

**Hochtemperaturoxidationsschutz
für Nickelwerkstoffe
durch Fluorimplantation**

von

Dr. A. Donchev
PD Dr. M. Galetz

DECHEMA-Forschungsinstitut
Frankfurt/Main

und

Dr. R. Yankov
Dr. W. Skorupa
Dr. S. Facsko

Helmholtzzentrum Dresden-Rossendorf e.V.
Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung
Dresden

DECHEMA e.V.
Frankfurt/Main 2021

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 19656BG

Thema

Hochtemperaturoxidationsschutz für Nickelwerkstoffe durch Fluorimplantation

Berichtszeitraum

2018-01-01 - 2020-10-31

Forschungsvereinigung

DECHEMA e. V.

Forschungseinrichtung(en)

DECHEMA Forschungsinstitut

Helmholtzzentrum Dresden-Rossendorf

Frankfurt, 2021-01-25

Dresden, 2021-01-22

Ort, Datum

M. Galetz

S. Faszko

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung

Ziel des Projekts war die deutliche Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der Legierungen (Alloy 602, Alloy 617, Haynes 214, Haynes 224, Haynes 233 und IN 713 C) bei einem Einsatz in oxidierenden Hochtemperaturatmosphären über den sogenannten Fluoreffekt und die Eruierung der dafür nötigen Mindestmenge an Aluminium in technischen Nickellegierungen mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten für einen positiven Fluoreffekt. Hierzu wurden Proben der unterschiedlichen Legierungen mit Fluor sowohl mit den Beamline-Ionen-Implantation- (BLI²) als auch dem Plasma-Immersion-Ionen-Implantation- (PI³) Verfahren implantiert. Die unbehandelten und behandelten Proben der verschiedenen Legierungen wurden im Temperaturbereich von 900°C bis 1000°C an Luft isotherm und thermozyklisch ausgelagert und deren Oxidationsverhalten analysiert.

Das Projekt basiert auf der Übertragung der Ergebnisse vorangegangener Projekte (z.B. 459 BG). In den wurde unter anderem der Fluoreffekt bei intermetallischen γ -TiAl-Legierungen (Al-Gehalte zwischen 40 – 50 Atom%) untersucht und optimiert.

Die unbehandelten Materialien weisen nach Hochtemperaturexposition an Luft die Bildung einer äußeren chromreichen Mischoxidschicht auf, unter der sich lokal nach innen gerichtet Aluminiumoxid findet. So ein Schichtaufbau gewährleistet keinen langandauernden Oxidationsschutz, was besonders in wasserdampfhaltigen Atmosphären schon ab ca. 650 °C durch die Reaktion von Chromoxid mit dem Wasserdampf bedeutsam werden kann.

Nach Implantation beträgt die Breite der beeinflussten Oberflächenrandzone ca. 100 nm. Diese dünne Zone beeinflusst die mechanischen Eigenschaften der Materialien nicht. Aber es zeigt sich ein unterschiedliches Bild im Oxidationsverhalten der Legierungen. Die Legierungen mit einem Aluminiumgehalt von $\leq 2,5$ Gew.-% zeigen keine Veränderung im Oxidationsverhalten (z.B. Alloy 617). Bei den Legierungen mit einem Al-Gehalt von > 3 Gew.-% dagegen wird Aluminiumoxidschutzschichtbildung beobachtet. Hier hat sich nach Auslagerung bei 900°C eine äußere Al₂O₃-Schicht gebildet, die ein entsprechendes Bauteil gegenüber aggressiven Atmosphären zu schützen vermag. Somit wurde die nötige Al-Menge in den Ni-Legierungen bestimmt und der Oxidationsschutz nach optimierter Implantation deutlich verbessert.

Die Ziele des Vorhabens wurden erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Ziele:

Die Ziele des beantragten Forschungsprojektes bestanden darin, die Hochtemperatur-oxidationsbeständigkeit von technischen Nickellegierungen durch den Fluoreffekt deutlich zu steigern, die Bildung störender Oxidschichten (z.B. Cr_2O_3 oder MnCr_2O_4) zu unterdrücken und gleichzeitig mittels Aluminiumoxidschutzschichtbildung eine Barriere gegen die Aufnahme von Sauerstoff zu generieren.

Ergebnisse:

Durch das Beamlineverfahren wurde die prinzipielle Möglichkeit der Fluorimplantation in technische Ni-Legierungen bestätigt. Die Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PI^3) ermöglicht auch die Implantation von Ni-Legierungen. Die implantierten Randzonen sind sehr dünn, so dass eine Beeinflussung auf das Substrat ausgeschlossen ist. In oxidierenden Atmosphären bilden die optimal behandelten Ni-Legierungen eine stabile dünne Aluminiumoxidschicht aus, solange der Al-Gehalt und die Al-Aktivität hoch genug sind. Die Aluminiumoxidschutzschicht ist auch unter Temperaturwechselbeanspruchung und in wasserdampfhaltigen Atmosphären stabil. Die unbehandelten Legierungen bilden dagegen nicht bzw. nur schlecht schützende Mischoxidschichten aus.

Auswirkungen auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt

Die Einsatzmöglichkeiten einfacher technischer Nickellegierungen werden mit Hilfe des entwickelten Oberflächenschutzes durch Erhöhung der Hochtemperaturbeständigkeit auf höhere Temperaturen und längere Lebensdauern als die jetzige Einsatzgrenze von ca. 900°C – 1000°C ausgeweitet. Die bestehenden Einschränkungen durch Bildung einer chromreichen Oxidschicht, die z. B. besonders unter zyklischen Bedingungen nur eine eingeschränkte Schutzwirkung in bestimmten Atmosphären entfaltet, würden aufgehoben. Das Ersetzen der bei erhöhten Temperaturen herkömmlich genutzten teuren Nickelbasisuperlegierungen (Dichte bis ca. 9 g/cm^3) durch Bauteile aus billigeren Nickelbasislegierungen ist unter ökonomischen Gesichtspunkten positiv zu sehen. Weiterhin wird die Lebensdauer der geschützten Bauteile, z.B. in wasserdampfhaltigen Atmosphären, deutlich erhöht, was Standzeiten durch Wartung und Reparatur verringert und somit die Wirtschaftlichkeit steigert.

Nutzen für kleinere und mittlere Unternehmen (KMU)

Die Herstellung von technischen Nickellegierungen bzw. deren Oberflächenveredelung erfolgt überwiegend durch kleine und mittlere Unternehmen. Die Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten dieser Legierungen u. a. in der Luft- und Raumfahrtindustrie bedeutet die Erschließung neuer Absatzmärkte für diese Unternehmen. Die am Projekt beteiligten kleinen Beschichtungsbetriebe können ihre Erfahrungen mit dem Implantationsverfahren nun auf neue Bereiche ausdehnen. Die Ergebnisse des Projektes bedeuten einen Wettbewerbsvorsprung für die deutschen KMUs, da der Fluoreffekt auf technischen Ni-Legierungen außerhalb Deutschlands nicht untersucht wird.

Transfermaßnahmen während der Laufzeit und nach Abschluss des Vorhabens:

	Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/ Zeitraum
während der Laufzeit des Vorhabens	Maßnahme A: projektbegleitender Ausschuss	Vorstellung und ausführliche Diskussion der Forschungsergebnisse mit einheimischen klein- und mittelständischen Unternehmen; unmittelbare Weitergabe der Ergebnisse an die interessierten Industriepartner	1. Kick-off-Meeting: Vorstellung des Projektes und Diskussion der geplanten Arbeiten und erster Ergebnisse 2. Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Diskussion über das weitere Vorgehen (4 x) 3. Abschlusspräsentation und Diskussion aller erzielten Ergebnisse	2018-05-29, 2018-11-13, 2019-06-04, 2019-12-03, 2020-06-24, 2020-11-25
	Maßnahme B: Präsentation im Internet	Darstellung des Projekts und Vorstellung der Ergebnisse für die interessierte Öffentlichkeit	Die Ergebnisse werden auf den Internetseiten der Forschungsstellen aktualisiert	Dezember 2018, Dezember 2019, Dezember 2020
	Maßnahme C: DFI-Tag lab ₂ industry	Darstellung des Projekts und Vorstellung der Ergebnisse für die interessierte Öffentlichkeit	Das Projekt wird auf dem jährlichen Stiftungstag der Forschungsstelle präsentiert	2016-12-07 2017-12-06
	Maßnahme D: Arbeitskreise	Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	In den Sitzungen der Arbeitskreise der DECHEMA e.V., GfKORR und ProcessNet wurde bzw, wird über die Ergebnisse berichtet	Ab 2018
	Maßnahme E: Präsentationen	Diskussion und Transfer der Ergebnisse	Vorträge auf internationalen Konferenzen (z.B. invited talk TMS 2019)	2019-03-12

	Maßnahme F : Schlussbericht	Transfer der Ergebnisse	Der Schlussbericht wird auf den Internetseiten der Forschungsstelle 1 veröffentlicht und kann in gebundener Form angefordert werden	1. Quartal 2021
nach Abschluss des Vorhabens	Maßnahme G : Präsentationen	Diskussion und Transfer der Ergebnisse	Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen (z.B. TMS 2021)	Ab 2021
	Maßnahme H : Veröffentlichungen	Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft und die Öffentlichkeit	Veröffentlichung der Ergebnisse in Fachzeitschriften (z.B. Materials and Corrosion)	Ab 2021
	Maßnahme I : DFI-Tag lab ₂ industry	Darstellung des Projekts und Vorstellung der Ergebnisse für die interessierte Öffentlichkeit	Das Projekt wird auf dem neuen DFI-Tag lab ₂ industry präsentiert	2021-12-05
	Maßnahme J : Weiterbildung/Lehre	Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft und für den wissenschaftlichen Nachwuchs	Weiterbildungskurse der DECHEMA und Vorlesungen des Projektleiters an der Hochschule	Ab SS 2021

Die Ergebnisse zeigen das Potential des Fluoreffekts zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit konventioneller technischer Nickellegierungen mit minimal ca. 2 Gew.-% Aluminium. Deren Einsatzmöglichkeiten werden durch die Applikation des Fluoreffekts deutlich erweitert. Das PI³-Verfahren ist in der Halbleiterindustrie schon länger etabliert, so dass eine schnelle Übertragung auf die Herstellung von Bauteilen aus Nickellegierungen ohne größeren Zeitverzug erwartet werden kann. Den Herstellern dieser Bauteile sowie den Oberflächenveredlern, meist KmU, eröffnen sich so neue Betätigungsfelder.

Inhaltsverzeichnis

1. Hintergrund und Motivation
2. Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (DFI)
 - 2.1 Experimentelles
 - 2.2 Unbehandelte Legierungen
 - 2.2.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA) der unbehandelten Legierungen
 - 2.2.2 Isotherme Oxidation der unbehandelten Legierungen
 - 2.2.3 Thermozyklische Oxidation der unbehandelten Legierungen
 - 2.3 Fluorierte Legierungen
 - 2.3.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA) der fluorierten Legierungen
 - 2.3.2 Isotherme Oxidation der fluorierten Legierungen
3. Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (HZDR)
 - 3.1 Experimentelle Arbeiten und Analysemethoden
 - 3.2 Beamline-Ionen-Implantation (BLI², BLII)
 - 3.2.1 Beamline-Ionen-Implantation von Kohlenstoff
 - 3.2.2 Beamline-Ionen-Implantation von Fluor
 - 3.2.3 Beamline-Ionen-Implantation von Fluor plus Silizium
 - 3.3 Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PI³, PIII)
 - 3.4 Zwischenfazit
4. Diskussion
5. Zusammenfassung
6. Literatur

1. Hintergrund und Motivation

Nickel und seine Legierungen besitzen eine gute Korrosionsbeständigkeit und weisen gute mechanische Hochtemperatureigenschaften auf. Daher kommt Nickel in verschiedensten Anwendungen zum Einsatz. Diese reichen vom Einsatz des reinen Metalls als Laborgefäß [1] oder in feiner Form als Katalysator für chemische Reaktionen [2] bis zum Einsatz der Legierungen in unterschiedlichsten Hochtemperaturenanwendungen. Diese sind im Kraftwerks- und Anlagenbau [3], in der Wasserstofftechnologie sowie Hochtemperaturelektrolyse [4] oder als Turbinenschaufeln im Abgas einer Gasturbine mit Metalltemperaturen bis zu 1100°C [5]. Die für diesen letzten Fall „hochgezüchteten“ Legierungen werden auch als Nickelbasissuperlegierungen bezeichnet und enthalten häufig Zusätze seltener Erden, die unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten kritisch zu betrachten sind [6]. Die Entwicklung der Ni-Legierungen führte schließlich über die Nickelbasissuperlegierungen zu den Nিকেleinkristalllegierungen, die kurzzeitig bis zu Temperaturen von ca. 90% des Schmelzpunktes (1452°C) eingesetzt werden können. Allerdings ist die Dichte der Ni-Legierungen mit 8-9 g/cm³ relativ hoch.

Nickellegierungen enthalten üblicherweise Beimengungen von Chrom. Diese Zugabe kann bis über 20 Gew.-% betragen. Die Zugabe von Chrom bewirkt die Bildung einer Chromoxidschicht unter oxidierender Hochtemperaturexposition, da Cr₂O₃ thermodynamisch stabiler als NiO ist [7]. Die Bildung von NiO ist unerwünscht, da dieses keine schützende Oxidschicht oberhalb von 600°C ausbildet [8].

Betrachtungen zum Hochtemperaturoxidationsverhalten im ternären System Ni-Cr-Al ergaben die jeweiligen Mindestmengen von Al bzw. Cr, die für die Bildung des jeweiligen Oxids (Al₂O₃ bzw. Cr₂O₃) nötig sind [9]. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass eine gewisse „Grenze“ nicht unterschritten werden sollte, um die Bildung einer schützenden äußeren Oxidschicht (Al₂O₃ bzw. Cr₂O₃) zu gewährleisten (Abb. 1). Reine NiAl-Legierungen, die ab einem Al-Gehalt von 15 Gew.-% eine schützende Al₂O₃-Barriere bilden, weisen ungenügende mechanische Eigenschaften auf, sind weder umformbar noch schweißbar und sind daher für einen Hochtemperatureinsatz schlecht geeignet. Die Verwendung von größeren Mengen an Chrom als Legierungszusatz ist aus mechanischen Gesichtspunkten zu bevorzugen.

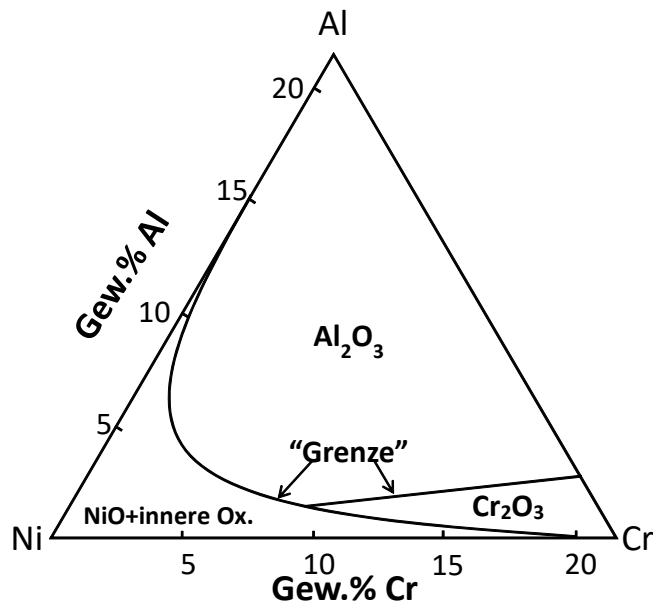


Abbildung 1: Grenzen für die Bildung von Al_2O_3 bzw. Cr_2O_3 im ternären System Ni-Cr-Al [9]

Technische Nickellegierungen können hinsichtlich ihres Oxidationsverhaltens schematisch in drei Gruppen eingeteilt werden [10]. Zur Gruppe I zählen Legierungen mit niedrigen Al- und Cr-Gehalten. Diese bilden eine nicht schützende, schnellwachsende NiO-Schicht mit darunter liegenden Al_2O_3 - bzw. Cr_2O_3 -Schichten (innere Oxidation). Legierungen mit Cr-Anteilen größer 15% und geringen Al-Mengen (< 3 Gew.-%) bilden eine Cr_2O_3 -Barriere mit einer Al_2O_3 -Schicht darunter (Gruppe II). Erst Legierungen mit mehr Al (> 3 Gew.-%) können eine Al_2O_3 -Schutzschicht bilden (Gruppe III). Bei geringen Al-Gehalten von 2-5 Gew.-% (Gruppen II – III) ist die Oxidschichtbildung bei Temperaturen bis ca. 1100°C weiterhin durch die Bildung anderer Oxide wie Cr_2O_3 , NiO und TiO_2 gekennzeichnet [11]. Weiterhin werden häufig Mischoxide gebildet z.B. Spinelle ($\text{Me}^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$, Me^{2+} = Metall in der Oxidationsstufe 2+, Me^{3+} = Metall in der Oxidationsstufe 3+) [1]. Solche gemischten Schichten zeigen häufig verstärkte Oxidation und weisen somit keine ausreichende Schutzwirkung auf [7]. In Abbildung 2 sind schematisch die unterschiedlichen nicht schützenden Oxidschichten dargestellt, die auf zwei typischen technischen Nickellegierungen für Hochtemperaturanwendungen (IN 738 = Ni-16 Cr-9 Co-5,8 Al-4,3 Mo-2 Nb-0,7 Ti und IN 939 = Ni-22,5 Cr-19 Co-3,8 Ti-2 Fe-1,9 Al-1,4 Ta-1 Nb) nach Hochtemperaturexposition in oxidierenden Atmosphären an der Forschungsstelle 1 gefunden wurden.

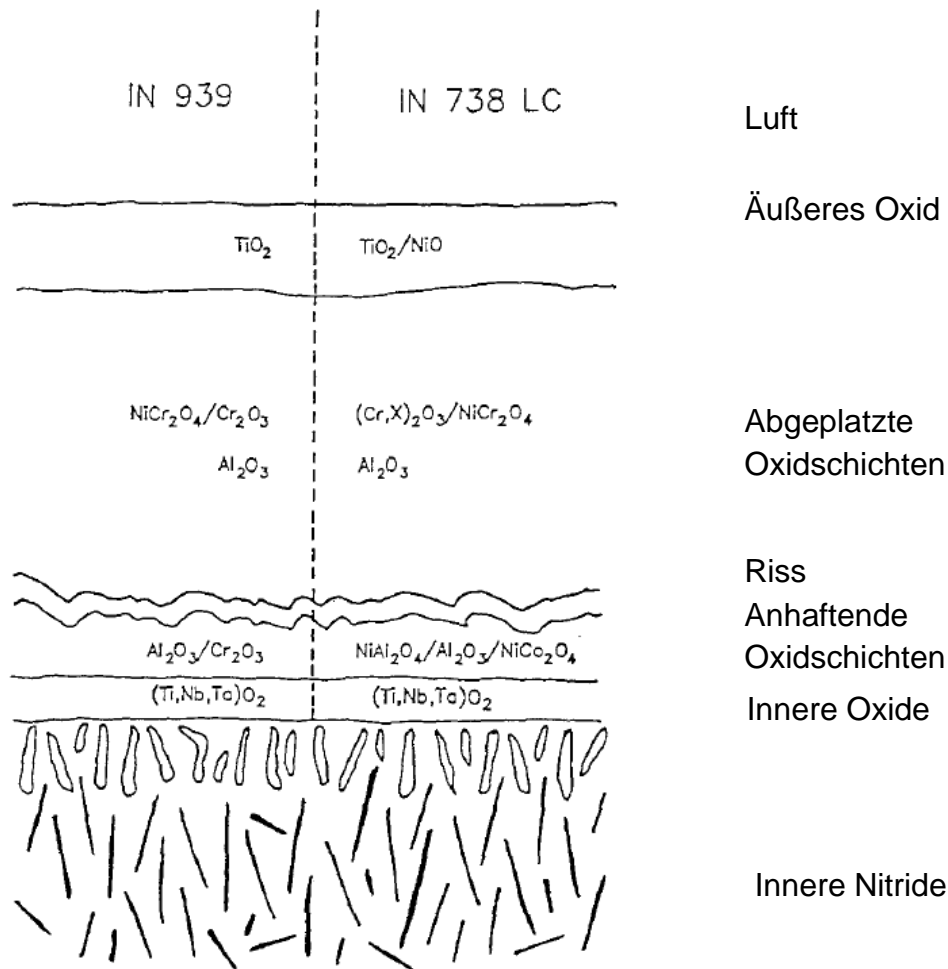


Abbildung 2: Oxidschichtaufbau der technischen Ni-Legierungen IN 738 und IN 939 nach Hochtemperaturoxidation bei 1200°C an Luft [12]

Solche Schichten weisen keine Schutzwirkung auf, so dass diese technischen Ni-Werkstoffe ohne weitere Maßnahmen unter diesen Bedingungen nicht über längere Zeiträume eingesetzt werden können.

Eine Steigerung der Effizienz von thermischen Anlagen oder Turbinen und somit eine bessere Nutzung fossiler Brennstoffe ist allerdings häufig nur durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur zu erreichen, da der Wirkungsgrad direkt von der Temperatur abhängt (Gl. 1). Dies bedingt entweder die Verwendung neuer Werkstoffe oder die herkömmlichen Werkstoffe müssen soweit ertüchtigt werden, dass deren Einsatz in dem angestrebten höheren Temperaturbereich möglich wird.

Der Einsatz optimierter Nickellegierungen z.B. in stationären Gasturbinen oder Chemieanlagen, die somit bei höheren Temperaturen betrieben werden können als zurzeit, steigert somit die Effizienz der Anlagen. Entsprechend dem Carnot-Wirkungsgrad (Gl. 1)

$$(Gl. 1) \quad \eta = 1 - T_n/T_h \quad [13]$$

führt eine Erhöhung der Betriebstemperatur T_h zu einer höheren Energieeffizienz und somit zur Einsparung primärer Energieträger.

Die einfachen Ni-Legierungen, die keine seltenen Erden enthalten und somit unter dem Gesichtspunkt der Beschaffung krisensicherer sowie ökonomisch günstiger sind, enthalten Chrom zum Oxidationsschutz und bilden in der Regel eine Chromoxidschicht [14]. Diese verliert allerdings bei Temperaturen oberhalb von 1000°C aufgrund von Abplatzungen und aufgrund des zunehmenden Dampfdrucks von Cr_2O_3 die Schutzwirkung [15]. Zusätzlich auftretende Verdampfungseffekte besonders in wasserdampfhaltigen Atmosphären, wie sie in vielen Hochtemperaturprozessen vorkommen, bereiten ebenfalls Probleme. Das Chromoxid kann sich z.B. durch eine Reaktion mit Wasserdampf in Chromoxyhydroxid $Cr(OH)_2O_2$ umwandeln, was bei erhöhten Temperaturen vermehrt abdampft [16]. Die Schutzwirkung der Chromoxidschicht wird somit zerstört. Als Beispiel sei der Werkstoff Inconel 617 angeführt (Ni/20-24Cr/10-15Co/3Fe/1Mn/0.6Ti/0.5Cu/0.8-1.5Al). Diese Ni-Legierung enthält nicht genügend Al, um von sich aus eine schützende Al_2O_3 -Barriere anstelle der Cr_2O_3 -Schicht zu bilden [17]. Durch die Fluorimplantation soll auch bei solchen Ni-Legierungen eine schützende α -Aluminiumoxidschicht ausgebildet werden, die sowohl bei Temperaturen oberhalb von 1000°C kaum Verdampfen zeigt [18] als auch unter Wasserdampf ihre Schutzwirkung behält [19]. Dies würde die Lebensdauer der Werkstoffe deutlich verlängern, was auch einen geringeren Materialverbrauch bedingt und damit Ressourcen schont. Durch den Halogeneffekt, welcher über einen Gasphasen-zwischenschritt seine Wirkung entfaltet, wird zumindest bei intermetallischen Titanaluminidlegierungen schon bei Temperaturen ab 600°C eine stabile und defektarme Al_2O_3 -Schicht generiert [20]. Dies ist bei „natürlich“ gewachsenen Aluminiumoxidschichten nicht unbedingt der Fall, da hier bei Temperaturen < 1000°C

häufig metastabile, schnell wachsende Al-Oxide gefunden werden [21]. Diese weisen nur eine bedingte Schutzwirkung auf.

Weiterhin werden Ni-Legierungen in den sehr heißen Bereichen der Hochdruckturbine von Flugtriebwerken oder stationären Gasturbinen eingesetzt (z.B. Rene 80, Ni/14Cr/9,5Co/5Ti/4Mo/4W/3Al). Zum Schutz werden diese mit einer keramischen Wärmedämmschicht (WDS) versehen, so dass die Oberflächentemperatur der Bauteile um ca. 150 – 200°C herabgesetzt wird. Die Haftung der WDS ist allerdings nur mit einer Zwischenschicht, dem sogenannten Bond-Coat, gewährleistet. Als Bond-Coat finden z.B. MCrAlY-Legierungen (M = Ni oder Co) Anwendung. Diese werden mittels thermischen Spritztechniken aufgebracht und sind mehrere 10 µm dick. Unter oxidierenden Hochtemperaturbedingungen sollen diese schließlich eine langsam wachsende Aluminiumoxidschicht (thermally grown oxide, TGO) ausbilden, welche für das Anhaften der WDS auf dem Bond-Coat auch unter Temperaturwechselbeanspruchung sorgt, aber nur eine begrenzte Lebensdauer hat [22]. Wird diese TGO dicker als ca. 5 µm, so führt dies zum Abplatzen der WDS, was die Schutzwirkung zunichtemacht [23]. Eine dünne durch den Fluoreffekt ausgebildete schützende α -Aluminiumoxidschicht direkt auf den Ni-Substraten würde WDS besonders für niedrigere Temperaturen interessant machen, bei denen dann auf das sonst unbedingt nötige Bond-Coat verzichtet werden könnte, was die Herstellungskosten deutlich herabsenken würde.

2. Ergebnisse der Forschungsstelle 1

2.1 Experimentelles

Die unterschiedlichen Legierungen verschiedenen Formen von Firmen aus dem Projekt begleitenden Ausschuss zur Verfügung gestellt (Platten, Stangen, usw.). Die unterschiedlichen Legierungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Legierung	Zusammensetzung / Gew.-%
Haynes 214	16,0 Cr / 4,5 Al / 3,0 Fe / max. 2,0 Co / max. 0,5 Mn / max. 0,5 Mo / max. 0,5 Ti / max. 0,5 W / max. 0,2 Si / max. 0,15 Nb / max. 0,1 Zr / 0,04 C / max. 0,01 B / Rest Ni
Haynes 224	27,5 Fe / 20 Cr / 3,8 Al / max. 2,0 Co / max. 0,5 Mn / max. 0,5 Mo / max. 0,5 W / 0,3 Ti / 0,3 Si / 0,15 Nb / 0,05 C / max. 0,025 Zr / max. 0,004 B / Rest Ni
Haynes 233	19,0 Cr / 19,0 Co / 7,5 Mo / 3,3 Al / max. 1,5 Fe / 0,5 Ti / 0,5 Ta / max. 0,4 Mn / max. 0,3 W / max. 0,2 Si / 0,1 C / max. 0,025 Y / 0,03 Zr / 0,004 B / Rest Ni
Alloy 602	24,0-26,0 Cr / 8,0-11,0 Fe / 1,8-2,4 Al / max. 0,5 Mn / max. 0,5 Si / 0,1-0,2 Ti / 0,05-0,12 Y / 0,01-0,1 Zr / max. 0,1 Cu / 0,15-0,25 C / max. 0,02 P / max. 0,01 S / Rest Ni
Alloy 617	20,0-23,0 Cr / 10,0-13,0 Co / 8,0-10,0 Mo / 0,6-1,5 Al / max. 2,0 Fe / max. 0,7 Mn / max. 0,7 Si / max. 0,5 Si / 0,2-0,5 Ti / 0,05-0,1 C / max. 0,012 P / max. 0,008 S / max. 0,06 B / Rest Ni
IN 713 C	11,0-14,0 Cr / 5,5-6,5 Al / 3,5-5,5 Mo / 0,25-1,25 Ti / 1,0-3,0 Nb+Ta / max. 5,0 Fe / max. 1,0 Si / max. 1,0 Mn / max. 0,5 Cu / 0,08-0,2 C / max. 0,015 S / Rest Ni

Tabelle 1: Untersuchte Legierungen und deren Zusammensetzungen (Gew.-%)

Aus diesen Vormaterialien wurden Couponproben mit ca. 2 mm Dicke hergestellt. Die Dimensionen der Coupons waren ca. 15 x 10 x 2 mm³. Diese Laborproben wurden vor einer weiteren Behandlung mit SiC-Papier auf 1200 bzw. 4000 grit poliert, mit Ethanol im Ultraschallbad für 10 min gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült und schließlich offen an Laborluft getrocknet. Das Schleifen auf 4000 grit SiC war nötig, um Messungen mittels ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) bzw. RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) an der Forschungsstelle 2 durchführen zu können. Durch das Schleifen hatten alle Materialproben den gleichen Oberflächenzustand, so dass eventuelle Einflüsse der Bearbeitung (z.B. durch das Heraustrennen der Proben) ausgeschlossen werden konnten. Auf diese Weise präparierte Proben wurden weiterverwendet. Ein Teil der präparierten Proben wurde

zur Implantation an die Forschungsstelle 2 geschickt, während der andere Teil für die Oxidationsversuche verwendet wurde.

Die Bestimmung der Oxidationskinetik erfolgte durch thermogravimetrische Analyse (TGA). Hierzu wurden die Proben an einer Waage hängend in einem vertikalen Rohrofen platziert. Nach Aufheizen unter Argon (Schutzgas) wurde, sobald die Testtemperatur (900°C + 1000°C) erreicht war, auf synthetische Luft umgestellt. Die Massenänderung wurde somit kontinuierlich bei isothermer Oxidation gemessen. Nach Beendigung der geplanten Oxidationszeit wurde der Ofen abgeschaltet. Die Massenänderung wurde aber weiterverfolgt, um eventuelle Abplatzungen zu beobachten. Weitere isotherme Auslagerungsversuche wurden in offenen Kammeröfen unter Laborluft durchgeführt. Hier wurden die Öfen aufgeheizt und die Proben in den Ofen gelegt, sobald die Testtemperatur erreicht war. Die Versuchszeiten waren 120 h und 1200 h. Thermozyklische Auslagerungsversuche wurden folgendermaßen durchgeführt, indem die Proben in den heißen Ofen gelegt wurden, dort für 24 h belassen wurden und anschließend für 1 Stunde auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt wurde. Die Zyklendauer betrug somit 25 h. Innerhalb der Zeit auf RT wurden die Proben gewogen und das makroskopische Aussehen mit einer Stereolupe dokumentiert.

Nachuntersuchungen umfassten Oberflächenanalysen der ausgelagerten Proben mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie mit angekoppelter energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) und Ramanspektroskopie (RAMAN). Zur Beurteilung der gebildeten Oxidschichten wurden metallographische Querschliffe angefertigt. Vor der metallographischen Präparation wurden die Proben zuerst mit Gold besputtert und anschließend galvanisch mit Nickel beschichtet. Dies dient dem Schutz der Oxidschichten während der weiteren Präparation. Die metallographischen Schliffe wurden schließlich unter einem Lichtmikroskop (LM), einem Rasterelektronenmikroskop mit angekoppelter energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) und einer Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA) untersucht. Die Oxidschichtdicken und deren Zusammensetzungen konnten so analysiert werden.

2.2 Unbehandelte Legierungen

2.2.1 Thermogravimetrische Analyse

Die Legierungen Haynes 214, Haynes 224, Haynes 233, Alloy 602, Alloy 617 und IN 713C wurden bei 900°C für 120 h unter einem konstanten Strom trockener, synthetischer Luft (4 l/h) oxidiert und die Massenzunahme kontinuierlich bestimmt. In Abbildung 3 sind die entsprechenden Massenänderungskurven aufgetragen. Der Kurvenverläufe sind parabolisch. Die Massenzunahme für die Legierung IN 617 ist am höchsten. Das Verhalten der anderen Legierungen ist vergleichbar. Die Ergebnisse zeigen, dass die maximalen Massenzunahmen zwischen ca. 0,8 und 1,6 mg/cm² liegen. Diese Werte liegen im typischen Bereich von Chromoxidbildnern [7]. In Tabelle 2 sind die finalen Massenzunahmewerte und die parabolischen Wachstumskonstanten zusammengefasst.

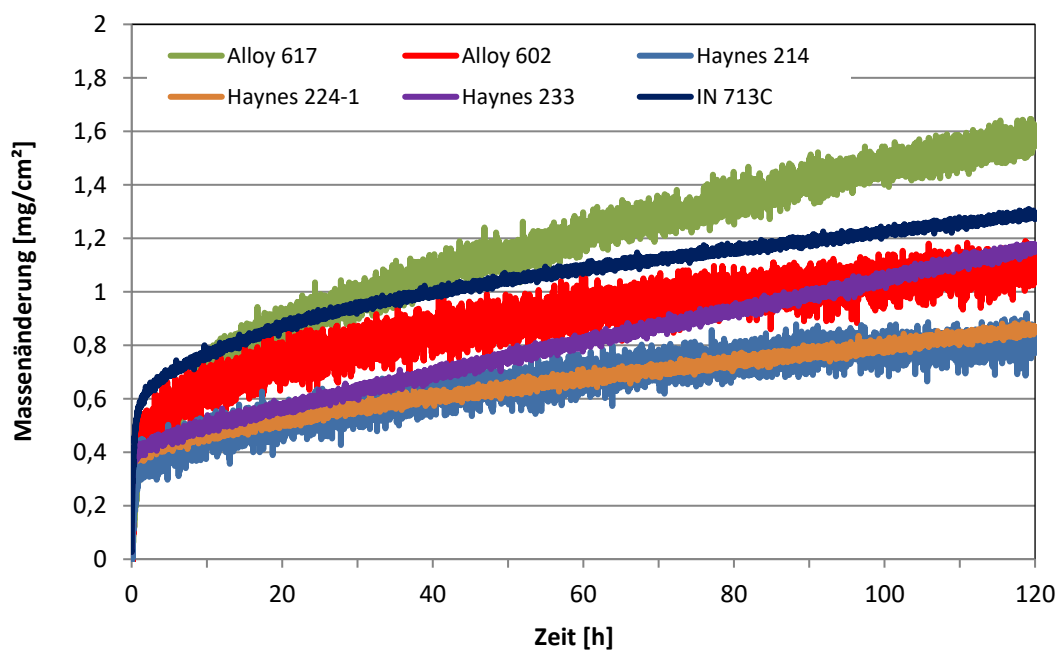


Abbildung 3: TGA-Kurven der unbehandelten Legierungen bei 900°C in trockener, synthetischer Luft

Legierung	Finale Massenzunahme / mg cm ⁻²	K _p / g ² cm ⁻⁴ sec ⁻¹
Haynes 214	0,8	1,48 x 10 ⁻¹²
Haynes 224	0,9	1,88 x 10 ⁻¹²
Haynes 233	1,2	3,33 x 10 ⁻¹²
Alloy 602	1,1	2,80 x 10 ⁻¹²
Alloy 617	1,6	5,93 x 10 ⁻¹²
IN 713 C	1,3	3,91 x 10 ⁻¹²

Tabelle 2: Finale Massenzunahmen und parabolische Wachstumskonstanten der unbehandelten Legierungen (900°C/120 h/synth. Luft).

Die Untersuchungen der Oberflächen der ausgelagerten Proben zeigen die Oxidbildung. Die Oberflächenmorphologien der einzelnen Legierungen unterscheiden sich praktisch nicht, so dass hier nur ein Bild einer Legierung gezeigt ist. In Abbildung 4a ist repräsentativ für die Legierung Haynes 214 ein REM-Bild (SE-Modus, scattered electrons) der Oberfläche präsentiert. Die Oberfläche ist durchgehend mit Kristalliten bedeckt. Das entsprechende Ramanspektrum ist in Abb. 4b zu sehen. Der intensive Peak bei ca. 680 cm⁻¹ zeigt Cr₂O₃ an [23]. Risse sind keine zu beobachten.

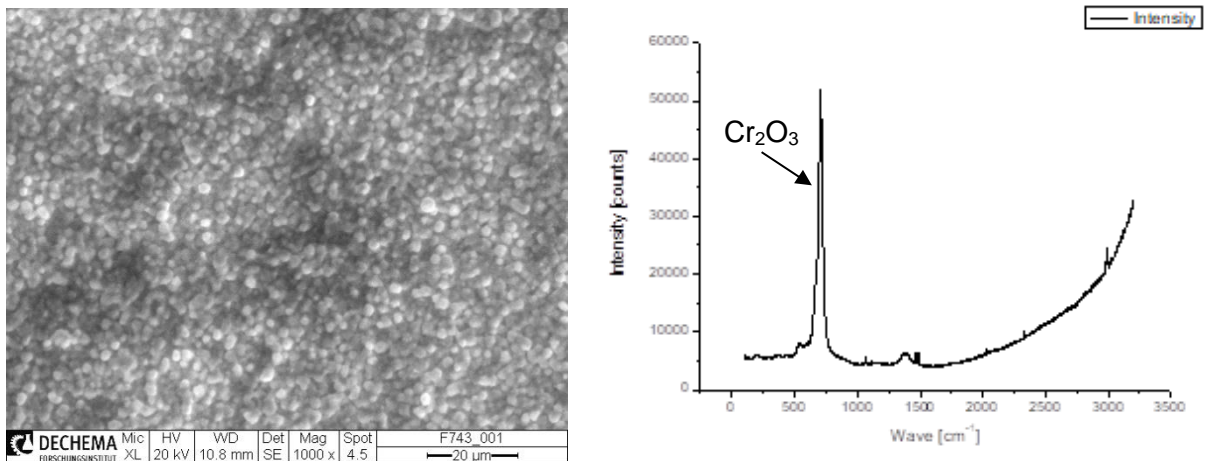


Abbildung 4a, b: REM-Aufnahme der Oberfläche (a) und Ramanspektrum (b) einer oxidierten unbehandelten Haynes 214 Probe nach Oxidation (900°C/120 h/ synth. Luft)

Die Untersuchungen der metallographischen Querschliffe unter dem Lichtmikroskop (LM) zeigen die gebildeten Oxidschichten (Abb. 5a-f). Zwischen den einzelnen Legierungen sind Unterschiede zu erkennen. So sind die Oxidschichten nicht gleichmäßig dick und homogen, sondern weisen lokal dickere Bereiche auf. Dort ist der oxidative Angriff verstärkt. Stellenweise ist auch ein beginnender Angriff nach innen zu bemerken (z.B. Abb. 5c). Die gelb erscheinenden Phasen sind Nitride daneben mit schwachem grauen Kontrast Carbide zu sehen (vor allem Chromcarbide).

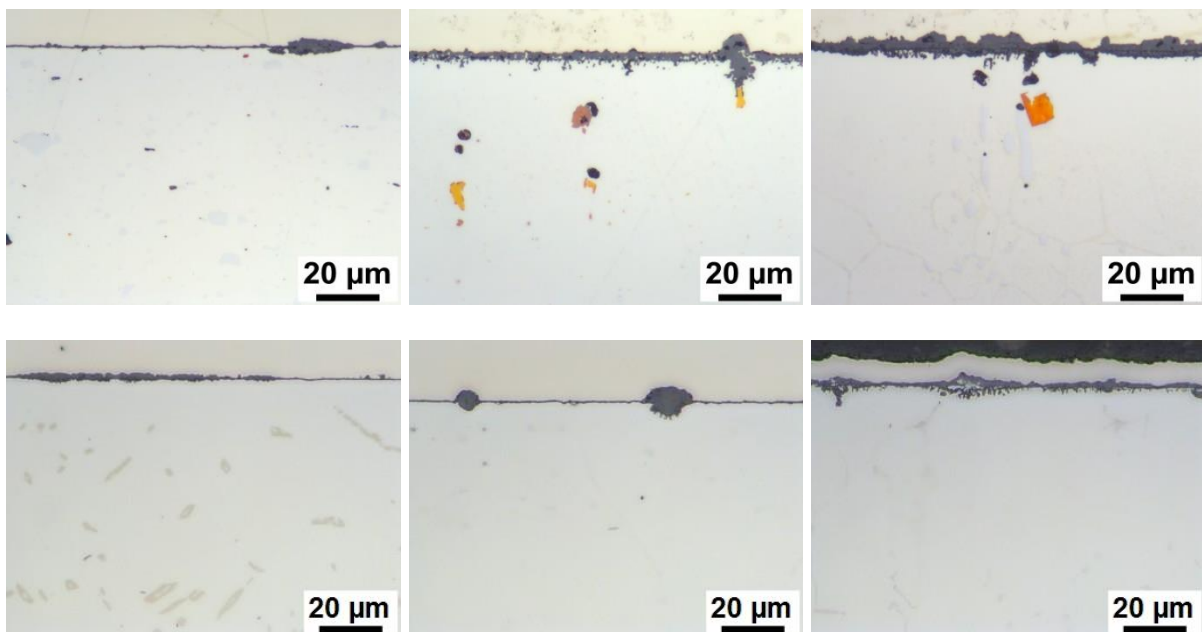


Abbildung 5a-f: LM-Aufnahmen der bei 900°C für 120 h unter trockener synthetischer Luft isotherm ausgelagerten (TGA) Proben, a) Alloy 602, b) Alloy 617, c) Haynes 214, d) Haynes 224, e) Haynes 233 und f) IN 713 C.

Die ESMA-Analysen stellen die Oxidschichtzusammensetzungen dar. Die Elementverteilungsbilder lassen erkennen, dass die äußeren Schichten bzw. die Bereiche mit dickeren Oxiden vor allem aus chromreichen Oxiden bestehen. Dies gilt für alle Legierungen. Die inneren Oxide sind Al-reich. Bei Alloy 602 werden im Bereich mit dickerer Oxidschicht Cr, Fe und Mn gefunden (Abb. 6). Dies ist bei der Legierung Haynes 214 analog (Abb. 7). Darunter findet sich Al-Oxid. In der Randzone unter den Oxiden ist ein ca. 20 µm breiter Bereich mit Al-Verarmung zu erkennen. Bei beiden Legierungen sind unter den Oxidschichten in diesem Bereich auch weniger Cr-Carbide zu finden. Der Oxidschichtaufbau bei den Legierungen Haynes 224 und IN 713C ist ähnlich (Abb. 8, 9). Die Carbide sind hier auf den Korngrenzen lokalisiert.

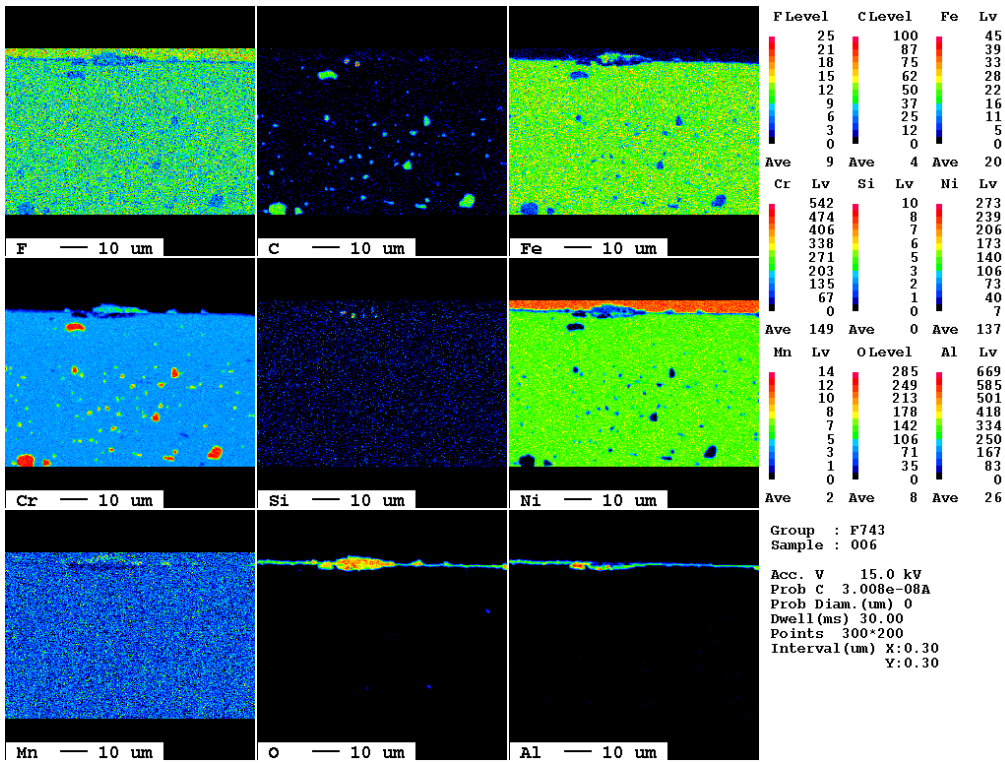


Abbildung 6: ESMA-Elementverteilungsbilder der unbehandelten Alloy 602 Probe nach 120 h Oxidation bei 900°C in trockener, synthetischer Luft.

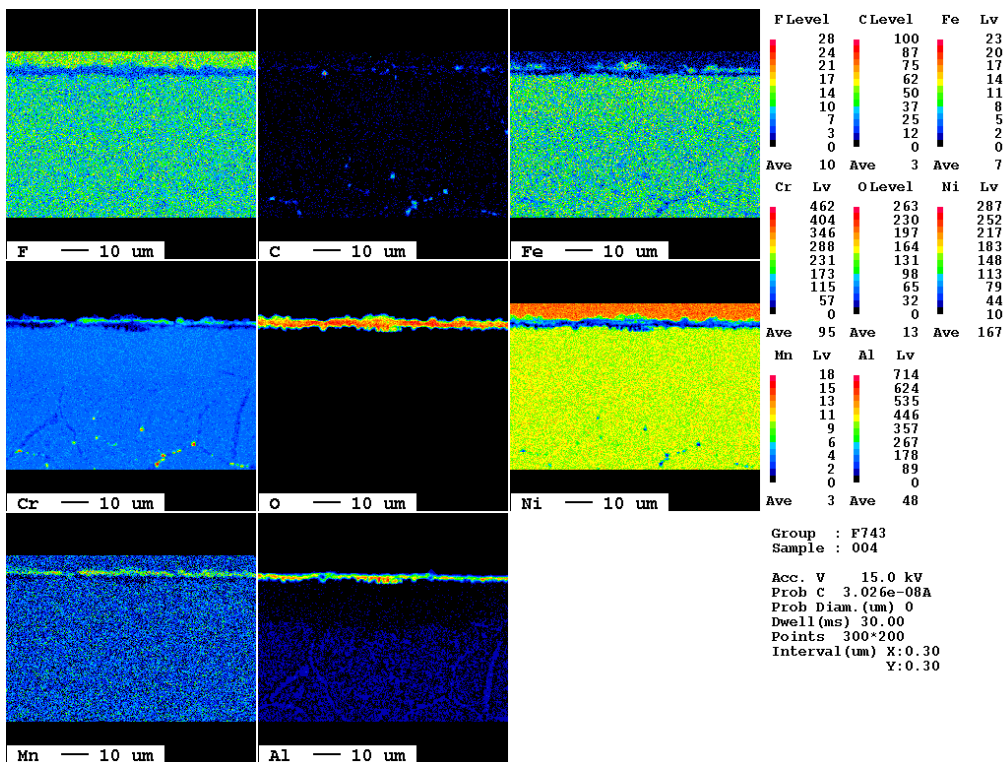


Abbildung 7: ESMA-Elementverteilungsbilder der unbehandelten Haynes 214 Probe nach 120 h Oxidation bei 900°C in trockener, synthetischer Luft.

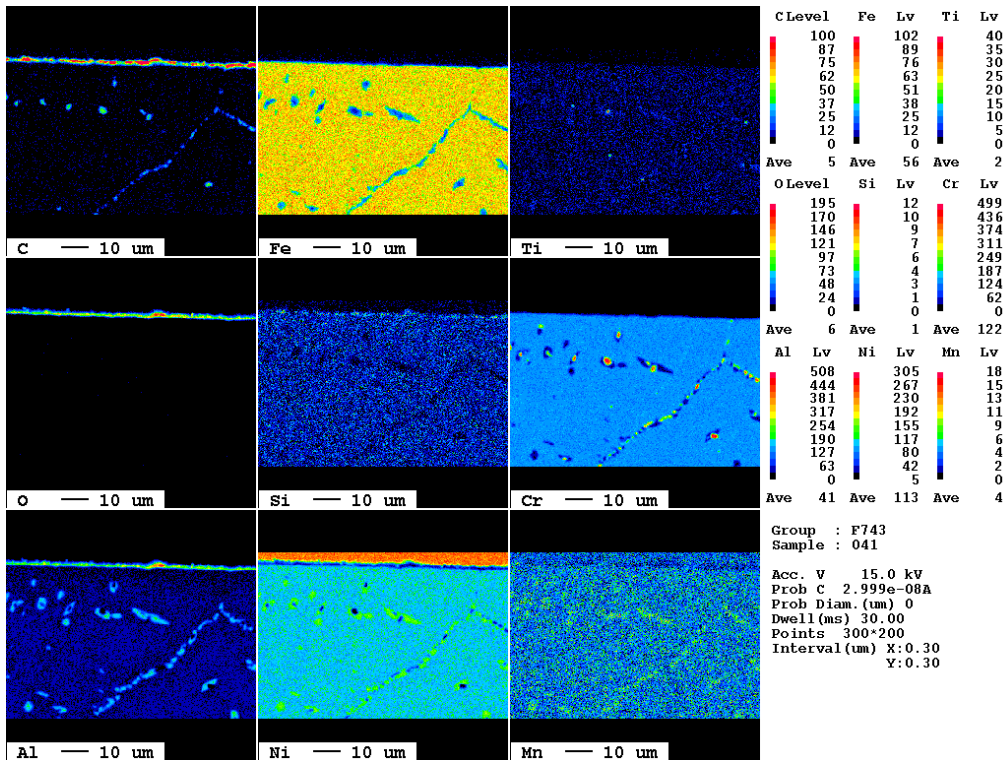


Abbildung 8: ESMA-Elementverteilungsbilder der unbehandelten Haynes 224 Probe nach 120 h Oxidation bei 900°C in trockener, synthetischer Luft.

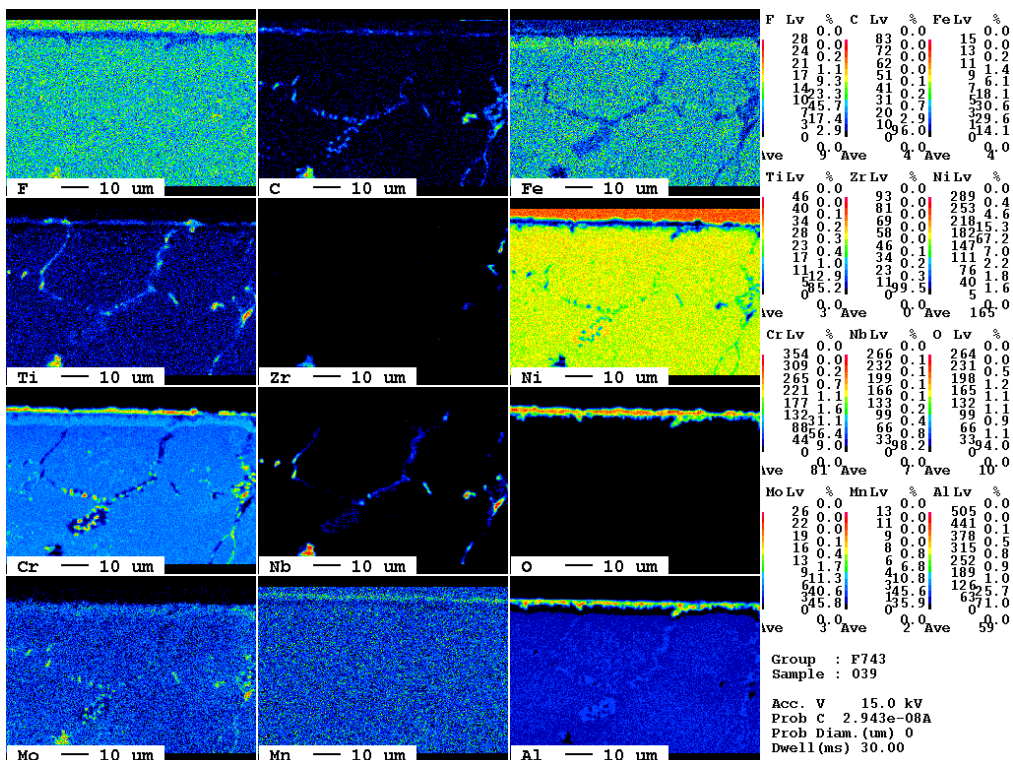


Abbildung 9: ESMA-Elementverteilungsbilder der unbehandelten IN 713C Probe nach 120 h Oxidation bei 900°C in trockener, synthetischer Luft.

2.2.2 Isotherme Oxidation der unbehandelten Legierungen

Die Legierungen Haynes 214, Alloy 602 und Alloy 617 wurden bei 1000°C für 120 h unter trockener Luft ausgelagert. Eine Erhöhung der Temperatur auf 1000°C bewirkt deutlich dickere Oxidschichten und einen verstärkten Angriff in das Innere der Proben (Abb. 10a-c). Diese innere Oxidation trifft vor allem auf die Legierungen Alloy 602 und Alloy 617 zu. Hier ist ein Angriff an den Korngrenzen entlang zu beobachten, der bei Alloy 617 bis über 50 µm in die Tiefe der Probe reicht (Abb. 10b). Bei Alloy 602 sind die Korngrenzen der äußersten Schicht fast vollständig mit Oxid belegt (Abb. 10a). Diese Oxidbelegung kann unter mechanischer Beanspruchung zum Herausbrechen von Oxidschichten oder sogar der Körner führen, was negativ zu bewerten ist.

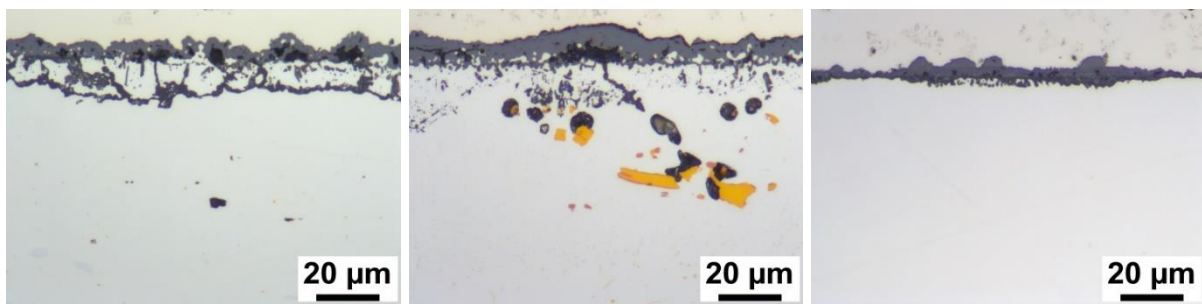


Abbildung 10a-c: LM-Aufnahmen der bei 1000°C für 120 h unter trockener Luft isotherm ausgelagerten Proben, a) Alloy 602, b) Alloy 617 und c) Haynes 214.

Die Verlängerung der Auslagerungszeit auf 1200 h bei 900°C bewirkt ein ähnliches Verhalten wie die Steigerung der Temperatur. Die Abbildung 11a-e zeigen die LM-Aufnahmen der Proben der unbehandelten Legierungen nach Auslagerung bei 900°C für 1200 h in Luft. Der lokal verstärkte Angriff ist häufiger zu bemerken. Die Schädigungen (ca. 20 µm) reichen allerdings nicht so tief in das Material als nach Auslagerung bei 1000°C für 1/10 der Zeit, d.h. der Temperatureffekt überwiegt den Zeiteffekt und macht den limitierten Einsatzbereich der chromoxidbildenden Legierungen deutlich. Dies gilt für alle Legierungen, wobei hier beispielhaft nur die ESMA-Elementverteilungsbilder der Legierungen Alloy 602 und Haynes 214 gezeigt werden (Abb. 12, 13). Die Cr-Verarmungszone bei der Haynes 214 Probe ist nach 1200 h deutlich breiter als nach 120 h Auslagerung.

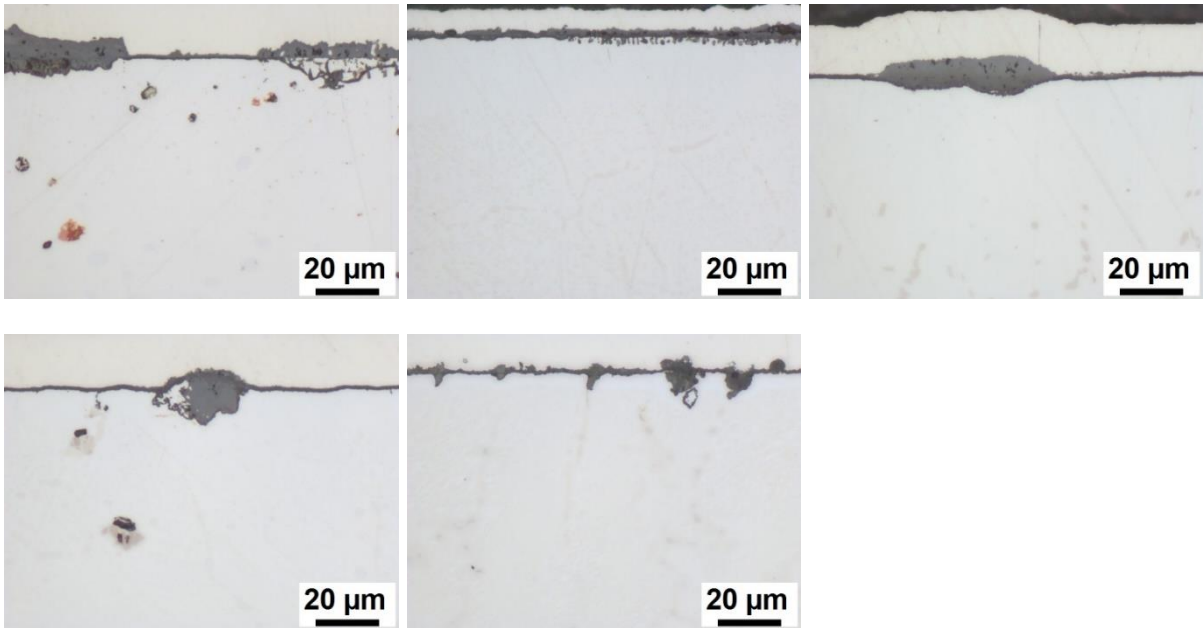


Abbildung 11a-e: LM-Aufnahmen der bei 900°C für 1200 h unter Laborluft isotherm ausgelagerten (TGA) Proben, a) Alloy 602, b) Haynes 214, d) Haynes 224, e) Haynes 233 und e) IN 713 C.

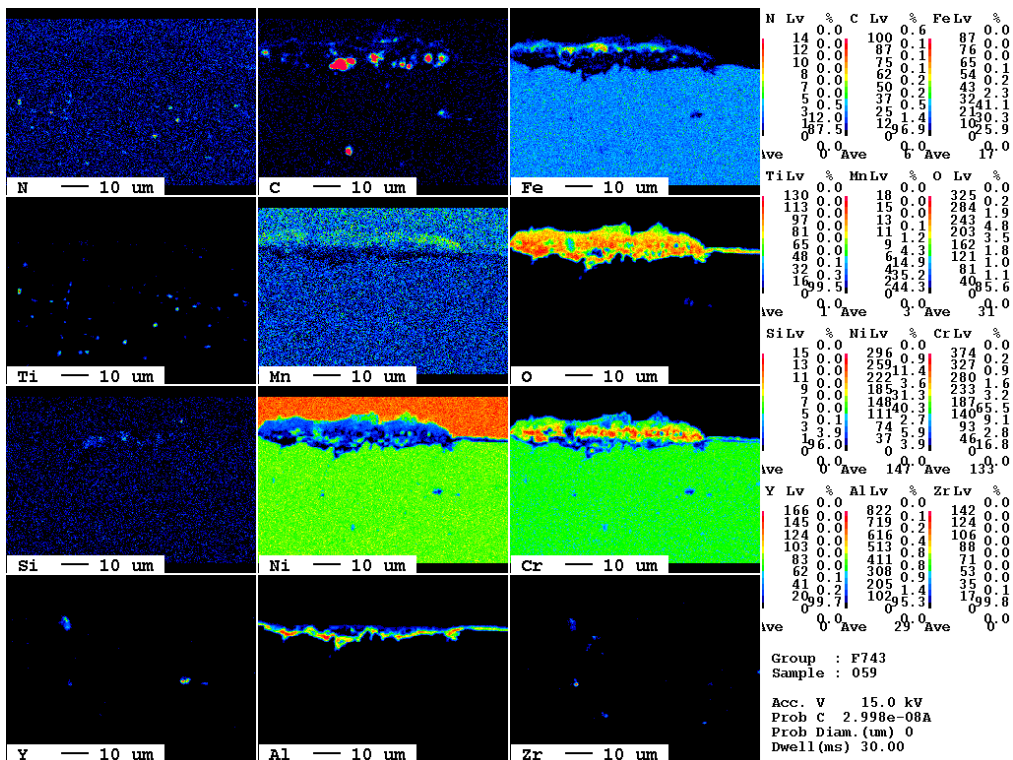


Abbildung 12: ESMA-Elementverteilungsbilder der unbehandelten Alloy 602 Probe nach 1200 h Oxidation bei 900°C in trockener Luft.

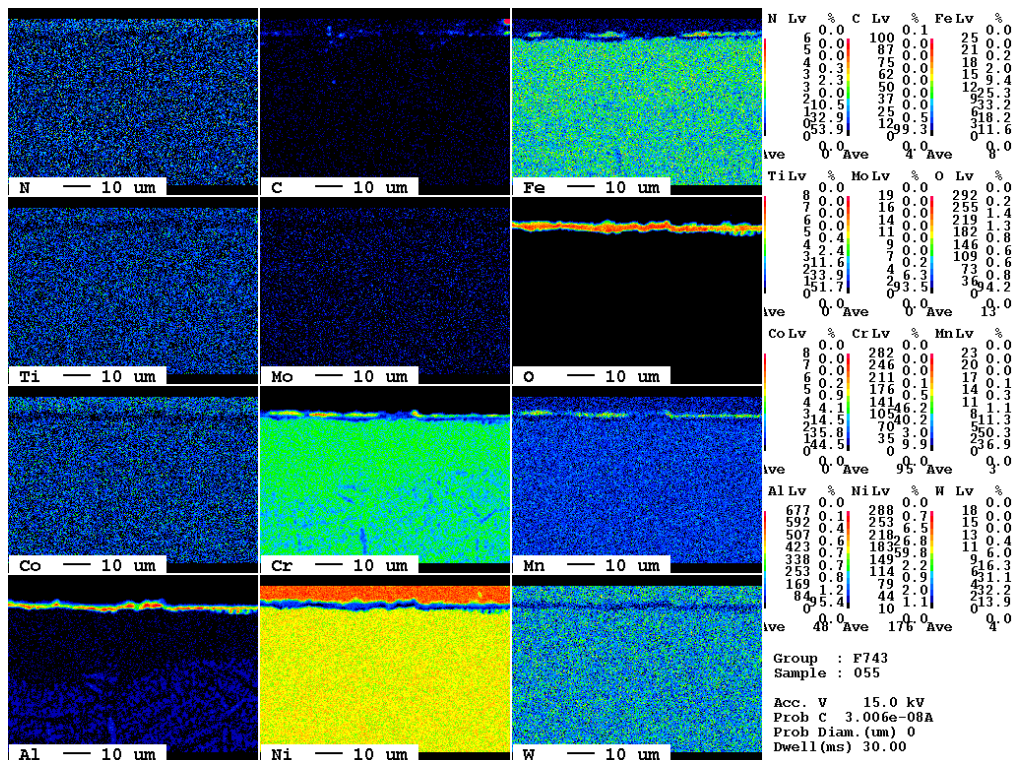


Abbildung 13: ESMA-Elementverteilungsbilder der unbehandelten Haynes 214 Probe nach 1200 h Oxidation bei 900°C in trockener Luft.

2.2.3 Thermozyklische Oxidation der unbehandelten Legierungen

Die Legierungen wurden auch thermozyklisch ausgelagert, um die Stabilitäten der Legierungen bzw. der gebildeten Oxidschichten unter Temperaturwechselbeanspruchung zu untersuchen. Der Versuch wurde bei 900°C unter Laborluft für 25 Zyklen (25 x 24 h = 600 h) ausgeführt. Das Massenänderungsverhalten ist in Abbildung 16 zu sehen. Die Massenzunahme ist für die Legierung Alloy 617 am größten (ca. 1 mg/cm²), während bei den anderen Legierungen die finale Massenzunahme deutlich unter 1 mg/cm² liegt (< 0,6 mg/cm²). Deutliche Massenverluste durch Abplatzen von Teilen der Oxidschichten sind nicht zu bemerken. Die Massenzunahmen sind zu Beginn stärker, flachen aber mit zunehmender Auslagerungszeit ab. Bei einigen Legierungen sind nach ca. 240 h sehr geringe Massenverluste zu bemerken. Optisch sind in den makroskopischen Aufnahmen keine größeren Abplatzungen zu sehen (Abb. 17a-f). Die Legierungen sind bräunlich/grau verfärbt.

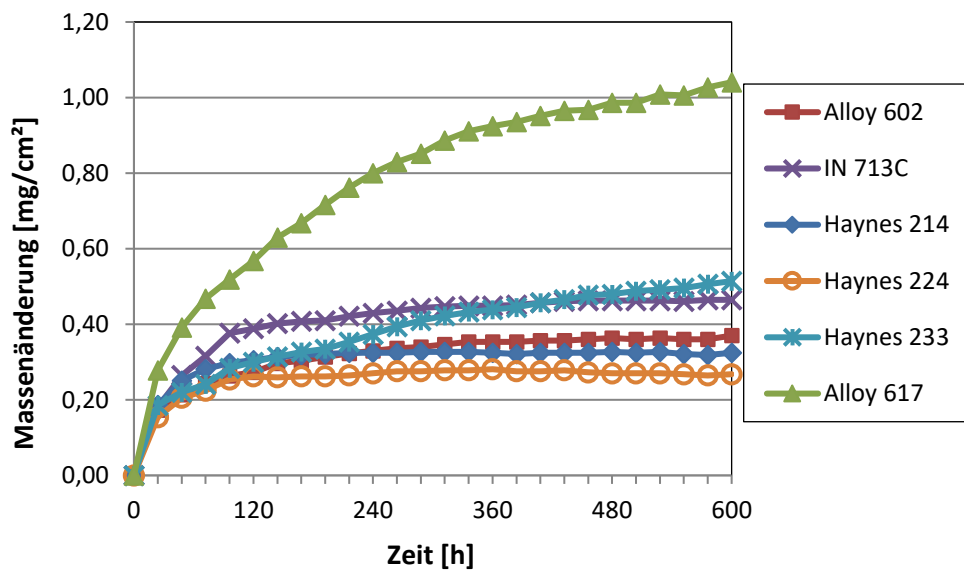


Abbildung 16: Massenänderungsverhalten der unbehandelten Legierungen während thermozyklischer Auslagerung bei 900°C unter Laborluft

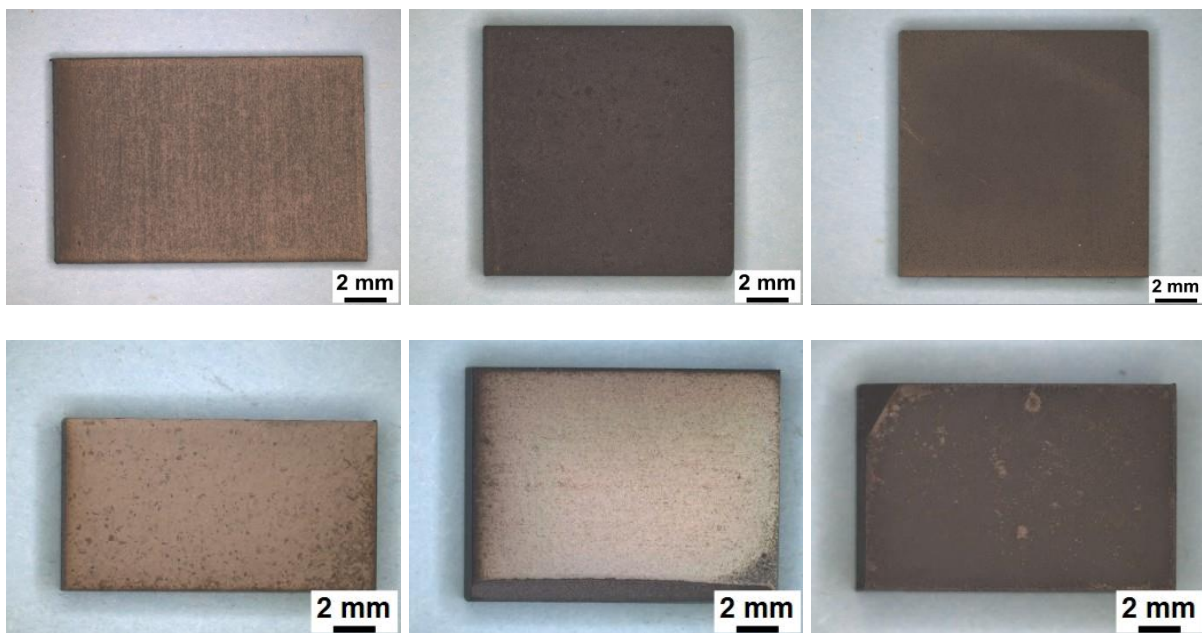


Abbildung 17a-f: Makroskopische Aufnahmen der bei 900°C für 600 h unter Laborluft thermozyklisch ausgelagerten Proben, a) Alloy 602, b) Alloy 617, c) Haynes 214, d) Haynes 224, e) Haynes 233 und f) IN 713 C.

Die Untersuchungen der metallographischen Querschliffe zeigen ähnliche Oxidschichten wie nach isothermer Auslagerung (Abb. 18a-f). Die Oxidschicht auf der Legierung Alloy 617 ist am dicksten (Abb. 18b), was auch mit der höchsten Massenzunahme korreliert. Bei den anderen Legierungen sind lokal dickere Oxidschichten (bis ca. 20 μm) zu bemerken, während die übrige Oxidschicht eher dünn ist ($< 5 \mu\text{m}$). Leichtes Abplatzen, was aus den Massenänderungskurven zu entnehmen ist, ist in den Bildern nicht zu erkennen. Dieser Effekt würde bei höheren Temperaturen aufgrund der dickeren, mechanisch instabileren Schichten wesentlich stärker.

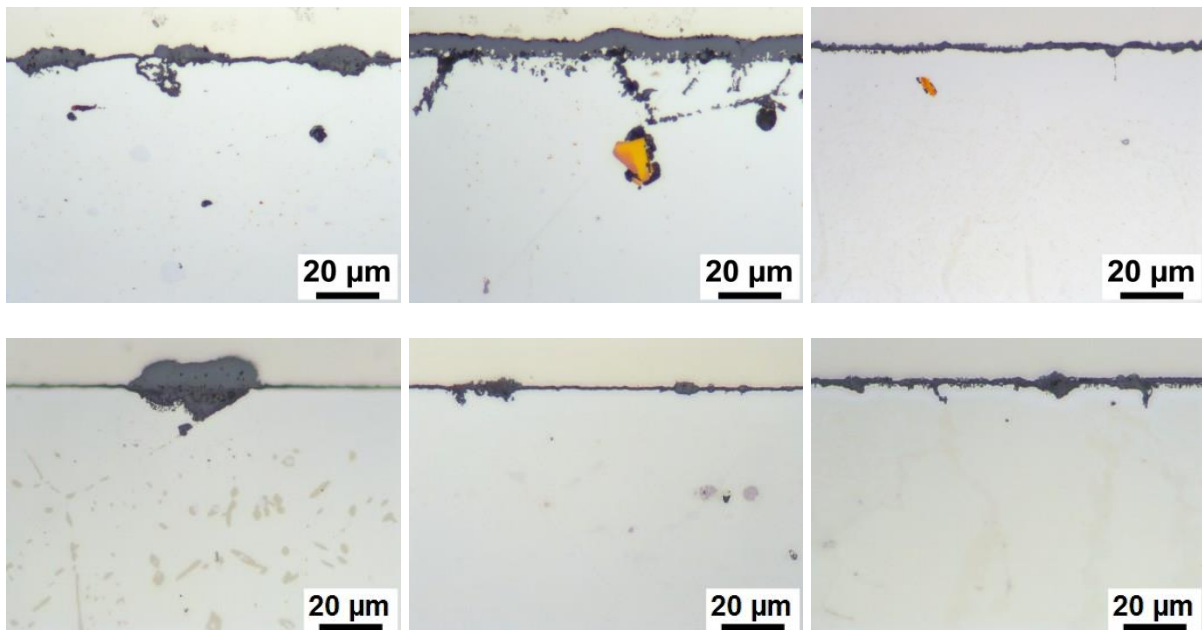


Abbildung 18a-f: LM-Aufnahmen der bei 900°C für 600 h unter Laborluft thermozyklisch ausgelagerten Proben, a) Alloy 602, b) Alloy 617, c) Haynes 214, d) Haynes 224, e) Haynes 233 und f) IN 713 C.

2.3 Fluorierte Legierungen

2.3.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA) der fluorierten Legierungen

Die Legierungen Alloy 602, Alloy 617 und Haynes 214 wurden mit PI^3 fluoriert. Als Parameter wurden die Werte verwendet, die bei intermetallischen TiAl-Legierungen erfolgreich waren [24]. Die Parameter sind im Kapitel 3 aufgelistet (Tab. 3). Die TGA-Kurven der fluorierten Proben weichen allerdings nur geringfügig von den Werten der unbehandelten Proben ab. In Abbildung 16 sind beispielhaft die TGA-Kurven der unbehandelten und fluorierten Haynes 214 Proben während isothermer Oxidation bei 900°C in synthetischer Luft dargestellt.

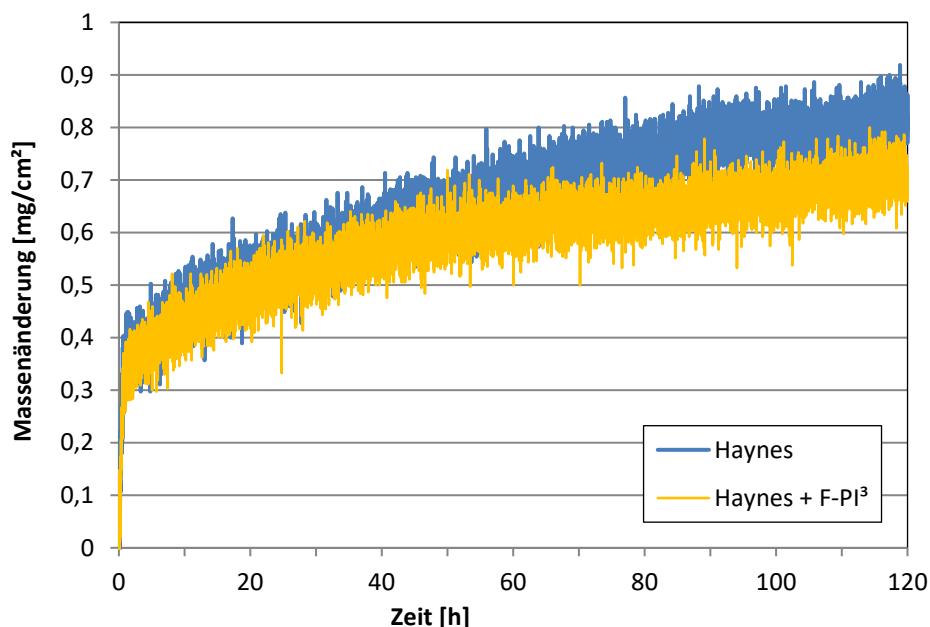


Abbildung 16: TGA-Kurven der unbehandelten und einer fluorierten Haynes 214 Probe während Oxidation bei 900°C in trockener, synthetischer Luft.

Die Querschliffuntersuchungen unter dem Lichtmikroskop lassen bei den Legierungen Alloy 602 und Alloy 617 keine Verbesserung durch die Fluorierung mittels PI^3 erkennen (Vergleich mit Abb. 7a und b). Der nach innen gerichtete Angriff unter der äußeren Oxidschicht ist häufiger als ohne Implantation aber auch lokal feiner (Abb. 17a-c). Allerdings sind die breiten dickeren Chromoxidbereiche, wie sie auf den unbehandelten Alloy 602 Proben gefunden werden, hier nicht zu finden. Der Angriff ist eher durch eine nach außen gewachsene Oxidschicht gekennzeichnet. Bei Alloy 617 sind keine Unterschiede zwischen unbehandelt und fluoriert zu bemerken (Abb. 18a-c). An den Korn-grenzen reicht der Angriff mehrere $10\ \mu\text{m}$ in die Tiefe. Auf

der Legierung Haynes 214 findet sich in einem Fall eine dünnere Oxidschicht (Abb. 19b), während die beiden anderen Haynes 214 Proben (Abb. 19a, c) ähnlich wie ohne Implantation erscheinen (Vgl. Abb. 7c).

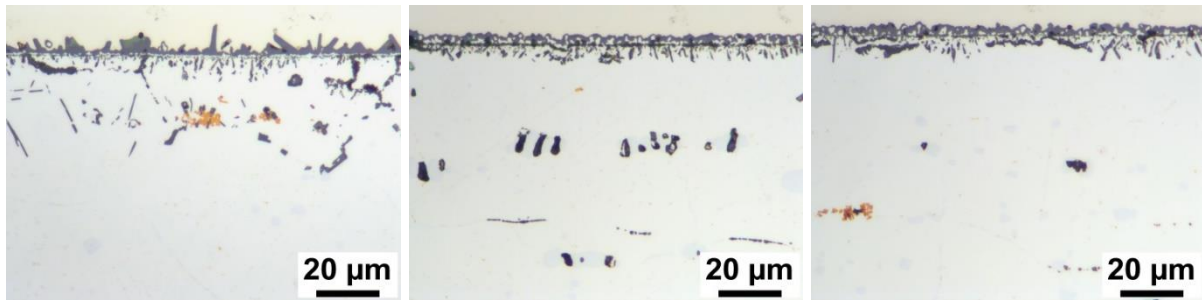


Abbildung 17a-c: LM-Aufnahmen dreier implantierter Alloy 602 Proben nach isothermer Oxidation (TGA) für 120h bei 900°C in trockener, synthetischer Luft.

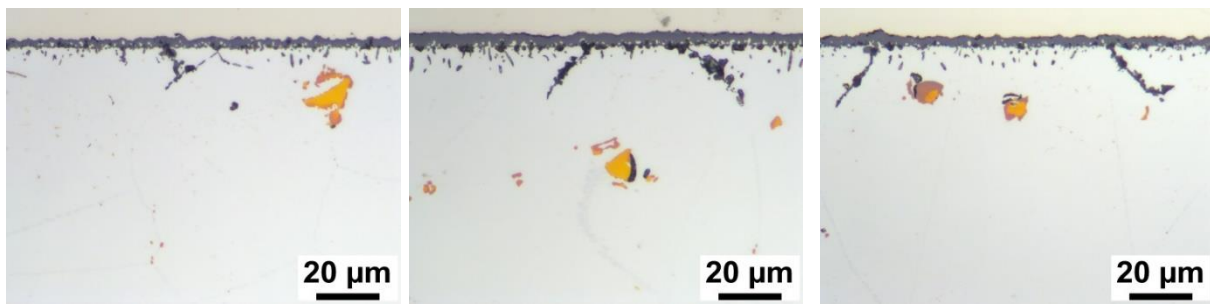


Abbildung 18a-c: LM-Aufnahmen dreier implantierter Alloy 617 Proben nach isothermer Oxidation (TGA) für 120h bei 900°C in trockener, synthetischer Luft.

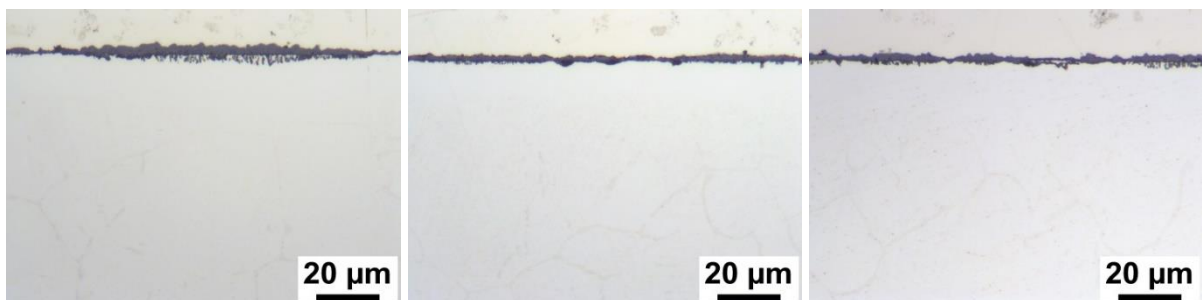


Abbildung 19a-c: LM-Aufnahmen dreier implantierter Haynes 214 Proben nach isothermer Oxidation (TGA) für 120h bei 900°C in trockener, synthetischer Luft.

Untersuchungen unter dem Rasterelektronenmikroskop verdeutlichen den positiven Effekt der optimalen Fluorimplantation auf das Oxidationsverhalten der Legierung Haynes 214. Die Abbildungen 20a, b zeigen REM-Aufnahmen zweier Haynes 214 Proben, einmal ohne Fluor (Abb. 20a) und einmal mit optimaler Fluorimplantation (Abb. 20b). Die Oxidschicht nach Fluorierung ist einphasig und deutlich dünner als ohne Fluor.

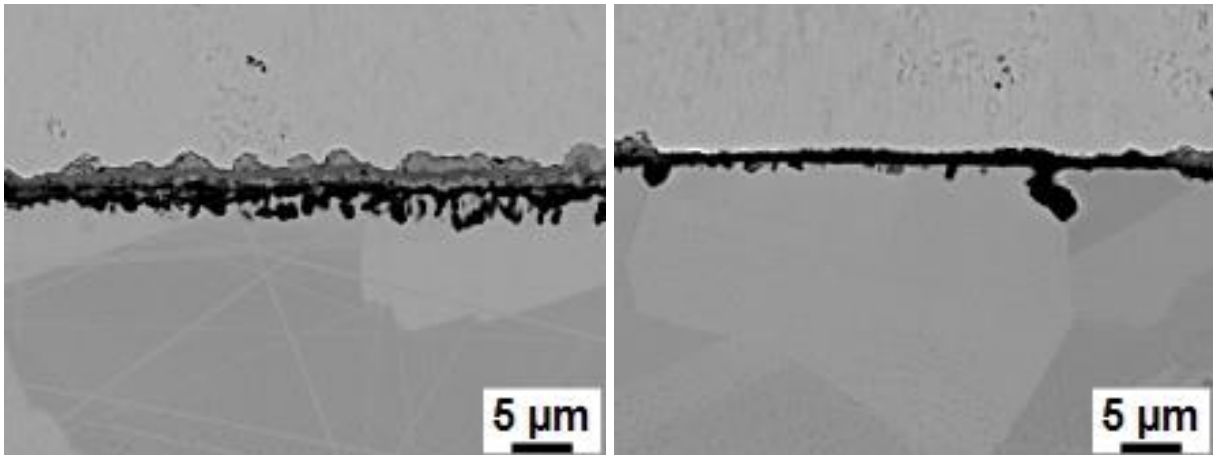


Abbildung 18a, b: REM-Aufnahmen einer unbehandelten (a) und mit Fluor implantierten (b) Haynes 214 Probe nach 120 h Oxidation bei 900°C in trockener, synthetischer Luft

Eine RAMAN-Messung der Oberfläche der optimal fluorierten Haynes 214 Probe ergab Aluminiumoxid (Abb. 19). Im Unterschied zu Abbildung 6b ist keine Bande bei ca. 680 cm^{-1} zu erkennen, die Cr_2O_3 anzeigt, sondern Banden bei ca. 1175 und 1441 cm^{-1} . Diese weisen die Bildung von Al_2O_3 nach [25].

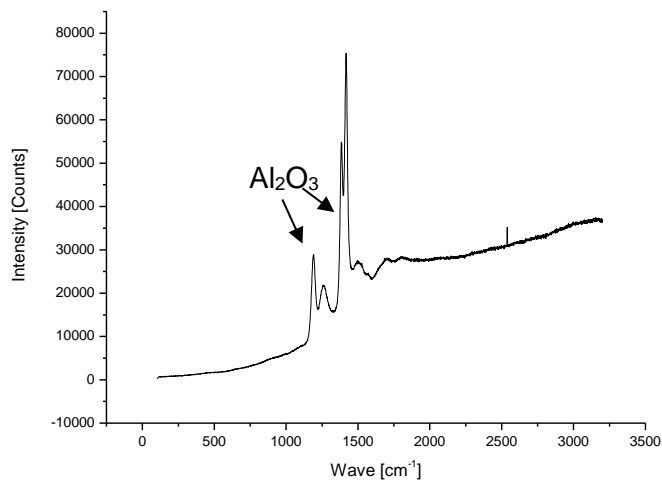


Abbildung 19: RAMAN-Spektrum der Oberfläche der optimal fluorierten Haynes 214 Probe nach 120 h Oxidation bei 900°C in trockener, synthetischer Luft

2.3.2 Isotherme Oxidation der fluorierten Legierungen

Die Oxidation der fluorierten Proben bei 900°C in Laborluft ergab ähnliche Ergebnisse wie die TGA-Messungen. Für die Legierungen Alloy 602 und 617 wurde kein positiver Effekt beobachtet, daher wurden keine weiteren Versuche mit diesen Legierungen durchgeführt. Die Legierungen Haynes 224 (Abb. 20a, b), Haynes 233 (Abb. 21a, b) und IN 713 C (Abb. 22a, b) zeigen dagegen eine positive Wirkung der Fluorimplantation. Die Oxidschichten der mit Fluor implantierten Proben sind nach Auslagerung für 120 h bei 900°C an Laborluft dünner als ohne Behandlung. Wobei zwischen den Legierungen Unterschiede in der Wirkung zu erkennen sind. Der positive Effekt ist bei Haynes 233 und IN 713 C deutlicher ausgeprägter als bei Haynes 224.

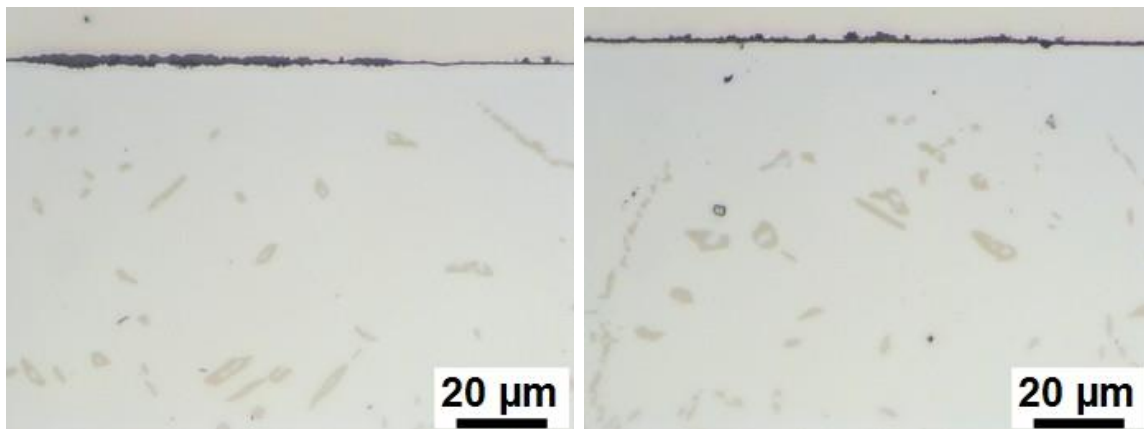


Abbildung 20a, b: LM-Aufnahmen zweier Haynes 224 Proben nach Oxidation für 120 h bei 900°C in Laborluft, a) ohne b) mit Behandlung.

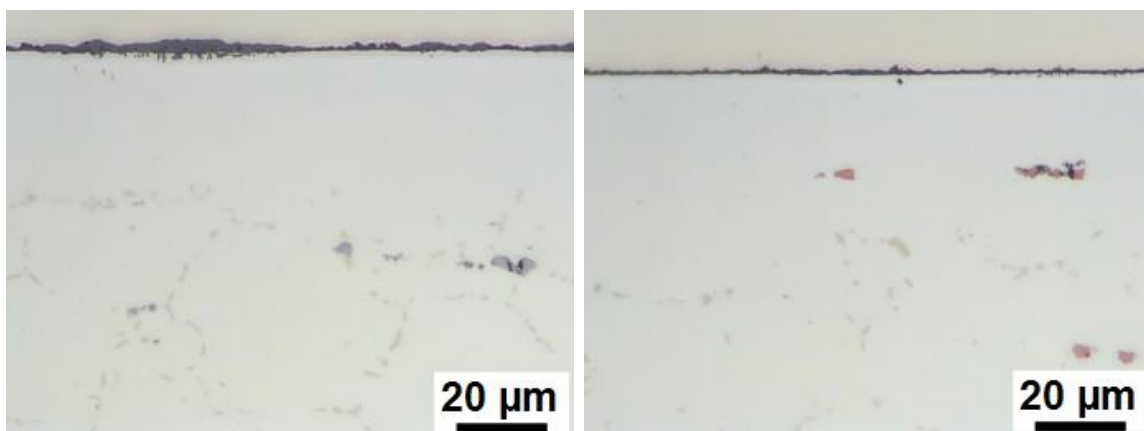


Abbildung 21a, b: LM-Aufnahmen zweier Haynes 233 Proben nach Oxidation für 120 h bei 900°C in Laborluft, a) ohne b) mit Behandlung.

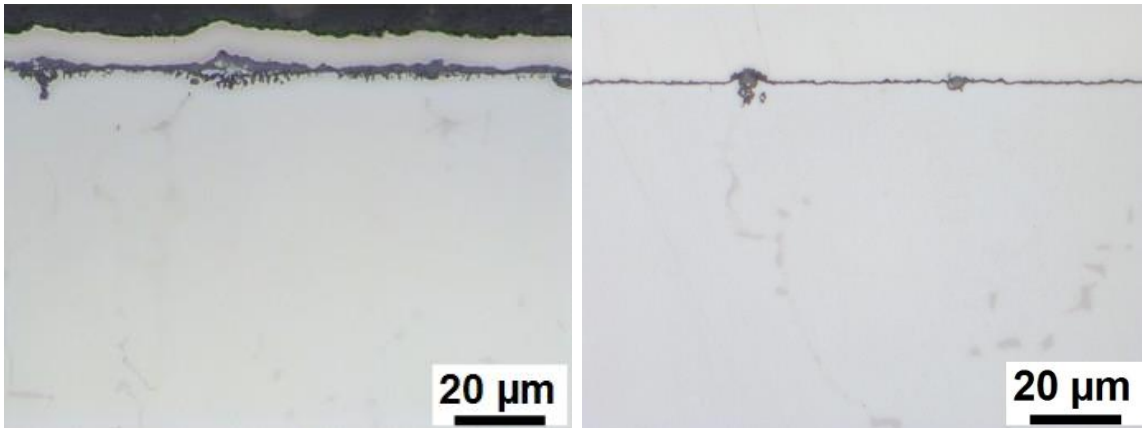


Abbildung 22a, b: LM-Aufnahmen zweier IN 713 C Proben nach Oxidation für 120 h bei 900°C in Laborluft, a) ohne b) mit Behandlung.

3. Arbeiten an der Forschungsstelle 2

3.1 Experimentelle Arbeiten und Analysemethoden

- 1) Beamline-Ionen-Implantation (BLI², BLII) von F⁺ und (SiF)⁺ Ionen in Proben technischer Nickellegierungen
- 2) Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PI³, PIII) in Proben technischer Nickellegierungen aus entweder Difluormethan/Argon (CH₂F₂/Ar) oder Siliziumtetrafluorid/Argon (SiF₄/Ar) Plasma
- 3) Probencharakterisierung hauptsächlich mit Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA); einzelne Proben wurden auch mit Particle Induced Gamma-Ray/X-Ray Emission (PIGE/PIXE), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) und Nuclear Reaction Analysis (NRA) untersucht.

Insgesamt wurden 8 Implantationsserien durchgeführt, wobei die beiden Verfahren (PI³ und BLI²) genutzt wurden und die Implantationsparameter variiert wurden.

Folgende Legierungen wurden untersucht:

- 1) Haynes 214 (auch bekannt als Cabot 214 oder Hastelloy 214.)
- 2) Haynes 224 (mit/ohne Wärmebehandlung)
- 3) Haynes 233
- 4) Inconel 602 oder IN 602
- 5) Inconel 617 oder IN 617
- 6) Inconel 713 oder IN 713 C

Die Proben wurden hauptsächlich mittels ERDA analysiert, wobei ein 43 MeV ³⁵Cl⁷⁺-Ionenstrahl genutzt wurde. Der Winkel zwischen dem Ionenstrahl und der Probenoberfläche betrug 75° und der Ausstrahlwinkel 31°. Die analysierte Fläche war 1,5 x 1,5 mm². Die rückgestreuten Ionen wurden in einer Bragg-Ionisationskammer aufgefangen, welche die Messung der Energie und der Ladungszahl der Ionen ermöglichte. Rückgestreute Wasserstoffionen wurden in einem zweiten Detektor, welcher in einem Winkel von 41° angeordnet war, aufgefangen. Zum Abstoppen der schweren Ionen sowie des gestreuten Strahls war in dem Detektor eine 18 µm dicke Al-Folie verbaut. Spektren wurden nach definierten Dosen analysiert und so die Stabilität der Proben unter dem Ionenbeschuss untersucht. Für jede Probe wurden Konzentrations-/Tiefenprofile aufgenommen.

Alle ERDA-Spektren wurden mit dem Computerprogramm NDF v9.6i gefittet [26]. Die Tiefenprofile wurden aus diesen Anpassungen gewonnen. Die hier gezeigten Tiefenprofile basieren direkt auf den gemessenen Spektren. Hierbei sind die Auflösung und die Streuung sowie statistische Abweichungen berücksichtigt.

Für die PIGE-Messungen mit einer 2,775 MeV Resonanz wurden mehrere Messungen mit verschiedenen Energien durchgeführt. PIGE bei einer Energie von 1,42 MeV ergab für die 11 keV Resonanz bessere Ergebnisse im Hinblick auf Tiefenschärfe und Auflösung.

Die NRA wurde mittels $^{19}\text{F}(d,a_0)^{17}\text{O}$ an Querschliffen ausgeführt, was längere Messzeiten bedeutete und ein niedrigeres Detektionslimit ergab.

3.1 Beamline-Ionen-Implantation

Beamline-Ionen-Implantation (BLI²) ist eine verbreitete Technik, um ionisierte Atome oder Moleküle in die Oberflächenrandzone von verschiedenen Materialien bis in eine Tiefe von einigen μm einzubringen. BLI² ist ein gründlich untersuchter und dokumentierter Prozess, der gut zu kontrollieren ist und sich gut vorhersagen lässt [27]. Daher wurden Versuche mit C^+ , F^+ und $(\text{SiF})^+$ durchgeführt, um die in Ni-Legierungen auftretenden Phänomene zu untersuchen und zu verstehen. Hierbei wurden plane Proben verschiedener Ni-Legierungen in Form von Coupons (ca. 15 x 15 x 2 mm) implantiert. Bei der BLI² wird ein gesannter Ionenstrahl über die Probe gefahren und die Ionen mit einer definierten Energie implantiert.

3.1.1 Beamline-Ionen-Implantation von Kohlenstoff

Vorangegangene Arbeiten zur PI³ an intermetallischen TiAl-Legierungen haben gezeigt, dass bei Verwendung von Difluormethan (CH_2F_2) neben Fluor immer auch Kohlenstoff mit implantiert wird [28]. Um die Effekte des implantierten Kohlenstoffs näher zu untersuchen, wurden daher BLI²-Versuche bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Hierzu wurden zwei Proben der Legierung Haynes 214 bei einer Energie von 54 keV und einer Dosis von $1 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ einmal bei annähernd Raumtemperatur ($< 40^\circ\text{C}$) und einmal bei 450°C mit C implantiert. Die Energie von 54 keV bewirkt ein Maximum der Kohlenstoffverteilung bei ca. 67 nm, was die gleiche Tiefe wie nach BLI² von Fluor mit 75 keV darstellt. Die Implantationsparameter sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Parameter der BLII von Kohlenstoff

Material	Probe #	Energie (keV)	Dosis (cm ⁻²)	Temperatur (°C)	Implantierte Fläche
Haynes 214	C1	54	1×10 ¹⁷	~ 450	Frontseite
Haynes 214	C2	54	1×10 ¹⁷	< 40	Frontseite

Vor der ersten ERDA-Messung wurden die chemischen Zusammensetzungen der Legierungen Haynes 214, IN 602 und IN 617 mit PIGE/PIXE bestimmt (s.o.). Die Zusammensetzungen sind für die ERDA-Auswertung nötig. Die ERDA-Ergebnisse basieren auf diesen ermittelten Zusammensetzungen (Tab. 4). Nur die leichten Elemente C, H, O und F sind gefittet, so dass die Tiefenprofile auf den Legierungszusammensetzungen beruhen.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung von Haynes 214, IN 602 und IN 617 (At.-%)

Leg.	Cr	Al	Fe	Mn	Mo	Co	Cu	Ti	Ni
Haynes 214	15.34	11.80	3.21	0.26		0.05		0.023	69.28
IN 602	23.77	3.34	1.34	0.23	6.44	11.50	0.09	0.51	52.78
IN 617	26.17	6.12	9.19	0.24				0.16	58.11

Bei einer Dichte für Haynes 214 von 8,05 g/cm³ ergibt sich somit für 1 x 10¹⁵ At./cm² eine Tiefe von 0,1 nm für die in Tab. Y ermittelte Zusammensetzung. Die leichten Elemente C, H, O und F sind auf 1000 x 10¹⁵ At./cm² quantifiziert, d.h. eine Tiefe von ca. 110 nm.

Die Abbildungen 23a, b zeigen die ERDA-Tiefenprofile der Proben C1 und C2 nach BLI² von Kohlenstoff bei 450°C (23a) und < 40°C (23b). Die höhere Implantations-temperatur von 450°C ist nahe der Gleichgewichtstemperatur von 490°C, die sich nach ca. 7-8 min an der Probe bei der PI³ einstellt.

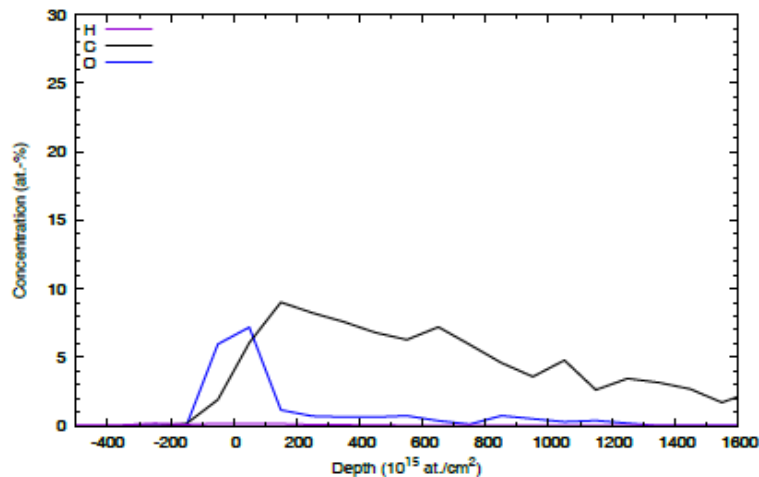


Abbildung 23a: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Probe C1 (Haynes 214) nach BLI^2 von C bei einer Temperatur von $\sim 450^\circ\text{C}$ ($E = 54$ keV, $D = 1 \times 10^{17}$ cm⁻²).

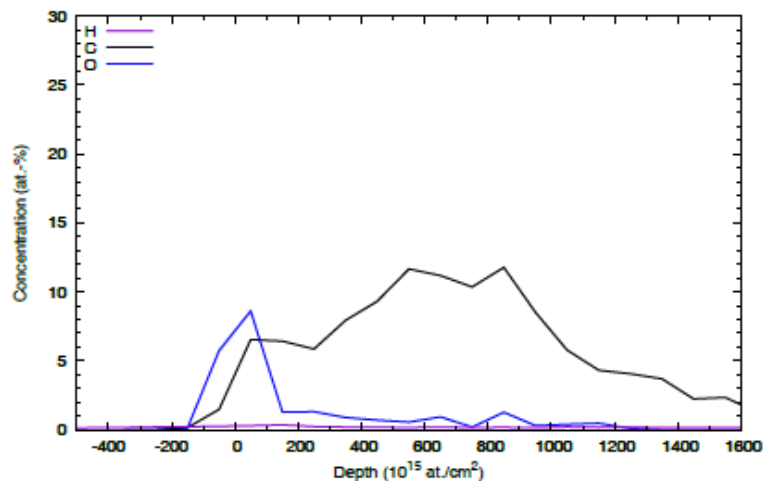


Abbildung 23b: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Probe C2 (Haynes 214) nach BLI^2 von C bei einer Temperatur nicht höher als 40°C ($E = 54$ keV, $D = 1 \times 10^{17}$ cm⁻²).

In beiden Fällen zeigt der implantierte Kohlenstoff ein Gauss-Profil, das etwas durch Diffusion in das Innere der Probe verbreitert ist. Die höhere Temperatur bewirkt eine Verbreiterung des Profils durch die Einwärtsdiffusion des implantierten Kohlenstoffs, was in dem breiten asymmetrischen Profil zu erkennen ist. Von einem Maximum von ca. 10 At.-% bei ca. 200×10^{15} At./cm² (ca. 20 nm) flacht das Profil langsam in die Tiefe der Probe ab. Dies ist bei der Probe C1 so nicht der Fall. Diese weist eine unimodale C-Verteilung auf. Die durch ERDA gemessenen implantierten Dosen sind für die Probe C1 0.8×10^{17} und 1.08×10^{17} C/cm² für die Probe C2. Die Anwesenheit von Sauerstoff wird auf das Vorhandensein einer natürlichen Oxidschicht auf den

metallischen Proben zurückgeführt. Der BLI²-Prozess gewährleistet durch die elektromagnetische Massenseparierung eine selektive Implantation, so dass Sauerstoff nicht während der Implantation auf die Proben beschleunigt worden sein kann.

3.1.2 Beamline-Ionen-Implantation von Fluor und Silizium mittels (SiF)⁺-Molekülionen

Die Legierungen IN 602, IN 617 und Haynes214 wurden mit (SiF)⁺-Molekülionen implantiert, um den Effekt einer Koimplantation von F⁺- und Si⁺-Ionen zu studieren. Die Parameterwahl wurde so getroffen, dass sich die Profile von F und Si decken, d.h. ein Peak in derselben Tiefe. Als Energie wurde 190 keV gewählt, was das obere Energielimit des DANFYSIK Hochspannungsimplanter am HZDR darstellt. Vorabrechnungen haben ergeben, dass (SiF)⁺ Molekülionen sich in F⁺- und Si⁺-Elementionen aufspalten, die Energien von 75 keV (für F) und 115 keV (für Si) besitzen. Diese Energien bedeuten eine Eindringtiefe von ca. 67 nm für beide positiv geladenen Ionen. Die implantierte Dosis betrug $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Die Versuche sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: *Parameter der (SiF)⁺-BLI²*

Probe / Legierung	Energie (keV)	Dosis (cm ⁻²)	Temperatur (°C)	Implantierte Flächen
3-4 IN 602	190	1×10^{17}	< 500	beidseitig
3-8 Haynes 214	190	1×10^{17}	< 500	beidseitig
3-12 IN 617	190	1×10^{17}	< 500	beidseitig

Die Abbildungen 24a bis 24c präsentieren ERDA-Tiefenprofile der implantierten Elemente in den drei Proben.

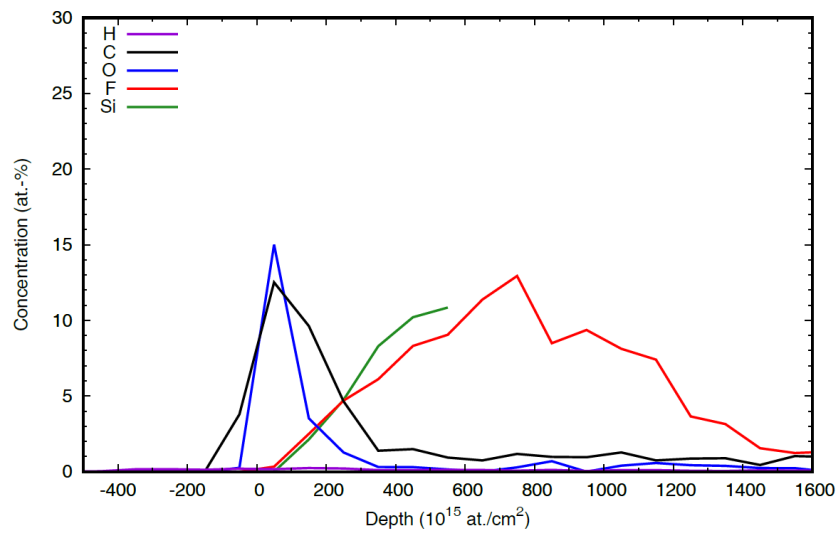


Abbildung 24a: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in Probe 3-4 (IN 602) nach 190 keV BLI² von (SiF)⁺.

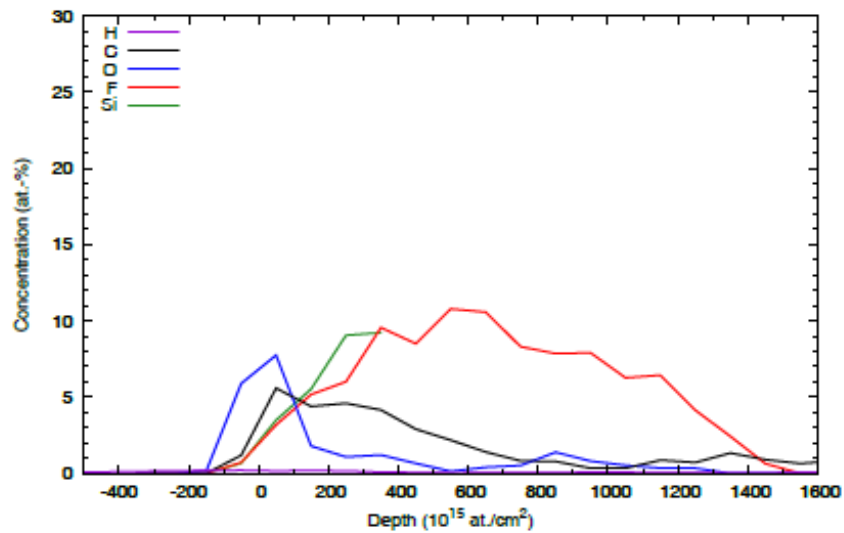


Abbildung 24b: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in Probe 3-8 (Haynes 214) nach 190 keV BLI² von (SiF)⁺.

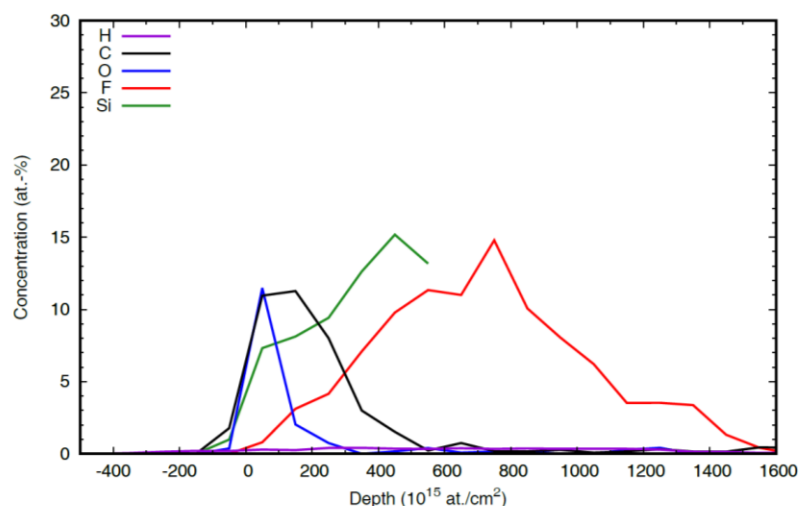


Abbildung 24c: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in Probe 3-12 (IN 617) nach 190 keV BLI² von (SiF)⁺.

Tabelle 6 fasst die integralen Konzentrationen der Elemente C, O und F, die bis in eine Tiefe von $1600 \times 10^{15} \text{ At./cm}^2$ (ca. 160 nm) berechnet wurden, zusammen.

Tabelle 6: Gesamtmenge der implantierten Elemente nach 190 keV BLI² von (SiF)⁺.

Probe	C $1 \times 10^{15} \text{ At. cm}^{-2}$	O $1 \times 10^{15} \text{ At. cm}^{-2}$	F $1 \times 10^{15} \text{ At. cm}^{-2}$
3-4 (IN 602)	44	24	98
3-8 (Haynes)	27	17	91
3-12 (IN 617)	39	16	98

Das implantierte Fluor weist ebenso wie das ko-implantierte Si ein Gauß-Profil auf. Si wurde nur bis in geringere Tiefen gemessen, doch bis dahin stimmen die Profile von F und Si zumindest bei den Proben 3-4 (IN 602) und 3-8 (Haynes 214) gut überein. Die Ko-Implantation von Si und F hatte bei intermetallischen Titanaluminiden eine positive Wirkung auf den Fluoreffekt [29]. Dieser positive Effekt von F+Si sollte auch auf die hier untersuchten Nickellegierungen übertragen werden.

Der gemessene Sauerstoff stammt wieder aus der natürlichen Oxidschicht (s.o.). Die Anwesenheit von Kohlenstoff verwundert etwas. Dieser könnte von den Carbiden (vor allem Chromcarbide), die in den Legierungen vorkommen, stammen.

3.1.3 Beamline-Ionen-Implantation von Fluor

BLI² von F⁺-Ionen wurde mit einer Energie von 75 keV durchgeführt. Diese Energie entspricht der Energie, die die Fluorionen nach Aufspaltung der (SiF)⁺-Molekülionen besitzen (s.o.). Analog zu den Versuchen mit (SiF)⁺ wurden die Legierungen Haynes 214, IN 602 und IN 617 implantiert. Die implantierte Dosis variierte zwischen 0,5 und 2,0 x 10¹⁷ F/cm². Die Temperatur während der Implantation wurde unterhalb von 500°C gehalten. Die Experimente sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Parameter der F⁺-BLI² (E = 75 keV)

Legierung	Probe	Dosis (cm ⁻²)	Implantierte Flächen
IN 602	3-1	0,5×10 ¹⁷	beidseitig
	3-2	1×10 ¹⁷	
	3-3	2×10 ¹⁷	
Haynes 214	3-5	0,5×10 ¹⁷	beidseitig
	3-6	1×10 ¹⁷	
	3-7	2×10 ¹⁷	
IN 617	3-9	0,5×10 ¹⁷	beidseitig
	3-10	1×10 ¹⁷	
	3-11	2×10 ¹⁷	

Die folgenden Abbildungen 25a-i zeigen die ERDA-Tiefenprofile der in der Oberflächenrandzone der Proben 3-1 bis 3-11 detektierten Elemente der in Tabelle 7 aufgelisteten Implantationsversuche. Zum Vergleich wurde auch eine nicht implantierte Haynes 214 Probe gemessen. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 26 zu sehen.

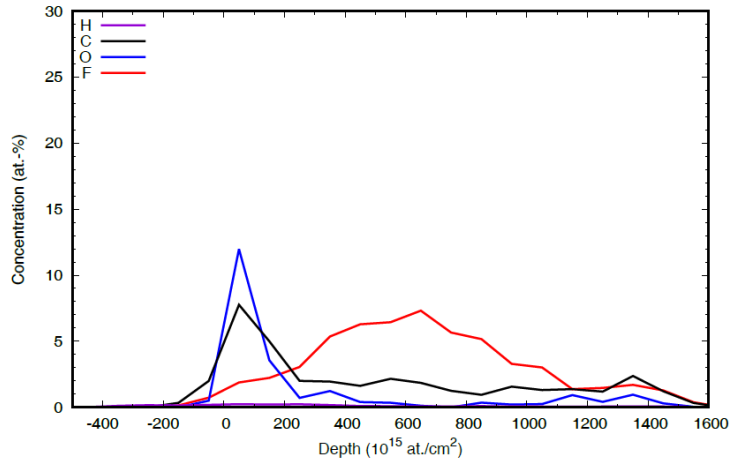


Abbildung 25a: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Probe 3-1 (IN 602) nach 75 keV BLII von F^+ mit einer Dosis von $0,5 \times 10^{17}$ cm⁻².

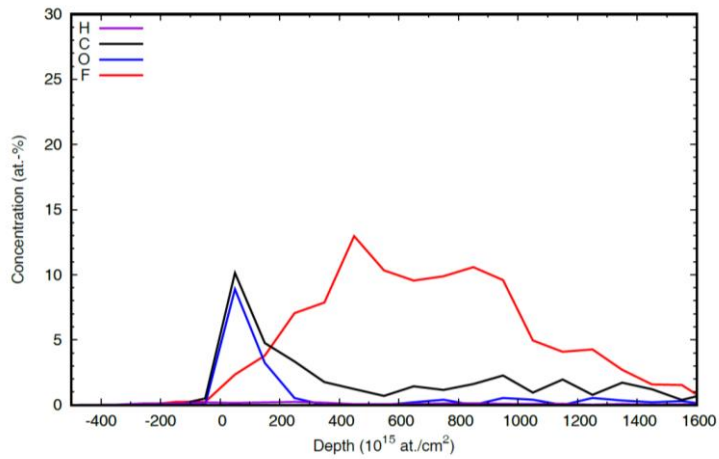


Abbildung 25b: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Probe 3-2 (IN 602) nach 75 keV BLII von F^+ mit einer Dosis von 1×10^{17} cm⁻².

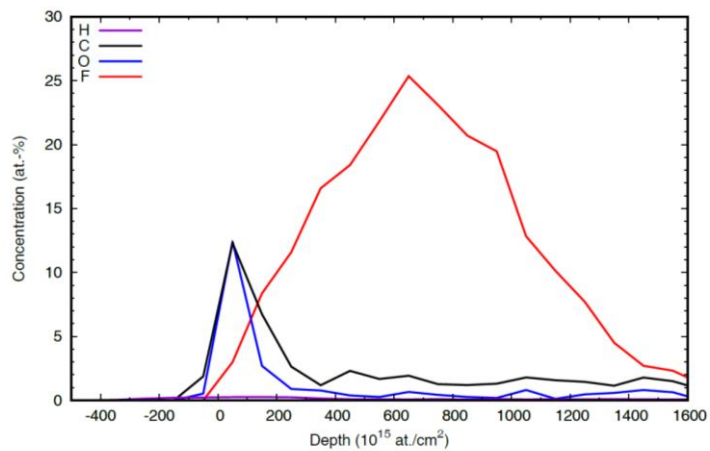


Abbildung 25c: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Probe 3-3 (IN 602) nach 75 keV BLII von F^+ mit einer Dosis von 2×10^{17} cm⁻².

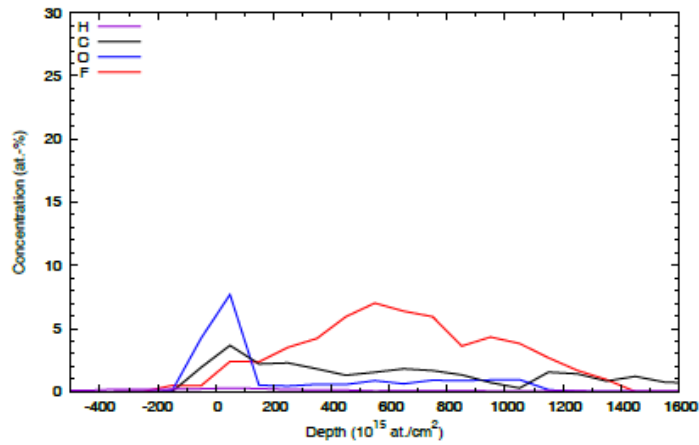


Abbildung 25d: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Probe 3-5 (Haynes 214) nach 75 keV BLII von F^+ mit einer Dosis von 0.5×10^{17} cm⁻².

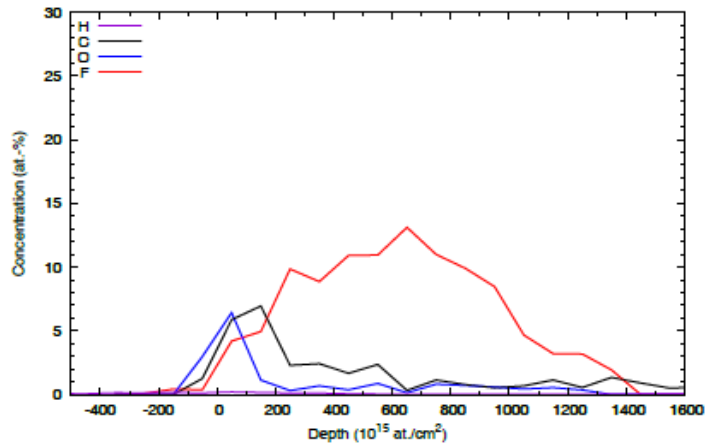


Abbildung 25e: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Probe 3-6 (IN 602) nach 75 keV BLII von F^+ mit einer Dosis von 1×10^{17} cm⁻².

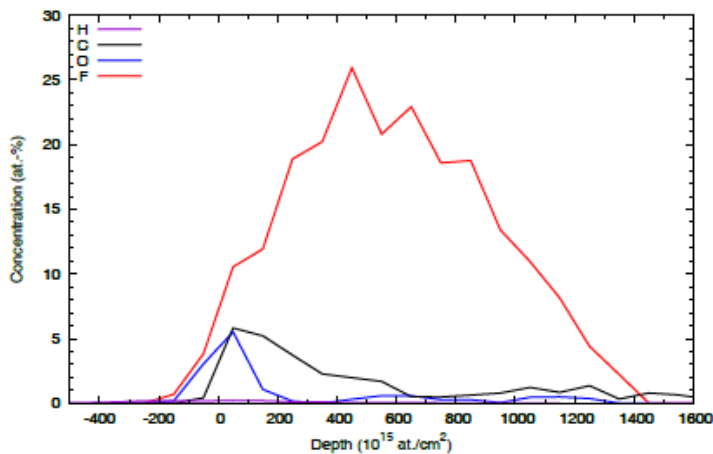


Abbildung 25f: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Probe 3-7 (Haynes 214) nach 75 keV BLII von F^+ mit einer Dosis von 2×10^{17} cm⁻².

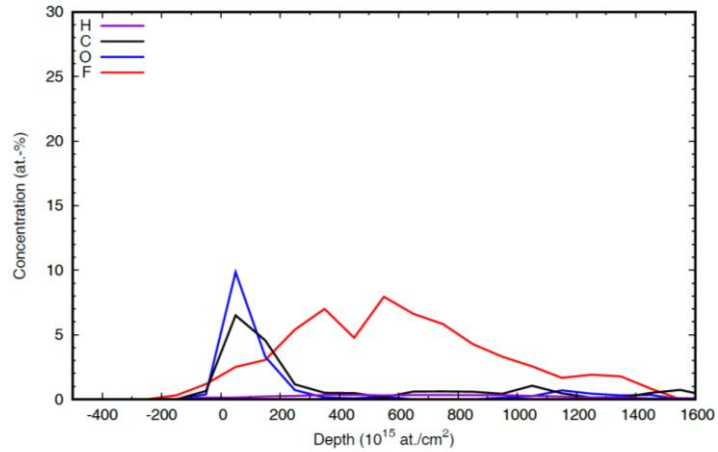


Abbildung 25g: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Probe 3-9 (IN 617) nach 75 keV BLII von F^+ mit einer Dosis von 0.5×10^{17} cm⁻².

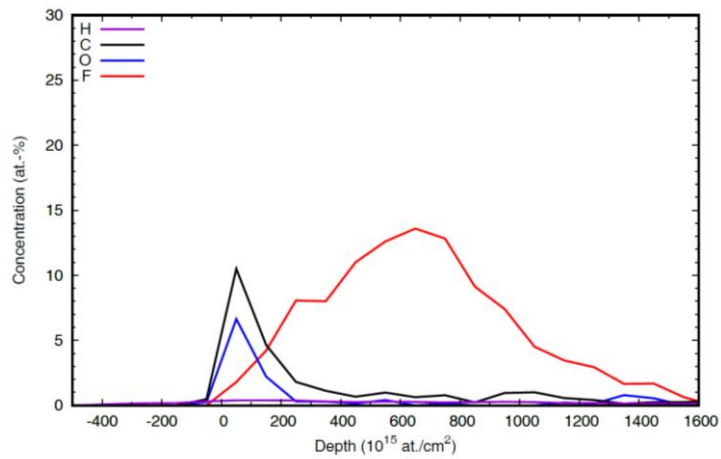


Abbildung 25h: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Probe 3-10 (IN 617) nach 75 keV BLII von F^+ mit einer Dosis von 1×10^{17} cm⁻².

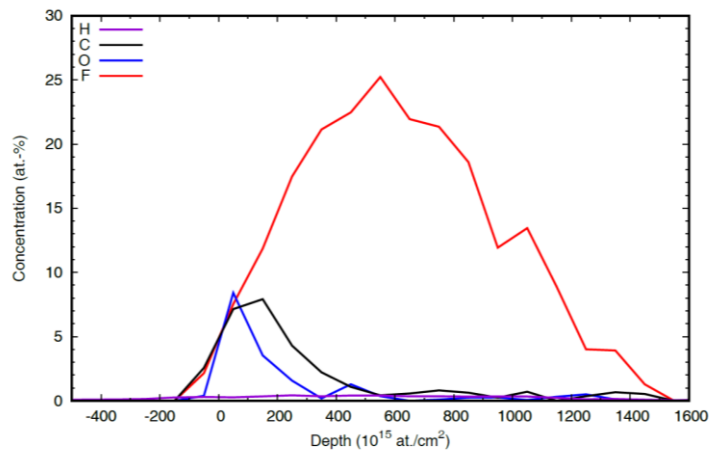


Abbildung 25i: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Probe 3-11 (IN 617) nach 75 keV BLII von F^+ mit einer Dosis von 2×10^{17} cm⁻².

Die Abb. 26 zeigt die ERDA-Kurven einer nicht implantierten Haynes 214 Probe.

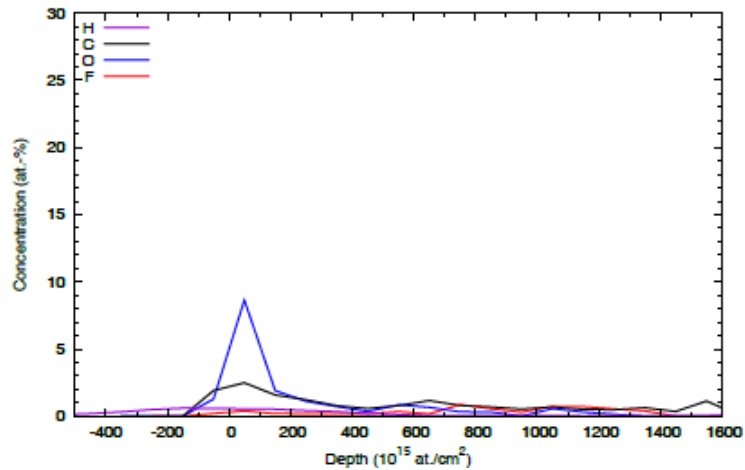


Abbildung 26: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in einer nicht implantierten Haynes 214 Probe.

Die Flächendichten der implantierten Elemente, die in den Oberflächenrandzonen dieser Proben mit ERDA gemessen wurden (integriert für eine Tiefe von 1600×10^{15} At. cm^{-2}), zusammen mit den Daten für eine nicht implantierte Haynes 214 Probe, sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Integrierte Konzentrationen der Nichtlegierungselemente in der Oberflächenrandzone der Proben nach 75 keV BLII von F^+ sowie einer nicht implantierten Haynes 214 Probe

Probe	Kohlenstoff 1×10^{15} At. cm^{-2}	Sauerstoff 1×10^{15} At. cm^{-2}	Fluor 1×10^{15} At. cm^{-2}
3-1 (IN 602)	36	22	57
3-2 (IN 602)	36	16	104
3-3 (IN 602)	44	23	209
3-5 (Haynes)	20	13	49
3-6 (Haynes)	25	10	99
3-7 (Haynes)	23	7	205
Nicht implantiert (Haynes)	10	11	-
3-9 (IN 617)	19	17	61
3-10 (IN 617)	25	12	104
3-11 (IN 617)	30	17	213

Die ERDA-Ergebnisse (Abb. 25a-i) zeigen, dass die Fluorprofile für alle implantierten Proben eine Gaussverteilung aufweisen. Die Maxima und die Flächenkonzentrationen nehmen mit zunehmender Fluordosis zu. Die Fluormaxima liegen immer in derselben Tiefe, bei ca. $600 \times 10^{15} \text{ At. cm}^{-2}$.

In der nicht implantierten Haynes 214 Probe wurden auch C und O detektiert. Der hier gefundene Sauerstoff lässt sich auf die natürliche Oxidschicht zurückführen und liegt in der Größenordnung wie für die implantierten Proben. Die Materialien haben einen gewissen Kohlenstoffanteil vor allem in Form von Karbiden (Haynes 214: max. 0,05 / IN 602: max. 0,25 / IN 617: max. 0,15 (alle Gew.%)), der sich auch im ERDA-Profil der nicht implantierten Probe äußert (s. Abb. 26). Dieser gemessene Wert (10×10^{15}) ist aber geringer als der bei den implantierten Proben gefundenen Werte. Dies kann man wahrscheinlich auf die Kohlenstoffdiffusion in den Materialien zurückführen, da die BLI² bei ca. 500°C stattgefunden hat. Bei dieser Temperatur findet Diffusion der Nichtmetallelemente in den Legierungen statt [30].

3.2 Plasma-Immersion-Ionen-Implantation

3.2.1 Plasma-Immersion-Ionen-Implantation von Fluor mittels Difluormethan /Argon-Plasma

Proben der verschiedenen technischen Ni-Legierungen wurden typischerweise in Form von Coupons (10 x 10 x 2 mm) entweder ein- oder beidseitig mit Fluor implantiert. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Parameter des PIII-Prozess

Puls- länge τ (μ s)	Span- nung U (kV)	Leis- tung P (W)	Fre- quenz f (Hz)	Puls- zahl (N)	Zeit t (min)	Gasfluss -rate CH ₂ F ₂ /Ar	Basis- druck p_B (Pa)	Arbeits- druck p_w (Pa)
10	- 30	400	750 1500	0,5 - 2 $\times 10^6$	11/22/ 33/44	15:1 12:4	$\leq 1 \times 10^{-4}$	0.4-0.5

Als fluorhaltiger Precursor wurde zuerst Difluormethan (CH₂F₂) verwendet, was im Gemisch mit Argon in die PI³-Kammer eingeleitet wurde. Die Ar-Zugabe war zur Stabilisierung des Plasmas nötig. Difluormethan ist ein billiges, nicht-giftiges Gas, was in der Halbleiter-, Solarzellen- und Flachbildschirmindustrie eingesetzt wird. Als Freon 32 findet es als Kältemittel Anwendung. Weiterhin schädigt Difluormethan im Gegensatz zu anderen Kältemitteln die Ozonschicht nicht. Die Gasflussrate, das Verhältnis von CH₂F₂ zu Ar, ist mit GFRR (gas flow rate ratio) abgekürzt. Diese ist in Standardkubikzentimeter pro Minute (sccm) angegeben. Die Pulsfrequenz ist die Zahl der Hochspannungspulse pro Sekunde. Während eines Pulses werden alle ionisierten Spezies in die Probe implantiert.

Vor jeder PI³ wurde die Proben geschliffen und poliert, in Isopropanol mit Ultraschall gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Die Pulslänge τ bei der PI³ wurde konstant bei 10 μ s gehalten. Die Spannung U betrug immer – 30kV und die RF-Leistung immer 400 W. Der Basisdruck lag unter 1×10^{-4} Pa. Die Frequenz f wurde zwischen 750 – 1500 Hz und die Pulszahl zwischen $0,5 - 2,0 \times 10^6$ variiert. Die Zeiten waren 11, 22, 33 und 44 min. Als Gasflussraten wurden 15:1 und 12:4 eingestellt, da sich 16 sccm als optimal herausgestellt hatten, um einen stabilen Arbeitsdruck von 0,4 – 0,5 Pa zu halten. Mit diesen Parametern wurde eine Gleichgewichtstemperatur von ca. 490°C ermittelt.

Die experimentellen Serien 1 – 7 bezeichnen die PI³ in die technischen Ni-Legierungen mit CH₂F₂/Ar-Plasma. In der Serie 6 wurden 4 Haynes 214 Proben mit unterschiedlichen GFRR implantiert, 15:1, 14:2, 13:3 und 12:4. Hier sollte ein Einfluss der Gasflussrate auf die Implantationsprofile von F und C, falls überhaupt vorhanden, untersucht werden. Als Referenz wurde in der Serie 4 auch eine Probe aus reinem Si implantiert. In einer weiteren Serie (8) wurde ein Siliziumtetrafluorid/Ar-Plasma (SiF₄/Ar) verwendet, um kombiniert Si und F zu implantieren. Hierbei sollte ein möglicher positiver Effekt des Siliziums auf den Fluoreffekt und somit das Oxidationsverhalten der Ni-Legierungen eruiert werden.

In den Tabellen 10a-f sind die spezifischen PIII-Parameter verzeichnet.

Tabelle 10a: PIII-Parameter für die Proben 1-2 (Haynes 214), 1-4 (IN 602) und 1-6 (IN 617)

Legierung	Probe	Frequenz f (Hz)	Pulszahl N	Zeit t (min)	Implantierte Fläche
Haynes 214	1-2	750	1×10^6	22	einseitig
IN 602	1-4	750	1×10^6	22	einseitig
IN 617	1-6	750	1×10^6	22	einseitig

Tabelle 10b: PIII-Parameter für die Proben 2-1, 2-2 und 2-3 (IN 617); 2-4, 2-5 und 2-6 (IN 602); 2-7, 2-8 und 2-9 (Haynes 214)

Legierung	Probe	Frequenz f (Hz)	Pulszahl N	Zeit t (min)	Implantierte Fläche
IN 617	2-1	750	1×10 ⁶	22	beidseitig
	2-2	750	2×10 ⁶	44	beidseitig
	2-3	1500	1×10 ⁶	11	beidseitig
IN 602	2-4	750	1×10 ⁶	22	beidseitig
	2-5	750	2×10 ⁶	44	beidseitig
	2-6	1500	1×10 ⁶	11	beidseitig
Haynes 214	2-7	750	1×10 ⁶	22	beidseitig
	2-8	750	2×10 ⁶	44	beidseitig
	2-9	1500	0.5×10 ⁶	11	beidseitig

Tabelle 10c: PIII-Parameter für die Proben 4-1 (Haynes 214) und 4-2 (Si)

Legierung	Probe	Frequenz f (Hz)	Pulszahl N	Zeit t (min)	Implantierte Fläche
Haynes 214	4-1	750	2×10 ⁶	44	einseitig
Si	4-2	750	2×10 ⁶	44	einseitig

Tabelle 10d: PIII-Parameter für die Proben 5-1, 5-2, 5-3 (IN 602) und 5-4, 5-5, 5-6 (Haynes 214)

Legierung	Probe	Frequenz f (Hz)	Pulszahl N	Zeit t (min)	Implantierte Fläche
IN 602	5-1	750	1.5×10 ⁶	33	beidseitig
IN 602	5-2	750	2×10 ⁶	44	beidseitig
IN 602	5-3	750	2.5×10 ⁶	55	beidseitig
Haynes 214	5-4	750	1.5×10 ⁶	33	beidseitig
Haynes 214	5-5	750	2×10 ⁶	44	beidseitig

Haynes 214	5-6	750	2.5×10^6	55	beidseitig
---------------	-----	-----	-------------------	----	------------

Tabelle 10e: PIII-Parameter für die Proben 6-1, 6-2, 6-3 und 6-4 (Haynes 214)

Haynes 214 Probe	GFRR (CH ₂ F ₂ /Ar)	Frequenz f (Hz)	Pulszahl N	Zeit t (min)	Implantierte Fläche
6-1	15:1	750	1.5×10^6	33	einseitig
6-2	14:2	750	1.5×10^6	33	einseitig
6-3	13:3	750	1.5×10^6	33	einseitig
6-4	12:4	750	1.5×10^6	33	einseitig

Tabelle 10f: PIII-Parameter für die Proben 7-1 bis 7-8, Haynes 224 mit (*) und ohne Wärmebehandlung (7-1; 7-2; 7-5; 7-6), Haynes 233 (7-3; 7-7) und IN 713 C (7-4; 7-8)

Legierung	Probe	Frequenz f (Hz)	Pulszahl N	Zeit t (min)	Implantierte Fläche
Haynes 224	7-1	750	1.3×10^6	28.6	beidseitig
Haynes 224*	7-2	750	1.3×10^6	28.6	beidseitig
Haynes 233	7-3	750	1.3×10^6	28.6	beidseitig
IN 713 C	7-4	750	1.3×10^6	28.6	beidseitig
Haynes 224	7-5	750	1.5×10^6	33	beidseitig
Haynes 224*	7-6	750	1.5×10^6	33	beidseitig
Haynes 233	7-7	750	1.5×10^6	33	beidseitig
IN 713 C	7-8	750	1.5×10^6	33	beidseitig

Bei einer Dichte für Haynes 214 von $8,05 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich für $1 \times 10^{15} \text{ At./cm}^2$ eine Tiefe von 111 pm für die in Tab. 1 ermittelte Zusammensetzung. Die leichten Elemente C, H, O und F sind auf $1000 \times 10^{15} \text{ At./cm}^2$ quantifiziert, d.h. eine Tiefe von ca. 110 nm.

In Abb. 27 sind die ERDA-Tiefenprofile einer PI^3 implantierten Haynes 214 Probe zu sehen. Die Implantationsparameter sind die aus Tabelle 5c. Die folgenden Aussagen lassen sich tätigen, Fluor bildet ein Gauß-Profil mit einer Maximalkonzentration von 11 At.-%, analog verhält sich der Sauerstoff mit einem Maximum von ca. 7 At.-%. Kohlenstoff zeigt eine ausgeprägtere Kurve mit einem höheren Maximum (ca. 20 At.-%), die weiter als bei O und F in die Tiefe reicht. Wasserstoff liegt an der Nachweisgrenze für die ERDA, so dass hier keine genaue Aussage getroffen werden kann. Der Sauerstoff kann durch Luftreste aus der Vakuumkammer oder der natürlichen Oxidschicht herrühren. Der Kohlenstoff wird aus Difluormethan über C^+ - oder CF^+ -Ionen implantiert. Zusätzlich ist Kohlenstoff auch ein Legierungsbestandteil

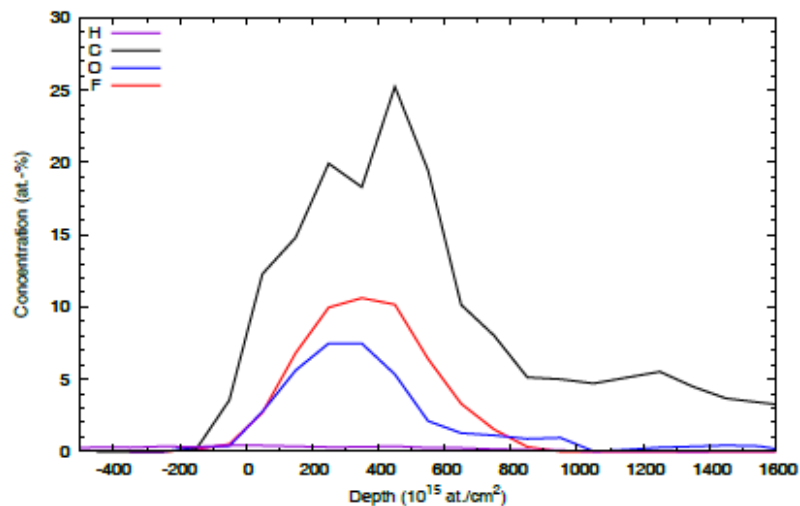


Abbildung 27: ERDA-Tiefenprofile der implantierten Elemente in der Oberflächenzone der Probe 4-1 (Haynes 214) nach PIII von F; $N = 2 \times 10^6$, $t = 44$ min (Tabelle 2c).

Abb. 28 zeigt die entsprechenden Tiefenprofile der leichten Elemente in einer reinen Si-Referenzprobe nach PIII von F.

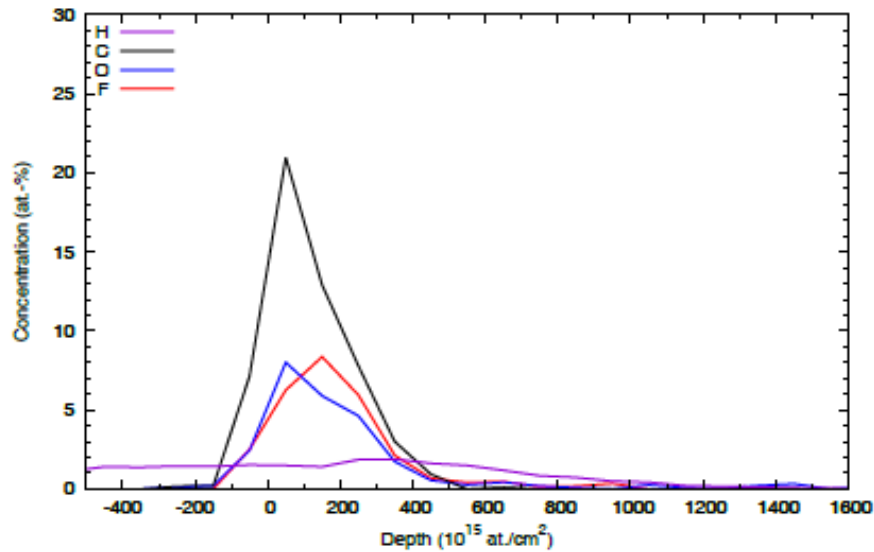


Abbildung 28: ERDA-Tiefenprofile der implantierten Elemente in der Oberflächenzone der Referenzprobe 4-2(Si) nach PIII von F; $N = 2 \times 10^6$, $t = 44$ min (Tabelle 2c).

Kohlenstoff ist erneut das dominierende Element, was eine maximale Peakkonzentration von über 20 At.-% erreicht, während sowohl Fluor als auch Sauerstoff nur auf ca. 8 At.-% kommen. Bei allen drei Elementen liegt eine Gaussverteilung vor. Die Profile sind bei der Si-Probe schmaler als bei den Haynes Proben (s.o.) und näher zur Oberfläche hin orientiert. Die kann auf das Ätzen der Si-Oberfläche durch die Kationen aus dem Plasma zurückgeführt werden, was einen gewissen Materialabtrag bewirkt. Die auf eine Tiefe von 1000×10^{15} At./cm² integrierten Konzentrationen sind der Tabelle A zu entnehmen.

Tabelle 11: Integrierte Konzentrationen der Elementverteilungen

Material	Probe	C (10^{15} At. cm ⁻²)	F (10^{15} At. cm ⁻²)	O (10^{15} At. cm ⁻²)
Haynes 214	4-1	109	43	27
Si	4-2	52	25	23

ERDA wurde an den Proben der Serie 2 gemessen. Die Tiefenprofile sind in den folgenden Abbildungen (29-35) gezeigt. Die entsprechenden PI³-Parameter sind in Tabelle 10b zu finden.

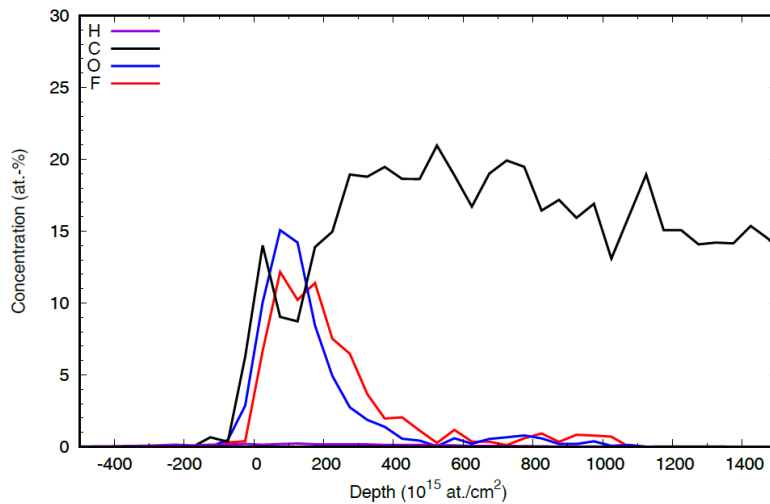


Abbildung 29: ERDA-Tiefenprofile der implantierten Elemente in der Probe 2-2 (IN 617) nach PIII von F ($f = 750$ Hz, $N = 2 \times 10^6$ Pulse, $t = 44$ min).

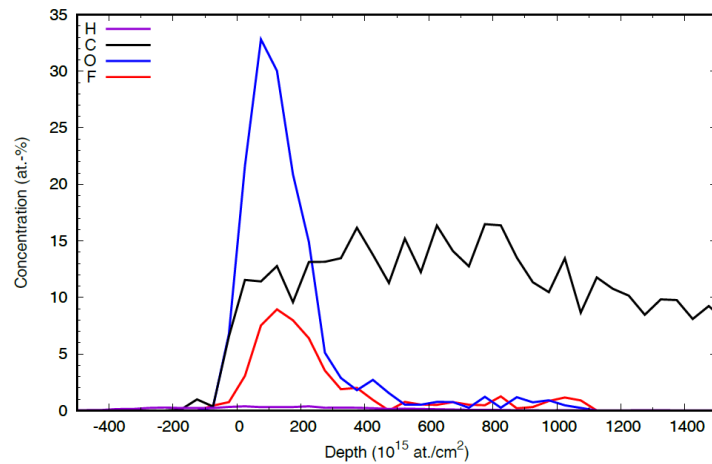


Abb. 30: ERDA-Tiefenprofile der implantierten Elemente in der Probe 2-4 (IN 602) nach PIII von F ($f = 750$ Hz, $N = 1 \times 10^6$ Pulse, $t = 22$ min).

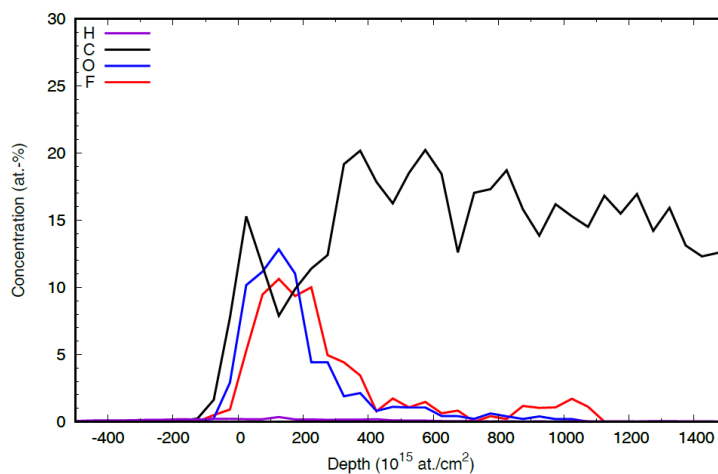


Abb. 31: ERDA-Tiefenprofile der implantierten Elemente in der Probe 2-5 (IN 602) nach PIII von F ($f = 750$ Hz, $N = 2 \times 10^6$ Pulse, $t = 44$ min).

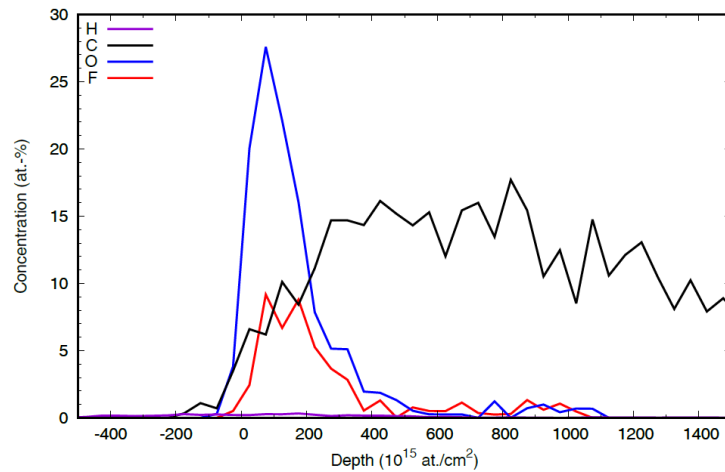


Abb. 32: ERDA-Tiefenprofile der implantierten Elemente in der Probe 2-6 (IN 602) nach PIII von F ($f = 1500$ Hz, $N = 2 \times 10^6$ Pulse, $t = 11$ min).

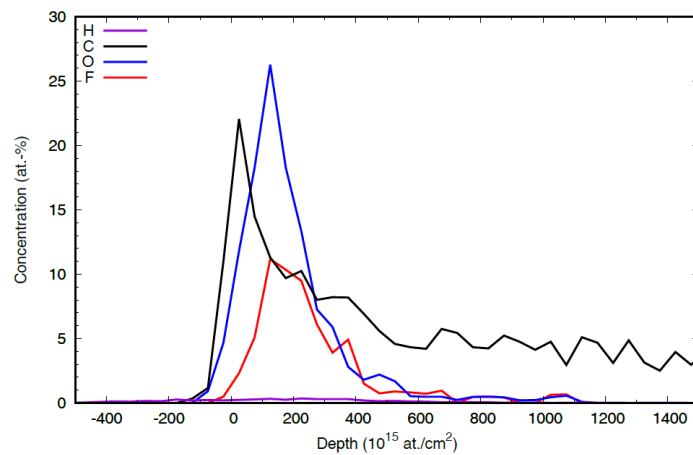


Abb. 33: ERDA-Tiefenprofile der implantierten Elemente in der Probe 2-7 (Haynes 214) nach PIII von F ($f = 750$ Hz, $N = 1 \times 10^6$ Pulse, $t = 22$ min).

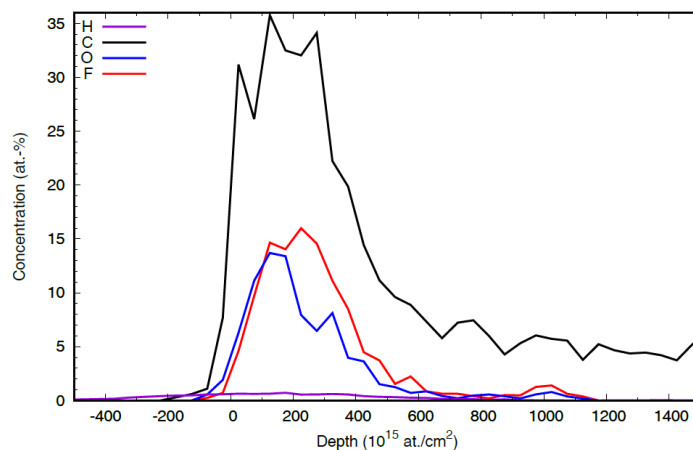


Abb. 34: ERDA-Tiefenprofile der implantierten Elemente in der Probe 2-8 (Haynes 214) nach PIII von F ($f = 750$ Hz, $N = 2 \times 10^6$ Pulse, $t = 44$ min).

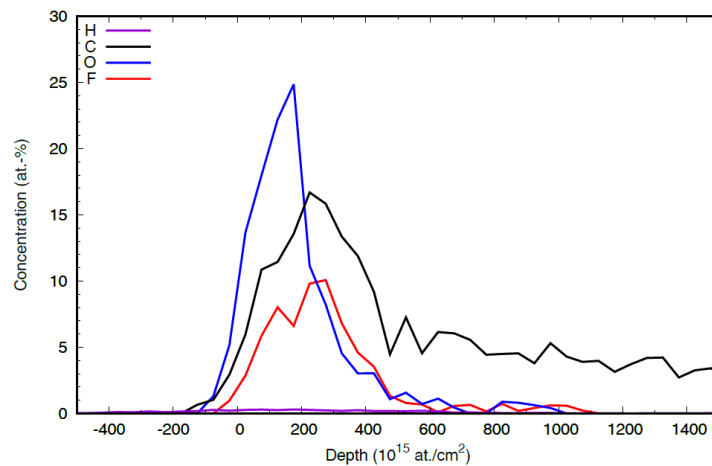


Abb. 35: ERDA-Tiefenprofile der implantierten Elemente in der Probe 2-9 (Haynes 214) nach PIII von F ($f = 1500 \text{ Hz}$, $N = 1 \times 10^6 \text{ Pulse}$).

Die folgende Gemeinsamkeit lässt sich in allen ERDA-Diagrammen beobachten. Die Fluorprofile zeigen eine Gauß-Verteilung mit einer mittleren Maximalkonzentration von 10 bis 15 At.-%.

Die Abbildungen 36a-c zeigen die Fluorkonzentrationen in Atomic Units (AU) der Proben 2-2 (IN 617), 205 (IN 602) und 2-8 (Haynes 214) nach PIGE Messung (Abb. 11a, b) und ERDA (Abb. 11c).

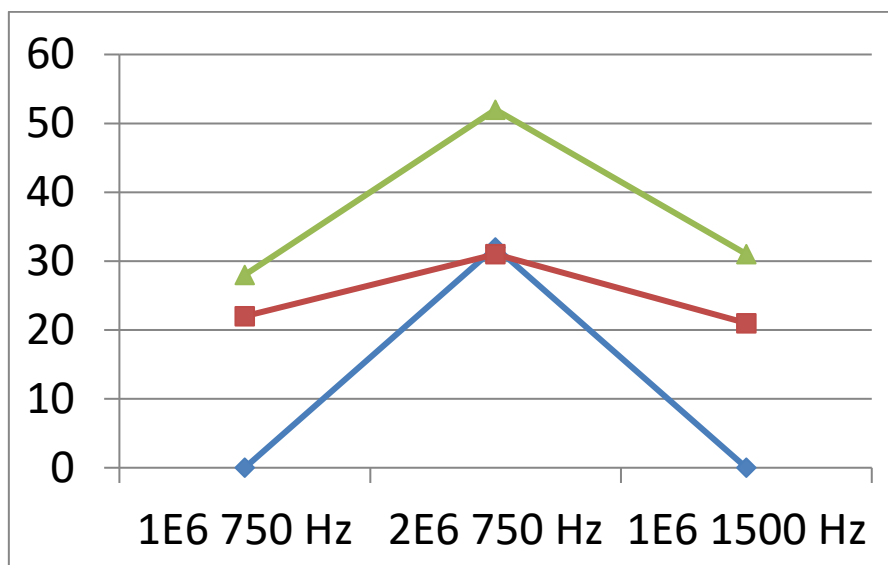


Abb. 36a: Mit PIGE (197 keV) bestimmte F-Konzentration (in AU) in den Proben 2-2 (IN 617; blau), 2-5 (IN 602; rot) und 2-8 (Haynes 214; grün).

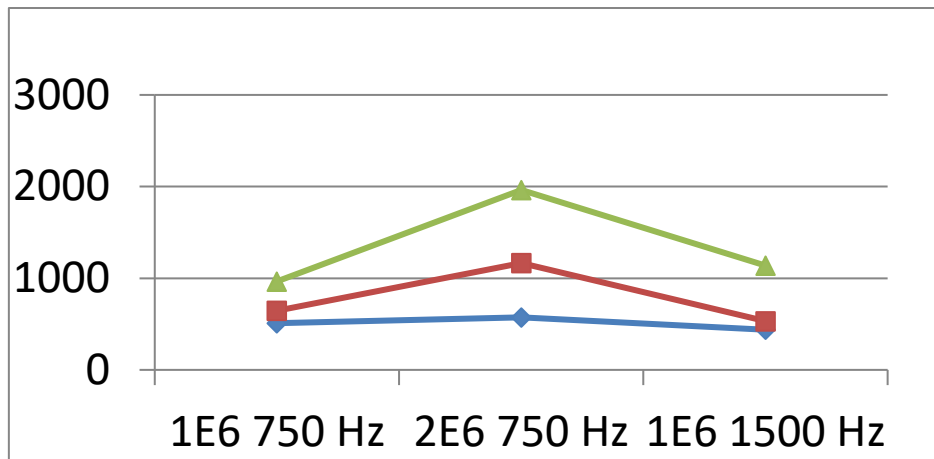


Abb. 36b: Mit PIGE (110 keV) bestimmte F-Konzentration (in AU) in den Proben 2-2 (IN 617; blau), 2-5 (IN 602; rot) und 2-8 (Haynes 214; grün).

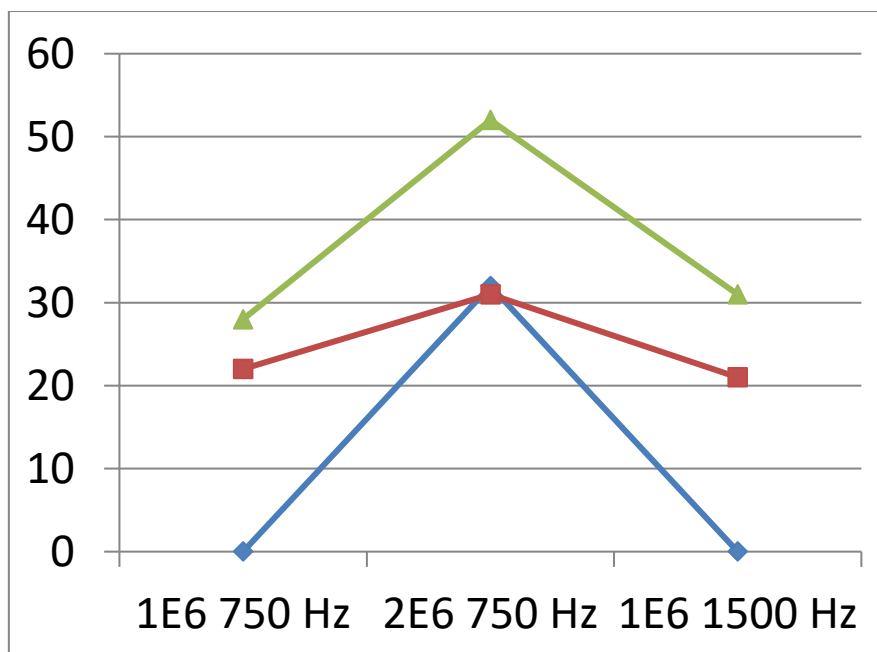


Abb. 36c: Mit ERDA bestimmte F-Konzentrationen ($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) in den Proben 2-2 (IN 617; blau), 2-5 (IN 602; rot) und 2-8 (Haynes 214; grün)

Die Fluormenge ist in der Haynes 214 Probe am höchsten und in der IN 617 Probe am geringsten. Man sollte beachten, dass eine Verdopplung der Pulszahl eine höhere Fluor-konzentration bewirkt, die allerdings nicht doppelt so hoch ist.

Abbildungen 37a-d zeigen die Tiefenprofile in verschiedenen Haynes 214 Proben nach PI³ von Fluor für 33 min mit verschiedenen Gasflussraten, und zwar 15:1, 14:2, 13:3 und 12:4 (Serie 6, s. Tabelle 10e). Zusätzlich sind die Al-Profile angezeigt.

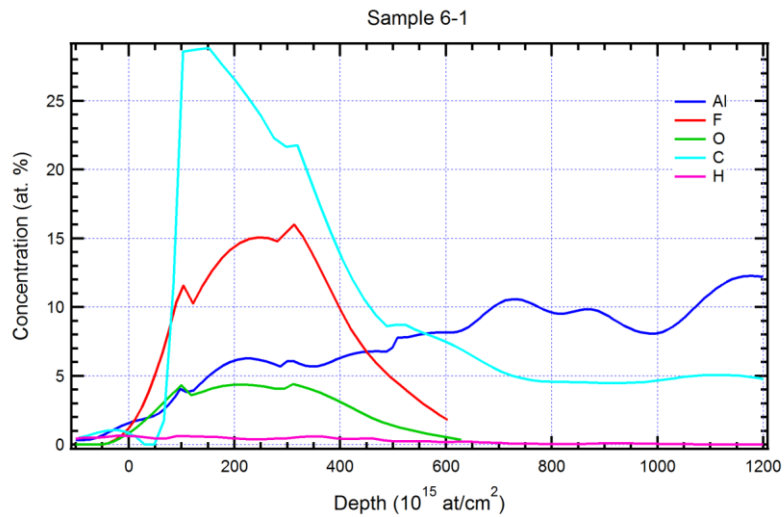


Abb. 37a: ERDA-Tiefenprofile in der Randzone der Probe 6-1 nach PIII von F bei 15:1 GFRR.

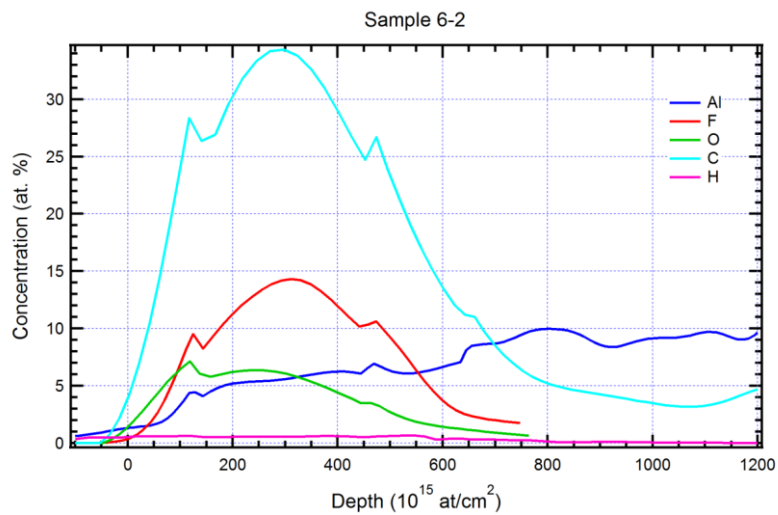


Abb. 37b: ERDA-Tiefenprofile in der Randzone der Probe 6-2 nach PIII von F bei 14:2 GFRR.

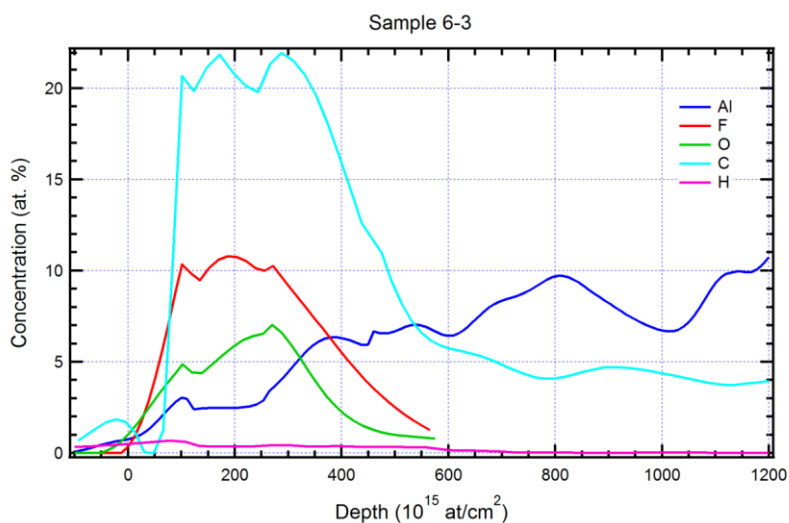


Abb. 37c: ERDA-Tiefenprofile in der Randzone der Probe 6-3 nach PIII von F bei 13:3 GFRR.

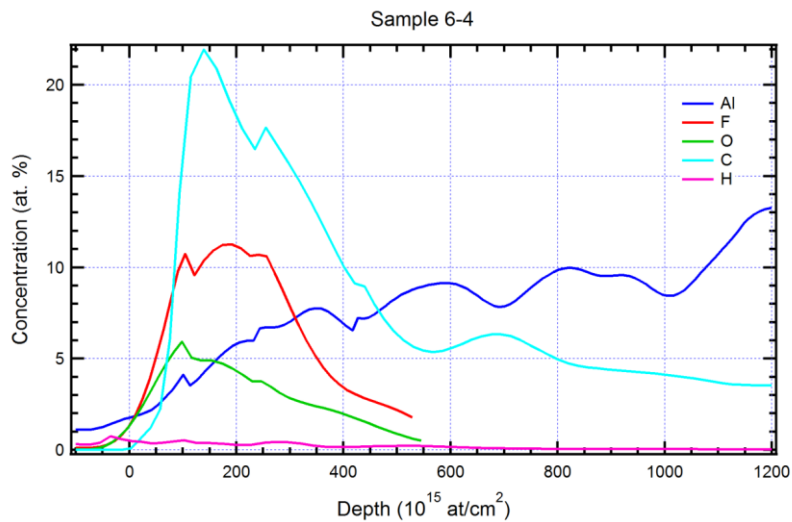


Abb. 37d: ERDA-Tiefenprofile in der Randzone der Probe 6-4 nach PIII von F bei 12:4 GFRR.

In allen Proben dieser Versuchsreihe bildet der implantierte Kohlenstoff eine ausgeprägte Kurve mit einer höheren Konzentration als die anderen implantierten Elemente. Fluor weist eine definierte Kurve mit geringerer Konzentration als C auf. Kleinere Sauerstoffpeaks sind ebenfalls zu sehen, die sowohl durch Luftreste in der Vakuumkammer als auch die natürliche Oxidschicht bedingt sein können.

In Tabelle 12 sind die Konzentrationen der implantierten Elemente aufgelistet (integrierte Werte: Größenordnung 10^{15} At. cm⁻²). Die zweite Spalte von rechts zeigt die Gesamtmenge der implantierten Ionen in den Proben.

Tabelle 12: Gesamtmenge von F, O, C und H in den implantierten Haynes 214-Proben.

Probe	F	O	C	H	Summe	Einheit
6-1	56,6	18,0	125	4,2	203,8	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
6-2	59,1	29,2	184	5,1	277,4	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
6-3	37,2	20,7	112	3,4	173,3	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
6-4	35,2	16,7	96	3,0	150,9	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
Tiefe	-100 – 800	-100 – 800	-100 – 1200	400 – 1200	-100 – 1200	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

In der Probe 6-2 ist die Fluorkonzentration am höchsten ($59,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), wobei auch die implantierte Kohlenstoffmenge am höchsten ist ($184 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Die Menge an ebenfalls implantierten Kohlenstoff ist in der Probe 6-4 am geringsten ($96 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), was auch auf die Menge des implantierten Fluors zutrifft ($35,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Die Verringerung der implantierten Fluormenge mit einer Änderung der Gasflussrate von 15:1 zu 12:4 kann durch die Vergrößerung der Argonanteils am Gas erklärt werden. Dies bewirkt ein verstärktes Abspattern der Materialoberfläche und somit auch ein Abtragen der implantierten Spezies. Ein Vergleich der Proben 6-1 und 6-2 zeigt, dass die Menge an implantiertem Fluor in der Probe 6-1 nur ca. 4 % geringer ist als in der Probe 6-2, die Menge an implantiertem Kohlenstoff dagegen um ca. 47% niedriger liegt. Daher werden die Parameter für die Probe 6-1 als optimal festgelegt.

Die folgende Abbildung zeigt das Nickelprofil in der Randzone der implantierten Proben 6-1, 6-2, 6-3 und 6-4. Die Tiefe der durch Implantation beeinflussten Zone reicht bis ca. $600 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Danach erreicht die Ni-Menge ihr Plateau. Aus Tabelle 12 kann man entnehmen, dass die höchste Konzentration an implantierten Ionen in Probe 6-2 gemessen wird. Dies korreliert mit der geringsten Ni-Konzentration, die in dieser Probe detektiert wird.

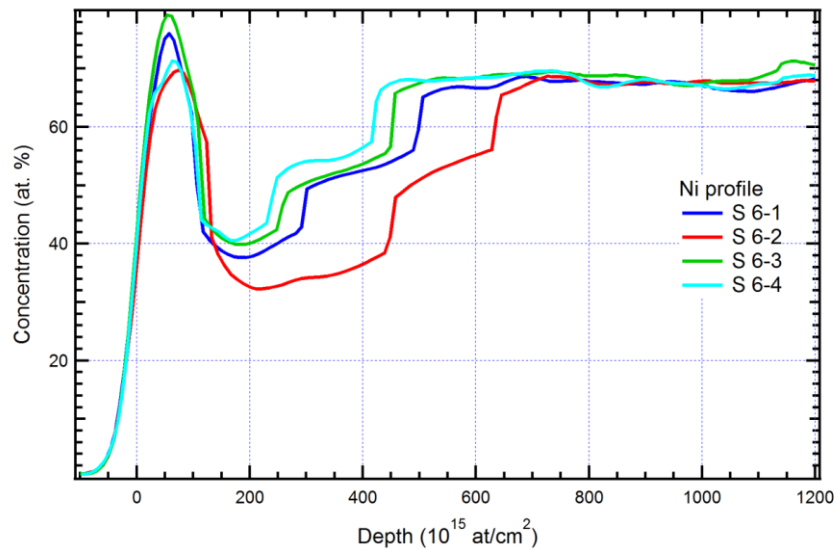


Abb. 38: Ni-Profile in der Randzone der Proben 6-1, 6-2, 6-3 und 6-4 nach PIII von F bei GFRR-Variation von 15:1, 14:2, 13:3 und 12:4.

Die Abbildungen 39a-h zeigen die ERDA-Tiefenprofile der implantierten Elemente in den Randzonen der Proben 7-1 bis 7-8 der Serie 7 (Tab. 13). 3 Legierungen wurden implantiert, Haynes 224 (7-1, 7-2, 7-4, 7-6) und Haynes 233 (7-3, 7-7) sowie IN 713C (7-4, 7-8). Die Legierung Haynes224 war in zwei Zuständen zur Verfügung gestellt worden, mit und ohne Wärmebehandlung (WB).

Die Fluorprofile weisen ein Gauß-Profil mit einer Maximalkonzentration von ca. 15 At.-% auf. Die Kohlenstoffprofile unterscheiden sich. Diese sind verbreitert, reichen tief in das Substrat und die C-Konzentrationen variieren von 15 bis 25 At.-%. Hierbei fällt auf, dass bei den beiden Proben der Legierung IN 713 C (7-4 und 7-8) der Kohlenstoff ein Peakmaximum näher an der Oberfläche ein steileres Abfallen in die Tiefe zeigt (Abb. 39c und h). Sauerstoff bildet ein schmales Gauß-Profil, was durch Restsauerstoff (Restluft) in der Kammer oder der natürlichen Oxidschicht bewirkt worden ist.

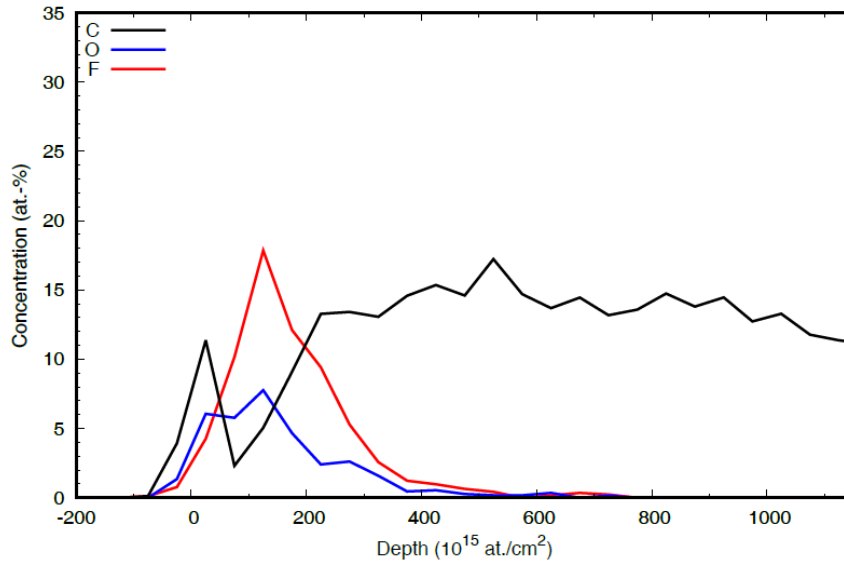


Figure 1: Depth profile

Abb. 39a: ERDA-Tiefenprofile in der Randzone der Probe 7-1 (Haynes 224 ohne WB) nach PIII von F; $f = 750 \text{ Hz}$, $N = 1.3 \times 10^6$, $t = 28.6 \text{ min}$ und $\text{GFRR} = 15:1$.

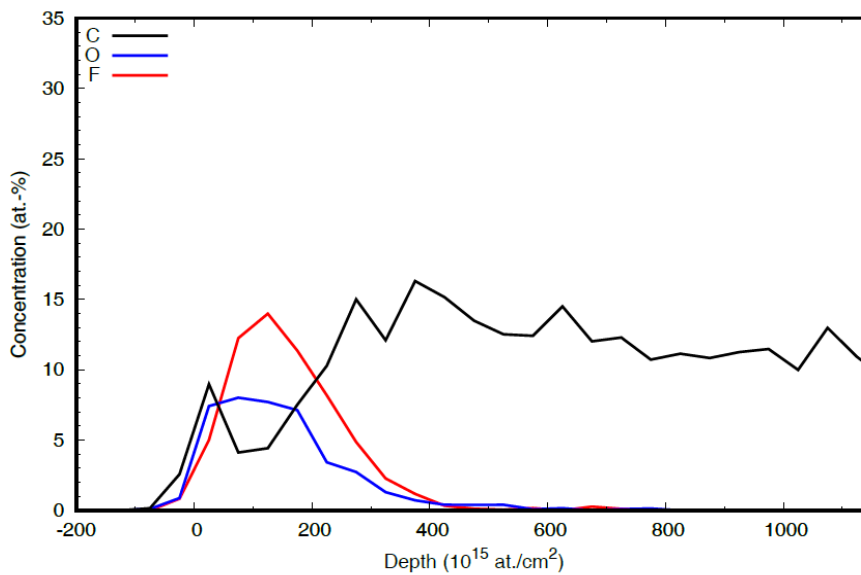


Figure 2: Depth profile

Abb. 39b: ERDA-Tiefenprofile in der Randzone der Probe 7-2 (Haynes 224 mit WB) nach PIII von F; $f = 750 \text{ Hz}$, $N = 1.3 \times 10^6$, $t = 28.6 \text{ min}$ und $\text{GFRR} = 15:1$.

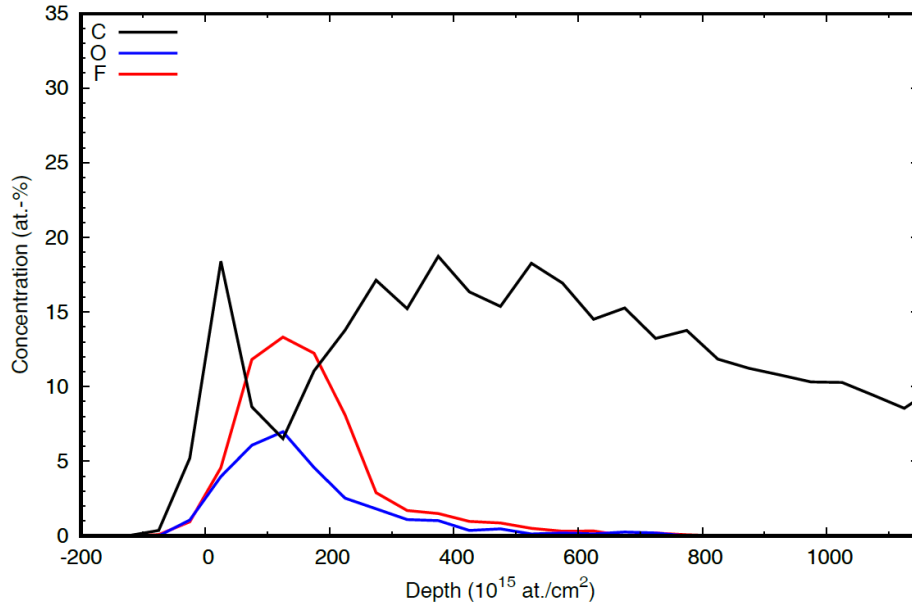


Figure 3: Depth profile

Abb. 39c: ERDA-Tiefenprofile in der Randzone der Probe 7-3 (Haynes 233) nach PIII von F; $f = 750 \text{ Hz}$, $N = 1.3 \times 10^6$, $t = 28.6 \text{ min}$, and $GFRR = 15:1$.

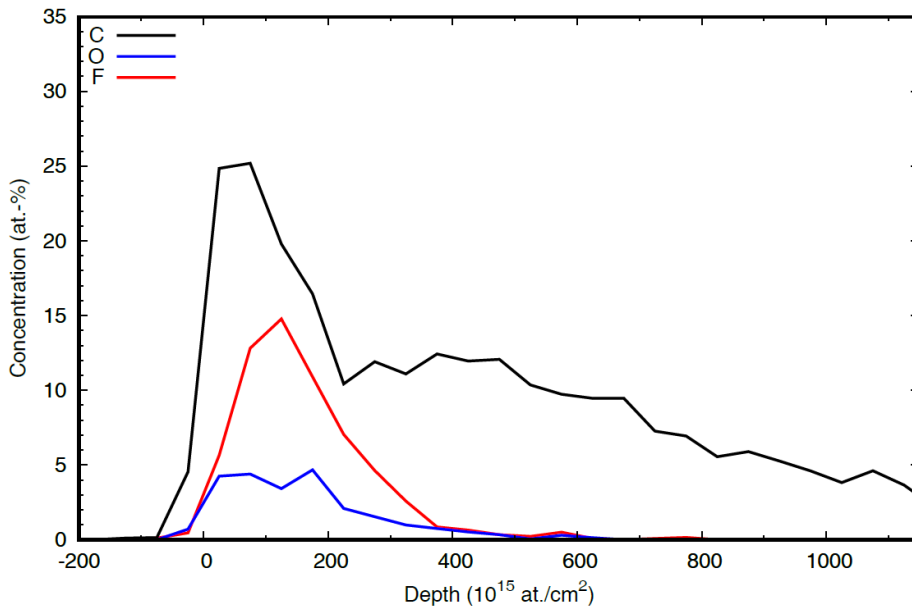


Figure 4: Depth profile

Abb. 39d: ERDA-Tiefenprofile in der Randzone der Probe 7-4 (IN 713 C) nach PIII von F; $f = 750 \text{ Hz}$, $N = 1.3 \times 10^6$, $t = 28.6 \text{ min}$, and $GFRR = 15:1$.

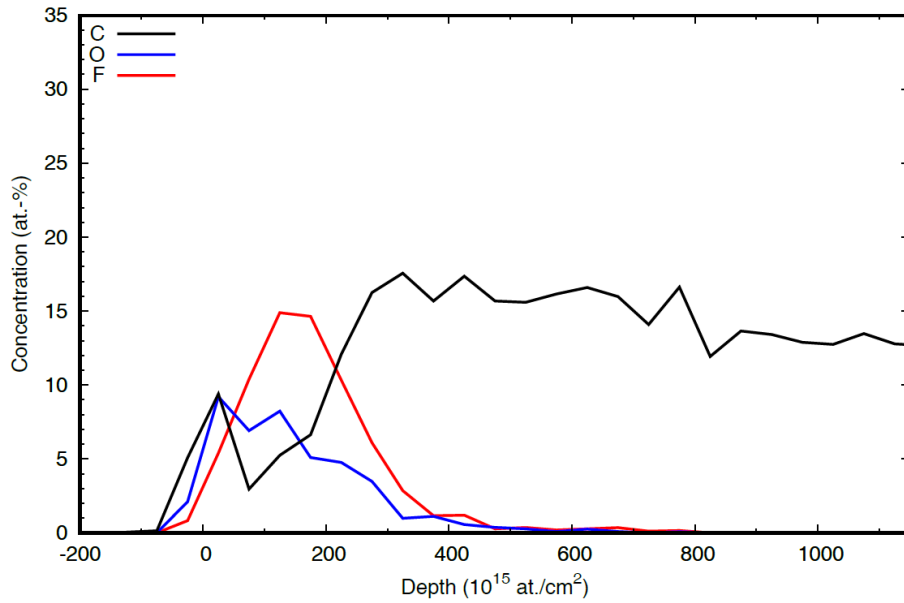


Figure 5: Depth profile

Abb. 39e: ERDA-Tiefenprofile in der Randzone der Probe 7-5 (Haynes 224 ohne WB) nach PIII von F; $f = 750$ Hz, $N = 1.5 \times 10^6$, $t = 33$ min, and $GFRR = 15:1$.

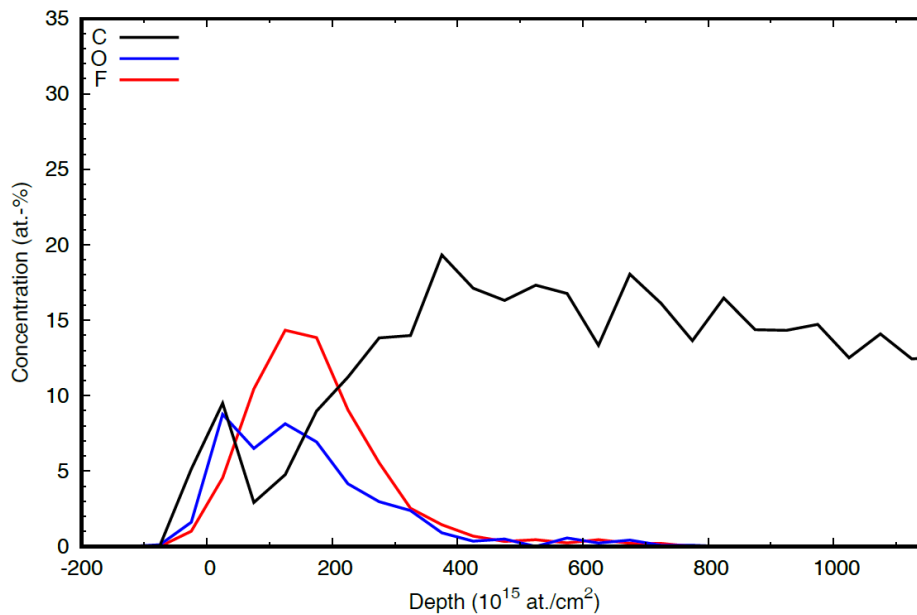


Figure 6: Depth profile

Abb. 39f: ERDA-Tiefenprofile in der Randzone der Probe 7-6 (Haynes 224 mit WB) nach PIII von F; $f = 750$ Hz, $N = 1.5 \times 10^6$, $t = 33$ min, and $GFRR = 15:1$.

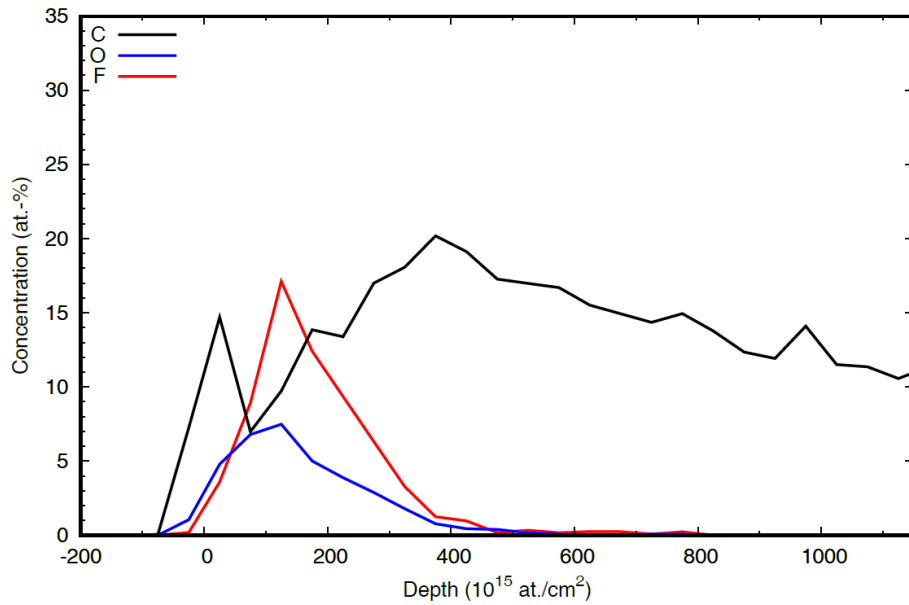


Figure 7: Depth profile

Abb. 39g: ERDA-Tiefenprofile in der Randzone der Probe 7-7 (Haynes 233) nach PIII von F; $f = 750 \text{ Hz}$, $N = 1.5 \times 10^6$, $t = 33 \text{ min}$, and $\text{GFRR} = 15:1$.

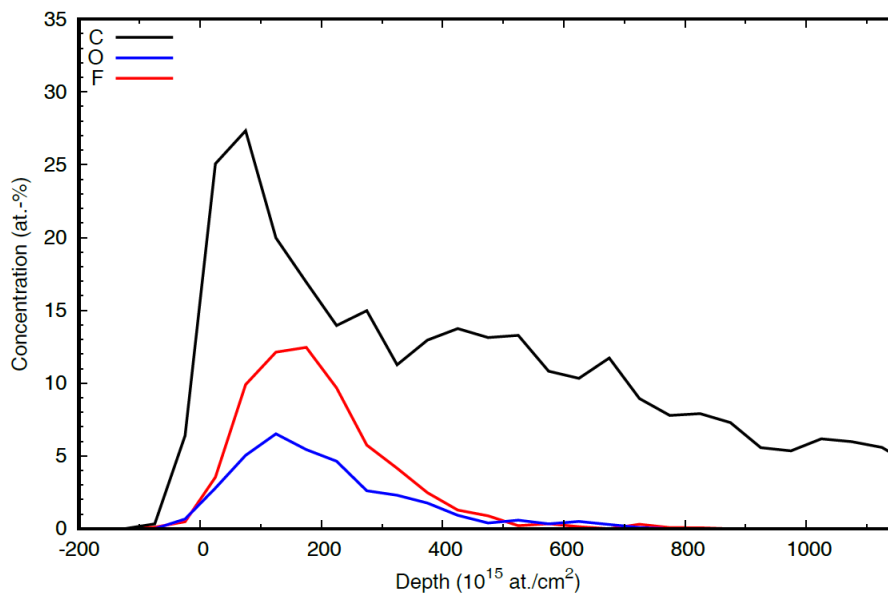


Figure 8: Depth profile

Abb. 39h: ERDA-Tiefenprofile in der Randzone der Probe 7-8 (IN 713 C) nach PIII von F; $f = 750 \text{ Hz}$, $N = 1.5 \times 10^6$, $t = 33 \text{ min}$, and $\text{GFRR} = 15:1$.

Tabelle 13 fasst die Werte der integrierten Flächendichten (Fluorkonzentration) in den oben angeführten Proben zusammen, wie sie mittels ERDA gemessen wurden.

Tabelle 13: Gesamtmenge des implantierten Fluors in den Proben 7-1 bis 7-8 ($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)

Probe / Material	F
7-1 Haynes 224-WB-0	67
7-2 Haynes 224-WB-1	61
7-3 Haynes 233	60
7-4 IN 713 C	62
7-5 Haynes 224-WB-0	70
7-6 Haynes 224-WB-1	65
7-7 Haynes 233	65
7-8 IN 713 C	64

In allen Proben der Serie 7 ist die Fluormenge recht hoch ($> 60 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Die höchste implantierte Fluormenge mit $70 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ wird in der Probe 7-5 (Haynes 224 ohne WB) gefunden. Die Menge an Kohlenstoff übersteigt die der anderen implantierten Elemente (F, O). Die Profile zeigen sowohl Implantations- als auch Diffusionsmerkmale. Bei den meisten Proben ist auch kein expliziter Peak zu erkennen. Der Kohlenstoff scheint sich in-situ in den Materialien während des PI^3 -Prozesses zu verteilen. Dies verursacht breite Profile, die langsam in die Tiefe der Proben abnehmen. Hierfür ist ein durch die Implantation beschleunigter Diffusionsmechanismus verantwortlich. In einigen Fällen ist ein oberflächennaher definierter C-Peak zu finden, dessen innere Flanke weit in die Probe hineinreicht. Da

die technischen Ni-Basislegierungen typischerweise gewisse Mengen an Kohlenstoff (0.04 – 0.15 Gew.-%). Enthalten, sollte der implantierte Kohlenstoff keine negativen Auswirkungen haben.

3.2.3 Plasma-Immersion-Ionen-Implantation von Fluor und Silizium mittels eines SiF₄/Ar-Plasmas

Vorangegangene Arbeiten mit intermetallischen Titanaluminiden haben gezeigt, dass deren Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit durch eine Ko-Implantation von F+Si verbessert werden kann [29]. Die Anwesenheit von implantierten Si in der Oberflächenrandzone bewirkt einen synergistischen Effekt zum eigentlichen Fluoreffekt durch die Bildung von SiO₂ in der Anfangsphase der Oxidation. Analog wurden in diesem Projekt die technischen Ni-Legierungen mittels PI³ mit F+Si implantiert, indem ein SiF₄/Ar-Plasma genutzt wurde (Serie 8). In diesem Fall enthält das Precursorgas keinen Kohlenstoff.

In Tabelle 14 sind die Parameter der PI³ aus Serie 8 gezeigt. Die Ko-Implantation von F+Si mit SiF₄ als Ausgang wurde für 4 Ni-Legierungen durchgeführt, wobei die Proben alle beidseitig behandelt wurden. Die Legierungen waren Haynes 214, Haynes 224 ohne WB, Haynes 233 und IN 713 C. Die Legierungen unterscheiden sich in ihren Al- und C-Gehalten (Tab. 13).

Tabelle 14: Parameter der PIII zur Ko-Implantation von F+Si mittels SiF₄/Ar-Plasma

Puls- länge τ (μ s)	Span- nung U (kV)	RF- Leis- tung P (W)	Fre- quenz f (Hz)	Puls- zahl (N)	Zeit t (min)	GFRR SiF ₄ /A r	Basis- druck p (Pa)	Arbeits- druck p _w (Pa)
10	- 30	400	750 1500	1×10 ⁶	22	15:1	≤ 1×10 ⁻⁴	0.4-0.5

Die Abbildungen 40a-d zeigen die ERDA-Tiefenprofile der in der Randzone der implantierten Proben detektierten Elemente in den Proben 8-1 (Haynes 224 ohne WB), 8-2 (Haynes 233), 8-3 (Haynes 214) und 8-4 (IN 713 C).

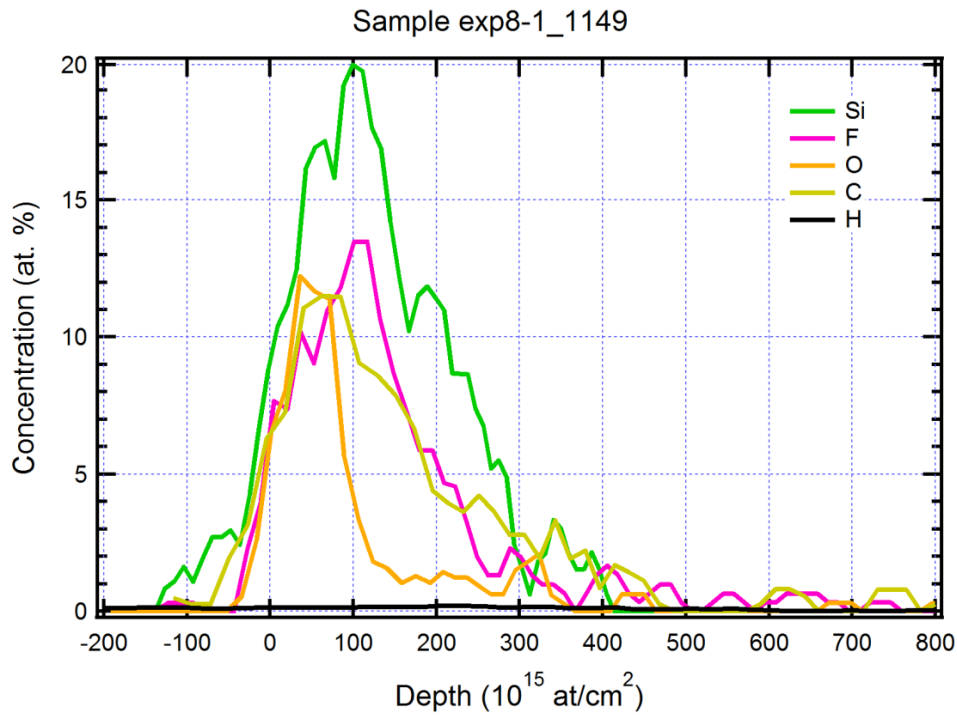


Abb. 40a: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Randzone der Probe 8-1 (Haynes 224 ohne WB) nach PIII von F+Si mit SiF₄/Ar.

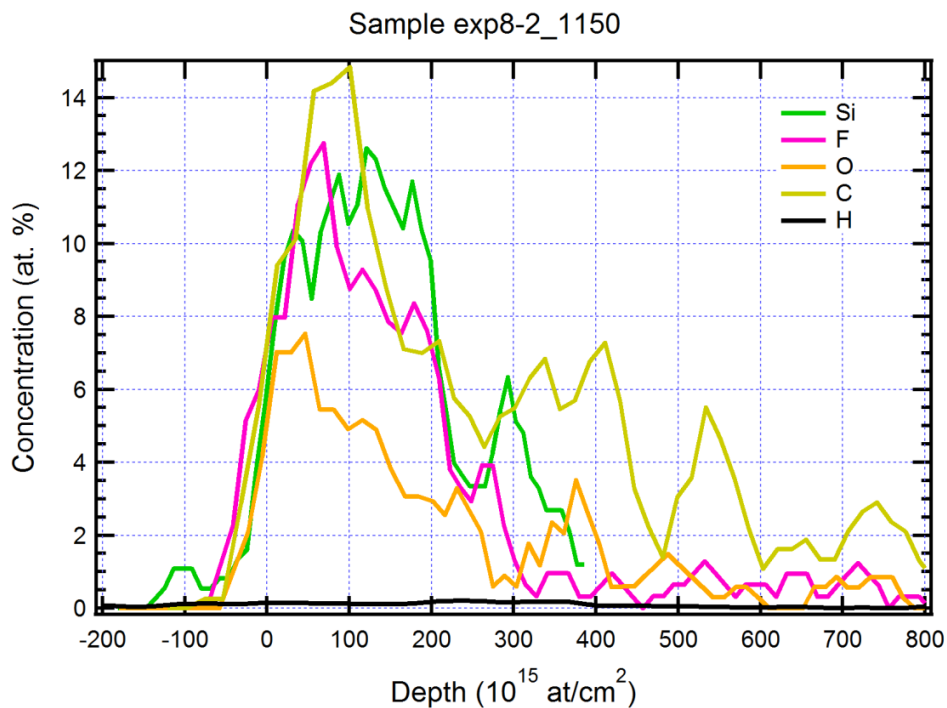


Abb. 40b: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Randzone der Probe 8-2 (Haynes 233) nach PIII von F+Si mit SiF₄/Ar.

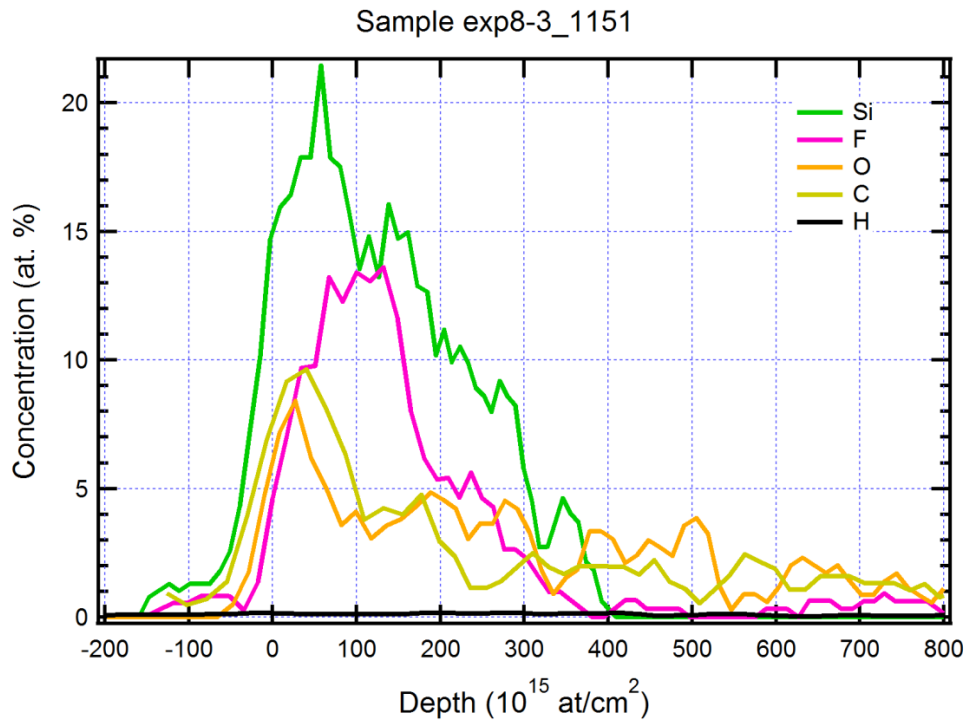


Abb. 40c: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Randzone der Probe 8-3 (IN 713 C) nach PIII von F+Si mit SiF_4/Ar .

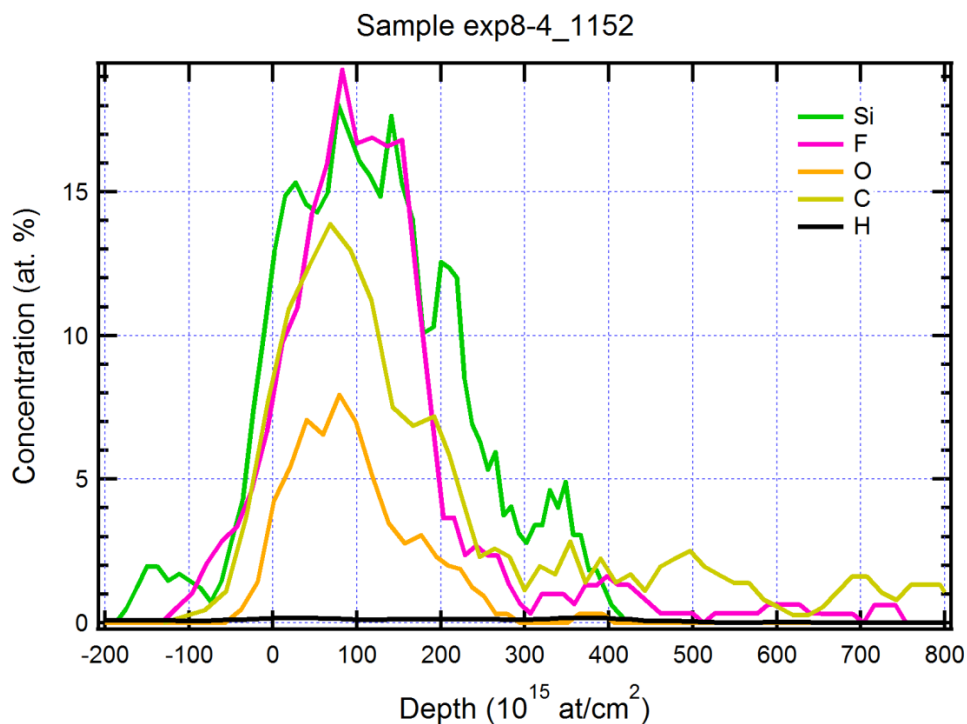


Abb. 40d: ERDA-Tiefenprofile der detektierten Elemente in der Randzone der Probe 8-4 (Haynes 214) nach PIII von F+Si mit SiF_4/Ar .

Die Profile von F und Si stimmen gut überein. Dies ist erstaunlich, da beide Elemente unterschiedliche Atommassen besitzen, $F = 19 \text{ g/mol}$ und $Si = 28 \text{ g/mol}$. Bei gleicher Energie, wie sie bei der PI^3 anliegt, werden unterschiedlich schwere Elemente normalerweise in unterschiedliche Tiefen implantiert. Dies ist hier nicht der Fall. Bei leichteren Elementen, in diesem Fall Fluor, wird das Maximum in größeren Tiefen erwartet. Bei der PI^3 spielt aber auch die Fragmentierung des Precursorgases eine Rolle. Bei SiF_4 werden verschieden schwere SiF_x^+ -Ionen ($X = 1-4$) gebildet, die in die Proben implantiert werden. Eine Analyse der genauen Fragmentierung erfordert eine detaillierte Plasmadiagnose, was außerhalb der Möglichkeiten am HZDR innerhalb dieses Projekts war. Wichtig ist zu bemerken, dass F und Si in etwa in gleiche Tiefen implantiert wurden.

Tabelle 15 zeigt die Gesamtmengen der implantierten Elemente (F+Si) sowie Sauerstoff und Aluminium. Die Mengen basieren auf dem Integral der Elementverteilungskurven. Die integrierten Konzentrationen von Fluor und Silizium sind allein für sich betrachtet nicht sehr hoch, so liegt die Werte für Fluor unter denen die z.B. in Serie 7 gefunden wurden (Tab. Y), wo CH_2F_2 als Precursor genutzt wurde. Die Summe der Konzentrationen von F+Si liegen aber in einem Bereich, wie bei der F-Implantation mit CH_2F_2 (s.o.).

Tabelle 15: Integrierte Flächendichten der Elementpeaks in den Proben der Serie 8 (in Einheiten von $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)

Probe Legierung	Si	F	Si + F	O	Al
8-1 Haynes 224 ohne WB	42.4	25.1	67.5	14.1	27.7
8-2 Haynes 233	30.3	25.9	56.2	16.5	28.3
8-3 IN 713 C	48.7	27.1	75.8	20.1	45.1
8-4 Haynes 214	45.1	35.8	80.9	12.1	41.4

Beim Vergleich der Implantationsergebnisse fällt ein Unterschied in der Kohlenstoffverteilung nach BLI^2 bzw. PI^3 auf. Dies ist auf die unterschiedlichen chemischen und physikalischen Oberflächenprozesse, die bei den verschiedenen

Verfahren ablaufen, zurückzuführen. Jedoch lässt sich in beiden Fällen eine breite Verteilung beobachten, die abfallend weit in die Tiefe des Substrats reicht, was auf durch die Implantation induzierte Diffusionsprozesse schließen lässt.

3.4 Zwischenfazit

Technische Nickellegierungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, Mikrostrukturen und Herstellungsverfahren wurden mittels Plasma-Immersion-Ionen-Implantation (PI³) mit Fluor implantiert. Hierbei wurde entweder ein CH₂F₂/Ar oder SiF₄/Ar Plasma verwendet. Zusätzlich wurden Versuche mit dem Beamline-Ionen-Implantation-Verfahren (BLI²), wo positive F⁺, C⁺ oder (SiF⁺) Ionen implantiert wurden, durchgeführt, um ein besseres Verständnis der während der Implantation in den Werkstoffen ablaufenden Prozesse zu bekommen.

- Optimierung des PI³-Verfahrens durch Variierung der Implantationszeit, Pulsrate (Frequenz) und Gasflussverhältnis (Ar/Fluorspezies)
- Tiefenprofilanalyse mit Elastic-Recoil-Detection-Analysis (ERDA) in Verbindung mit Proton-Induced-Gamma-Emission/Proton-Induced-X-Ray-Emission (PIGE/PIXE)

4. Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass für einen positiven Fluoreffekt durch PI³ eine gewisse Menge an Aluminium in den Legierungen nötig ist. Diese ist in den Legierungen Alloy 602 und Alloy 617 nicht ausreichend. Die Menge an Al in der Legierung Alloy 602 beträgt maximal 2,4 Gew.-%. In Alloy 617 ist diese geringer. Neben der Menge spielt auch die Al-Aktivität eine Rolle. Diese wurde mit dem Programm JMatPro berechnet [31]. In Abbildung 41 ist die Al-Aktivität für die untersuchten Legierungen im Temperaturbereich von 800-1000°C gezeigt. Hierbei fällt auf, dass nicht IN 713 C die höchste Al-Aktivität aufweist, obwohl diese Legierung den höchsten Al-Gehalt hat. Die höchste Al-Aktivität besitzt die Legierung Haynes 224, deren Al-Gehalt bei 3,8 Gew.-% liegt. Die Legierungszusammensetzung spielt auch eine entscheidende Rolle. Die Al-Aktivität sollte mindestens $1,0 \times 10^{-6}$ betragen und die Al-Menge über 3,0 Gew.-% liegen, um einen positiven Fluoreffekt generieren zu können. Die Bildung einer Aluminiumoxidschutzschicht kann nur dann erfolgen, wenn die Partialdrücke der Al-Fluoride so groß sind, dass die nötige Al-Menge geliefert wird, um durch-

gehend Al_2O_3 zu bilden [32]. Die anderen Elemente dürfen keine gasförmigen Fluoride bilden, die annähernd gleiche Partialdrücke aufweisen, da sonst negative Fluorkorrosion eintritt. Die Fluormenge ist daher in einem gewissen Bereich einzustellen [32]. Ist die Fluormenge zu niedrig, ändert sich das Oxidationsverhalten nicht, ist diese zu hoch wird Fluorkorrosion beobachtet. Über die bekannten Wachstumskonstanten von Aluminiumoxid lassen sich die entsprechenden Al-Fluorid drücke ermitteln. Thermodynamische Berechnungen mit dem Computerprogramm FactSage lassen sich die Grenzen berechnen. Aus Abbildung 42 lässt sich entnehmen, dass zwischen 10^{-37} und 10^{-32} bar F_2 die Menge an Al ausreicht, um Al-Oxid zu bilden, aber keine anderen Metallfluoride stören. Chromfluorid weist erst bei höheren Fluordrücken einen merklichen Partialdruck auf. Der NiF_2 -Druck, dem Fluorid des Hauptlegierungselements, beträgt bei 10^{-30} bar F_2 weniger als 10^{-13} bar. Diese Berechnungen wurden für die Legierung Haynes 214 bei 900°C ausgeführt. Für die anderen Legierungen ergeben sich ähnliche Ergebnisse, daher ist hier nur ein Diagramm gezeigt.

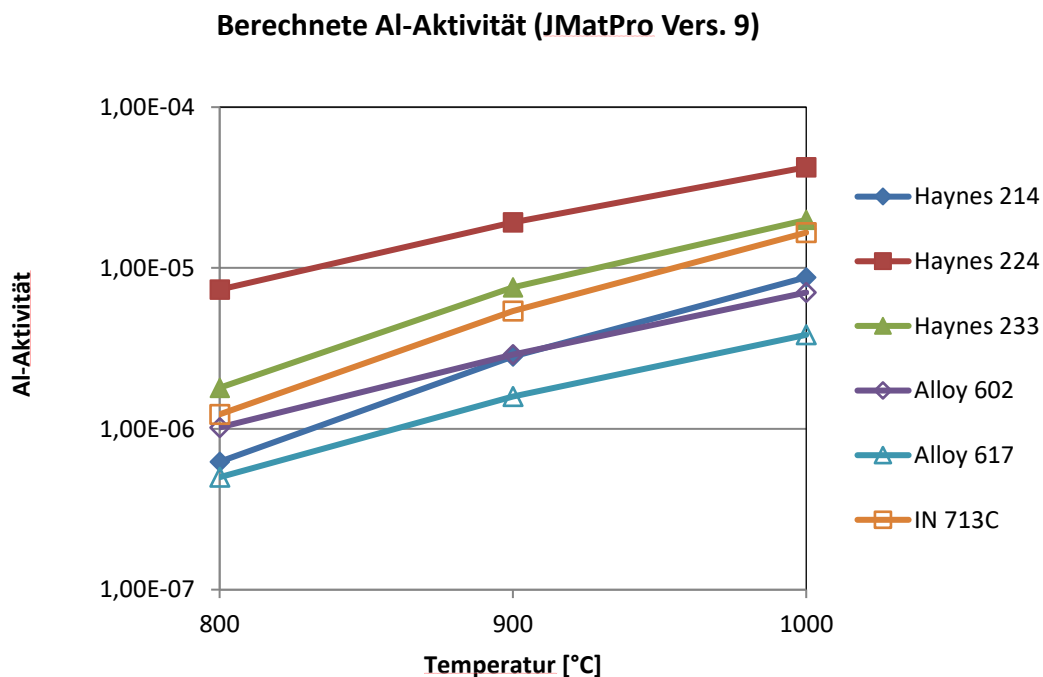


Abbildung 41: Berechnete Al-Aktivitäten in den untersuchten Ni-Legierungen (JMatPro)

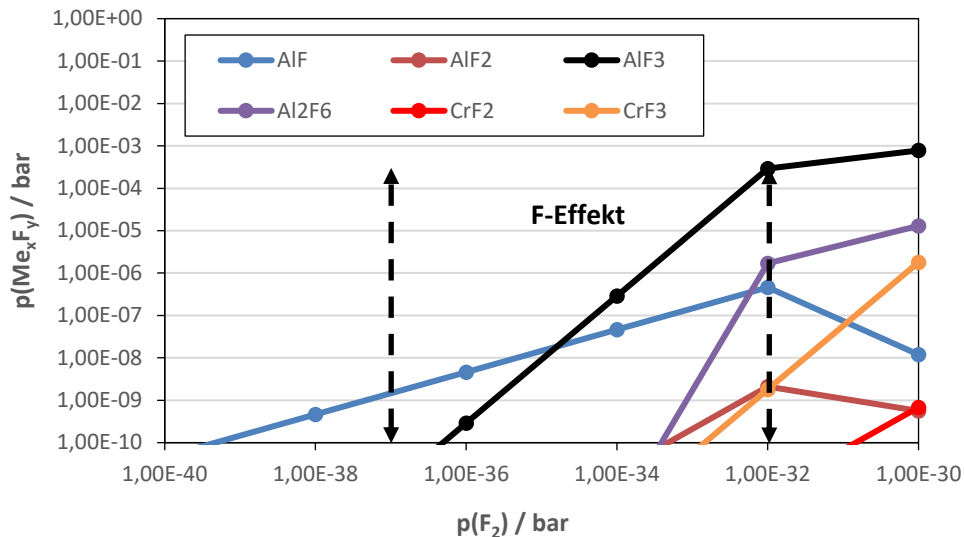


Abbildung 42: Berechnete Metallfluoridpartialdrücke an der Grenzfläche Oxid/Substrat für die Legierung Haynes 214 bei 900°C (FactSage)

5. Zusammenfassung

Konventionelle, technische Nickellegierungen (ohne teure Seltenerdmetalle) lassen sich durch den Fluoreffekt von Chromoxidbildnern in Aluminiumoxidbildner ändern. Hierfür müssen der Aluminiumgehalt mindestens ca. 3 Gew.-% betragen, die Aluminiumaktivität hoch genug sein und die Fluorimplantation optimiert sein. Bei Legierungen mit einem zu geringen Al-Gehalt bzw. einer zu geringen Al-Aktivität, wie z.B. Alloy 617, ließ sich der Fluoreffekt nicht erfolgreich implementieren. Dies ist allerdings bei den Legierungen Haynes 214, Haynes 224, Haynes 233 und IN 713 C gelungen. Nach Hochtemperaturoxidation weisen die optimal fluorierten Proben dieser Legierungen eine schützende Aluminiumoxidschicht auf, während sich auf den unbehandelten Proben eine Mischoxidschicht gebildet hat. In Tabelle 16 sind die Ergebnisse für die Legierungen zusammengefasst. Aufbauend auf den Ergebnissen ist eine Vorhersage erlaubt, bei welchen weiteren technischen Ni-Legierungen kein Fluoreffekt bzw. ein positiver Fluoreffekt zu erwarten ist (Tab. 17).

Tabelle 16: Zusammenfassung der Ergebnisse

Legierung	Al-Gehalt (Gew. %)	Al-Aktivität (900°C)	F-Effekt
Alloy 602	1,8 – 2,4	$2,90 \times 10^{-6}$	-
Alloy 617	0,6 – 1,5	$1,59 \times 10^{-6}$	-
Haynes 214	4,5	$2,82 \times 10^{-6}$	+
Haynes 224	3,8	$1,92 \times 10^{-5}$	+
Haynes 233	3,3	$7,56 \times 10^{-6}$	+
IN 713 C	5,5 – 6,5	$5,40 \times 10^{-6}$	+

Tabelle 17: Vorhersage eines Fluoreffekts für einige ausgewählte Ni-Legierungen

Legierung	Al-Gehalt (Gew. %)	Al-Aktivität (900°C)	F-Effekt
IN 100	5,5	$3,45 \times 10^{-5}$	+
IN 738	3,5	$2,42 \times 10^{-6}$	+
IN 939	2,0	$1,85 \times 10^{-6}$	-
Rene 41	1,4 – 1,6	$1,02 \times 10^{-6}$	-
CMSX-4	5,6	$2,33 \times 10^{-6}$	+

6. Literatur

- [1] A.F. Hollemann, N. Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“ 101. Aufl., De Gruyter Verlag, Berlin 1995
- [2] D.W. Goodman, et al., J. Catal. 63 (1980) 226
- [3] G. Sorell, Chem. Proc. Nov. (1997) 1
- [4] A. Hauch, et al., J. Mater. Chem. 18 (2008) 2331
- [5] E. Benini, „*Advances in Gas Turbine Technology*“, IntechOpen, Rijeca 2011
- [6] R.C. Reed, „*The Superalloys*“, Cambridge University Press, Cambridge 2006
- [7] P. Kofstad, „*High Temperature Corrosion*“, Elsevier, London & New York 1988
- [8] R. Molins, et al., Mater. at High Temp. 22 (2005) 335
- [9] C.S. Giggins, F.S. Pettit, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1782
- [10] G.E. Wasielewski, R.A. Rapp, „*The Superalloys*“, ed.: C.T. Sims, W.C. Hagel, John Wiley & Sons, New York 1972
- [11] C.E. Lowell, C.A. Barrett, R.W. Palmer, J.V. Auping, H.B. Probst, Oxid. Metals 36 (1991) 81
- [12] J. Litz, A. Rahmel, M. Schorr, J. Weiss, Oxid. Metals 32 (1989) 167
- [13] D. Meschede, „*Gerthsen Physik*“ 24. Aufl., Springer Verlag, Heidelberg 2010
- [14] D.M. England, A.V. Virkar, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 3196
- [15] H. Hindam, P.D. Wittle, Oxid. Metals 18 (1982) 245
- [16] W.J. Quadackers, Mater. Corros. 36 (1985) 335
- [17] E.J. Opila, Mater. Science Forum 461-464 (2004) 765
- [18] A. Aguero, R. Muelas, A. Pastor, S. Osgerby, Surf. Coat. Techn. 200 (2005) 1219
- [19] A. Donchev, M. Schütze, A. Kolitsch, R. Yankov, Steel Res. Int. 83 (2012) 938
- [20] D. Naumenko, W.J. Quadackers, A. Galerie, Y. Wouters, S. Jourdain, Mater. High Temp. 20 (2003) 287
- [21] J. Toscano, D. Naumenko, A. Gil, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Mater. Corros. 59 (2008) 501
- [22] H. Echsler, D. Rensch, M. Schütze, Mater. Sci. Techn. 20 (2004) 307
- [23] M. Mohammadtaheri, et al., Coatings 8 (2018) 111
- [24] A. Donchev, E. Richter, M. Schütze, R. Yankov, J. Alloys Comp. 452 (2008) 7
- [25] S. Hakkar, et al., J. Molec. Eng. Mater. 7 (2019) 1950003
- [26] N.P. Barradas, C. Jeynes, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B 266 (2008) 1875

- [27] J.P. Biersack, S. Berg, C. Nender, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 59-60 (1991) 21
- [28] R. Yankov, et al., Surf. Coat. Techn. 201 (2007) 6752
- [29] A. Donchev, M. Schütze, A. Kolitsch, R. Yankov, Mater. Sci. Forum 706-709 (2012) 1061
- [30] H. Mehrer, S. Divinski, Diff. Defect Forum 289-292 (2009) 15
- [31] N. Saunders, et al., JOM 55 (2003) 60
- [32] A. Donchev, B. Gleeson, M. Schütze, Intermetallics 11 (2003) 387

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

Der Schlussbericht kann in gedruckter Form bei der Forschungsstelle 1 angefordert werden. Eine elektronische Version des Berichts ist auf den Internetseiten der Forschungsstelle abrufbar (<https://dechema-dfi.de>). Weitere Veröffentlichungen sind im Druck bzw. in Vorbereitung.

Konferenzbeiträge

- A. Donchev, A. Solimani, M. Galetz,

“Improvement of the high temperature oxidation behavior of Ni-alloys by a combined Al- plus F-treatment” (invited talk)

TMS Annual Meeting & Exhibition, 10.-14. März 2019, San Antonio/USA

Schutzrechte

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte aus dem Projekt erworben.

Danksagung

Das Projekt wurde aus dem Etat des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert, wofür an dieser Stelle sehr herzlich gedankt sei.

Verwendung der Zuwendung

Das Projekt wurde von zwei promovierten Wissenschaftlern (Forschungsstelle 1: 23,85 MM, Forschungsstelle 2: 24 MM) bearbeitet.

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Das Projekt wurde von zwei promovierten Wissenschaftlern (je einer pro Forschungsstelle) bearbeitet, um die komplexen Versuche sowohl zur Implantationsoptimierung als auch zum Oxidationsverhalten zu planen, durchzuführen und die Auswertung der Versuchs- und Untersuchungsergebnisse vorzunehmen. Die Wissenschaftler präsentierten die Ergebnisse in den Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses (PA) sowie internationalen Tagungen und werden diese in den Fachzeitschriften veröffentlichen. Der Laborant (Forschungsstelle 1) übernahm die Probenvorbereitung, d.h. Heraustrennen der Laborproben aus den gelieferten Materialien und deren Oberflächenvorbehandlung (Schleifen, Polieren, Reinigen). Der Chemotechniker (Forschungsstelle 1) arbeitete bei dem umfangreichen Nachuntersuchungsprogramm (Metallographische Präparation, ESMA, LM, RAMAN, REM/EDX, XRD) mit. Der Techniker (Forschungsstelle 2) betreute die Implantationsanlagen und führte die Implantationsversuche in Absprache mit dem promovierten Wissenschaftler durch. Die durchgeführten Arbeiten entsprachen in vollem Umfang dem bewilligten Antrag und waren daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Geräte bzw. Leistungen Dritter wurden nicht beantragt.