters, Eds., Wiley-VCH, (2010) 89-152.
- [5] B. Bewlay, M. Weimer, T. Kelly, A. Suzuki, and P.R. Subramanian, in *MRS Symp.Proc.1516*, 1516 ed., I. Baker, M. Heilmaier, S. Kumar, and K. Yoshimi, Eds., Cambridge university Press, (2013) 49-58.
- [6] M. Weimer, B. Bewlay, and T. Schubert, proceedings of 4th International Workshop on Titanium Aluminides, Nürnberg: (2011).
- [7] A. Donchev, B. Gleeson, and M. Schütze, *Intermetallics*, vol. 11, no. 5 (2003) 387-398.
- [8] P. Masset, A. Donchev, H.-E. Zschau, and M. Schütze, in *Reliability Management of Technical Systems: Proceedings of Eurocorr 2006, Maastricht*, (2006) 587-598.
- [9] P. Masset and M. Schütze, *Adv. Engin. Mater.*, vol. 10, no. 7 (2008) 666-674.
- [10] C. Leyens, in *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2003) 187-230.
- [11] W.E. Dowling and W.T. Donlon, *Scripta Metall Mater*, vol. 27, no. 11 (1992) 1663-1668.
- [12] T.J. Kelly, C.M. Austin, P.J. Fink, and J. Schaeffer, *Scripta Metall Mater*, vol. 30, no. 9 (1994) 1005-1110.
- [13] S. Draper, B.A. Lerch, I.E. Locci, M. Shazly, and V. Prakash, *Intermetallics*, vol. 13, no. 9 (2005) 1014-1019.
- [14] S.L. Draper and D. Isheim, *Intermetallics*, vol. 22 (2012) 77-83.
- [15] "ISO 21608: International Standard: Corrosion of metals and alloys - Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials", ISO TC156 WG 13 (High Temperature Corrosion), 0 ISO 21608:2012, 2012.
- [16] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R.B. Mahfoud, J. Melan, A.D. Pelton, and S. Petersen, *Calphad*, vol. 26, no. 2 (2002) 189-228.
- [17] E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer, J. Lindemann, J. Klose, W. Smarsly, and V. Guether, *Intermetallics*, vol. 44, no. 0 (2014) 128-140.
- [18] M.P. Brady, W.J. Brindley, J.L. Smialek, and I.E. Locci, *JOM*, vol. 48, no. 11 (1996) 46-50.
- [19] S.K. Planck and A.H. Rosenberger, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 325, no. 1-2 (2002) 270-280.
- [20] A. Rahmel, W.J. Quadackers, and M. Schütze, *Mater. Corros.*, vol. 46 (1995) 271-285.
- [21] M. Yang and S. Wu, *Bulletin of the College of Engineering, NTU*, vol. 23, no. 89 (2003) 3-19.
- [22] J.L. Smialek, *Corros Sci*, vol. 35, no. 5-8 (1993) 1199-1208.
- [23] B. Audoly and S. Neukirch, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 9 (2005) 095505.
- [24] M. Goral, G. Moskal, and L. Swadzba, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 20, no. 1-2 (2007) 443-446.
- [25] T.B. Massalski, J.L. Murray, and L.H. Bennett, Scott, W.W., (1986) 103-187.
- [26] J. Grüters and M.C. Galetz, *Intermetallics*, vol. accepted (2015).

- [27] R.A. Yankov, A. Kolitsch, J. von Borany, F. Munnik, S. Gemming, A. Alexewicz, H. Bracht, H. Rösner, A. Donchev, and M. Schütze, *Adv. Engin. Mater.*, vol. 16, no. 1 (2014) 52-59.
- [28] S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr, and M. Schütze, *Oxid. Met.*, vol. 38, no. 5/6 (1992) 425-464.
- [29] X. Zhang, C. Hsieh, J. DeKock, and Y.A. Chang, *Scripta Metall Mater*, vol. 27 (1992) 1361-1366.
- [30] A. Gil, H. Hoven, E. Wallura, and W.J. Quadackers, *Corros Sci*, vol. 34, no. 4 (1993) 615-630.
- [31] L. Gauer, S. Alperine, P. Steinmetz, and A. Vassel, *Oxid. Met.*, vol. 42, no. 1/2 (1994) 49-74.
- [32] K. Das, P. Choudhury, and S. Das, *Journal of Phase Equilibria*, vol. 23, no. 6 (2002) 525-536.
- [33] V. Maurice, G. Despert, S. Zanna, P. Josso, M.-P. Bacos, and P. Marcus, *Acta Mater.*, vol. 55, no. 10 (2007) 3315-3325.
- [34] Y. Shida and H. Anada, *Mater Trans*, vol. 35, no. 9 (1994) 623.
- [35] D.S. Lee, M.A. Stucke, and D.M. Dimiduk, *Mater. Sci. Eng. A*, no. 192/193 (1995) 824-829.
- [36] X. Wu, A. Huang, D. Hu, and M.H. Loretto, *Intermetallics*, vol. 17, no. 7 (2009) 540-552.