

Yttriumoxid-Nanopartikel-modifizierte Diffusionsschichten und deren Oxidations-, Korrosions- und Verschleißverhalten

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
M.Sc. Christoph Grimme
aus
Rüsselsheim

Erstgutachter: Priv. Doz. Dr.-Ing. Mathias C. Galetz
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Uwe Glatzel
Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2024

Lehrstuhl Metallische Werkstoffe
Universität Bayreuth
2024

Zusammenfassung

Turbinenschaufeln in stationären Gasturbinen bestehen meist aus Werkstoffen auf Nickelbasis, da diese sowohl hohe Kriech- und Ermüdungsfestigkeit als auch eine gute Resistenz gegenüber Hochtemperatur Oxidation und Korrosion aufweisen. Während der Verbrennung von Schweröl wird jedoch eine erhebliche Menge Vanadium als Vanadiumpentoxid (V_2O_5) in das Verbrennungsgas freigesetzt. Dieses reagiert mit der Atmosphäre und dem darin enthaltenen Natriumchlorid ($NaCl$) und Schwefeltrioxid (SO_3), wodurch hochkorrosive, geschmolzene Beläge auf den Turbinenschaufeln entstehen.

Um die Lebensdauer der Komponenten zu erhöhen, werden bisher Inhibitoren im Treibstoff gelöst, die das entstehende V_2O_5 mit niedrigem Schmelzpunkt binden und eine Schmelzbildung der Aschen bei niedrigen Temperaturen verhindern. Dennoch führt dies zur Ablagerung von effizienz mindernden, dicken Schlacke-Schichten auf den Bauteilen, die in regelmäßigen Abständen entfernt werden müssen.

In der vorliegenden Arbeit wurden Yttriumoxid (Y_2O_3) Inhibitoren in eine metallische Beschichtung eingebracht, um die korrosiven Aschen auf der Werkstoffoberfläche direkt zu inhibieren. Ziel war es, die Stillstandzeiten der Anlagen zur Entfernung der Schlacke-Schichten reduzieren zu können. Für die Schichtaufbringung wurden zwei kostengünstige Verfahren untersucht: das Schlickerverfahren und die galvanische Co-Abscheidung mit anschließender Packzementierung.

Um die Einflüsse der Y_2O_3 -Partikel als V_2O_5 -Inhibitor in den Beschichtungen zu bestimmen, wurden Ni-Al- und Ni-Cr-Al-Beschichtungen mit und ohne Y_2O_3 -Partikel hinsichtlich der Mikrostruktur und Partikelverteilung untersucht. Weiterhin wurde die Verschleißbeständigkeit und das Oxidations- sowie das Vanadat-Korrosionsverhalten analysiert. Als Referenz wurde der Ni-Basis Werkstoff INCONEL® 617 (IN617) sowie IN617 mit Aluminiumdiffusionsschicht genutzt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die galvanische Co-Abscheidung von Nickel zusammen mit Y_2O_3 geeignet ist, um Y_2O_3 -Nanopartikel in eine Beschichtung mit hoher Dicke und hohem Partikelreservoir einzubringen. Die eingebrachten Y_2O_3 -Nanopartikel wurden bevorzugt an den Korngrenzen der Beschichtung vorgefunden, wodurch sowohl eine Kornfeinung als auch eine reduzierte Einwärtsdiffusion während des Packzementierungsprozesses mit hoher Aktivität beobachtet werden konnte.

Aufgrund der reduzierten Al-Diffusion in den Grundwerkstoff während der Hochtemperaturexposition wurde die β -NiAl Phase länger erhalten. Dies führte zu höheren Al-Reservoirs und einer signifikanten Verbesserung des Oxidationsverhaltens gegenüber dem Grundwerkstoff und den partikelfreien Beschichtungen. Zudem wurde die Korrosionsbeständigkeit erhöht, da sowohl die Einwärtsdiffusion korrosiver Spezies reduziert als auch ihre Inhibierung in Bereichen hoher Inhibitor-Konzentration erreicht wurde.

Abstract

Turbine blades in stationary gas turbines primarily employ nickel-based materials due to their exceptional creep and fatigue strength, as well as their remarkable resistance to elevated temperatures, oxidation, and corrosion. However, the combustion of heavy fuel oils releases substantial quantities of vanadium as vanadium pentoxide (V_2O_5) into the combustion gas. Interacting with atmospheric components such as sodium chloride (NaCl) and sulfur trioxide (SO_3), vanadium triggers the formation of highly corrosive molten deposits on turbine blades, leading to severe degradation phenomena.

To extend the operational lifespan of these components, a common approach has involved dissolving inhibitors into the fuel. These inhibitors bind with (V_2O_5) generated during combustion, preventing the formation of low-melting ashes. While this method raises the melting point of the ashes, thus reducing their corrosiveness, it necessitates the periodic removal of thick slag layers from the components.

This study introduces a pioneering strategy, embedding inhibitors into a metallic coating. The developed dual-purpose coating serves to both, bind corrosive ash on material surfaces and curtail the need for additional fuel-based inhibitors. Consequently, the downtime required for slag layer removal from turbine surfaces is minimized. Two economically viable methods were explored for applying these coatings: slurry deposition and electrolytic co-deposition followed by subsequent pack cementation.

To discern the impact of Ytria (Y_2O_3) particles on coatings, an investigation was carried out encompassing Ni-Al and Ni-Cr-Al coatings with and without Y_2O_3 particles. Parameters such as microstructure, particle distribution, wear resistance, oxidation behavior, and vanadate corrosion were meticulously analyzed. In this study, the reference materials included INCONEL® 617 (IN617) and IN617 with an aluminum diffusion layer.

Within the realm of the two investigated cost-effective coating methods, galvanic co-deposition emerged as the sole suitable process for introducing particles into coatings. The incorporated Y_2O_3 nanoparticles displayed a propensity to occupy grain boundaries within coatings. This phenomenon led to a twofold effect: grain refinement and mitigated inward diffusion during high-activity pack cementation

processes.

Furthermore, due to reduced aluminum inward diffusion during high-temperature exposure, the β -NiAl phase was stabilized. This pivotal development contributed to a notable enhancement in oxidation behavior when juxtaposed with the base material and particle-free coatings, which could be attributed to the heightened aluminum reservoir. Moreover, the incorporation of particles resulted in reduced inward diffusion of corrosive species, which were also found to bind corrosive species in regions with elevated inhibitor concentrations. This aspect further bolstered the overall corrosion resistance.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI) in der Arbeitsgruppe „Hochtemperaturwerkstoffe“ in Frankfurt am Main.

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater, Herrn PD Dr.-Ing. Mathias C. Galetz, meinen besonderen Dank aussprechen. Sein Vertrauen, die kompetente Unterstützung und die großartige Möglichkeit, meine beruflichen Ziele von meiner Zeit als Masterand bis hin zu meiner Doktorarbeit am DECHEMA-Forschungsinstitut zu verfolgen, haben einen nachhaltigen Einfluss auf die Verwirklichung meiner beruflichen Ziele gehabt.

Ebenfalls möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. Uwe Glatzel der Universität Bayreuth für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Schafföner sei an dieser Stelle ebenso gedankt für die Übernahme der Rolle des Drittprüfers meiner Disputation.

Für die finanzielle Unterstützung sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung dieses Forschungsvorhabens (GA1704/8-1) herzlich gedankt.

Mein besonderer Dank gilt dem DECHEMA-Forschungsinstitut, in dem ich Teil der Arbeitsgruppe „Hochtemperaturwerkstoffe“ sein durfte. Besonders meinen Kolleginnen und Kollegen möchte ich meine Wertschätzung für die vergangenen Jahre ausdrücken. Neben der produktiven und erfüllenden Zusammenarbeit hat diese durch viele gemeinsame Feierabende und Gruppenausflüge zu engen Freundschaften geführt, die über den beruflichen Rahmen hinausgehen. Ohne alle Personen nennen zu können, sei an dieser Stelle besonders Herrn Dr. Lukas Mengis, Herrn Dr. Ceyhun Oskay, Frau Mary-Lee Bürckner, Frau Sarah Auler, Herr Fabian Lanoy und Herrn Dr. Ricky Noel Durham gedankt. Ebenfalls zu nennen ist hier Herr Mathias Röhrig für die jederzeit tatkräftige Unterstützung bei Auf- und Umbauten von Apparaturen, Frau Melanie Thalheimer und Herr Dr. Gerald Schmidt für deren Expertise an der Elektronenstrahlmikrosonde, sowie Herr Robin Kupec aus der Arbeitsgruppe „Elektrochemie“, ohne den der elektrochemische Teil dieser Arbeit nicht in dieser Form zustande gekommen wäre. Herrn Dr. Kan Ma von der University of Birmingham möchte ich für die fruchtbare Zusammenarbeit in diesem und in anderen Forschungsvorhaben danken. Herrn Felix Schulze bin ich darüber

hinaus für die Anfertigung seiner Studienarbeit dankbar, die zu einem Teil dieser Arbeit beigetragen hat. Weiterhin danke ich Herrn Heinrich Kopietz, Herrn Jano Bender sowie Frau Yvonne Hohmann aus der hauseigenen Werkstatt für die sehr bereichernde Unterstützung und Mithilfe über all die Jahre.

Abschließend möchte ich meinen Eltern, Andreas und Ingrid Grimme, für ihre anhaltende Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit danken – ohne sie wäre dieser Weg so nicht möglich gewesen. Ebenso gilt mein Dank meiner Freundin Isabelle Gollin und meinen Freunden, die durch ihre persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. In besonderer Erinnerung ist mir Adam Vogelsberger, der schon früh in meiner Kindheit mit seiner Begeisterung für Technik und Handwerk einen bleibenden Funken entfacht hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Oxidation metallischer Werkstoffe bei Hochtemperatur	4
2.2	Korrosion in stationären Gasturbinen	7
2.3	Verschleiß von Gasturbinenschaufeln bei Hochtemperatur	13
2.4	Industriell angewandte Beschichtungen	16
2.4.1	Diffusionsschutzschichten.....	16
2.4.2	Auflageschutzschichten.....	19
2.5	Galvanische (Co-)Abscheidungen.....	20
2.5.1	Elektrolyte zur Nickelabscheidung	22
2.5.2	Partikeleinbauverfahren	24
2.5.3	Einfluss der Partikeleigenschaften auf das Co-Abscheidungsverhalten	25
2.5.4	Das Zeta-Potential	26
2.5.5	Gefüge und Eigenschaften von partikelverstärkten Schichten.....	29
3	Problemstellung und Zielsetzung.....	31
4	Experimentelle Vorgehensweise	33
4.1	Grundwerkstoff.....	33
4.2	Partikelauswahl.....	34
4.2.1	Zeta-Potential Messungen.....	35
4.3	Beschichtungsverfahren.....	35
4.3.1	Schlickerbeschichtung.....	35
4.3.2	Galvanische (Co-)Abscheidung.....	36
4.3.3	Pulverpack	36
4.4	Mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung.....	38
4.5	Oxidation	39

4.6	Korrosion	40
4.7	Bestimmung des Verschleißverhaltens	42
5	Ergebnisse	45
5.1	Beschichtungen.....	45
5.1.1	Schlicker-Verfahren.....	45
5.1.2	Die galvanische Co-Abscheidung.....	48
5.2	Packzementierung.....	51
5.3	Mikrostrukturelle Charakterisierung der Beschichtungen.....	53
5.3.1	IN617-Al.....	53
5.3.2	IN617-Ni-Al und IN617-Ni-Y ₂ O ₃ -Al.....	55
5.3.3	IN617-Ni-Cr-Al und IN617-Ni-Y ₂ O ₃ -Cr-Al.....	58
5.4	Oxidationsverhalten bei hohen Temperaturen.....	61
5.4.1	Quasi-isotherme Oxidationskinetik.....	61
5.4.2	Thermozyklische Oxidationskinetik.....	62
5.4.3	Mikrostrukturelle Änderungen nach quasi-isothermen Auslagerungen	63
5.4.4	Mikrostrukturelle Änderungen nach thermozyklischen Auslagerungen ...	69
5.5	Korrosion	73
5.5.1	Analyse der Asche	73
5.6	Verschleißverhalten bei Hochtemperatur.....	85
5.6.1	Einfluss von Aluminium auf das Verschleißverhalten im Ni-Al-System....	85
5.6.2	Verschleißverhalten von IN617 und IN617 mit Al-Diffusionsschicht.....	90
5.6.3	Einfluss der Y ₂ O ₃ -Partikel auf das Verschleißverhalten	93
6	Diskussion.....	99
6.1	Beschichtungsverfahren.....	99
6.1.1	Diffusionsbeschichtungen auf nano-Y ₂ O ₃ -MMC-Beschichtungen.....	102
6.2	Einfluss von Y ₂ O ₃ auf die Oxidation von MMC-Schichten.....	107
6.2.1	Oxidation.....	107
6.2.2	Korrosion.....	115

6.2.3 Verschleiß.....	126
7 Schlussfolgerungen und Ausblick	132
8 Literaturverzeichnis.....	136

Abbildungen

Abbildung 1: Ellingham-Richardson Diagramm	5
Abbildung 2: Parabolische Oxidationskonstanten ausgewählter Elemente als Funktion der Temperatur	6
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Korrosionsrate für Nickelbasis Werkstoffe in Abhängigkeit der Temperatur	9
Abbildung 4: Das V_2O_5 - Na_2SO_4 Phasendiagramm	10
Abbildung 5: Binäres Phasendiagramm des Y_2O_3 - V_2O_5 Systems	11
Abbildung 6: Binäre Phasendiagramme für das a) MgO - V_2O_5 System, sowie für das b) CaO - V_2O_5 System	12
Abbildung 7: Schematische Darstellung einer Turbinenschaufel sowie die wirkenden Anforderungsprofile	14
Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Aufbaus zur galvanischen Vernicklung	20
Abbildung 9: a) Makroskopische Oberflächenercheinungen eines Werkstoffes, der unter der Anwendung eines zu niedrig konzentrierten Elektrolyten beschichtet wurde,	21
Abbildung 10: Simulierte Verteilung der Stromlinien zwischen den Anoden	23
Abbildung 11: Schematische Darstellung und Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht	26
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Co-Abscheidung von Metallionen und Partikeln	27
Abbildung 13: Idealisiertes Schaubild des pH-abhängigen Zeta-Potentials von Partikeln	28
Abbildung 14: Übersicht über die gesetzten Haupt- und Zwischenziele der Arbeit	31
Abbildung 15: Schematischer Versuchsaufbau der galvanischen Abscheidung in einem Ultraschallbad [139]	36
Abbildung 16: Schematischer Aufbau der Packzementierungsanlage	37
Abbildung 17: Übersicht über die Beschichtungsabläufe und den daraus folgenden Beschichtungen	37
Abbildung 18: Probenanordnung der zyklischen Oxidation	40
Abbildung 19: Schematische Skizze der Heißgaskorrosionsversuche mit aufgetragenen Ascheablagerungen	41
Abbildung 20: Versuchsaufbau in einem Hochtemperaturtribometer T50	42
Abbildung 21: Übersicht der gewählten Parameter der Verschleißtests	43
Abbildung 22: Das binäre Ni-Al Phasendiagramm	43
Abbildung 23: a) Aufgetragener reiner Aluminium-Schlicker mit hoher Al-Aktivität und $CaSiO_3$ nach einer Wärmebehandlung, sowie b) aufgetragener $Cr_{44}Al$ -Schlicker mit geringer Al-Aktivität nach einer Wärmebehandlung	45

Abbildung 24: Sekundärelektronenbild mit zugehörigen Elementverteilungsbildern einer Schlickerschicht bestehend aus 65 Gew.-% Ni_3Al , 25 Gew.-% Al und 10 Gew.-% CaSiO_3	46
Abbildung 25: Sekundärelektronenbild mit zugehörigen Elementverteilungsbildern einer Schlickerschicht bestehend aus 70 Gew.-% $^{56}\text{Cr}^{44}\text{Al}$, 20 Gew.-% Ni und 7 Gew.-% Si sowie 3 Gew.-% Talk-Partikeln.	47
Abbildung 26: Zeta-Potential von Siliziumkarbid und Yttriumoxid.....	48
Abbildung 27: Gegenüberstellung des Partikeleinbaus von Yttriumoxid Mikropartikeln (<10 μm) auf der a) nach oben gerichteten Seite sowie b) auf der nach unten gerichteten Seite.....	49
Abbildung 28: Einfluss von Ultraschall auf die Co-Abscheidung von SiC-Partikeln.....	50
Abbildung 29: Hochaufgelöstes Rückstreuelektronenbild der Ni-Y $_2\text{O}_3$ -Beschichtung zur Bestimmung des volumetrischen Anteils der Partikel in der metallischen Matrix.....	51
Abbildung 30: Vergleich der Massenzunahme in mg/cm^2 des Grundwerkstoffs IN617 sowie der darauf aufgetragenen Beschichtungen nach durchgeführten Packzementierungen.	52
Abbildung 31: Einfluss der Y $_2\text{O}_3$ -Nanopartikel auf die Massenzunahme im Vergleich zu Beschichtungen ohne Partikel in %. Die absoluten Massenänderungen sind in Abbildung 30 dargestellt.....	52
Abbildung 32: Elektronenmikroskopische Aufnahme von IN617 mit aufgetragener Al-Diffusionsschicht mittels Pulverpackverfahrens mit Überlagerung der Elementkonzentration in At.-%	54
Abbildung 33: Gegenüberstellung einer a) galvanisch aufgetragenen Nickelschicht ohne Yttriumoxid sowie b) einer galvanisch aufgetragenen Nickelschicht mit Yttriumoxid in At.-% [139]	55
Abbildung 34: Gegenüberstellung der Mikrostruktur von a) galvanisch abgeschiedenem Nickel nach Al-Packzementierung (Ni-Al) sowie b) galvanisch Co-abgeschiedenem Nickel mit nano-Y $_2\text{O}_3$ nach Al-Packzementierung (Ni-Y $_2\text{O}_3$ -Al) [139].....	56
Abbildung 35: Rückstreuelektronenbild der a) Y $_2\text{O}_3$ -Partikel in der Ni-Y $_2\text{O}_3$ -Al-Beschichtung auf reinem Nickel mit eingezeichnetem, vergrößertem Bereich b).....	57
Abbildung 36: a) Hellfeld Aufnahme einer Ni-Y $_2\text{O}_3$ -Al Lamelle mit einem vergrößerten Bereich b), aufgenommen mittels STEM-HAADF [139].	57
Abbildung 37: STEM-HAADF Bild einer Korngrenze der Ni-Y $_2\text{O}_3$ -Al-Beschichtung [139].	58
Abbildung 38: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Ni-Y $_2\text{O}_3$ -Cr-Schicht nach der Chrom-Packzementierung einer Ni-Y $_2\text{O}_3$ -Beschichtung mit Überlagerung der Elementkonzentration in At.-%.....	59
Abbildung 39: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Ni-Y $_2\text{O}_3$ -Cr-Al-Beschichtung auf reinem Nickel sowie der Elementverteilungsbilder von Nickel, Chrom, Yttrium und Aluminium [139]	60

Abbildung 40: Gegenüberstellung von EBSD-Aufnahmen zur Visualisierung der Mikrostruktur von a) galvanisch Co-abgeschiedenem Nickel mit nano-Y ₂ O ₃ auf IN617 nach Al-Packzementierung und b) galvanisch Co-abgeschiedenem Nickel mit nano-Y ₂ O ₃ auf IN617 nach Cr- und Al-Packzementierung [139].	61
Abbildung 41: Kinetische Nettomassenänderung des Grundsubstrats IN617 sowie den darauf aufgetragenen Beschichtungssystemen nach quasi-isothermer Auslagerung	61
Abbildung 42: Kinetische Nettomassenänderung des Grundsubstrats IN617 sowie den darauf aufgetragenen Beschichtungssystemen während zyklischer Auslagerung	63
Abbildung 43: BSE-Bilder des Grundwerkstoffs IN617 sowie einer darauf aufgetragenen Al-Diffusionsschicht nach quasi-isothermer Auslagerung für 300 h bei 1100 °C sowie deren Linescans.	65
Abbildung 44: BSE-Bilder der IN617-Ni-Al-Beschichtung sowie der IN617-Ni-Y ₂ O ₃ -Al-Beschichtung nach quasi-isothermer Auslagerung für 300 h bei 1100 °C sowie deren Linescans.	66
Abbildung 45: BSE-Bilder der IN617-Ni-Cr-Al-Beschichtung sowie der IN617-Ni-Y ₂ O ₃ -Cr-Al-Beschichtung nach quasi-isothermer Auslagerung für 300 h bei 1100 °C sowie deren Linescans.	67
Abbildung 46: Durchschnittlicher Anteil der β-Phase in den unterschiedlichen Beschichtungen nach isothermer Auslagerung für 500 h bei 1100 °C	68
Abbildung 47: BSE-Bilder des Grundwerkstoffs IN617 sowie einer darauf aufgetragenen Al-Diffusionsschicht nach thermozyklischer Auslagerung für 300 Zyklen bei 1100 °C sowie deren Linescans.	69
Abbildung 48: BSE-Bilder der IN617-Ni-Al-Beschichtung sowie der IN617-Ni-Y ₂ O ₃ -Al-Beschichtung nach thermozyklischer Auslagerung für 300 Zyklen bei 1100 °C sowie deren Linescans [139].	70
Abbildung 49: BSE-Bilder der IN617-Ni-Cr-Al-Beschichtung sowie der IN617-Ni-Y ₂ O ₃ -Cr-Al-Beschichtung nach thermozyklischer Auslagerung für 300 h bei 1100 °C sowie deren Linescans [139].	72
Abbildung 50: Aschezusammensetzungen der bei 900 °C homogenisierten 60V ₂ O ₅ -40Na ₂ SO ₄ Mischung aufgetragen im binären V ₂ O ₅ -Na ₂ SO ₄ Phasendiagramm	73
Abbildung 51: Makroskopische Aufnahmen des Grundwerkstoffs IN617 sowie darauf aufgetragener Beschichtungen nach einer Auslagerungsdauer von 50 h bei 700 °C mit einer Aschebedeckung von 30 mg/cm ² in syn. Luft + 0,1 Vol.-% SO ₂ .	74
Abbildung 52: Kumulative Verteilungen des Korrosionsabtrages des Grundwerkstoffs sowie darauf aufgetragener Beschichtungen nach 50 h bei 700 °C in einer Atmosphäre bestehend aus synthetischer Luft und 0,1 % SO ₂	76
Abbildung 53: Rückstreuielektronenbild sowie Elementverteilungsbilder des Grundsubstrats IN617 nach einer Auslagerung bei 700 °C für 50 h unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm ² 60V ₂ O ₅ /40Na ₂ SO ₄ .	77
Abbildung 54: Rückstreuielektronenbild sowie Elementverteilungsbilder des Grundsubstrats IN617 mit aufgetragener	

Aluminiumdiffusionschicht nach einer Auslagerung bei 700 °C für 50 h unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm ² 60V ₂ O ₅ /40Na ₂ SO ₄	78
Abbildung 55: Rückstreuelektronenbild sowie Elementverteilungsbilder des Grundsubstrats IN617 mit galvanisch aufgebrachtener Ni-Al-Beschichtung nach einer Auslagerung bei 700 °C für 50 h unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm ² 60V ₂ O ₅ /40Na ₂ SO ₄ [139].....	79
Abbildung 56: Rückstreuelektronenbild sowie Elementverteilungsbilder des Grundsubstrats IN617 mit galvanisch aufgebrachtener Ni-Y ₂ O ₃ -Al-Beschichtung nach einer Auslagerung bei 700 °C für 50 h unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm ² 60V ₂ O ₅ /40Na ₂ SO ₄ [139].	80
Abbildung 57: Rückstreuelektronenbild sowie Elementverteilungsbilder des Grundsubstrats IN617 mit galvanisch aufgebrachtener Ni-Cr-Al-Beschichtung nach einer Auslagerung bei 700 °C für 50 h unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm ² 60V ₂ O ₅ /40Na ₂ SO ₄ [139].....	82
Abbildung 58: Rückstreuelektronenbild sowie Elementverteilungsbilder des Grundsubstrats IN617 mit galvanisch aufgebrachtener Ni-Y ₂ O ₃ -Cr-Al-Beschichtung nach einer Auslagerung bei 700 °C für 50 h unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm ² 60V ₂ O ₅ /40Na ₂ SO ₄ [139].	83
Abbildung 59: XRD-Messungen einer a) stöchiometrischen Mischung aus Vanadiumpentoxid und Yttriumoxid sowie b) einer Mischung aus der eutektischen 60V ₂ O ₅ -40Na ₂ SO ₄ mit Y ₂ O ₃ nach einer Auslagerung bei 700 °C für 100 h in einer synthetischen Luft + 0,1 % SO ₂ Atmosphäre.....	84
Abbildung 60: XRD-Analyse der jeweiligen Phasen nach durchgeführter Diffusionswärmebehandlung [68].....	85
Abbildung 61: a) Verschleißkoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur der δ-Ni ₂ Al ₃ , sowie hyper- und hypostöchiometrischen β-NiAl-Beschichtungen [68], sowie b) deren zweidimensionalen Verschleißspuren.....	86
Abbildung 62: Gegenüberstellung lichtmikroskopischer Aufnahmen der Verschleißspuroberflächen mit abnehmendem Al-Gehalt von δ-Ni ₂ Al ₃ bis zum hypostöchiometrischen β-NiAl.....	87
Abbildung 63: Gegenüberstellung der maximalen Reibungskoeffizienten (COF) der Phasen δ-Ni ₂ Al ₃ und dem hyper- sowie hypostöchiometrischen β-NiAl über die Temperatur in °C [68].	88
Abbildung 64: Rückstreuelektronenbilder der Verschleißspurquerschliffe des a) hyperstöchiometrischen β-NiAl mit Sprödbrüchen an der Metallrandzone sowie b) des hypostöchiometrischen β-NiAl mit mechanisch durchmischten Oxiden ohne Sprödbrüchen im Substrat [68].....	89
Abbildung 65: Verschleißkoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur des Grundwerkstoffs IN617, sowie des Grundwerkstoffs mit aufgebrachtener Aluminiumdiffusionsschicht.....	90
Abbildung 66: Gegenüberstellung lichtmikroskopischer Aufnahmen der Verschleißspuroberflächen von IN617 sowie IN617 mit aufgebrachtener Aluminiumdiffusionsschicht.....	92
Abbildung 67: Rückstreuelektronenbilder der Verschleißspuren von a) IN617 sowie von b) IN617-Al.....	93

Abbildung 68: Verschleißkoeffizienten des Grundwerkstoffs ohne und mit aufgetragenen Beschichtungssystemen als Funktion der Temperatur.....	93
Abbildung 69: Querschnitt der Verschleißspur der Ni-Y ₂ O ₃ -Cr-Al-Beschichtung nach einem Verschleißtest bei 600 °C.....	94
Abbildung 70: Gegenüberstellung lichtmikroskopischer Aufnahmen der Verschleißspuroberflächen.....	96
Abbildung 71: Gegenüberstellung der Verschleißspuren der a) Ni-Al-Beschichtung, sowie b) der Ni-Y ₂ O ₃ -Al-Beschichtung nach einem Verschleißtest bei 600 °C.....	97
Abbildung 72: Gegenüberstellung lichtmikroskopischer Aufnahmen der Beschichtungen a) Ni-Al und b) Ni-Y ₂ O ₃ -Al.....	97
Abbildung 73: Schematische Darstellung des Schlickerverfahrens mit inerten Partikeln und deren Einschränkungen.....	99
Abbildung 74: Schematische Darstellung des Einflusses von Yttriumoxid auf die Al-Packzementierung.....	103
Abbildung 75: Schematische Darstellung des Einflusses von Yttriumoxid auf die Cr-Packzementierung.....	105
Abbildung 76: Schematische Übersicht über die mikrostrukturellen Effekte von partikelfreien und partikelhaltigen Ni-Al- und Ni-Cr-Al-Beschichtungen.....	109
Abbildung 77: Abhängigkeiten der a) Ni-Diffusion von der Ni-Al-Zusammensetzung, sowie b) das Verhältnis der intrinsischen Diffusionskoeffizienten von Ni und Al.....	112
Abbildung 78: Modellierter Verlauf der Aluminium-Reservoirs der Ni-Al- und Ni-Y ₂ O ₃ -Al-Beschichtungen auf Basis der isothermen Auslagerungen bei 1100 °C.....	114
Abbildung 79: Oxidlöslichkeiten ausgewählter Oxide in Na ₂ SO ₄ bei 927 °C in 1 atm O ₂	119
Abbildung 80: Schematische Darstellung der vorliegenden Korrosionsmechanismen einer Ni-Al-Beschichtung.....	121
Abbildung 81: Schematische Darstellung der vorliegenden Korrosionsmechanismen einer Ni-Y ₂ O ₃ -Al-Beschichtung.....	121
Abbildung 82: Schematische Darstellung der vorliegenden Korrosionsmechanismen einer Ni-Cr-Al-Beschichtung.....	123
Abbildung 83: Schematische Darstellung der vorliegenden Korrosionsmechanismen einer Ni-Y ₂ O ₃ -Cr-Al-Beschichtung.....	124
Abbildung 84: Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Aluminiumkonzentration in Nickelaluminiden.....	128

Tabellen

Tabelle 1:	Übersicht über Zusammensetzungsbereiche und Eigenschaften der bekanntesten Nickelelektrolyte.	23
Tabelle 2:	Nominelle Zusammensetzung in des Nickelbasis Grundwerkstoffs IN617.....	33
Tabelle 3:	Übersicht über die verwendeten Grundwerkstoffe und deren Oberflächenbehandlungsparameter	34
Tabelle 4:	Gegenüberstellung der Eigenschaften ausgewählter Partikel für die Inhibition aggressiver, vanadiumhaltiger Salzschnmelzen.....	34
Tabelle 5:	Gegenüberstellung der Oberflächenrauigkeiten R_a , R_z sowie R_{max} der Beschichtungen nach durchgeführten Packzementierungsprozessen.	53
Tabelle 6:	Gemessene Nanohärten und Indentationsmoduln der Nickelaluminid Phasen sowie deren jeweiliger Aluminiumgehalt.	88
Tabelle 7:	Gegenüberstellung der für den Verschleiß relevanten mechanischen Kennwerte des Grundwerkstoffs IN617 sowie IN617 mit aufgebrachtener Al-Diffusionsschicht (IN617-Al).	91
Tabelle 8:	Gegenüberstellung der für den Verschleiß relevanten mechanischen Kennwerte.....	98
Tabelle 9:	Gegenüberstellung der Eigenschaften der durch Yttriumoxid modifizierten MMC-Beschichtungen.....	134

Nomenklatur

At.-%	Atomprozent
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
BSE	Rückstreuelektronen
CFR	Schadstoffflussrate
CMAS	Flugaschen aus Ca-, Mg-, Al- und Si-Oxid
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DBTT	Duktil-Spröd Übergangstemperatur
EB-PVD	Elektronenstrahlverdampfen
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESMA	Elektronenstrahlmikrosonde
Gew.-%	Gewichtsprozent
HDAAF	Dunkelfeld bei der TEM-Analyse
HDP	Hexagonal dichteste Kugelpackung
HFO	Schweröl
HTK	Hochtemperaturkorrosion
HVOC	Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen
IMO	International Maritime Organization
KFZ	Kubisch flächenzentriertes Gitter
KRZ	Kubisch raumzentriertes Gitter
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
REE	Seltenerdmetall
REM	Rasterelektronenmikroskop
TBC	Wärmedämmschicht
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGO	Thermisch gewachsene Oxidschicht
VPS	Vakuumpasmaspritzsystem
WDS	Wärmedämmschicht
XRD	Röntgendiffraktometrie
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid

1 Einleitung

Erdöl ist einer der wichtigsten Energieträger der heutigen Wirtschaft und findet aufgrund der hohen Verfügbarkeit, hohen Energiedichte und der einfachen Lagerung sowohl als Heizmittel, in der Fortbewegung, als auch in der chemischen Industrie Anwendung. Mit einem geschätzten Verbrauch von etwa 100 Millionen Barrel pro Tag im Jahr 2021 [1] entfallen besonders auf die Verarbeitung des Rohöls zu Kraftstoffen in Destillationen und Crackanlagen enorme Mengen an Schweröl. Durch die Abtrennung der leichtflüchtigen Bestandteile beinhaltet dieses eine hohe Menge an Verunreinigungen wie Schwefel und Schwermetallen, wie zum Beispiel Vanadium. Trotz der hohen Energiedichte dieser Schweröle müssen diese vor der Verwendung meist aufbereitet werden, da die Verunreinigungen sonst schwere korrosive Schäden an den Anlagen hervorrufen, oder wie in der marinen Schifffahrt die Schwefel-Emissionsziele der International Maritime Organization (IMO) 2020 überschreiten [2]. Dennoch ist die Nutzung dieses Schweröls aufgrund der niedrigen Kosten sehr attraktiv und wird deshalb besonders in Kraftwerken zur Stromerzeugung oder Entsalzung von Meerwasser eingesetzt. Neben den Kraftstoffkosten ist die Beständigkeit der verwendeten Werkstoffe gegenüber mechanischen und atmosphärischen Belastungen bei Hochtemperatur ein wichtiger Faktor für den Anlagenbau, da die Werkstoffkosten einen hohen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit und die Effizienz der Anlagen haben. Die in den Turbinen der Kraftwerksanlagen genutzten Materialien müssen aufgrund der wirkenden Rotationskräfte bei Hochtemperaturbetrieb ein hohes Anforderungsprofil erfüllen, wozu unter anderem hohe Kriechfestigkeit als auch ausreichende Beständigkeit gegen Oxidation und Korrosion gehören. Die Schwierigkeit besteht zumeist darin, dass stabile Oxidbildner wie Chrom und Aluminium ab einer gewissen Konzentration eine Versprödung des Werkstoffs hervorrufen, oder die Mikrostruktur negativ verändern, weshalb sowohl die Zusammensetzung als auch die Mikrostruktur der Turbinenwerkstoffe sehr fein eingestellt sind. Dennoch gelangen die genutzten Werkstoffe, trotz stetiger Verbesserungen, an ihre mechanischen und atmosphärischen Belastungsgrenzen. Für den Hochtemperaturbereich haben sich aufgrund der Wirtschaftlichkeit der Gusslegierungen vor allem die einkristallinen sowie die ausscheidungsgehärteten

Knetlegierungen durchgesetzt. Zu den am häufigsten im Gasturbinenbau genutzten Legierungen zählen hierbei die Nickelbasis Superlegierungen, da diese bis zu hohen homologen Temperaturen von 0,85 und sogar darüber hinaus genutzt werden können [3]. Diese profitieren durch ihre γ/γ' -Mikrostruktur von idealen mechanischen Eigenschaften bei Hochtemperatur und sind aufgrund des in der Legierung enthaltenen Chroms und Aluminiums sehr oxidations- und korrosionsbeständig. Da die Einsatzbedingungen von Turbinen hinsichtlich der Temperatur, der Atmosphäre und der Hochtemperaturreexpositionenintervalle (isothermer oder zyklischer Betrieb) sehr unterschiedlich sein können, reicht diese Beständigkeit oft nicht aus, weshalb es zusätzlich speziell angepasster Beschichtungen bedarf, um die eingestellte Mikrostruktur des Werkstoffs nicht negativ zu verändern. Da durch Beschichtungen lediglich die Randzone lokal angepasst wird, kann gleichzeitig die Lebensdauer des Werkstoffs verlängert und dessen mechanische Eigenschaften erhalten werden. Korrosion tritt verstärkt in Anwesenheit geschmolzener Salzverbindungen auf, weshalb der Betrieb mit vanadiumhaltigen Schwerölen besonders kritisch ist. Metallisches Vanadium oxidiert während der Verbrennung zu V_2O_5 , welches einen Schmelzpunkt von etwa 690 °C aufweist und den Schmelzpunkt von korrosivem Natriumsulfat auf bis zu 525 °C senken kann. Dadurch wird die Korrosivität weiter erhöht. Bisherige Verfahren zum Schutz der metallischen Turbinenkomponenten sehen eine Beimischung von Inhibitoren im Treibstoff vor. Daraus resultieren laufende Kosten durch die fortwährende Zugabe des Inhibitors, wodurch die Schlackenbildung auf Anlagensoberflächen erhöht wird. Durch die abgelagerte Schlacke wird die Effizienz der Kraftwerke reduziert und Kühlkanäle der Turbinenschaufeln verstopfen, weshalb hohe Wartungsintervallen zur Entfernung der Schlacken notwendig sind. Ohne Inhibitoren im Kraftstoff sind industriell eingesetzte Diffusionsschutzschichten zwar in der Lage, die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit längerfristig zu erhöhen, jedoch käme es weiterhin zu starker Korrosion auf den Bauteiloberflächen bei der Bildung hochaggressiver Salzeutektika in Anwesenheit von Vanadaten.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Beschichtungssystem entwickelt, das sowohl das Problem der hohen Schlackebildungsraten beseitigen als auch die mechanische Integrität der Werkstoffe gewährleisten kann. Die Beschichtung wurde durch ein galvanisches Co-Abscheidungsverfahren von Nickel und Yttriumoxid aufgebracht. Die Inhibitoren in der metallischen Nickel-Matrix waren darauf ausgelegt, das

Eutektikum oberflächennah durch die Reaktion von Inhibitoren und den korrosionsbeschleunigenden Vanadaten unter Bildung einer Diffusionsbarriere mit hohem Schmelzpunkt zu verhindern und die hohen Wartungsintervalle zu reduzieren. In einer Metallmatrix eingebundene Inhibitoren gegen die von Vanadium beschleunigte Korrosion oder Hartpartikel gegen auftretenden Verschleiß wiesen positive Einflüsse hinsichtlich der Korrosions-, Verschleiß- und Abrasionsbeständigkeit auf, zudem wurde die Oxidationsbeständigkeit durch Keimbildung für stabile Oxide erhöht. Neben der Verbesserung der Lebensdauer wurde in dieser Arbeit aufgezeigt, wie gegenüber bisher angewandten Beschichtungsmethoden wie MCrAlY-Beschichtungen die Applikationskosten gesenkt und „line-of-sight“ Limitationen überwunden werden können.

2 Grundlagen

2.1 Oxidation metallischer Werkstoffe bei Hochtemperatur

Metallische Werkstoffe im Hochtemperatureinsatz wechselwirken mit der sie umgebenden Atmosphäre, wodurch es in oxidativen Atmosphären zur Oxidation des Werkstoffs kommt. Die dabei stattfindende Reaktion zwischen dem metallischen Werkstoff und dem in der Atmosphäre enthaltenem Sauerstoff kann durch Gleichung 2.1 ausgedrückt werden:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird von unterschiedlichen Faktoren wie der Temperatur, der atmosphärischen Zusammensetzung oder der Werkstoffzusammensetzung beeinflusst. Ob eine Reaktion zwischen dem Metall und dem in der Hochtemperaturumgebung vorhandenem Sauerstoffpartialdruck stattfindet, ist von der freien Enthalpie G abhängig, die auch als Gibbs'sche Energie bekannt ist und nach Gleichung 2.2 beschrieben werden kann:

$$\Delta G^0 = RT \ln p_{O_2} \quad 2.2$$

mit der universellen Gaskonstanten R , der Temperatur T und dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} . Generell gilt, dass unter der Bedingung $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$, sowie $a_M = a_{M_xO_y} = 1$ bei Werten von $\Delta G^0 < 0$ eine freiwillige Reaktion und Oxidbildung stattfindet, wohingegen für $\Delta G^0 > 0$ eine bereits vorhandene Oxidschicht reduziert wird. Im Ellingham-Richardson Diagramm, welches in Abbildung 1 dargestellt ist, sind die Enthalpien ΔG^0 mit der Einheit $\text{kJ mol}^{-1} O_2$ für die Bildung verschiedener Metalloxide gegenüber der Temperatur aufgetragen, wodurch ein relativer Vergleich der Stabilität verschiedener Metalloxide zueinander ermöglicht wird. Je tiefer eine Linie des jeweiligen Oxids im Diagramm vorzufinden ist, desto stabiler ist dieses Oxid. Neben der thermodynamischen Stabilität der Oxide in unterschiedlichen Atmosphären und Temperaturen, ist für die Auswahl der Legierungselemente außerdem eine langsame, zeitabhängige Oxidationskinetik von essenzieller Bedeutung. Für

Hochtemperaturanwendungen werden deshalb meist Oxide mit parabolischer Wachstumskinetik als Deckschichtbildner eingesetzt.

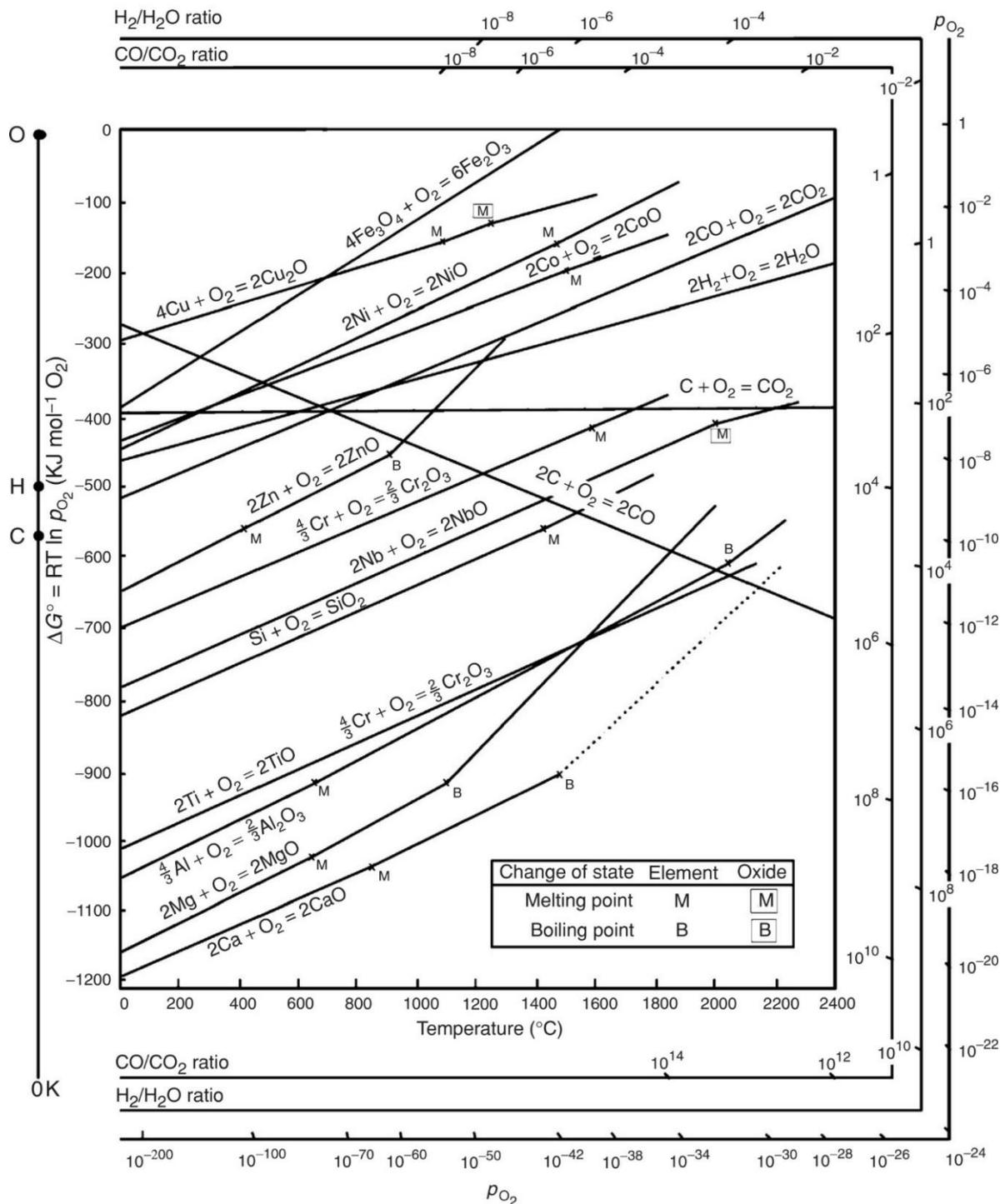


Abbildung 1: Ellingham-Richardson Diagramm – Freie Enthalpien ausgewählter Oxide als Funktion der Temperatur [4].

Die parabolische Oxidationskonstante k_p wird nach Gleichung 2.3 als Massenänderung Δm pro Fläche A als Funktion der Zeit t angegeben.

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad 2.3$$

Der bevorzugte Einsatz von Oxidbildnern mit parabolischer Wachstumskinetik ist hierbei in der Deckschichtbildung mit geringer Anzahl an Gitterdefekten zu sehen. Dadurch wird die Sauerstoffdurchlässigkeit des Oxidgitters stark reduziert, wodurch eine voranschreitende Oxidation sowohl durch Anionen- oder Kationen-transport weitestgehend unterdrückt, und der darunterliegende metallische Werkstoff geschützt wird.

Wie aus Abbildung 2 ersichtlich ist, erweisen sich die Elemente Aluminium (Al_2O_3), Silizium (SiO_2) und Chrom (Cr_2O_3) aufgrund ihrer geringen Wachstumskonstanten über ein breites Temperaturintervall hinweg und deren in Abbildung 1 dargestellten thermodynamischen Stabilität als besonders vielversprechend für den Einsatz in Hochtemperaturlegierungen [5]. Dennoch ist der Anteil dieser stabilen Oxidbildner in technischen Legierungen limitiert. Während geringe Mengen Aluminium die Oxidationsbeständigkeit verbessern, führen hohe Mengen zum Verlust der Schweißbarkeit der Legierung [6]. Zudem nimmt die Duktilität der Legierung mit steigendem Aluminiumgehalt ab [7]. Ebenso ist die maximal legierbare Menge an Silizium aufgrund von Sprödphasenbildung und der Ausbildung von niedrigschmelzenden Eutektika limitiert [8].

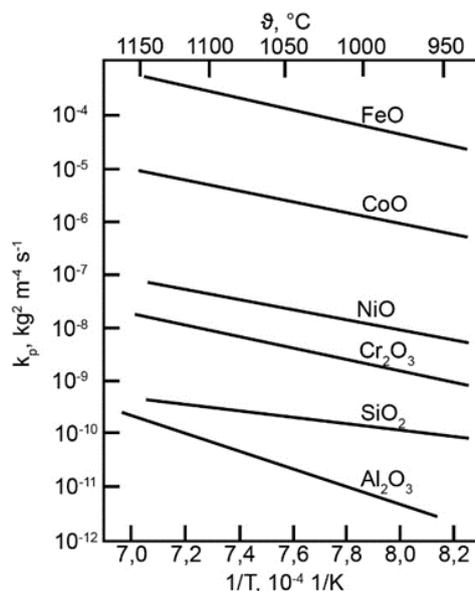


Abbildung 2: Parabolische Oxidationskonstanten ausgewählter Elemente als Funktion der Temperatur [9].

Im Gegensatz zu Aluminium besteht für Chrom die Problematik der Ausbildung von flüchtigen Chromoxidspezies, welche bei Temperaturen oberhalb von 900 °C stattfindet. In Gegenwart von Wasserdampf geschieht dies sogar bereits ab 600 °C. Eine reine Chromoxidschicht zum Schutz des Werkstoffes wird deshalb lediglich bei Temperaturen unterhalb 900 °C eingesetzt [10]. In technisch verwendeten Legierungen haben sich daher vor allem die Kombination von Chrom und Aluminium als Deckschichtbildner durchgesetzt, da Chrom eine höhere Wachstumskinetik als Aluminium aufweist, und aufgrund der gemeinsamen hexagonalen Oxidkristallstruktur Chromoxid als Keimbildner für eine schützende Aluminiumoxidschicht fungiert [11]. Somit wird sowohl ein besserer Oxidationsschutz geboten, als auch durch Zugabe von Chrom die Heißgasbeständigkeit erhöht [12,13]. Aufgrund der zuvor genannten Einschränkungen hinsichtlich der maximalen Menge dieser Elemente in den Legierungen, kann eine weitere Lebensdauererhöhung jedoch nur durch Diffusionsschichten oder Overlay-Schichten realisiert werden. Durch die Beschichtungen können höhere Konzentrationen an stabilen Oxidbildnern an der Oberfläche realisiert werden, ohne die Mechanik des Grundwerkstoffs grundlegend zu verändern. Ein Überblick über die technisch genutzten Verfahren für die Aufbringung dieser Beschichtungen ist in Kapitel 2.4 dargestellt. Neben den deckschichtbildenden Legierungselementen wie Chrom und Aluminium werden in MCrAlY-Haftvermittlerschichten geringe Mengen Yttrium hinzugegeben, welches aufgrund des Reaktivelement-Effekts die Oxidationsbeständigkeit weiter verbessert. Zudem wird durch einen Verankerungseffekt eine effizientere Oxidschichtanhaftung bewirkt, wodurch eine Erhöhung der Lebensdauer der darauf aufgetragenen Wärmedämmschicht (TBC, engl.: thermal barrier coating) erreicht wird [14,15].

2.2 Korrosion in stationären Gasturbinen

Turbinen können, je nach Anwendungsbereich, mit sehr unterschiedlichen Kraftstoffen betrieben werden. Im Bereich der Luftfahrt werden die Turbinen beispielsweise aufgrund hoher Anforderungen an Sicherheit und Emissionen mit sehr reinen Treibstoffen wie Jet A-1 (~ 1200 \$ mt⁻¹ [16]) betrieben, die einen geringen Asche- und Schwefelgehalt aufweisen um Korrosion und Emission zu minimieren [17]. Auch die zugeführte Verbrennungsluft enthält geringste Salzmengen in Form von Sulfaten und Chloriden der Alkalimetalle, die aufgrund des für die Verbrennung hohen

Luftvolumens zu nennenswerten Salzkonzentrationen in der Verbrennungsumgebung und damit zu Heißgaskorrosion der Bauteile führt [18]. Den hochreinen Kraftstoffen gegenüber stehen Kraftstoffe wie Schweröl ($\sim 530 \text{ \$ mt}^{-1}$ [19])¹, welches zur Energiegewinnung in Ölkraftwerken oder Entsalzungsanlagen genutzt wird. Da Schweröl als Rückstandsöl der Destillation oder aus Crackanlagen anfällt und dieses sehr günstig ist, wird ein kostengünstiger und wirtschaftlicher Betrieb der Anlagen gewährleistet [20]. Trotz des geringen Wirkungsgrades von etwa 35 % [21] werden Ölkraftwerke aufgrund ihrer Schnellstartfähigkeit bevorzugt zur Abdeckung von Spitzenlasten im Stromnetz zugeschaltet. Werden die Gasturbinen in Gas-und-Dampf (GuD)-Kombikraftwerken sowohl zur direkten Energiegewinnung als auch zur indirekten Energiegewinnung durch die Kopplung mit nachgeschalteten Dampfturbinen genutzt, kann der Wirkungsgrad sogar auf über 60 % erhöht werden [22–24].

Dennoch ist Schweröl (HFO, engl.: heavy fuel oil) als Rückstandsöl des Rohöls besonders mit Schwefelverbindungen und Schwermetallen angereichert, wodurch während der Verbrennung große Mengen hochkorrosiver, schwefelreicher Verbindungen entstehen. Diese kondensieren aus dem Verbrennungsgas auf kälteren Bereichen wie den Turbinenschaufeln, wodurch es zur Ausbildung von Salzschnmelzen auf den metallischen Werkstoffen und beschleunigter Korrosion kommt. Die auf der Metallrandzone thermisch aufgewachsenen, schützenden Oxide werden von diesen Aschen und der Interaktion mit der Heißgasatmosphäre angegriffen und gelöst, wodurch es zur Heißgaskorrosion und letztlich zu schwerwiegendem Materialverlust und Bauteilschädigungen kommt [25–27].

Die Heißgaskorrosion wird für Nickelbasis Werkstoffe nach Abbildung 3 [28] in zwei unterschiedliche Temperaturbereiche und Mechanismen – Heißgaskorrosion (HTK) Typ I und HTK Typ II – unterteilt. Die auftretende Korrosion ab einem Temperaturbereich etwa oberhalb des Schmelzpunkts von Natriumsulfat (Na_2SO_4) ($T_{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 884 \text{ °C}$) wird als HTK Typ I (HTHC; engl.: high temperature hot corrosion) bezeichnet [29], für welchen der von der Salzschnmelze induzierte großflächige Angriff der Oxidschichten charakteristisch ist. Infolgedessen kommt es zur Permeation von Schwefel durch die angegriffenen, porösen Oxidschichten, die zu einer Sulfidierung

¹ Stand 30. August 2022

und Chromverarmung und letztlich zur katastrophalen Oxidation des Grundwerkstoffs führt [30]. Aufgrund der zunehmenden Oxidation und der Abdampfung von Na_2SO_4 mit steigender Temperatur nimmt der korrosive Angriff ab diesem Temperaturbereich stetig ab [28]. Zur Minderung des HTK Typ I Angriffs werden industriell Aluminiumoxidbildner entweder als Beschichtungen oder als Legierung eingesetzt, da Chrom bei diesen Temperaturen der Abdampfung unterliegt [30].

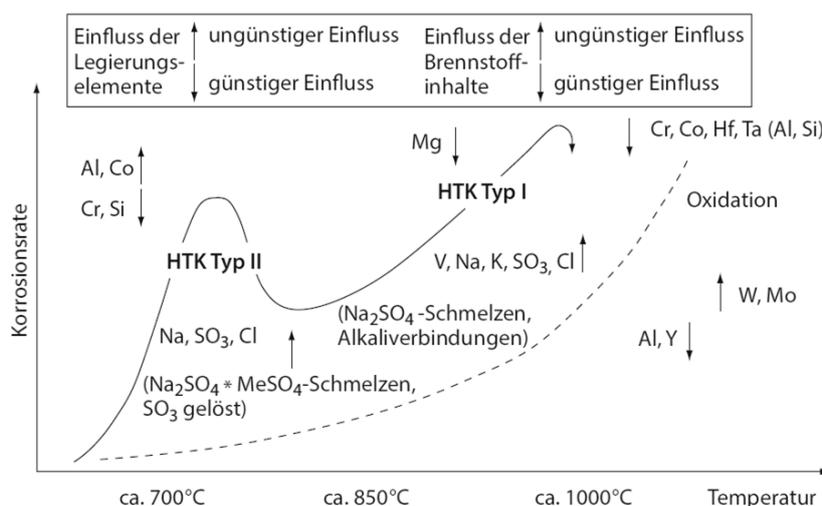


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Korrosionsrate für Nickelbasis Werkstoffe in Abhängigkeit der Temperatur, sowie der Einfluss verschiedener Legierungselemente und Brennstoffverunreinigungen auf die Heißgaskorrosion [28].

Die HTK des Typs II (LTHC; engl.: low temperature hot corrosion) hingegen findet bereits bei Temperaturen weit unterhalb des Na_2SO_4 -Schmelzpunktes statt [31]. Aufgrund der niedrigeren Temperaturen unter diesen Bedingungen haben sich industriell vor allem Chromoxidbildner als Beschichtungen und Legierungen durchgesetzt, da diese zum einen eine höhere Wachstumsrate bei niedrigeren Temperaturen aufweisen (siehe Abbildung 2) und zum anderen Aluminium in diesem Temperaturbereich durch die Ausbildung von metastabilen Oxiden keine schützende Aluminiumoxidschicht ausbilden kann [32].

Der korrosive Angriff erfolgt bei hohem SO_3 -Partialdruck über eine selektive Aufschlussreaktion zwischen den Salzablagerungen und bestimmten Legierungselementen, wodurch es zur Ausbildung eines niedrigschmelzenden Eutektikums kommt. Im Vergleich zu festen Ascheablagerungen, bei denen der diffusionsgesteuerte Ionenaustausch sehr langsam stattfindet, sind geschmolzene Bestandteile der Ablagerungen aufgrund erhöhter Ionendiffusionsgeschwindigkeiten besonders korrosiv [33]. Ist die Schmelzbildung der Salze auf der Metalloberfläche erfolgt, werden

dort vorhandene Oxide unter lokalem hohem SO_3 - und niedrigem O_2 -Partialdruck durch einen negativen Löslichkeitsgradienten gelöst und an Stellen mit höherem O_2 -Partialdruck im äußeren Bereich der Korrosionszone erneut oxidiert. Durch diesen Angriff kommt es meist zu einem weiteren lokalen Angriff, der sich phänotypisch durch Lochfraß (engl.: pitting/pits), sowie porösen, nicht schützenden Oxidstrukturen außerhalb der Angriffszone manifestiert. Aufgrund der Lösung von Oxiden, und der damit einhergehenden Verarmung an stabilen Oxidbildnern in der Metallrandzone kommt es zudem zu einer Unterschreitung der notwendigen, deckschichtbildenden Elemente, wodurch ein selbsterhaltender, katastrophaler Korrosionsangriff initiiert wird [9]. Hinsichtlich der in stationären Gasturbinen eingesetzten Nickelbasis- oder Kobaltbasis-Legierungen unter HTK Typ II Bedingungen, initiieren vor allem die eutektischen Schmelzen von CoSO_4 - Na_2SO_4 ($T_{\text{e(CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4)} = 575 \text{ °C}$ [34]), sowie von NiSO_4 - Na_2SO_4 ($T_{\text{e(NiSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4)} = 671 \text{ °C}$) die anfängliche Aufschlussreaktion und den dadurch voranschreitenden korrosiven Angriff des Werkstoffs. Verunreinigungen des Kraftstoffs durch Vanadium sind besonders schädlich, da Vanadium ein rauchgasseitiges Eutektikum mit Natriumsulfat ($T_{\text{e(V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4)} = 525 \text{ °C}$) bildet (siehe Abbildung 4) [35]

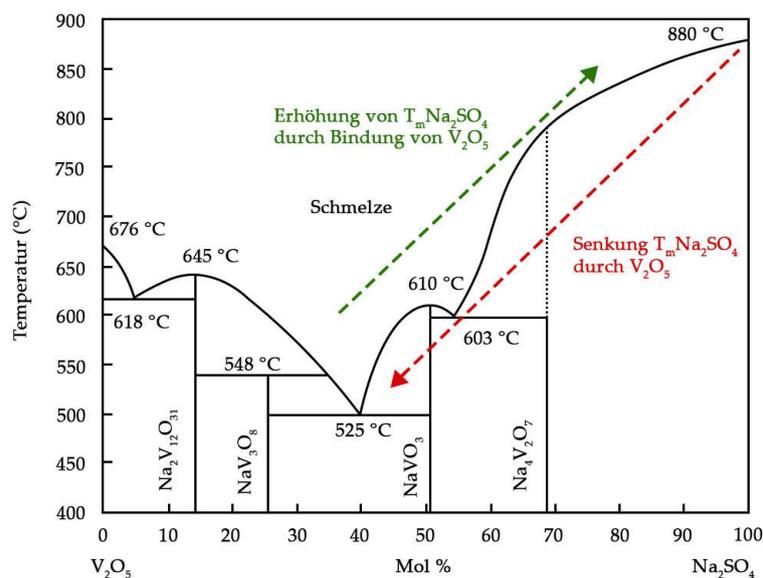


Abbildung 4: Das V_2O_5 - Na_2SO_4 Phasendiagramm in °C mit in Rot eingezeichneter Senkung des Schmelzpunktes durch V_2O_5 sowie in Grün dargestellter Erhöhung des Schmelzpunktes durch Bindung von V_2O_5 , nach [36].

Dabei reichen Konzentrationen von bereits 1 ppm Vanadium im Schweröl aus um Hochtemperaturkorrosion auszulösen [37]. In konventionellen, industriell eingesetzten Turbinen wird ein Kraftstoffdurchfluss von etwa 6000 kg h^{-1} erreicht [38]. Dies

hat zur Folge, dass bei der Verbrennung der verunreinigten Kraftstoffe ein hoher Schadstoffdurchfluss (CFR, engl.: contaminant flux rate) zustande kommt, welcher bei einer Vanadium-Konzentration im Kraftstoff von 2 ppm und einer Oberfläche der Turbinenschaufeln von $0,3 \text{ m}^2$ auf etwa $4 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ geschätzt wird [33,38]. Trotz aufwändiger Aufbereitung und Filterung der für die Verbrennung eingesaugten Luft [18] sowie der Entschwefelung der Treibstoffe mittels Hydrodesulfurierung oder oxidativer Entschwefelung [39], stellen Verunreinigungen des Treibstoffes mit dem wasserunlöslichen Vanadium ein fortwährendes Problem für die Anlagen dar, da dieses nicht wirtschaftlich aus den Treibstoffen entfernt werden kann [38,40–42]. Hiervon sind, neben den metallischen Bauteilen, Yttriumoxid teilstabilisierte Zirkonoxid (YSZ) Wärmedämmschichten betroffen. Durch eine Reaktion von V_2O_5 mit Yttrium kommt es bereits ab einer Temperatur zwischen 700 und 750 °C innerhalb weniger Minuten zur Bildung von Yttriumvanadat (YVO_4) [43] (siehe Abbildung 5), wodurch vorhandenes Yttrium nicht mehr für die Stabilisierung des Zirkonoxids zur Verfügung steht und letzteres eine Umwandlung von tetragonaler zu monokliner Kristallstruktur durchläuft, wodurch die wärmedämmenden Eigenschaften verloren gehen [28,44]. Die Umwandlung geht zudem mit einer Volumenänderung von etwa 5 % einher, wodurch umwandlungsinduzierte Spannungen in die Beschichtung eingetragen werden.

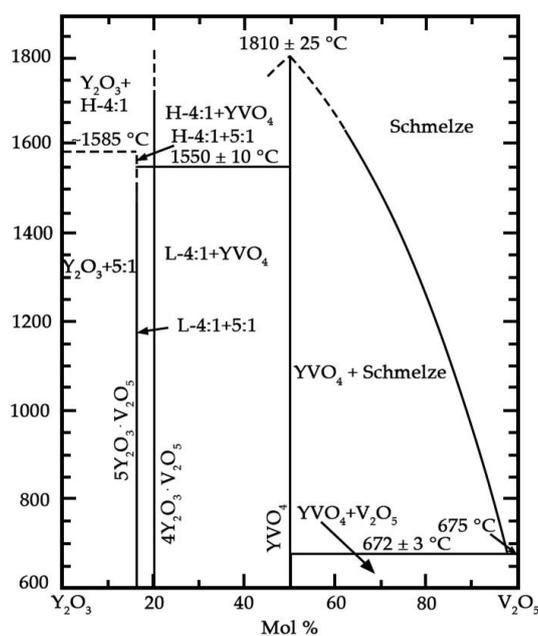


Abbildung 5: Binäres Phasendiagramm des Y_2O_3 - V_2O_5 Systems. Durch eine Reaktion zwischen Yttriumoxid und Vanadiumpentoxid werden unter Verlust der Wärmedämmeigenschaften von YSZ-Wärmedämmschichten Produkte mit hohem Schmelzpunkt gebildet [45].

Im Gegensatz zu ungewollten Reaktionen von V_2O_5 mit den Werkstoffoberflächen wird durch gezielte Zugabe von treibstofflöslichen Inhibitoren während der Verbrennung eine selektive Reaktion zwischen Inhibitor und dem schmelzpunktsenkenden V_2O_5 forciert. Durch die Reaktion zwischen den Vanadium-Inhibitoren und Vanadium wird die Bildung aggressiver, korrosionsfördernder Eutektika reduziert und Produkte mit hohem Schmelzpunkt werden gebildet. Ein solcher Inhibitor/ V_2O_5 verhältnisabhängiger, korrosionsmindernder Effekt auf die V_2O_5 - Na_2SO_4 induzierte Korrosion wurde von einigen Autoren bereits für hochschmelzende Magnesium- oder Calciumverbindungen nachgewiesen [46–49], und ist anhand der binären Phasendiagramme in Abbildung 6 [50] veranschaulicht.

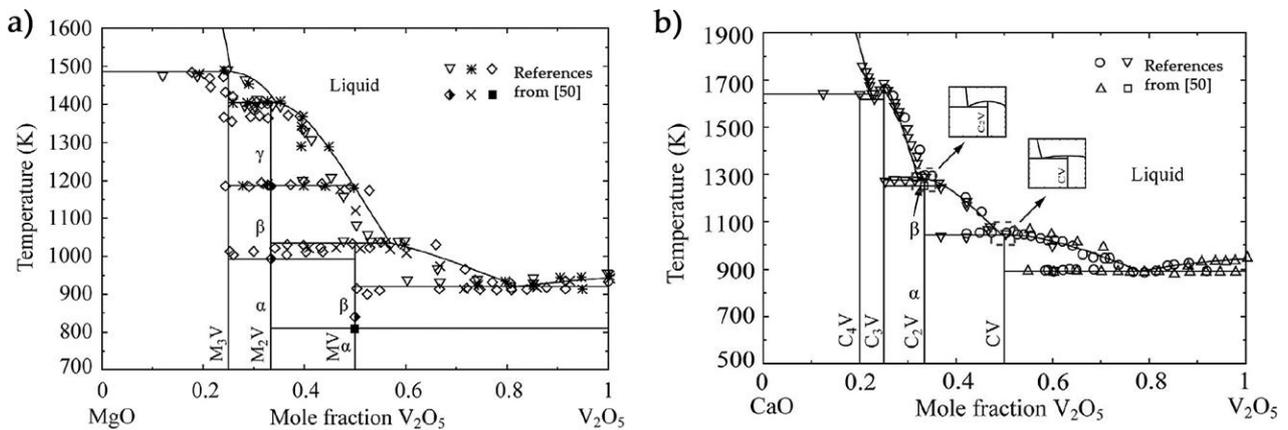
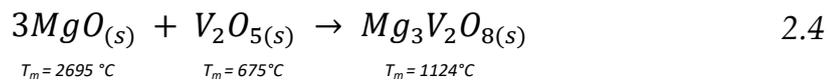
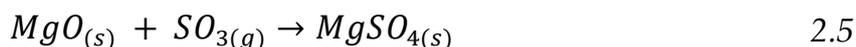


Abbildung 6: Binäre Phasendiagramme für das a) MgO - V_2O_5 System, sowie für das b) CaO - V_2O_5 System für eine im HTK relevanten Temperaturbereich in Kelvin [50]. Mit steigender Zugabe von Magnesiumoxid oder Calciumoxid zum Vanadiumpentoxid steigt der Schmelzpunkt des binären Gemischs stetig an.

Eine der effektivsten und bis heute angewandten Methoden zur Korrosionsvermeidung stellt die Zugabe von treibstofflöslichen Magnesiumverbindungen wie Magnesium Naphtenat dar [51], um eine starke Säure/Base Reaktion von Magnesium mit dem im Verbrennungsgas enthaltenen V_2O_5 auszulösen, und dieses nach der vereinfachten Gleichung 2.4 zu binden. Durch die selektive Bindung von V_2O_5 wird das Eutektikum mit Na_2SO_4 verhindert und die Korrosion verlangsamt.



Diese Reaktion wird durch die in Gleichung 2.5 gezeigten Nebenreaktion von Magnesium mit im Verbrennungsgas enthaltenen SO_3 in der Effizienz gemindert, weshalb ein erhöhtes Verhältnis von Inhibitor zu Vanadium von 3:1 im Verbrennungsgas vonnöten ist [38,51,52].



Obwohl die auftretende Korrosion durch die Zugabe von Inhibitoren nachweislich verlangsamt werden kann, ist ein regelmäßiges Reinigen der Turbinen notwendig, da durch die hohe Schlackenbildungsrate auf den Turbinenteilen sowohl die Effizienz der Turbine mit der Zeit stark beeinträchtigt, als auch die Kühlkanäle der Turbinenschaufeln verstopft werden [23]. Studien von Rocca et al. [53] deuten darauf hin, dass die Zugabe von Nickel als Inhibitor neben der Korrosionsminderung einen selbstreinigenden Effekt gegen Ablagerungen auf den Turbinenschaufeln zeigt. Trotz der hohen postulierten Effizienz dieses Inhibitors ist die Verwendung aufgrund hoher benötigter Mengen metallischen Nickels, nicht nur wegen der zuletzt stark angestiegenen Nickelpreise, nicht wirtschaftlich.

2.3 Verschleiß von Gasturbinenschaufeln bei Hochtemperatur

Neben den atmosphärischen Einflüssen und den damit verbundenen Degradationserscheinungen in Form von Oxidation und Korrosion, dargestellt in Abbildung 7, kommt es im Anbindungsbereich zwischen Turbinenschaufelfuß und der Turbinenscheibe aufgrund der losen Aufhängung zu Verschleiß. Die dort wirkenden Verschleiß- und Oxidationsmechanismen sind aufgrund der extremen Bedingungen, wie dem hochfrequenten Schwingungsverschleiß unter hohen mechanischen Anpressdrücken und hohen Temperaturen sehr komplex [54,55]. Verschleiß ist jedoch nicht allein auf die metallischen Kontaktflächen der Bauteile limitiert, da entweder im Verbrennungsgas feste Partikel in Form von Aschen enthalten sind [56], oder diese aus der Umgebungsluft, beispielsweise mit Sand und Flugasche als Calcium-, Magnesium-, Aluminium- und Siliziumoxid (CMAS) eingesaugt werden [57]. Aufgrund der hohen Gasdurchflüsse und der hohen Geschwindigkeiten führen diese zu starker Erosion auf der Vorderkante des Schaufelblatts und den darauf aufgebrachtten TBCs [58,59]. Ein Überblick über typische Erosionsraten von metallischen Werkstoffen sowie TBCs kann Alqallaf et al. [60] sowie Wellman & Nicholls [59] entnommen werden. Sie liegen typischerweise im Bereich von 10^1 bis 10^2 Gramm pro Kilogramm Partikelfracht und sind dabei stark abhängig von deren Aufprallenergie und Aufprallwinkel. Im Labormaßstab sind diese Bedingungen jedoch nicht oder nur

annähernd simulierbar, wobei vor allem der Schwingungverschleiß unter hohen Anpressdrücken der Reibpartner sowie die hohen Gas- und Partikelgeschwindigkeiten Probleme für die Verschleißsimulation im Labor darstellen.

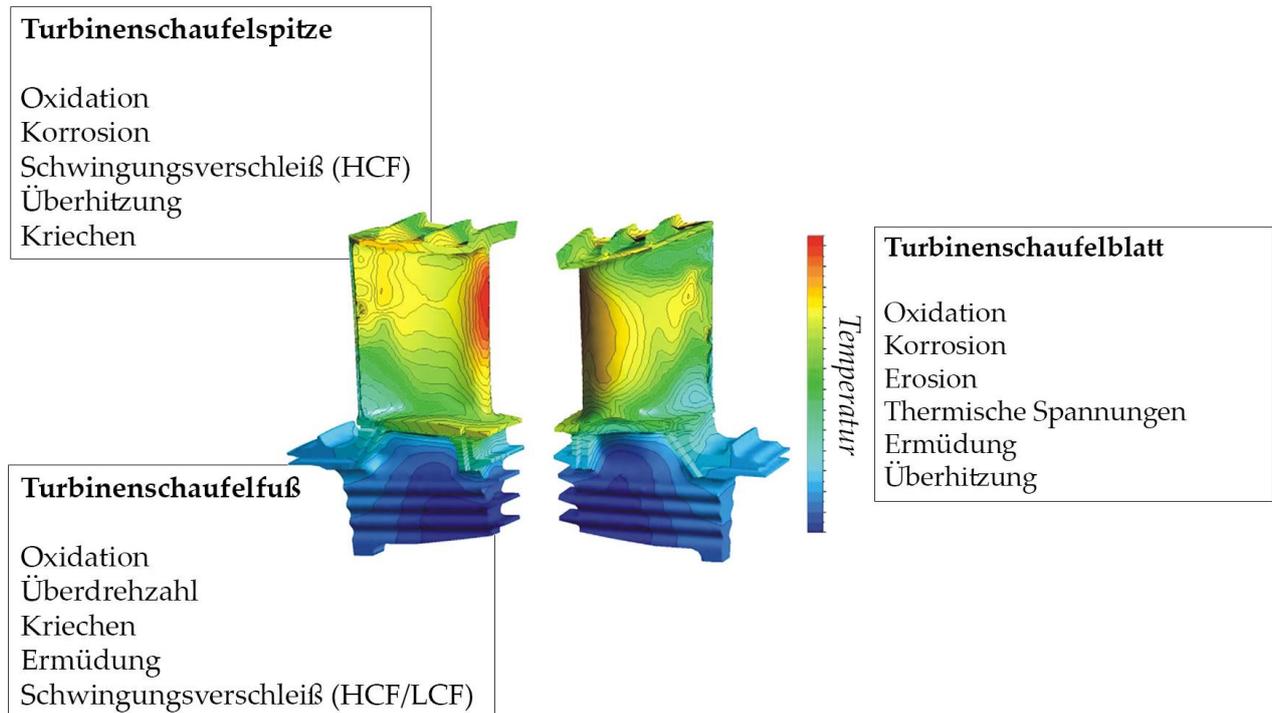


Abbildung 7: Schematische Darstellung einer Turbinenschaufel sowie die wirkenden Anforderungsprofile unterteilt nach Schaufelfuß, Schaufelblatt und Schaufelspitze, nach [61,62].

Die durchgeführten Experimente werden daher meist nach dem „pin-on-disk“ oder „ball-on-disk“ Verfahren durchgeführt, wodurch ein Vergleich des Verschleißverhaltens von realen Materialkombinationen bei definierter Temperatur unter Gleitverschleißbeanspruchung möglich wird. Das daraus resultierende tribologische Verhalten der Materialkombinationen kann im Vergleich zu Turbinenprüfständen zwar nicht auf die realen Bedingungen übertragen werden, dennoch sind relative Vergleiche möglich und lassen eine Prognose über die relative Verschleißbeständigkeit und die damit verbundene relative Lebensdauer zu.

Der Materialkontakt zweier Oberflächen in relativer Bewegung zueinander führt zur Ausbildung eines Verschleißsystems, welches nach Sommer [63] als tribologisches System mit den darauf einwirkenden äußeren Einflüssen beschrieben werden kann. Bei Raumtemperatur ist der auftretende Verschleiß hauptsächlich durch Abrasion charakterisiert. Dies hat zur Folge, dass insbesondere Werkstoffe mit hoher Härte und hohem E-Modul eine ausgeprägte Verschleißbeständigkeit aufweisen. Das

Verhältnis der Härte zu E-Modul kann genutzt werden um eine ungefähre Vorhersage der Verschleißbeständigkeit eines Materials bei Raumtemperatur zu ermitteln [64]. Dieser Zusammenhang unterliegt jedoch einer starken Temperaturabhängigkeit, wodurch bei Raumtemperatur verschleißfeste Werkstoffe bei Hochtemperatur hohe Verschleißraten aufweisen können.

Aufgrund der schnelleren Atombewegungen bei hohen Temperaturen kommt es ebenfalls zu Veränderungen der Verschleißcharakteristika. Werkstoffseitig führen hohe Temperaturen sowohl zu einer Abnahme der Festigkeit als auch zu einer Zunahme der plastischen Verformbarkeit der metallischen Werkstoffe. Darüber hinaus finden in Luft Oxidationsprozesse an den Oberflächen statt [65–67]. Diese Effekte führen dazu, dass die bei Raumtemperatur dominierenden abrasiven Wechselwirkungen der harten und festen Werkstoffe mit steigender Temperatur in adhäsive Wechselwirkungen zwischen den im Verschleißkontakt stehenden Oberflächen übergehen. Materialien, welche bei hoher Temperatur hohe Festigkeit und geringe plastische Verformbarkeit aufweisen, erfahren durch die Adhäsion hohe Beanspruchungen. Dies führt zum einen zu einer Ermüdung der Metallrandzone und zum anderen zu einem Abtrag der gebildeten Oxide [68]. Durch den fortwährenden Oxidschichtabtrag, der Neubildung der Oxide und der Ermüdung des Werkstoffs treten hohe Verschleißverluste auf. Die abgetragenen Oxide können als abrasive Drittkörper den auftretenden Verschleiß weiter verstärken [69,70]. Ist die Verformbarkeit des Werkstoffs jedoch ausreichend, wird die sich bildende Oxidschicht mit der metallischen Matrix plastisch vermischt, wodurch die Oberfläche aufhärtet und dabei eine Senkung des auftretenden Verschleißes verursacht [68,71]. Eine Besonderheit stellen die besonders verschleißbeständigen, mechanisch durchmischten Oxidschichten dar. Diese werden als „mechanically mixed oxides“ oder sogar „glazed oxides“ bezeichnet und bestehen aus oxidierten Verschleißpartikeln und oberflächlich ausgebildeten Oxidschichten [72,73].

Abhängig vom Material und der Temperatur an der Verschleißoberfläche, kommt es während des Betriebs einer Turbine ebenfalls zu abrasivem oder adhäsivem Verschleiß. Dieser entsteht sowohl im Aufhängungsbereich als auch im Bereich zwischen Turbinenschaufel und Gehäuse der Turbine, wobei ersterer in ausgeprägter Form als Oberflächenverschweißung oder „Fressen“ bezeichnet wird, und zu beschleunigter, frühzeitiger Materialermüdung und Materialversagen führen kann.

2.4 Industriell angewandte Beschichtungen

Beschichtungen zur Verbesserung der Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit können durch verschiedene Verfahren aufgebracht und in die Kategorien Diffusionsschichten und Auflageschichten unterteilt werden [74]. Diffusionsschichten werden industriell zur Oberflächenanreicherung von Chrom oder Aluminium genutzt, wodurch die Beständigkeit des Grundwerkstoffs gegenüber thermischer und atmosphärischer Degradation durch Ausbildung einer thermisch gewachsenen Oxidschicht (TGO, engl.: thermally grown oxide) aus den angereicherten Elementen angehoben werden soll. Im Vergleich zu Diffusionsschichten, die immer Elemente aus dem Grundwerkstoff enthalten, können Auflageschutzschichten durch ihre Aufbringungsart stark von der Zusammensetzung des Grundwerkstoffs abweichen. Hierdurch werden komplexe MCrAlY-Beschichtungen ermöglicht, ohne dabei zum Teil unerwünschte Substratelemente in die aufgebrachte Schicht einzubinden [75]. Grundsätzlich ergeben sich für die Beschichtungen aber vergleichbare Anwendungsgebiete, die thermodynamische Stabilität, langsamen Wachstum der TGOs, gute Anhaftung und ein ausreichendes Reservoir an stabilen Oxidbildnern für die Langzeitbeständigkeit erfordern. Ebenfalls muss gewährleistet sein, dass weder im Substrat noch in der Beschichtung unerwünschte Spröd- oder Schmelzphasen durch Diffusion gebildet werden und die mechanischen Eigenschaften hinsichtlich Kriechbeständigkeit oder Ermüdung schwächen [76]. Neben den metallischen Beschichtungen werden TBCs auf einer Haftvermittlerschicht (engl.: bond coat) aufgebracht, die durch ihre chemische Zusammensetzung und ihren strukturellen Aufbau einen thermischen Gradienten aufbauen und in der Lage sind, die metallische Oberflächentemperatur um einige 100 °C zu senken. Industriell wird für diese Anwendung überwiegend Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) genutzt [77].

2.4.1 Diffusionsschutzschichten

Eine der etabliertesten Techniken zur Aufbringung von Diffusionsschutzschichten stellt das bereits seit über 110 Jahren angewandte Pulverpackverfahren dar [78,79]. Die Abscheidung des anzureichernden Elementes findet über die Gasphase statt und zählt zu den CVD (engl.: chemical vapor deposition) Verfahren. Das anzureichernde Element wird hierbei als eine Mischung aus Metallpulver (engl.: master alloy) mit

einem Halogenid als Aktivator und einem inerten Füllstoff mit dem zu beschichtenden Werkstoff in eine Retorte gegeben und unter reduzierender Atmosphäre auf eine Abscheidungstemperatur zwischen etwa 600 °C und 1100 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur findet zunächst die thermische Zersetzung des Aktivators statt, die zur Freisetzung von Cl⁻ oder F⁻ führt. Die freigesetzten Halogenid-Ionen reagieren mit dem metallischen Pulver des anzureichernden Elementes, wodurch dieses in die Gasphase überführt wird. An der Oberfläche des Werkstücks kommt es zur Zersetzung des gebildeten Metallhalogenids, wobei das freigesetzte Metall an der Oberfläche des Werkstücks mittels Interdiffusion mit dem Werkstück reagiert und das freigesetzte Halogenid-Ion erneut mit dem Metallpulver des anzureichernden Elementes reagieren kann. Dieser zyklisch fortlaufende Prozess kommt zum Erliegen, wenn entweder das Metallpulver aufgebraucht, die Prozesstemperatur unterschritten oder das für die Interdiffusion notwendige Konzentrationsgefälle von dem Werkstoff zu der Gasphase ausgeglichen wird. Die Diffusion findet aufgrund der thermischen Bewegung von Teilchen statt. Wenn in einem System eine ungleichmäßige Verteilung von Teilchen einer bestimmten Art vorliegt, resultiert daraus aufgrund des Konzentrationsgefälles eine bevorzugte statistische Nettobewegung der Teilchen von Regionen mit hoher Teilchendichte zu Regionen mit geringerer Teilchendichte. In einem abgeschlossenen System bewirkt dieser Stofftransport über die Zeit einen Ausgleich der Konzentrationsdifferenz bis zur vollständigen Durchmischung. Dieser Teilchenfluss wird durch das in Gleichung 2.6 gezeigte erste Fick'sche Gesetz beschrieben.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad 2.6$$

J stellt dabei den Fluss der Teilchen, D den Diffusionskoeffizienten und $\frac{\partial c}{\partial x}$ den Konzentrationsgradienten dar, wobei x für die Diffusionslänge und c für die Konzentration steht. Der Teilchenstrom von Bereichen höherer Konzentration zu Bereichen niedrigerer Konzentration wird durch das negative Vorzeichen beschrieben. Der in Gleichung 2.7 gezeigte Diffusionskoeffizient D kann nach Arrhenius wie folgt berechnet werden:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad 2.7$$

Q ist die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur in Kelvin und D_0 der Frequenzfaktor. Anhand des zweiten Fick'schen Gesetzes kann die Berechnung des nicht ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten nach Gleichung 2.8 erfolgen.

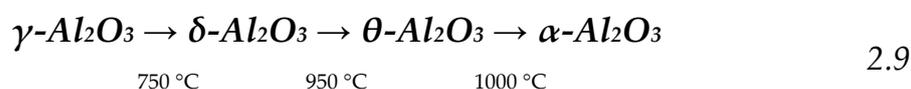
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad 2.8$$

Unterschieden wird bei diesem Prozess zwischen der Abscheidung mit hoher Aktivität (engl.: high activity deposition) und der Abscheidung mit niedriger Aktivität (engl.: low activity deposition) [79–82]. Bei der hochaktiven Abscheidung ist die Aktivität des abzuschcheidenden Metalls höher als die der Substratelemente. Dies führt zu einer vorherrschenden Einwärtsdiffusion und der Bildung von beträchtlichen Reservoirs im Werkstoff. Allerdings geht dies oft mit der Entstehung von spröden Phasen einher [80,83,84]. Bei der niedrigaktiven Abscheidung hingegen ist die Aktivität des anzureichernden Elements geringer, was zur Folge hat, dass eine Auswärtsdiffusion aus dem Werkstoff erfolgt und die Bildung von spröden Phasen verhindert wird. Dadurch ist die Bildung von Reservoirs geringer, und die Diffusion verläuft im Allgemeinen langsamer [84,85].

Für die Anreicherung von stabilen Oxidbildnern mittels Packzementierungsverfahren finden vor allem die Abscheidung von Aluminium, Chrom und Silizium Anwendung [86,87]. Eine kostengünstigere Alternative zu dem Packzementierungsverfahren stellt das Slurry-Verfahren dar [88,89]. Der Vorteil dieses „line-of-sight“-Verfahrens liegt insbesondere in der Anwendung von Metall-Kolloiden in einem organischen Binder, wobei die Aufbringung ohne die Notwendigkeit einer Schutzatmosphäre durch konventionelles Sprühen erfolgen kann. Im Vergleich zur Packzementierung erfordert dieses Verfahren keinen auf Halogeniden basierenden Aktivator, um die Anreicherung von Elementen an der Oberfläche des Substrats zu bewirken. Dies liegt daran, dass die Diffusion entweder über vorübergehend gebildete Schmelzphasen des Metallpulvers selbst oder durch die Bildung von Eutektika des Metallpulvers erfolgt. Ebenso ist die Bildung von Eutektika zwischen dem Metallpulver und den Elementen des Substrats möglich.

2.4.2 Auflageschutzschichten

Als eine der bekanntesten und verbreitetsten Auflageschutzschichten sind die MCrAlX-Schichten (M = Ni, Co) mit einer β - γ -Mikrostruktur sowie Reaktivelementen (X (meist < 1%): Y, Ce, La, Hf, Si, Ta, Re ...) einzuordnen [90,91]. Beschichtungen dieser Art finden Anwendung auf Turbinenschaufeln industrieller Gasturbinen und Flugzeugturbinen, und dienen dort dem Schutz vor Hochtemperaturdegradation, indem diese TGOs aus Al_2O_3 oder Cr_2O_3 bilden [92–96]. Aufgetragen werden diese Auflageschutzschichten mittels Elektronenstrahlverdampfer (EB-PVD, engl.: electron-beam physical vapor deposition), thermischen Spritzens (VPS, engl.: vacuum plasma spraying) oder Auftragsschweißens [97]. Je nach Herstellungsverfahren weisen diese Arten von Beschichtungen eine hohe Oberflächenrauigkeit auf, wodurch sich diese besonders gut als Haftvermittlerschicht zwischen dem Grundwerkstoff und einer aufgetragenen Wärmedämmschicht eignen [98,99]. Die Zusammensetzung dieser Beschichtungen kann spezifisch für verschiedene Anwendungsgebiete angepasst werden, sowohl in Bezug auf die Duktilität durch das Verhältnis von Ni/Co als auch auf die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit durch den Gehalt an Chrom und Aluminium. Jedoch führt ein hoher Aluminiumgehalt zu einer starken Abnahme der Duktilität, weshalb der Aluminiumgehalt in den Beschichtungen durch die Zugabe von Chrom reduziert wird. Durch die Zugabe von Chrom wird die Aluminiumaktivität deutlich erhöht. Dadurch kann der benötigte Aluminiumgehalt zur Bildung einer schützenden Al_2O_3 -Schicht durch höhere Chromgehalte auf unter 10 Gew.-% abgesenkt werden. [100,101]. Zudem erhöht Chrom die Beständigkeit gegen Heißgaskorrosion. Beimengungen von Yttrium als reaktives Element haben einen positiven Einfluss sowohl auf die Oxidationsresistenz durch Keimbildung für deckschichtbildendes Aluminiumoxid, als auch auf die Adhäsion der gebildeten Oxidschichten durch den „Verankerungseffekt“ der wachsenden Yttriumoxide gezeigt [102,103]. Vor allem für zyklische Hochtemperaturexposition wird die Lebensdauer der Beschichtung durch Yttrium maßgeblich erhöht [104]. Neben der Oxidverankerung der TGOs wird die bekannte temperaturabhängige Aluminiumoxidbildung beeinflusst, welche nach dem Reaktionspfad 2.9 unterteilt ist [105,106].



Dabei kommt es aufgrund der Kristallstruktur des Yttriumoxids zu einer bevorzugten Bildung oder Umwandlung metastabilem Aluminiumoxids zum stabilen α - Al_2O_3 , da beide Oxide in der hexagonal-dichtesten Kugelpackung (HDP) Kristallstruktur vorliegen [107,108]. Diese Effekte tragen zu einer signifikanten Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit bei und führen zu einer deutlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wodurch MCrAlY-Beschichtungen seit ihrer Entwicklung bis heute industriell von sehr großer Relevanz sind.

2.5 Galvanische (Co-)Abscheidungen

Aufgrund hoher Kosten sowie der „line-of-sight“ Limitationen der zuvor genannten Beschichtungsverfahren, begann in den frühen 80er Jahren die Entwicklung alternativer Beschichtungskonzepte, wie der galvanischen Co-Abscheidung [109]. Dieses Verfahren ermöglicht eine großflächige, gut kontrollierbare und günstige Beschichtungsabscheidung auf Basis einer Nickel- oder Kobalt-Metall-Matrix. Die elektrochemische Abscheidung von Nickel oder Kobalt ist ein etabliertes Beschichtungsverfahren und wird unter anderem für dekorative Zwecke, aber auch für funktionelle Zwecke wie zur Korrosionsvermeidung, Verbesserung der Oberflächenhärte und Verschleiß, sowie zur Einstellung magnetischer Eigenschaften genutzt. Durch ein induziertes elektrisches Feld zwischen Anode und Kathode in einem Elektrolyten (siehe Abbildung 8) werden die darin enthaltenen geladenen Partikel oder Ionen zu den Elektroden entgegengesetzter Ladung bewegt.

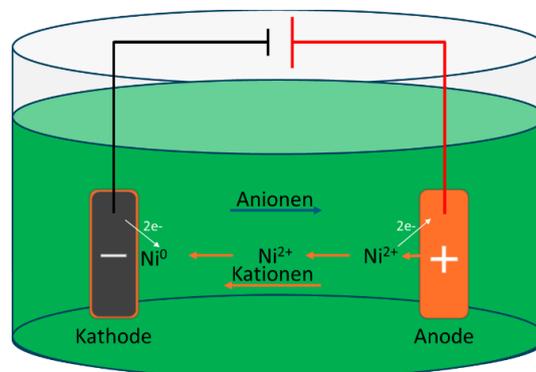


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Aufbaus zur galvanischen Vernickelung. Der Fluss der schichtbildenden Kationen und Ni^{2+} ist in orange, der Fluss der Anionen in blau dargestellt. Zersetzungsreaktionen und Gasbildung sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die positiven Kationen werden dabei zur negativ geladenen Kathode und negative Anionen zur positiv geladenen Anode bewegt. Durch die Bewegung der Ionen

entsteht ein elektrischer Kreislauf, der zur Abscheidung von Metallkationen auf der Kathode führt. Mittels löslicher Anoden aus demselben Material des abgeschiedenen Metalls kann die Metallionenkonzentration im Elektrolyten durch Auflösung der Anode aufrechterhalten werden.

Elektrolyte mit sehr hohem Metallionengehalt benötigen meist eine Temperatur zwischen 30 °C und 80 °C, um die vollständige Lösung der Metallsalze im Elektrolyten zu gewährleisten. Hohe Metallionenkonzentrationen sind aufgrund der hohen Metallionendichte und der guten Leitfähigkeit in der Lage gleichmäßig abgeschiedene Metallschichten zu bilden. Neben der Leitfähigkeit erhöhen Salze wie Nickelchlorid die Anodenkorrosion, wodurch die Metallionenkonzentration bei gleichzeitiger Abscheidung von Nickel auf der Kathode aufrechterhalten wird. Die Verwendung von löslichen Anoden erfordert jedoch eine regelmäßige Prozessüberwachung, da neben der Metallabscheidung an der Kathode auch Wasserstoff entsteht. Die hierdurch kontinuierlich steigenden pH-Werte müssen durch regelmäßige Zugabe von Säure ausgeglichen werden. Während der Galvanisation kommt es außerdem zu der Ausbildung der Nernst'schen Diffusionsschicht auf der Kathodenoberfläche, welche einen linearen Abfall der Metallionenkonzentration bewirkt. Wird der ideale Metallionengehalt unterschritten oder die ideale Stromdichte eines Elektrolyten überschritten, kommt es durch die lokale Abnahme des Metallionengehalts zu einer relativen Zunahme der Wasserstoffbildung, wodurch die Abscheidung durch anhaftende H₂-Blasen lokal unterbunden (siehe Abbildung 9 a)), und gleichzeitig ein lokaler Anstieg des pH-Wertes verzeichnet werden kann.

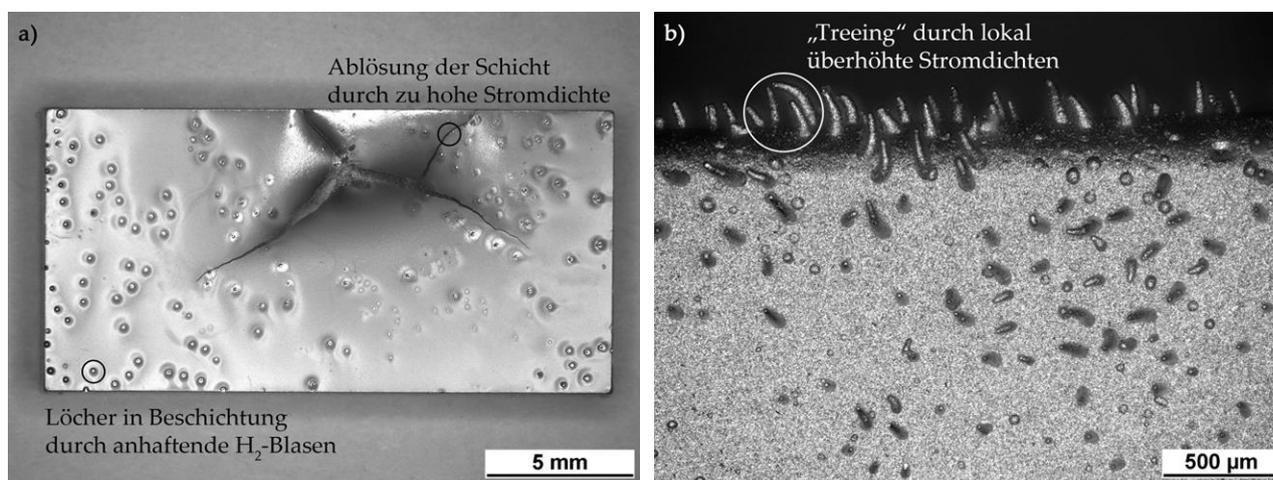


Abbildung 9: a) Makroskopische Oberflächenerscheinungen eines Werkstoffes, der unter der Anwendung eines zu niedrig konzentrierten Elektrolyten beschichtet wurde, sowie b) eines Werkstoffes, der unter zu hoher Stromstärke in einem hochkonzentrierten Elektrolyten beschichtet wurde.

Dieser begünstigt die Ausfällung sowie den Einbau von Nickel(II)-hydroxid in die Metallschicht, infolgedessen eine Versprödung der Schicht („Verbrennen“ der Schicht) mit potentieller Schichtablösung auftreten kann. Ebenfalls besteht bei zu hohen Stromdichten in hochkonzentrierten Elektrolyten die Gefahr des sogenannten „treeing“ (siehe Abbildung 9 b)), welches bevorzugt an Probenrändern zu beobachten ist. Dieser begünstigt die Ausfällung sowie den Einbau von Nickel(II)-hydroxid in die Metallschicht, infolgedessen eine Versprödung der Schicht („Verbrennen“ der Schicht) mit potentieller Schichtablösung auftreten kann. Ebenfalls besteht bei zu hohen Stromdichten in hochkonzentrierten Elektrolyten die Gefahr des sogenannten „treeing“ (siehe Abbildung 9 b)), welches bevorzugt an Probenrändern zu beobachten ist. Diese Effekte können vermieden werden, indem die passende Stromdichte ausgewählt wird und pH-Puffer wie Borsäure zugegeben werden. Zusätzlich kann eine Geschwindigkeit der Warenbewegung von 4-6 m/min, Lufteinblasung, Ultraschall oder eine Kombination dieser Maßnahmen genutzt werden. Dadurch kann der am Werkstück haftende Wasserstoff entfernt werden und die lokale Abnahme von Metallionen wird durch Elektrolyt- oder Warenbewegung ausgeglichen. Neben löslichen Anoden kommen auch unlösliche Anoden zum Einsatz. Während der galvanischen Abscheidung entstehen während dieses Prozesses Gase wie Chlor oder Sauerstoff an der Anode. Gleichzeitig nimmt der Metallionengehalt im Elektrolyten stetig ab. In chlorfreien Elektrolyten führt die Sauerstoffbildung zu einer sukzessiven Absenkung des pH-Werts, welcher durch Abstumpfen (Erhöhung des pH-Wertes) mittels Nickelcarbonat bei simultaner Erhöhung des Metallionengehaltes entgegengewirkt werden kann. Nickelcarbonat zerfällt im sauren Elektrolyten zu Wasser und CO₂, wobei letzteres das System durch Ausgasung verlässt. Der Elektrolyt ist durch Verwendung unlöslicher Anoden somit länger mit gleichbleibender Qualität benutzbar. Die Einflussparameter auf die galvanische Co-Abscheidung werden in den Unterkapiteln 2.5.1-2.5.5 näher erläutert.

2.5.1 Elektrolyte zur Nickelabscheidung

Je nach Anwendungsgebiet und Anforderungen an die Nickelschicht erfolgt die Nickelabscheidung in angepassten Nickelelektrolyten. Im Wesentlichen bestehen diese aus einem Metallsalz, einem Leitsalz sowie einer Puffersubstanz. Optional können diesen Elektrolyten Porenverhütungsmittel, Glanz- oder Härtezusätze zugesetzt werden. Eine Übersicht über die bekanntesten Nickelelektrolyte, deren

Zusammensetzungsbereiche, sowie deren Vor- und Nachteile sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht über Zusammensetzungsbereiche und Eigenschaften der bekanntesten Nickelelektrolyte.

	Sulfatelektrolyte	[g/L]	Sulfamatelektrolyte	[g/L]	Chloridelektrolyte	[g/L]
Zusammensetzungsbereich	Nickelsulfat	300	Nickelsulfamat	350-450	Nickelchlorid	200
	Nickelchlorid	30-90	Nickelchlorid	10	Nickelsulfat	bis 100
	Borsäure	30-45	Borsäure	0-40	Borsäure	30-50
Vorteile	+ günstig + einfache Prozessüberwachung + hohe Reinheit von NiSO ₄ + weniger korrosiv als NiCl ₂ + geringe innere Spannungen		+ hohe Wasserlöslichkeit + hohe Stromdichten möglich + geringe innere Spannungen + hohe Schichtdicken möglich		+ hohe Leitfähigkeit + Einsparung von Stromkosten + Eignung für Bauteile mit komplexer Geometrie aufgrund hoher Leitfähigkeit	
Nachteile	- SO ₄ ²⁻ hindert Anodenlöslichkeit - hohe Cl ⁻ -Konzentrationen nötig (Verbesserung der Anodenkorrosion)		- teurer als Sulfatelektrolyte		- teuer - hohe innere Spannungen - Reinheit von NiCl ₂ geringer - korrosive Wirkung auf Anlagenbauteile (Absaugung erforderlich)	

Da die Schichtdicke galvanisch aufgebracht Schichten von der lokalen Verteilung, der Dichte und der Wegstrecke der Stromlinien abhängig ist, variieren die Schichtdicken komplex geformter Bauteile zum Teil deutlich (siehe Abbildung 10). Diese konzentrieren sich bei vergleichbarer Wegstrecke vor allem an den Kanten und Ecken des Werkstücks, weshalb es an diesen Stellen zu einer bevorzugten Abscheidung kommt. Von der Anode abgewandte Flächen werden lediglich mit geringer Stromliniendichte und langer Wegstrecke erreicht.

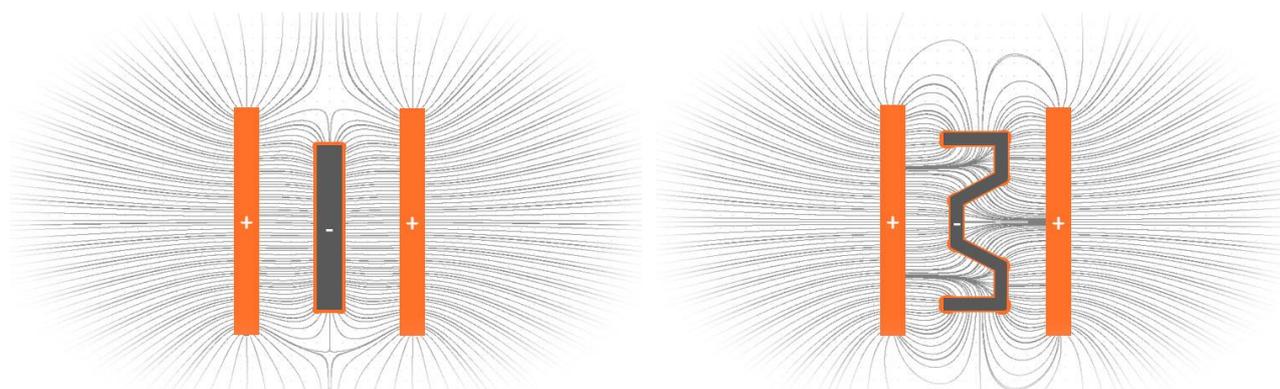


Abbildung 10: Simulierte Verteilung der Stromlinien zwischen den Anoden (orange) und unterschiedlich geformten Kathoden (dunkelgrau) sowie den darauf abgeschiedenen Schichten, nach [110].

Dadurch sind im Vergleich zu den der Anode zugewandten Flächen geringere Abscheidungs-dicken zu erwarten. Die niedrigere Metallionenkonzentration in Vertiefungen sowie der längere Diffusionsweg für Metallionen tragen zu geringeren Abscheidungs-raten im Vergleich zu Rauheitsspitzen bei. Für die Beschichtung von Gewindeteilen, Rohren oder feinen Belüftungskanälen ist eine gleichmäßig aufgebraachte Schichtdicke essenziell, weshalb bevorzugt außenstromlose, chemische Nickelbäder zum Einsatz kommen. Trotz geringerer Abscheidungs-raten und aufwändigerer Prozessüberwachung werden diese Elektrolyte zur Beschichtung von Bauteilen mit komplexer Geometrie genutzt, da die abgeschiedene Schicht an jeder Stelle des Bauteils aufgrund einer chemischen Reaktion zwischen Bauteiloberfläche und Elektrolyt eine homogene Schichtdicke aufweist. Chemisch abgeschiedene Schichten enthalten aufgrund des im Elektrolyten enthaltenen Phosphors Phosphoranteile von bis zu 14 Gew.-% [111], die diese Schichten sehr verschleißfest machen [112]. Für Hochtemperaturanwendungen kann dieser Phosphorgehalt jedoch korrosionsfördernde Wirkungen haben, wodurch außenstromlose Beschichtungsmethoden oftmals keine Anwendung in der Hochtemperaturwerkstofftechnik finden [113,114].

2.5.2 Partikeleinbauverfahren

Für den Partikeleinbau metallischer und oxidischer Partikel mit hohen spezifischen Dichten oder Größen im Mikrometerbereich sind aufgrund deren Masse meist speziell darauf ausgelegte Beschichtungsanlagen notwendig. Dort werden die Partikel in einer drehbaren Trommel mittels Sedimentation unter gleichzeitiger Metallabscheidung in die Metallmatrix eingebracht. Dem gegenüber stehen Partikel im geringen Mikrometer- bis Nanometerbereich, die mittels elektrophoretischer Co-Abscheidung in die Metallschicht eingebracht werden können. Dies ermöglicht den Einsatz konventioneller Beschichtungsanlagen bei gleichzeitigem, gleichmäßigem Partikeleinbau auf allen Flächen, wobei der Partikeleinbau typischerweise zwischen 1-10 Vol.-% liegt [115].

Durch das Sedimentationsverfahren können hohe Partikelanteile in der metallischen Schicht von etwa 40 Vol.-% erreicht werden [116]. Besonders für vorlegierte, metallische Partikel wie CrAlY, CrAl oder reine Metalle wird diese Methode genutzt, da mit einer späteren Wärmebehandlung mittels Diffusion intermetallische Phasen mit dem Matrixmaterial in-situ gebildet werden können. Dieses Verfahren ist für Bauteile komplexer Geometrie ungeeignet, da große Partikel feine Lüftungskanäle in den

zu beschichtenden Bauteilen verstopfen können und es in Kavitäten und Hohlräumen zu einem sehr ungleichmäßigen Partikeleinbau kommt. Der Partikeleinbau auf elektrophoretischem Weg hingegen ermöglicht vor allem für Partikel im Nanometerbereich einen sehr homogenen Partikeleinbau sowie eine gleichmäßige metallische Schichtabscheidung.

2.5.3 Einfluss der Partikeleigenschaften auf das Co-Abscheidungsverhalten

Die Co-Abscheidung von Partikeln mittels galvanischer und außenstromloser Verfahren ist ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von partikelverstärkten Schichten [117–120]. Im Vergleich zu reinen metallischen Beschichtungen können durch die Schichtmodifikation mit Partikeln interessante Materialeigenschaften erreicht werden. Durch die Einbringung von Hartpartikeln wie Al_2O_3 , SiC, WC oder Diamant können sehr verschleißbeständige Oberflächen hergestellt werden [117,121–123]. Ferner sind Verbundschichten etabliert, die schmierende Stoffe wie PTFE, MoS_2 oder Graphit enthalten [124,125]. Vergleichsweise seltener werden durch gezielte Einbringung von Seltenerdelementen (REE, engl.: rare-earth elements) sehr oxidationsbeständige Oberflächen erzeugt [126], da hierfür nach aktuellem Stand der Technik zu meist HVOF, VPS, APS, oder EB-PVD genutzt werden [100,127,128].

Obwohl die zur Co-Abscheidung genutzten Partikel stofflich sehr unterschiedlich sind, sind nicht alle Materialien zur galvanischen Co-Abscheidung geeignet. Chemische Reaktionen zwischen den Partikeln und dem Elektrolyten, wie die Reaktion von Alkalimetalloxiden mit wässrigen Medien und einer damit verbundenen Alkalisierung des Elektrolyten, führen zu einer Überschreitung des pH-Arbeitsbereiches der sauren Elektrolyte. Ab einem pH-Wert von über 4 kommt es sukzessiv zu einer Passivierung der Anoden [129], und ab einem pH-Wert von 5,5 zur Bildung von Nickel(II)-hydroxid [130], wodurch die Schichtabscheidung negativ beeinflusst wird. Außerdem haben die metrischen Partikeleigenschaften wie die spezifische Dichte (Flotation/Sedimentation) oder die Partikelgröße einen sehr großen Einfluss auf die Co-Abscheidung sowie die Verteilung der Partikel in der Beschichtung [119,131,132]. Diverse Studien haben gezeigt, dass das Abscheidungsverhalten von chemisch beständigen Partikeln mittels galvanischer Verfahren nicht nur von den chemischen und metrischen Eigenschaften, sondern von deren Ladung in wässriger Lösung – dem Zeta-Potential – abhängig ist [121,133,134].

2.5.4 Das Zeta-Potential

Kolloidale Teilchen in einer flüssigen Umgebung bilden eine Kolloiddispersion. Abhängig von der Art der Teilchen können diese Dispersionen entweder stabile Dispersionen ausbilden oder aufgrund von Partikelagglomeration ausflocken. Das Verhalten von Kolloiden kann durch gezielte Anpassung des Dispersionsmediums entsprechend dem jeweiligen Anwendungszweck angepasst werden. Durch Erhöhung der Abstoßungskraft zwischen den Partikeln kann die sterische Hinderung verstärkt werden, wodurch die Van-der-Waals-Kräfte überwunden werden und die Dispersion stabiler wird. Sobald jedoch die sterische Hinderung geringer ist als die auftretenden Van-der-Waals-Kräfte, neigt die Dispersion zur Partikelagglomeration. Dies führt zur Instabilität der Kolloiddispersion und die Partikel neigen zur Ausflockung und Sedimentation [135]. Die sterische Hinderung wird im Modell von Stern durch die Anlagerung von Ionen als Doppelschicht um die geladenen Kolloidpartikel erklärt. Dies bewirkt, dass die Gesamtladung der Kolloiddispersion aufgrund des Ladungsausgleichs neutral ist. Wenn ein Kolloidteilchen eine negative Ladung aufweist (siehe Abbildung 11), werden positiv geladene Kationen durch die die als Nernst-Potential bezeichnete Oberflächenladung angezogen, wodurch diese fest an der Oberfläche des Partikels gebunden werden.

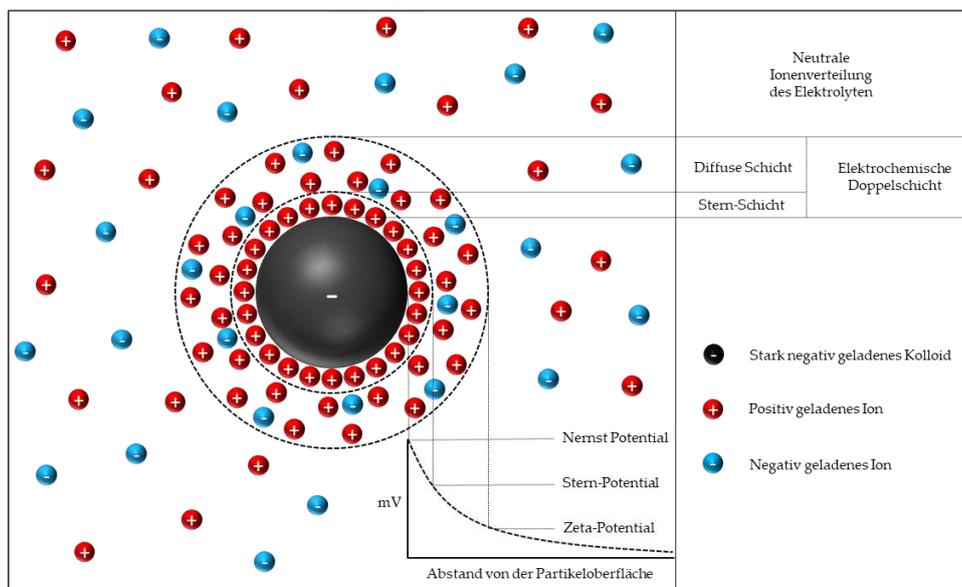


Abbildung 11: Schematische Darstellung und Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht eines negativ geladenen Kolloidteilchens in einer wässrigen Lösung, verändert nach [136].

Diese Schicht wird als Stern-Schicht bezeichnet. An dieser fest anhaftenden Stern-Schicht werden aufgrund der nicht ausgeglichenen negativen Oberflächenladung

weitere Kationen angelagert. Die angelagerten Kationen bilden die diffuse Schicht aus, bis ein Gleichgewicht mit der Kationenkonzentration der Kolloiddispersion eingestellt und die Oberflächenladung ausgeglichen ist. Durch Partikelbewegung, die entweder thermisch oder mechanisch induziert sein kann, entstehen Scherkräfte, die ein Ungleichgewicht in der Ionenverteilung der diffusen Schicht bewirken. Dadurch entsteht ein elektrokinetisches Potential zwischen der Partikeloberfläche und dem umgebenden Medium. Wenn ein elektrisches Feld zwischen zwei Elektroden angelegt wird, werden die Kolloidpartikel aufgrund dieses Potentials, wie in Abbildung 12 dargestellt, in Bewegung versetzt. Die dabei induzierte Partikelbewegung der Kolloidteilchen wird als Elektrophorese bezeichnet. Die Bewegung der Partikel hängt von Faktoren wie der Dielektrizitätskonstanten und der Viskosität des umgebenden Mediums sowie dem elektrischen Potential zwischen der Grenze der Sternschicht und der diffusen Schicht und dem umgebenden Medium ab. Dieses Potential wird als Zeta-Potential bezeichnet. Aufgrund der unterschiedlichen Dichte der Ionenwolken um die Partikel und der daraus resultierenden Ladungsunterschiede zum Medium hängt das Zeta-Potential von einer Vielzahl von Einflussfaktoren ab. Diese hängen sowohl von den Partikeln selbst als auch von dem sie umgebenden Medium ab. Dadurch kann es entweder zur Agglomeration durch Erhöhung der Van-der-Waals-Kräfte oder aber zur Abstoßung durch ein hohes Zeta-Potential der Partikel kommen.

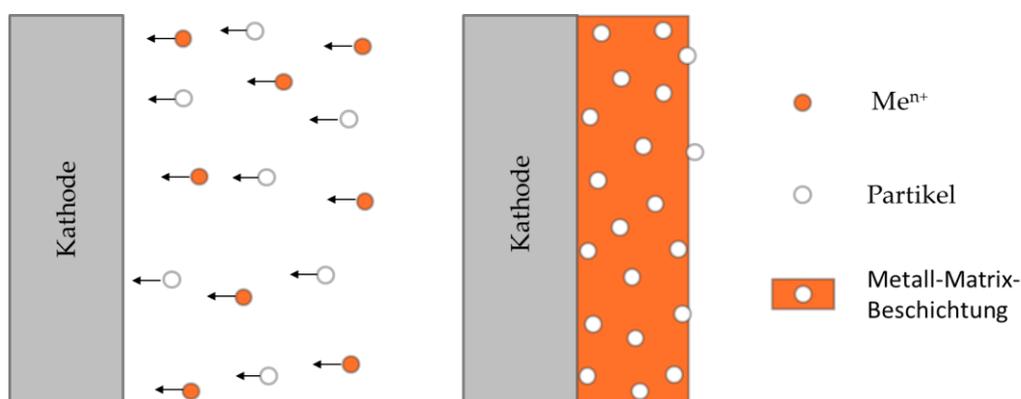


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Co-Abscheidung von Metallionen und Partikeln mit positivem Zeta-Potential an einer Kathode. Auf die Darstellung der Anode wurde zur besseren Übersicht verzichtet, verändert nach [137].

Technisch genutzte Elektrolyte werden in einem für die Abscheidung optimalen pH-Wert und einer optimalen Elektrolytkonzentration bzw. Ionendichte betrieben. Sowohl der pH-Wert als auch die Ionendichte der Elektrolyte beeinflussen die Dicke

und das Potential der diffusen Schicht. Durch eine Veränderung des pH-Wertes kann sogar eine Umkehr des initialen Zeta-Potentials herbeigeführt werden kann (siehe Abbildung 13), wodurch die Richtung der elektrophoretischen Bewegung des Partikel in einem elektrischen Feld umgekehrt wird. Nahe des Umkehrpunkts, dem isoelektrischen Punkt (IEP), nimmt die Kolloidstabilität ab, da aufgrund des fehlenden Potentials der Kolloidteilchen keine sterische Hinderung mehr auftritt und aufgrund der großen Oberfläche der Kolloidteilchen im Mikro- oder Nanobereich die Van-der-Waals-Kräfte überwiegen. Die Partikeldispersion wird instabil und es kommt zur Sedimentation der Partikel [138]. Neben dem pH-Wert des Elektrolyten kann auch chemische Instabilität der Partikel eine Koagulation der Partikel verursachen. Eine Abnahme des Zeta-Potentials kann mitunter durch eine zu hohe Ionenkonzentration des Elektrolyten auftreten, wodurch die Ionenwolke um die Partikel stark komprimiert wird und es zu einer Abnahme des Zeta-Potentials kommt.

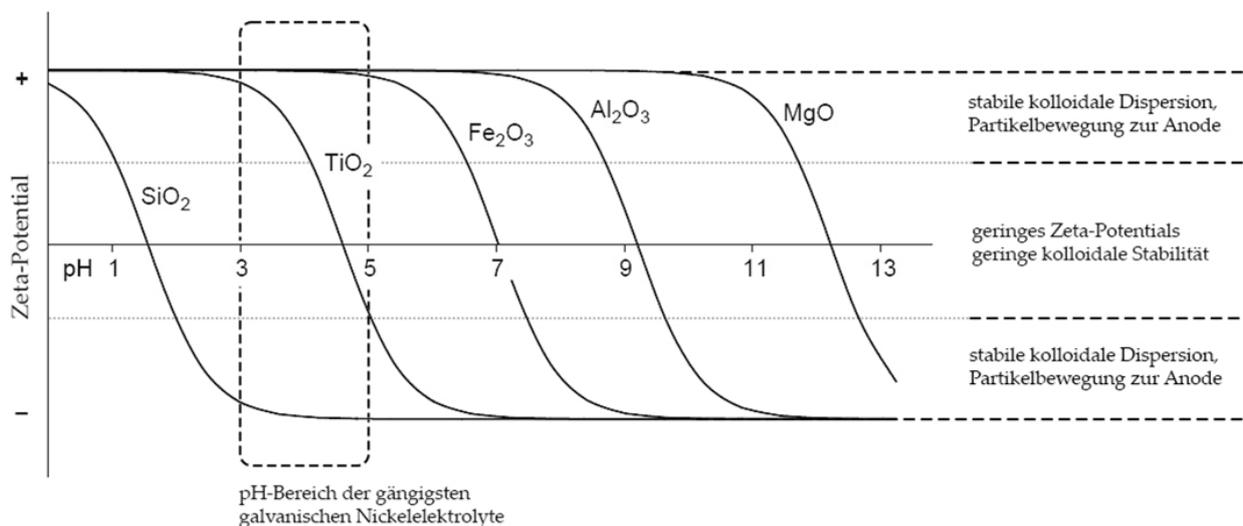


Abbildung 13: Idealisiertes Schaubild des pH-abhängigen Zeta-Potentials von Partikeln, deren Stabilitäten und Co-Abscheidungsverhalten in einem Nickelsulfamat Elektrolyten [139], angepasst nach [140]. Trotz eines hohen Zeta-Potentials von MgO ist dieses nicht mittels galvanischer Co-Abscheidung in eine Beschichtung einbringbar, da das Oxid in wässrigen Medien als Base reagiert.

Das Zeta-Potential darf somit nicht als feste Materialeigenschaft der Partikel angesehen werden, da es von der Art des Umgebungsmediums, dessen pH-Wert und dessen Ionenkonzentration abhängig ist und stark variieren kann [141]. Obwohl niedrige Metallsalzkonzentrationen die Metallschichtbildung durch hohe Wasserstoffbildung mit einhergehender Bildung von Nickelhydroxid negativ beeinträchtigen, bewirken niedrige Ionengehalte eine Erhöhung der Partikelbewegung im elektrischen Feld. Die Elektrolytzusammensetzung muss daher für eine erfolgreiche Co-

Abscheidung an die Partikel und deren Kolloidstabilität bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der Abscheidungsqualität angepasst werden.

2.5.5 Gefüge und Eigenschaften von partikelverstärkten Schichten

Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe zeigen aufgrund der Partikel in der Metallmatrix eine erhöhte Beständigkeit gegen Verschleiß sowie verbesserte mechanische Eigenschaften. Die gesteigerte Beständigkeit gegenüber Verformung und Verschleiß resultiert aus verschiedenen Verstärkungsmechanismen. Dazu gehören der Kraftübertragungseffekt, der Hall-Petch-Effekt, der Orowan-Effekt sowie Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten der Partikel und der Metallmatrix. Die hohe Härte der keramischen Partikel in der Metallmatrix führt dazu, dass bei Beanspruchung des Schichtsystems Kraftübertragungseffekte von der Metallmatrix auf die Hartpartikel auftreten. Dies wiederum erhöht die Festigkeit des gesamten Schichtsystems [142]. Neben Kraftübertragungseffekten zeigt die Korngröße einen großen Einfluss auf die Widerstandsfähigkeit gegen Verformung in der Schicht oder im Werkstoff. Dies ist zum einen auf die erhöhte Anzahl an Korngrenzen zurückzuführen und zum anderen auf unterschiedliche Kristallorientierungen benachbarter Körner. Zudem trägt die hohe Anzahl an Gitterstörungen dazu bei Versetzungsbewegungen im Schichtsystem zu behindern und somit den Spannungsintensitätsfaktor zu reduzieren. Die Hall-Petch Gleichung 2.10 setzt dabei den Festigkeitsunterschied $\Delta\sigma$ mit der durchschnittlichen Korngröße d in Bezug:

$$\Delta\sigma = \frac{k}{\sqrt{d}} \quad 2.10$$

wobei k der Korngrenzwiderstand ist.

Die in der Metallmatrix enthaltenen Partikel wirken dabei als Fixierungspunkte und beeinflussen das Kristallwachstum, was zur Verfeinerung der Kornstruktur führt. Entscheidende Faktoren, die den Grad der Kornverfeinerung beeinflussen, sind geringe Durchmesser der Partikel sowie der Anteil der Volumenfraktion der Partikel in der Matrix [142]. Zusätzlich zur Kornfeinung tragen die Partikel selbst zur Hinderung von Versetzungsbewegungen bei. Die Versetzungsbewegungen werden um die inkohärenten Partikel herumgeführt, was zu einer Absenkung der Versetzungsenergie führt. Dieses Phänomen wird als Orowan-Effekt bezeichnet und zeigt sich in

Verbundwerkstoffen durch sichtbare Versetzungsringe um die Partikel [143]. Unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der Partikel und der Metallmatrix führen bei Temperaturänderung zudem zu geometrisch notwendigen Versetzungen in der Metallmatrix, was zu einer weiteren Aufhärtung des Schichtsystems führt [142,144–146]. Die Versetzungsdichte ist dabei proportional zur Festigkeit des Werkstoffs. Durch die Fixierung der Korngrenzen durch die Partikel wird die Ostwaldreifung unterdrückt, wodurch die Kornfeinung auch bei hohen Temperaturexpositionen stabilisiert wird. Trotz der positiven Auswirkungen der erhöhten Korngrenzen auf die Härte bei Raumtemperatur zeigt sich bei mechanischer Belastung ein negativer Einfluss auf das Kriechverhalten bei hohen Temperaturen, da die vermehrten Korngrenzen die Gleitebenen indizieren. Aus diesem Grund ist dieser Typ von Verbundwerkstoff für Hochtemperaturanwendungen eher als Beschichtung geeignet, während er als Werkstoff für kriechfeste Bauteile wie Turbinenschaufeln weniger geeignet ist. [147].

3 Problemstellung und Zielsetzung

Die stetig wachsende Nachfrage nach effizienzsteigernden Prozessumgebungen bringt Werkstoffe wie Nickelbasislegierungen an die Grenzen ihres Einsatzbereiches. Aufgrund stark variierender Oberflächentemperaturen auf den Turbinenschaufeln kommt es örtlich zu unterschiedlichen Angriffsmechanismen, welche sowohl durch Heißgaskorrosion als auch durch Oxidation verursacht werden können. Da die mechanische Stabilität durch ein bewusst eingestelltes mikrostrukturelles Gefüge erreicht wird, ist die Zugabe von stabilen Oxidbildnern zum Schutz vor Korrosion und Oxidation begrenzt. Dieser wird in der Regel durch Chrom oder Aluminium erreicht. Bei der Verbrennung von vanadiumhaltigen Schwerölen sind die Bauteile besonders stark von Heißgaskorrosion betroffen, da Vanadium die Schmelztemperatur von Natriumsulfaten auf bis zu 525 °C senken kann, und somit bereits hohe Korrosionsraten bei niedrigen Temperaturen auftreten.

Mit einer gezielten Anpassung der Oberfläche soll durch die Aufbringung einer Beschichtung sowohl die mechanische Integrität der Bauteile als auch die Beständigkeit gegenüber atmosphärischen Angriffen stark verbessert werden.

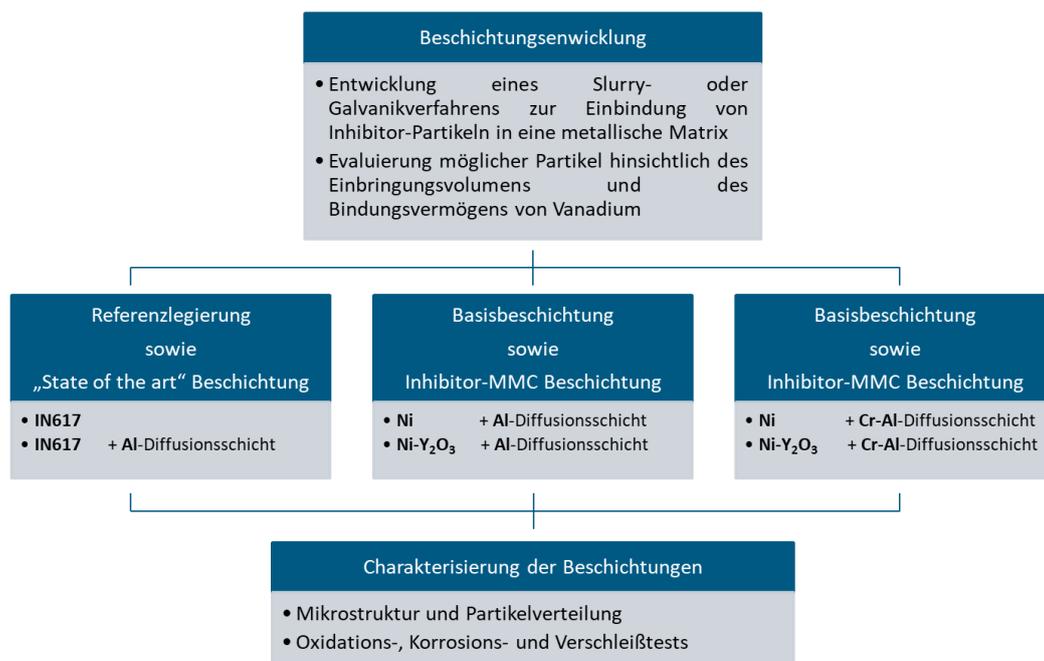


Abbildung 14: Übersicht über die gesetzten Haupt- und Zwischenziele der Arbeit. Die entwickelten Schichtsysteme sind hier zur besseren Übersichtlichkeit dargestellt um die spätere Testmethodik zu verdeutlichen. Basisschichtsysteme (ohne Partikel) wurden ebenso wie MMC-Beschichtungen hergestellt um den Einfluss der Partikel im Schichtsystem sichtbar machen zu können.

Neu ist, dass die Beschichtung durch Einbringung von Inhibitoren die Ausbildung der hochaggressiven $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ Eutektika oberflächennah unterbinden kann. Dadurch steigen die Bauteillebensdauer sowie die Effizienz der Anlagen. Als Hauptziel wurden neben der Beschichtungsentwicklung die Zwischenziele der Oxidations-, Korrosions- und Verschleißbeständigkeit definiert. Diese sind in Abbildung 14 schematisch aufgeführt.

4 Experimentelle Vorgehensweise

4.1 Grundwerkstoff

Die in dieser Arbeit gewählten Grundwerkstoffe bestanden zum einen aus der austenitischen Nickelbasislegierung INCONEL® 617 (IN617, 2.4663) mit den Dimensionen 15 x 6 x 6 mm, sowie aus reinem (99,8 %) Nickel mit den Dimensionen 15 x 15 x 1 mm. Die nominelle Zusammensetzung der Legierung IN617 ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Nominelle Zusammensetzung in des Nickelbasis Grundwerkstoffs IN617, angegeben in Gew.-% [148].

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Co	Cu	Mo	Ti	Al	P	S	B
Alloy 617 (Gew.-%)	Bal.	20- 23	0- 2	0,05- 0,1	0- 0,7	0- 0,7	10- 13	0- 0,5	8- 10	0,2- 0,5	0,6- 1,5	0- 0,012	0- 0,008	0- 0,006

Die Nickelbasislegierung ist eine Nickel-Chrom-Kobalt-Molybdän Legierung und findet aufgrund der hohen Oxidations- und Korrosionsresistenz Einsatz in Ultra-Supercritischen Dampfkraftwerke (USC)-Anlagen als auch in stationären Gasturbinen bei einer maximal zugelassenen Temperatur von bis zu 1100 °C Anwendung [149]. Die Kriechbeständigkeit beruht bei dieser Legierung hauptsächlich auf der Ausscheidungshärtung durch $M_{23}C_6$ Karbide, sowie auf der Mischkristallhärtung des Nickelbasiswerkstoffes durch Kobalt und Molybdän. Aufgrund der hohen Kriechbeständigkeit dieses Werkstoffs und der hohen Eignung für schwerölbetriebene stationäre Gasturbinen, wurde diese Legierung als Grundwerkstoff im unbeschichteten Zustand als Referenz für die aufgetragenen Schutzschichten genutzt.

Neben der Legierung IN617 wurde zudem reines Nickel (99,8 %) als Substrat für Beschichtungen genutzt, um grundlegende Diffusions- und Beschichtungsexperimente durchzuführen und gleichzeitig gewährleisten zu können, dass keine Substratelemente durch Interdiffusion bei Wärmebehandlungen oder Packzementierungen zu ungewünschten Ausscheidungen oder Phasenbildungen in der Beschichtung führen. Eine Übersicht der verwendeten Grundwerkstoffe kann Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 3: Übersicht über die verwendeten Grundwerkstoffe und deren Oberflächenbehandlungsparameter, aufgeteilt nach Versuchsaufbau.

	Oxidation	Korrosion	Verschleiß
Grundwerkstoff	IN617	IN617	IN617 / Nickel 99,8 %
Probengeometrie	15 x 6 x 6 mm	15 x 6 x 6 mm	15 x 15 x 1 mm
Oberflächenbehandlung vor Beschichtung	geschliffen, 320 grit	geschliffen, 320 grit	geschliffen, 320 grit
Oberflächenbehandlung für Versuchsaufbau	wie beschichtet	wie beschichtet	geschliffen, 1200 grit

4.2 Partikelauswahl

In dem in dieser Arbeit entwickelten Beschichtungsverfahren fanden lediglich Partikel Anwendung, die sowohl einen in der Literatur beschriebenen positiven Effekt auf die Heißgaskorrosion hatten als auch kommerziell in ausreichender Reinheit und Korngröße verfügbar waren. Eine Übersicht dieser Partikel ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Gegenüberstellung der Eigenschaften ausgewählter Partikel für die Inhibition aggressiver, vanadiumhaltiger Salzschnmelzen.

Partikel	Vorteil	Nachteil
Alkalimetalloxide	+ bereits zur Minderung von Heißgaskorrosion in Treibstoffen genutzt + positives ζ -Potential	- führen zu starkem Anstieg des pH-Wertes in wässrigen Medien - bekannte Nebenreaktion mit Schwefel
Silizium (-oxid, -karbid)	+ inert + hohe Härte + hohe Temperaturbeständigkeit	- keine Bindung von V_2O_5 - negatives ζ -Potential - als Reinelement schmelzpunktsenkend
Magnesiumsilikat (Talk)	+ stabil in wässrigen Medien	- thermischer Zerfall bei Temperaturen > 800 °C - hydrophob - leichte Reaktion bei sauren pH-Werten - ζ -Potential aufgrund der Schichtsilikat-Struktur je nach Ausrichtung leicht positiv oder leicht negativ
Yttriumoxid	+ bereits Bestandteil kommerziell genutzter MCrAlY-Beschichtungen + Verhinderung des V_2O_5 - Na_2SO_4 Eutektikums durch Bindung von V_2O_5 + kommerziell in hoher Reinheit und unterschiedlicher Korngröße erhältlich + stark positives ζ -Potential	- leichte Reaktion in sauren Medien

4.2.1 Zeta-Potential Messungen

Die Messung des Zeta-Potentials der Partikel erfolgte mittels eines Zetasizer (Nano ZS, *Malvern Panalytical*). Hierfür wurden 1,75 ml Einwegküvetten mit einer wässrigen, kolloidalen Lösung der Partikel befüllt. Die Messungen wurden in entionisiertem Wasser bei pH 7 durchgeführt, da sämtliche Säuren oder Basen unterschiedliche Einflüsse auf das Zeta-Potential haben können. Hierbei sei erwähnt, dass das Zeta-Potential mit abnehmendem pH-Wert tendenziell ansteigt und für eine stabile kolloidale Dispersion sowie eine gute elektrophoretische Mobilität in Richtung der Kathode ein Zeta-Potential größer als +30 mV erforderlich ist [150].

Da die Messung lichtoptisch erfolgt, war die Menge der Partikel in der kolloidalen Lösung stark von der Partikelart abhängig und wurde aus einer initialen Lösung so weit verdünnt, bis eine leicht milchige, lichtdurchlässige Lösung entstand. Die Messung des Zeta-Potentials erfolgte durch ein angelegtes elektrisches Feld in der Küvette, wodurch die Partikel abhängig von ihrem Zeta-Potential in Bewegung versetzt werden. Mittels dynamischer Lichtstreuung wurde diese Bewegung über 3 Messungen mit 4 Durchgängen pro Messung aufgenommen und geräteintern das Zeta-Potential in Abhängigkeit des elektrischen Feldes in mV nach dem Smoluchowski-Modell [151] berechnet. Die messbare Partikelgröße betrug 0,3 nm bis 10 μm .

4.3 Beschichtungsverfahren

4.3.1 Schlickerbeschichtung

Die Herstellung der Schlickerbeschichtungen erfolgte durch den Auftrag eines kolloidalen Metallpulver-/Inhibitor-Gemischs und einem Binder auf Basis von Polyvinylalkohol (PVA) auf das metallische Substrat. Der PVA-Binder diente hierbei sowohl zur Verbesserung der Kolloidstabilität als auch nach der Trocknung dessen zur besseren Anhaftung der aufgetragenen Metallpulverschicht auf dem Substrat. Die Bildung der Diffusionsschicht zwischen dem metallischen Substrat und dem aufgetragenen Metallpulver erfolgte im Anschluss durch eine Wärmebehandlung in einem Rohrofen in einer Argon + 5 Vol.-% H_2 Atmosphäre. Hierbei wurden für Aluminiumschlicker 800 °C und für Chromschlicker 1050 °C genutzt. Die zugrundeliegenden Aktivitäten der Packmischungen wurden mit der Simulationssoftware FactSage™ berechnet.

4.3.2 Galvanische (Co-)Abscheidung

Zur Verbesserung der Schichtanhaftung der galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten wurden die mit Aceton in Ultraschall gereinigten Proben durch die Aufbringung einer Haftvermittlerschicht in einem Nickel-Strike Elektrolyten (150 g/L $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 50 mL/L HCl 32 %) oberflächenaktiviert. Die nachfolgende galvanische (Co-)Abscheidung von Nickel mit und ohne Yttriumoxid erfolgte in einem beheizten Ultraschallbad (Elmasonic S 30 H, *Elma Schmidbauer GmbH*) unter Verwendung eines galvanostatisch betriebenen Potentiostaten (PARSTAT MC200, *AMETEK Scientific Instruments*). Der schematische Aufbau kann Abbildung 15 entnommen werden.

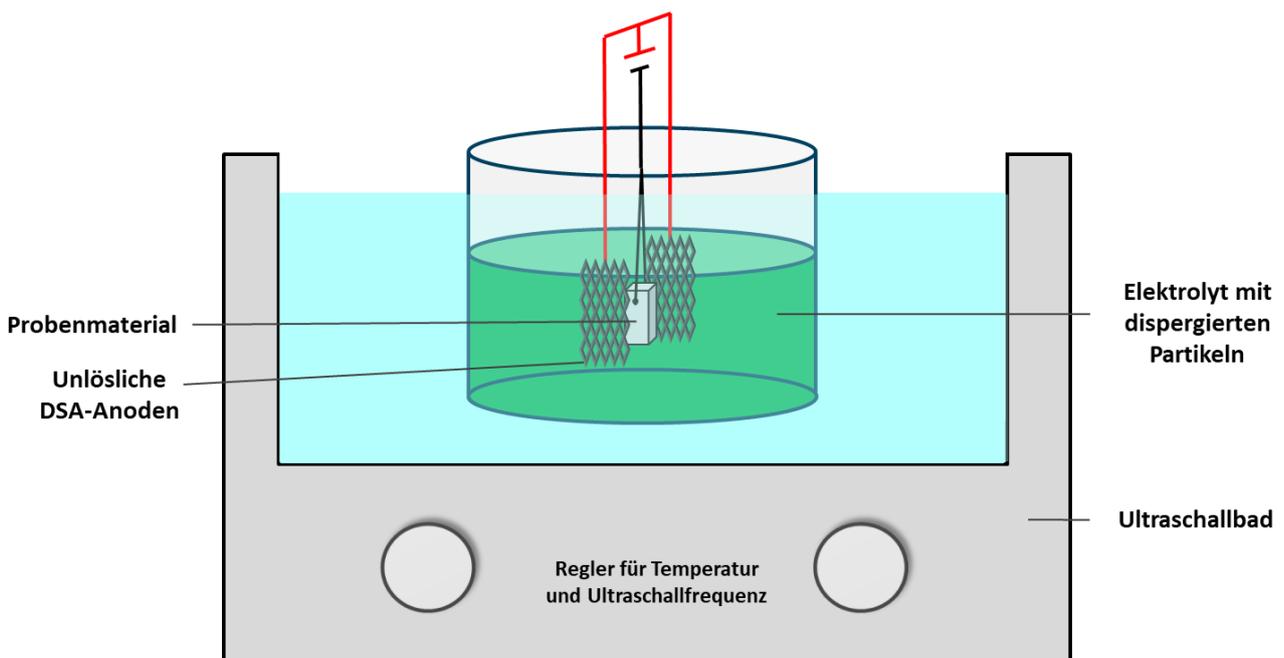


Abbildung 15: Schematischer Versuchsaufbau der galvanischen Abscheidung in einem Ultraschallbad [139]. Die Temperatur des Bades sowie die Ultraschallfrequenz (kontinuierlich oder sweep) waren an unterschiedliche Elektrolyte und Co-Abscheidungsbedingungen anpassbar.

Für die Abscheidung wurden zwei unlösliche, dimensionsstabile Anoden (DSA-Anoden) genutzt und für die Abscheidung mit einer Stromdichte von 3 A/dm^2 über 2 h in einem 300 g/L Nickelsulfamat (*Alfa Aesar*), 30 g/L Borsäure (*Sigma-Aldrich*) Elektrolyten betrieben.

4.3.3 Pulverpack

Die Anreicherung des Grundwerkstoffs, des reinen Nickels sowie der galvanisch aufgetragenen Ni- Y_2O_3 Dispersionsschichten mit Chrom und/oder Aluminium erfolgte mittels des Packzementierungsverfahrens (siehe Abbildung 16).

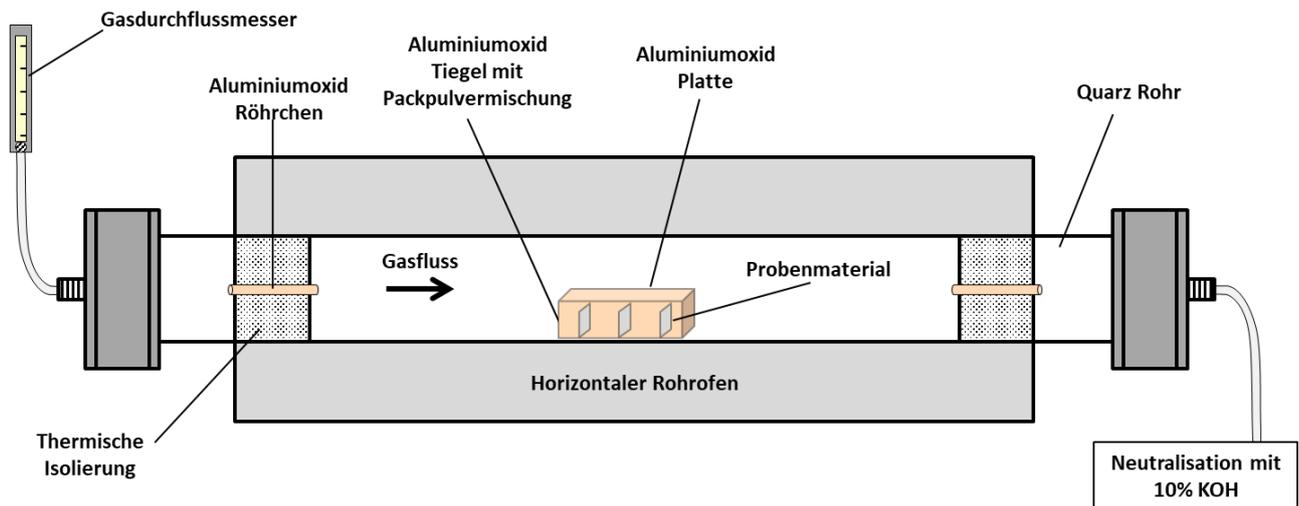


Abbildung 16: Schematischer Aufbau der Packzementierungsanlage mit Proben in einem Aluminiumoxid Tiegel.

Für die Herstellung der Chromdiffusionsschichten wurde eine Pack-Zusammensetzung von 20 Gew.-% Cr, 1 Gew.-% NH_4Cl und 79 Gew.-% Al_2O_3 gewählt, die bei einer Temperatur von $1050\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Dauer von 4 h in einer Argon + 5 Vol.-% H_2 Atmosphäre durchgeführt wurde. Die Anreicherungen mit Aluminium erfolgten mit einer Zusammensetzung von 20 Gew.-% Al, 1 Gew.-% NH_4Cl und 79 Gew.-% Al_2O_3 , die bei einer Temperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Dauer von 4 h durchgeführt wurde. Die gewählten Parameter wurden dabei für die Aluminium-Packzementierungen gezielt auf eine hohe Aktivität abgestimmt, um den Anteil der Auswärtsdiffusion möglichst gering zu halten. Eine Übersicht über die unterschiedlichen Beschichtungen und deren Herstellungsabläufe ist schematisch in Abbildung 17 dargestellt.

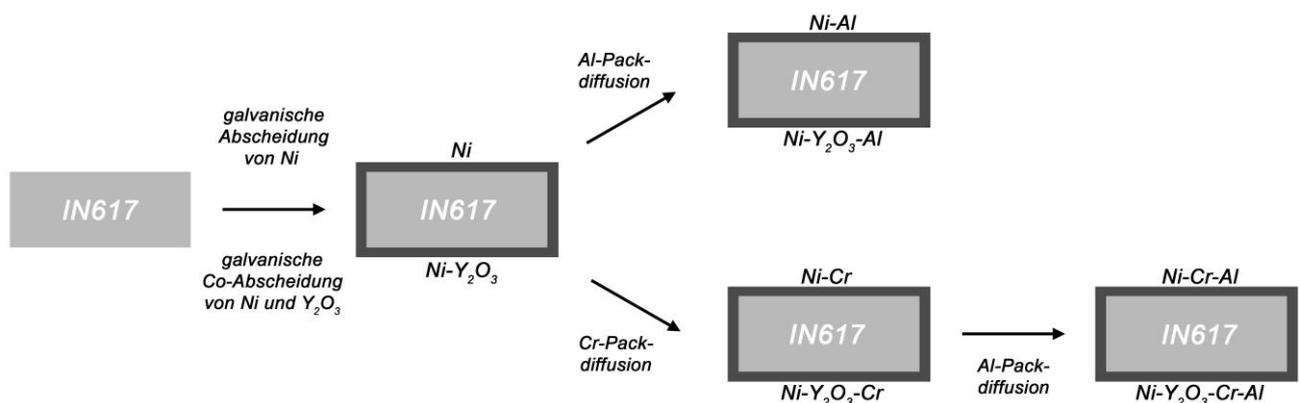


Abbildung 17: Übersicht über die Beschichtungsabläufe und den daraus folgenden Beschichtungen.

4.4 Mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung

Die erste optische Charakterisierung und Beurteilung der Oberflächen, Querschliffe und Verschleißspuren erfolgte mittels Lichtmikroskopie (DMC 4500 an DMLA, *Leica*; DMC 2900 an MZ 16 A, *Leica*). Die eingebetteten und polierten Proben wurden zudem mittels Rasterelektronenmikroskopie (FlexSEM 1000, *Hitachi*; FE-SEM SU5000, *Hitachi*) untersucht, wobei an letzterem die EBSD-Analysen zur Untersuchung der Mikrostrukturen durchgeführt wurden. Die Aufnahme der Oberflächenrauigkeiten und Verschleißprofile erfolgten mittels eines Profilometers (Marsurf GD26, *Mahr*). Weiterführende Untersuchungen wurden an der Elektronenstrahlmikrosonde (JXA-8100, *Jeol*) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung für Linescans und Elementverteilungsbilder betrug 15 kV mit einem Strahlstrom von 30 nA. Die Peak-Messzeit betrug 10 Sekunden mit einer Background-Messzeit von 5 Sekunden. Die Schrittweiten für die Linescans betrugen je nach Größe des gemessenen Bereiches entweder 1 μm oder 2 μm .

Hochaufgelöste Detailuntersuchungen wurden mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt, um die Verteilung von nanoskaligen Yttria-Partikeln zu untersuchen. Die TEM-Proben wurden an einem FEI Quanta 3D-Doppelstrahl-Rasterelektronenmikroskop mittels Focus-Ionenstrahl (FIB) aus der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung entnommen. Die Charakterisierung mittels TEM und Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) mit STEM/EDS wurde mit einem FEI Talos F200X-TEM bei 200 kV durchgeführt. STEM-High-Angle Annular Dark Field (HAADF)-Bilder wurden mit einem Sammewinkel von 18-110 mrad aufgenommen, bei dem sowohl Beugungscontrast als auch Massencontrast vorhanden waren.

Die Mikrohärtigkeit der Beschichtungen sowie des Grundsubstrats wurde mittels Mikrohärtigprüfung nach Vickers (VMHT MOT, *Leica*) bestimmt. Die Prüfung erfolgte durch die Aufbringung der Prüflast von 1 kgf (9,8 N) auf die indentierende Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136°. Für die Ermittlung der Härtewerte der einzelnen Phasen wurde ein Nanoindenter (NHT2, *Anton Paar Group AG*) zur Bestimmung der Nanohärtewerte genutzt. Diese erfolgte an heißeingebetteten Querschliffen, wobei die Indentationshärtigkeit (H_{IT}) sowie der Indentationsmodulus (E_{IT}) unter Anwendung der Oliver & Pharr [152] Methode bestimmt wurden. Die Bestimmung der Härtewerte erfolgte über die Mittelung von mindestens 20

Einzelmessungen, welche in einem Abstand von mindestens 10 μm zueinander aufgenommen wurden. Die genutzte Prüflast betrug dabei 10 mN.

Die Bestimmung des Partikelanteils der galvanisch abgeschiedenen Ni-Y₂O₃-Beschichtungen wurde mittels Schwellenwertanalyse durchgeführt. Hierbei wurden Graustufenbilder der BSE-Aufnahmen (BSE, engl.: back scattered electron) mittels einer Gradiationskurve des Graustufenbildes zu einem Hochkontrastbild umgewandelt und die Präparationskratzer aus dem hochkontrastierten Bild entfernt. Über die Zuordnung der unterschiedlichen Grauwerte zu entweder der metallischen Matrix oder der Partikel erfolgte mittels Schwellenwertanalyse in dem auf ImageJ2 basierenden Programm Fiji die Bestimmung des Partikelanteils in der metallischen Matrix.

4.5 Oxidation

Das Oxidationsverhalten der (MMC-)Beschichtungen sowie des Grundsubstrats wurde isotherm und zyklisch bei jeweils 1100 °C getestet und analysiert. Die Auslagerungstemperatur entsprach dabei der maximal zulässigen Einsatztemperatur des Grundsubstrats IN617, um die Oxidbildungsrate und Interdiffusionsphänomene zu beschleunigen und die Auslagerungsdauer zu verkürzen. Zudem wurde der Einfluss thermisch induzierter Spannungen auf die gebildeten Oxidschichten durch Druckluftkühlung während der einzelnen Zyklen verstärkt. Isotherme Oxidationsversuche wurden im Kammerofen (Typ L5/11, *Nabertherm GmbH*) an Laborluft durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 10 °C min⁻¹ und die Haltedauer bei 1100 °C betrug insgesamt 500 h. Nach jeweils 100 h Perioden wurden die Heizelemente ausgeschaltet und die Proben im abkühlenden Ofen bis auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Mit einer Präzisionswaage (XP205DR, *Mettler-Toledo*) wurden die Proben gewogen und erneut im Ofen bei 1100 °C oxidiert. Die Proben waren dabei mittels Aluminiumoxidstäbchen in einem Rundtiegel aufgehängt, um Proben/Tiegel Kontakt zu vermeiden. Die im Tiegel befindlichen und aufgefangenen Abplatzungen wurden ebenfalls gewogen.

Thermozyklische Auslagerungen erfolgten unter Anwendung der ISO13573:2012 [153] bei 1100 °C für eine Gesamtdauer von 300 h. Die Proben wurden mit den Probenkanten auf Aluminiumoxidkämme positioniert (siehe Abbildung 18), wodurch

die Auflagepunkte der Probe minimiert und zugleich eine homogene Oxidschichtbildung gewährleistet wurde. Zuvor genutzte Aluminiumoxid Tiegel erwiesen sich unter Druckluftkühlung als ungeeignet, da diese aufgrund von thermischen Spannungen zu Spannungsrissen neigten. Die Heißphase der Auslagerung ($t_{\text{heiß}}$) betrug 67 min gemäß der in der ISO-Norm [153] definierten beginnenden Heißphase ab einer Temperatur von $T \text{ (K)} > 0,97 \cdot t_{\text{heiß}}$, welche bei 1100 °C (1373 K) einer Temperatur von 1059 °C (1332 K) entsprach. Die Kaltphase (t_{kalt}) unter Anwendung von Druckluftkühlung außerhalb des Ofens betrug 15 min, wobei die Probenkerntemperatur unterhalb von 50 °C (323 K) gebracht wurde. Die Massenänderung der Proben wurde in einem Abstand von 20 Zyklen mit einer Präzisionswaage (XP205DR, Mettler-Toledo) gemessen.

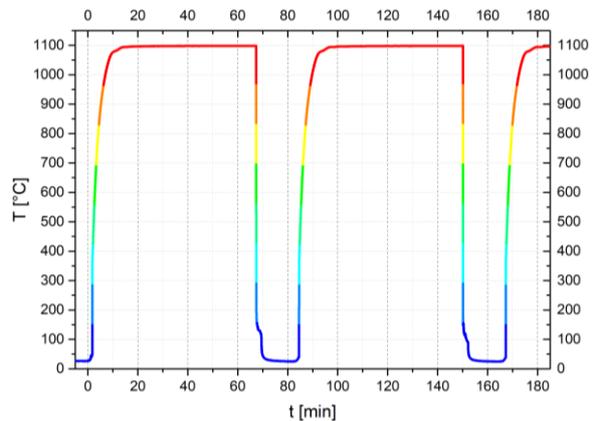
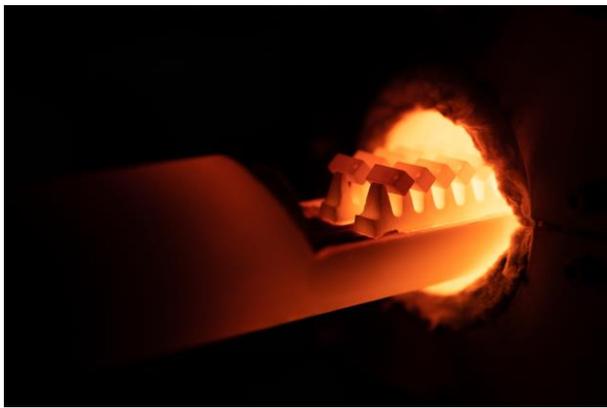


Abbildung 18: Probenanordnung der zyklischen Oxidation vor der Kühlung nach Hochtemperaturexposition von 1100 °C sowie einem Ausschnitt des Temperaturverlaufs in $^{\circ}\text{C}$ über die Zeit in Minuten.

4.6 Korrosion

Eine Gegenüberstellung der Beständigkeit der Nickelbasis Legierung IN617 sowie der darauf aufgetragenen Beschichtungen gegen Heißgaskorrosion wurde mittels definierter Aschemenge pro Oberfläche getestet. Die Asche der eutektischen Zusammensetzung $60\text{V}_2\text{O}_5\text{-}40\text{Na}_2\text{SO}_4$ ($T_{\text{e(V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4)} = 525 \text{ °C}$ [35]) wurde vor dem Auftrag bei 900 °C aufgeschmolzen, anschließend gemahlen und die Zusammensetzung mittels EDX überprüft. Die aufgetragene Aschemenge wurde dabei auf 30 mg/cm^2 definiert und an die berechneten CFR für vanadiumhaltige Schwerölverbrennung von Hancock et al. [33,38] angenähert. Die berechnete und aufgetragene Menge Vanadium entsprach dabei einer Vanadium Konzentration im Schweröl von etwa $0,5 \text{ ppm}$. Jedoch überstieg sowohl die initial aufgetragene Menge Asche in den ersten Stunden

die der realen Bedingungen, zudem entsprach die Asche bereits der eutektischen Zusammensetzung und war daher weitaus korrosiver als unter realen Ablagerungsbedingungen aus dem Heißgas.

Um den Einfluss der Aschebeläge auf die Heißgaskorrosion im Vergleich zur reinen atmosphärischen Interaktion bestimmen zu können, wurden die Aschebeläge wie in Abbildung 19 dargestellt, lediglich auf einer Hälfte der Probe aufgetragen.

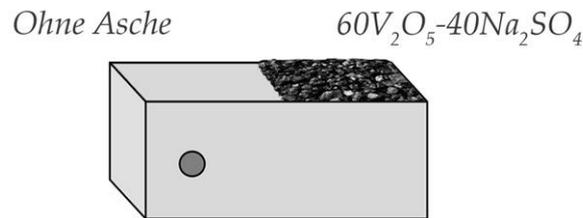


Abbildung 19: Schematische Skizze der Heißgaskorrosionsversuche mit aufgetragenen Ascheablagerungen.

Auslagerungen des Grundwerkstoffs sowie darauf aufgetragenen Beschichtungen fanden bei 700 °C in synthetischer Luft und 0,1 % SO₂ für eine Gesamtdauer von 150 h mit einer Aschekonzentration von 30 mg/cm² statt. Die Aufträge von 30 mg/cm² fanden dabei alle 50 h durch Unterbrechung der Ofenbeheizung statt, um eine kontinuierliche Ascheablagerung wie im Betrieb von schwerölbetriebenen Turbinen zu simulieren. Anhand der Querschliffe konnte der korrosive Angriff der Probe metrisch ermittelt werden. Hierzu wurde der nicht aschebedeckte Bereich der Probe als Referenzhorizont genutzt und die Tiefe des Angriffs unter der Aschebedeckung in einem Raster mit einem Abstand von 100 µm gemessen. Die gemessenen Korrosionsabträge wurden anschließend anhand deren Größe sortiert und mittels einer kumulativen Wahrscheinlichkeitsfunktion dargestellt. Die diskrete Verteilungsfunktion gibt dabei an, mit welcher Wahrscheinlichkeit (x) eine Fläche einen tieferen Korrosionsangriff (y) erfahren hat als der betrachtete Wert x. Durch die graphische Darstellung dieser Verteilungsfunktion kann zudem eine Abschätzung über das Ausmaß des korrosiven Angriffs getroffen werden, da geringe Steigungen der Kurve einen homogenen Angriff und stark steigende Kurven einen hohen Pitting-Angriff aufzeigen. Aufgrund der Möglichkeit den Typ des Angriffs schnell verstehen zu können, ist diese Methodik in der Forschung der Hochtemperaturdegradation weit verbreitet [154–160].

4.7 Bestimmung des Verschleißverhaltens

Das Verschleißverhalten der Legierungen sowie der darauf aufgetragenen Beschichtungen wurde mittels „ball-on-disk“ Verfahren gemäß der ASTM G99-17 durchgeführt [161]. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Tribometer (T50, Nanovea Inc.) mit Hochtemperaturofen genutzt, welcher in Abbildung 20 während eines Hochtemperaturtests dargestellt ist. Die Proben wurden hierfür auf den Probenteller aufgebracht und die im Stift montierte Aluminiumoxidkugel 5 mm von der Probenmitte entfernt, um bei Rotation der Probe gegen den mit 10 N belasteten Reibpartner eine Verschleißspur von 10 mm Durchmesser zu erhalten. Eine Übersicht über die Versuchsparameter kann Abbildung 21 entnommen werden.

Während des Versuchs wurde mittels einer im Tribometer-Arm befindlichen Kraftmessdose der in-situ auftretende Reibungskoeffizient aufgezeichnet. Der resultierende volumetrische Verschleißverlust wurde nach dem Verschleißtest über zweidimensionale Querschnittprofile der Verschleißspur und dem Umfang der Verschleißspur berechnet und zur allgemeinen Vergleichbarkeit als spezifischer Verschleißkoeffizient K nach Gleichung 4.1 berechnet und in der Einheit mm^3/Nm angegeben:

$$K = \frac{A_{VS} 2\pi r_{VS}}{F d_{VS}} \quad 4.1$$

mit dem Querschnitt der Verschleißspur A_{vs} , dem Radius der Verschleißspur r_{vs} , der aufliegenden Kraft F sowie der Verschleißdistanz d_{vs} .

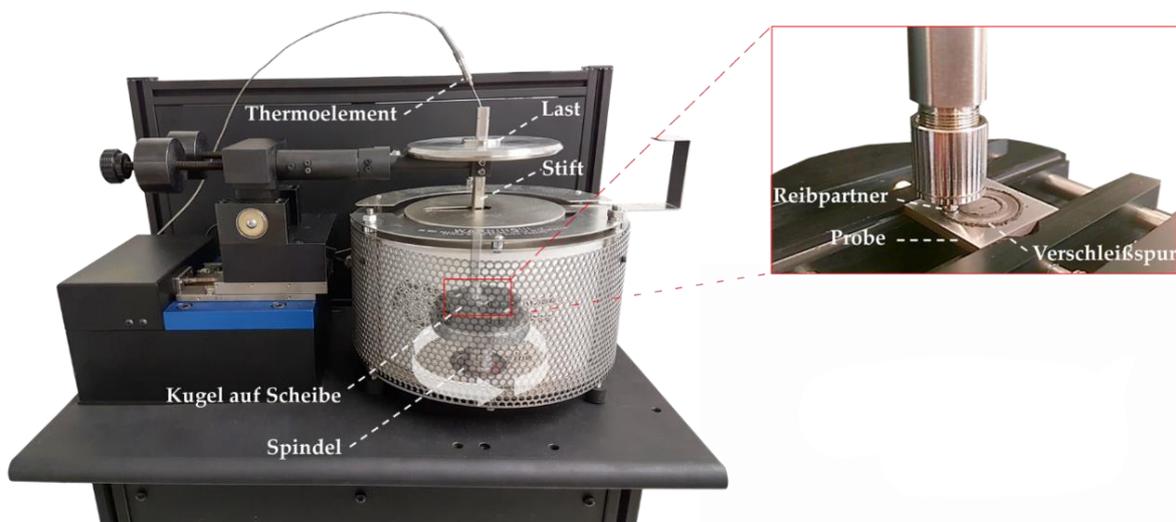


Abbildung 20: Versuchsaufbau in einem Hochtemperaturtribometer T50 der Firma Nanovea Inc. mit Detailaufnahme der Reibpaarung sowie der entstehenden Verschleißspur.

Die dafür benötigten Profile der Verschleißspur wurden mit einem Profilometer (MarSurf Gd 26, *Mahr GmbH*) aufgenommen und über einen Durchschnitt von vier Profilen pro Verschleißspur berechnet.

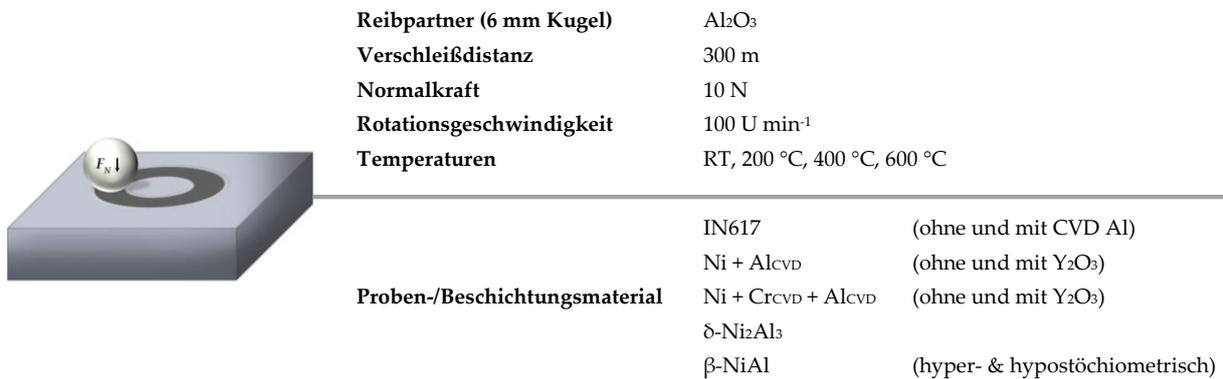


Abbildung 21: Übersicht der gewählten Parameter der Verschleißtests, sowie der getesteten Materialkombinationen von Raumtemperatur bis 600 °C.

Aufgrund der phasenabhängigen Unterschiede der mechanischen Kennwerte in Nickelbasis Werkstoffen und zur Simulation des Einflusses der Aluminiumverarmung auf den Verschleiß, wurden drei Nickelaluminid-Reinphasen mit unterschiedlichen Aluminiumkonzentrationen auf deren Verschleißbeständigkeit getestet (siehe Abbildung 22).

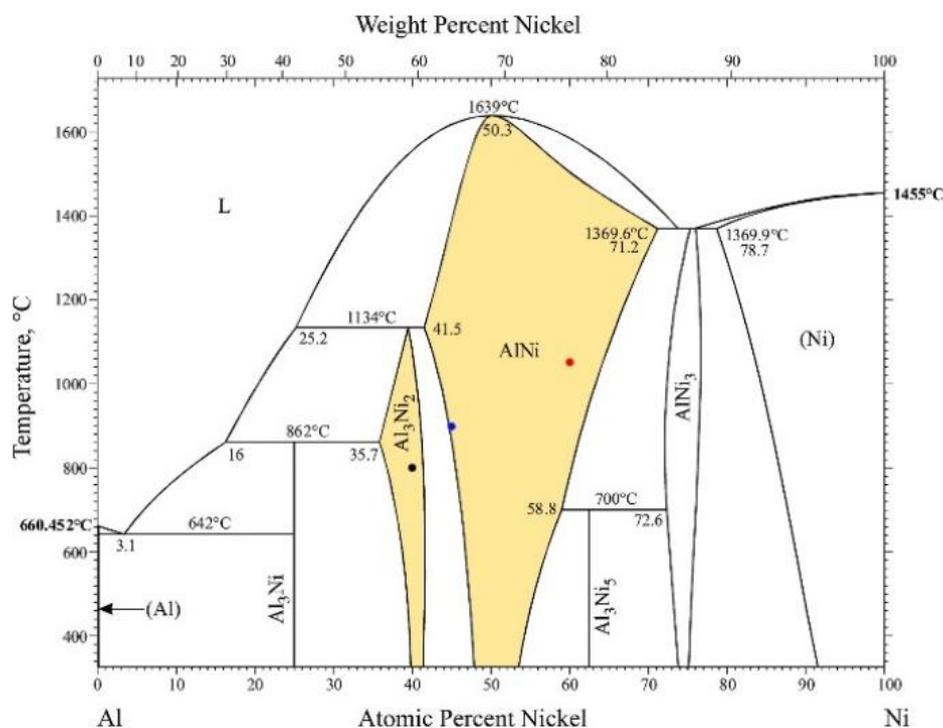


Abbildung 22: Das binäre Ni-Al Phasendiagramm [162] mit hervorgehobenen δ-Ni₂Al₃ und β-NiAl Stabilitätsfeldern sowie die hergestellten Phasen mit jeweiligen Zusammensetzungen unter den jeweiligen Temperaturbedingungen.

Die getesteten Phasen umfassten die δ -Ni₂Al₃ Phase, welche prädominant in Hochaktivitätspackzementierungen abgeschieden wird. Ebenfalls getestet wurden die hyperstöchiometrische β -NiAl Phase, welche meist zu Beginn durch Aluminiumverarmung der δ -Ni₂Al₃ Phase aufgrund von Interdiffusionsprozessen bei Hochtemperaturexposition entsteht, als auch die hypostöchiometrische β -NiAl Phase, welche aufgrund des weiten Stabilitätsfeldes der β -NiAl Phase nach langer Hochtemperaturexposition und weiterer Aluminiumverarmung der Schicht zu erwarten ist. Die Herstellung der beiden β -NiAl Phasen erfolgte durch Wärmebehandlung von δ -Ni₂Al₃ bei 900 °C für 12 h sowie bei 1050 °C für 24 h in einer Ar/5 Vol.-% H₂-Atmosphäre.

5 Ergebnisse

5.1 Beschichtungen

Die in den Unterkapiteln 5.1.1 und 5.1.2 aufgeführten Ergebnisse beschreiben die mittels unterschiedlicher Schlicker-Verfahren oder galvanischen Co-Abscheidungen erzielten Beschichtungen.

5.1.1 Schlicker-Verfahren

Schlicker-Mischungen werden bereits industriell zur Aufbringung von Aluminiumdiffusionsschichten genutzt. Diese Schlicker-Mischungen bestehen aus feinen Aluminiumpartikeln und einem Binder, die durch herkömmliche Sprühverfahren aufgetragen werden. Aufgrund ihrer einfachen Anwendung in Luft und den damit verbundenen geringen Kosten ist dieses Verfahren weit verbreitet. Während der Wärmebehandlung verdampft der Binder aus dem Schlicker und die feinen Aluminiumpartikel werden in die Schmelzphase überführt. Durch die hohe Temperatur kommt es zur Interdiffusion durch bevorzugte Einwärtsdiffusion von Aluminium in das Substrat (Abbildung 23 a)), wodurch eine Aluminiumdiffusionsschicht mit aus dem Substrat stammenden Titanitriden aufgebaut wird. In der entstandenen Diffusionsschicht sind keine Partikel vorzufinden, obwohl der genutzte Schlicker CaSiO_3 enthielt.

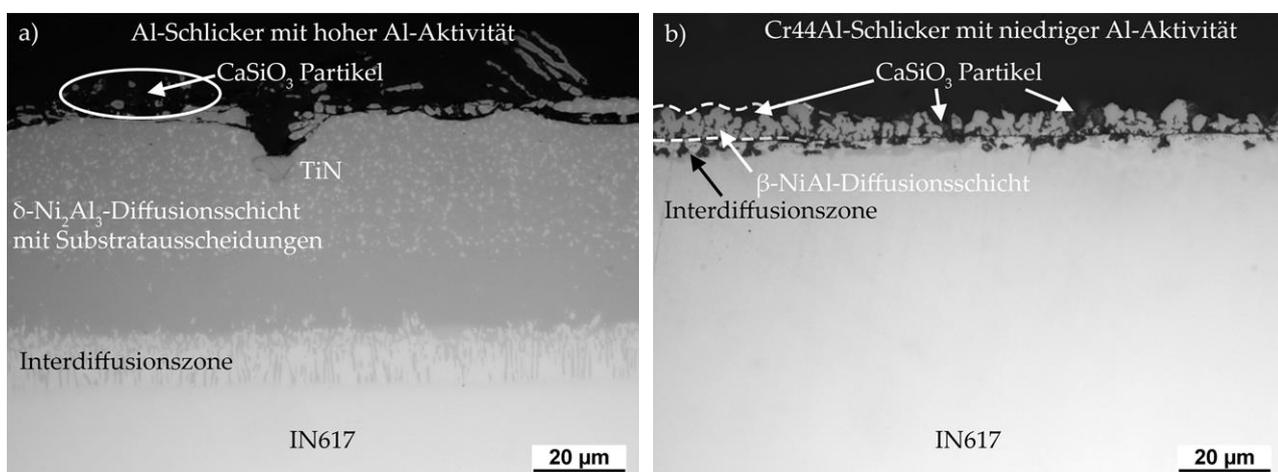


Abbildung 23: a) Aufgebrachter reiner Aluminium-Schlicker mit hoher Al-Aktivität und CaSiO_3 nach einer Wärmebehandlung, sowie b) aufgebrachter Cr44Al-Schlicker mit geringer Al-Aktivität nach einer Wärmebehandlung. Die resultierende Diffusionsschicht ist weniger als 10 µm dick und inhomogen, jedoch wurde CaSiO_3 in die Schicht eingebaut.

Aufgrund der im Vergleich zur metallischen Matrix vernachlässigbaren Diffusion der Titanitride lässt diese Beobachtung darauf schließen, dass die Ursprungsrandzone nahezu unverändert blieb und daher keine Partikel in die Beschichtung eingebunden werden konnten.

Eine Nutzung vorlegierter Metallpartikel als Schlicker, wie beispielsweise Chromaluminiden, senkt die Aktivität des Schlickers und erhöht dessen Schmelztemperatur. Infolgedessen verläuft die Diffusion zwischen Substrat und Schlickerschicht langsamer und höhere Prozesstemperaturen sind zur Schichtbildung erforderlich. Ebenfalls kommt es zu einer bevorzugten Auswärtsdiffusion der Elemente aus dem Substrat in die Beschichtung.

Durch die Verwendung einer Cr44Al/CaSiO₃ Schlicker-Mischung mit reduzierter Aktivität von Aluminium (siehe rechte Abbildung 23 b)) entsteht durch die Wärmebehandlung eine Diffusionsschicht ohne Titanitride, in der CaSiO₃-Partikel vorzufinden sind. Die Beschichtung ist jedoch sehr inhomogen und weist eine maximale Schichtdicke von etwa 10 µm auf. Die Schichtdicke ist im Vergleich zu den Schlickerschichten mit hoher Metallaktivität stark reduziert. Die in Abbildung 24 dargestellten elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Schichten zeigen, dass die erforderliche Wärmebehandlung für die Interdiffusion zu ausgeprägter Kirkendall-Porosität führt, hervorgerufen durch starke Ni-Auswärtsdiffusion. Die resultierenden Schichten variieren stark.

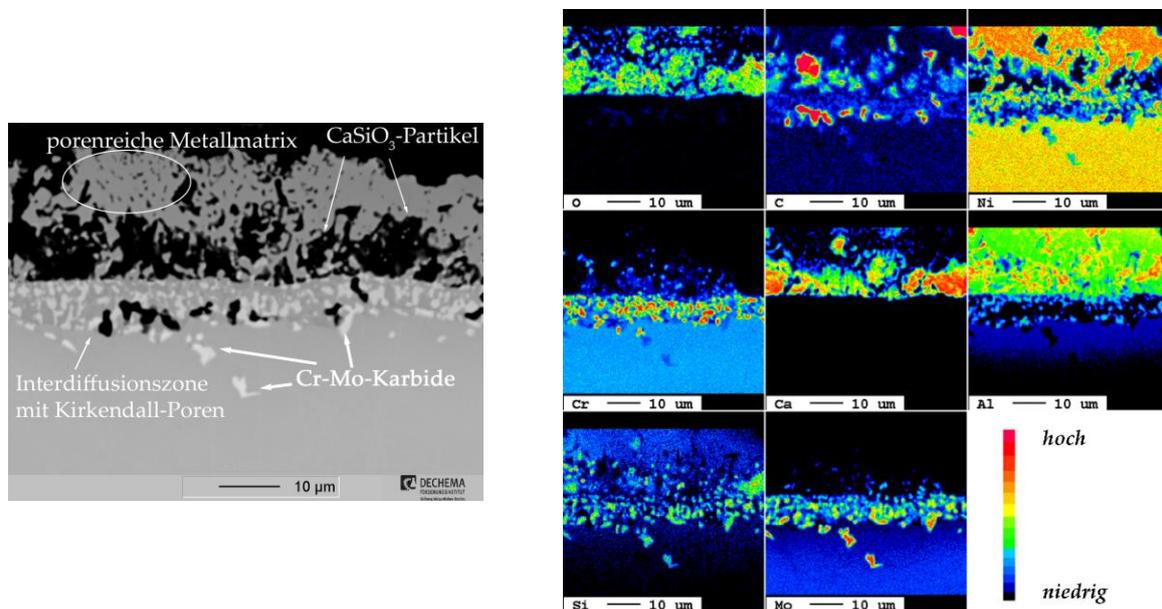


Abbildung 24: Sekundärelektronenbild mit zugehörigen Elementverteilungsbildern einer Schlickerschicht bestehend aus 65 Gew.-% Ni₃Al, 25 Gew.-% Al und 10 Gew.-% CaSiO₃.

An einigen Stellen kann keine Schichtbildung nachgewiesen werden, da einige Metallpartikel an der Metallrandzone während des Diffusionsprozesses keinen Kontakt mit dem Schlicker hatten. Dennoch sind in der gebildeten Diffusionsschicht CaSiO_3 -Partikel in hohem Anteil in der metallischen Matrix eingebunden. Dabei scheint Silizium an den Diffusionsprozessen beteiligt zu sein und bevorzugt in die Chrom- und Molybdänkarbide zu diffundieren (siehe Abbildung 24). Um die Bildung von Kirkendall-Porosität zu verhindern, wurde in weiterentwickelten Schlicker-Mischungen die Auswärtsdiffusion von Nickel durch Beimengungen von Nickel in die Schlicker-Mischung begrenzt. Dieser Schlicker führt zur Bildung einer durchgängigen Beschichtung von etwa $20\ \mu\text{m}$, wie in Abbildung 25 dargestellt. Die Beschichtung wird von einer stark porösen, metallischen Gitterstruktur zusammengehalten. Die poröse Struktur entsteht während der beabsichtigten Diffusion von Aluminium aus den Chromaluminiden in das zugegebene Nickel des aufgetragenen Schlickers. Durch das vorherige Ausbrennen des Binders kommt es zur Randoxidation der enthaltenen Chromaluminid-Partikel aufgrund des Restsauerstoffs in der Schutzatmosphäre aus Argon (siehe Abbildung 25). Infolgedessen wird die Interdiffusion der Schlickerbestandteile mit dem Substrat unterdrückt und es findet keine durchgängige Schichtbildung statt.

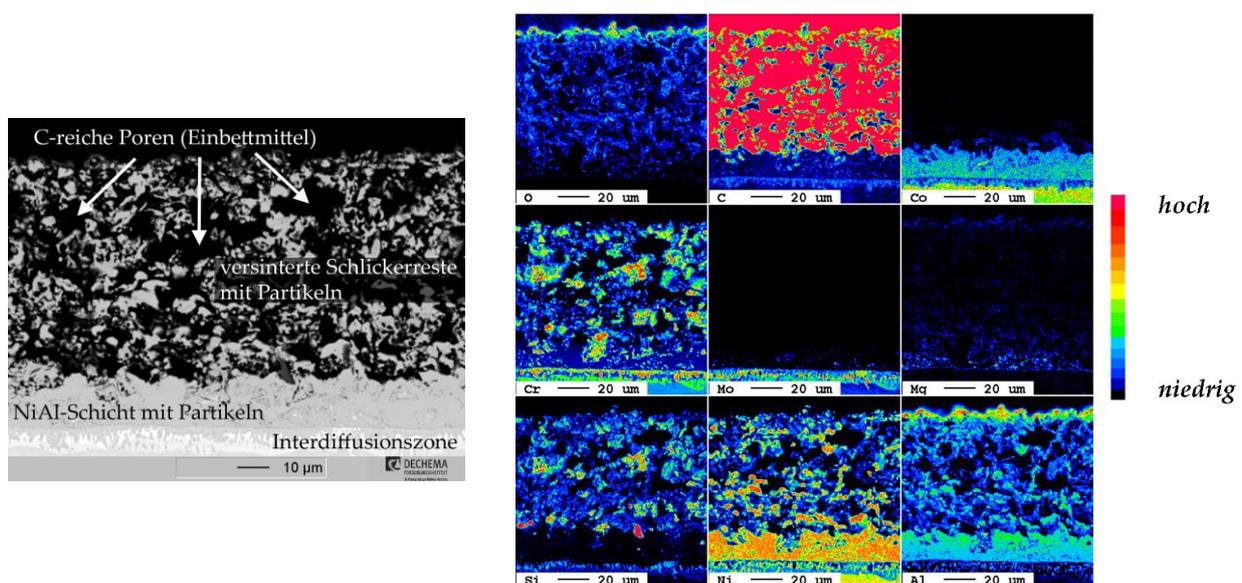


Abbildung 25: Sekundärelektronenbild mit zugehörigen Elementverteilungsbildern einer Schlickerschicht bestehend aus 70 Gew.-% $56\text{Cr}44\text{Al}$, 20 Gew.-% Ni und 7 Gew.-% Si sowie 3 Gew.-% Talk-Partikeln.

Aus diesen Gründen wurde auf das Binderausbrennen für Schlicker mit CrAl-Partikeln verzichtet, wodurch die in Abbildung 25 gezeigten porösen Strukturen

entstehen. Eine ausreichende oder wiederholbare Beschichtungsherstellung ist deshalb mittels der Aufbringung von Schlicker-Mischungen niedriger Aktivität unter gleichzeitigem Einbau von Oxid-Partikeln in der Metallmatrix mit dieser Methode nicht möglich. Im weiteren Verlauf der Schichtentwicklung wurden daher alternative Schichtherstellungsmethoden, wie die galvanische Co-Abscheidung, näher untersucht.

5.1.2 Die galvanische Co-Abscheidung

Für die galvanische Abscheidung von Partikeln sind die elektrophoretische Mobilität und das Zeta-Potential entscheidend. Diese wurden durch die in Abbildung 26 dargestellten Zeta-Potential-Messungen an ausgewählten Partikeln wie Talk, Siliziumkarbid und Yttriumoxid bestimmt. Aufgrund der Mikrometergröße der Talk-Partikel treten während der Messung Sedimentationseffekte auf, wodurch die mittels Lichtstreuung bestimmten Potentiale im elektrischen Feld zu keinen adäquaten oder repräsentativen Messung führen und diese Daten daher nicht berücksichtigt werden. Die Zeta-Potential-Messungen von Talk zeigen jedoch einen negativen Trend des Potentials im Median und somit eine unzureichende Eignung für die galvanische Co-Abscheidung.

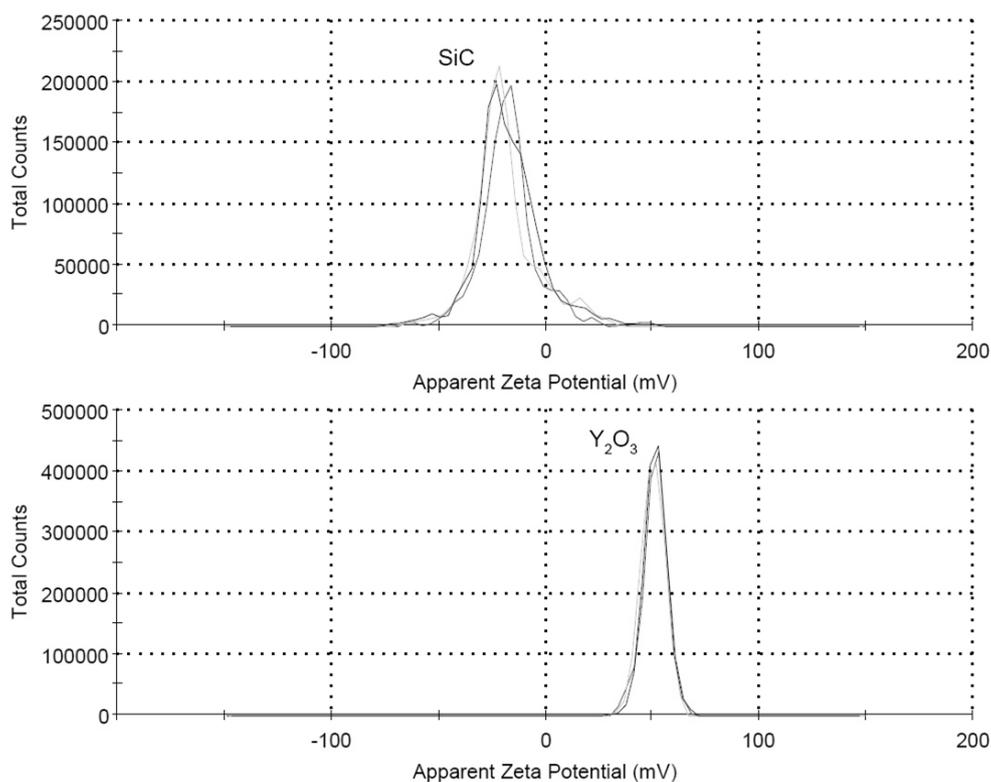


Abbildung 26: Zeta-Potential von Siliziumkarbid und Yttriumoxid, gemessen in drei Messdurchgängen bei pH 7.

Im Gegensatz dazu weisen die Partikel von Siliziumkarbid und Yttriumoxid aufgrund ihrer geringeren Partikelgröße eine gute Kolloidstabilität auf, was eine erfolgreiche Bestimmung des Zeta-Potentials ermöglicht. Die Zeta-Potential-Verteilungskurven von Siliziumkarbid und Yttriumoxid sind in Abbildung 26 dargestellt. Diese zeigen deutliche Unterschiede hinsichtlich des Potentials als auch deren Variabilität. Siliziumkarbid zeigt eine breite, negative Zeta-Potential-Kurve mit einem Median des Potentials von $-17,5$ mV. Ein Teil der Kurve erstreckt sich sogar in den leicht positiven Potentialbereich. Yttriumoxid hingegen zeigt eine schmale, durchweg positive Zeta-Potential-Kurve mit einem Median von $+51,1$ mV.

Die Stabilität der kolloidalen Dispersionen ist neben dem Zeta-Potential stark von der Partikelgröße abhängig, da insbesondere bei größeren Partikelgrößen Sedimentationseffekte auftreten. Die Auswirkungen dieser Partikelverteilung aufgrund von Sedimentationsprozessen sind in Abbildung 27 dargestellt.

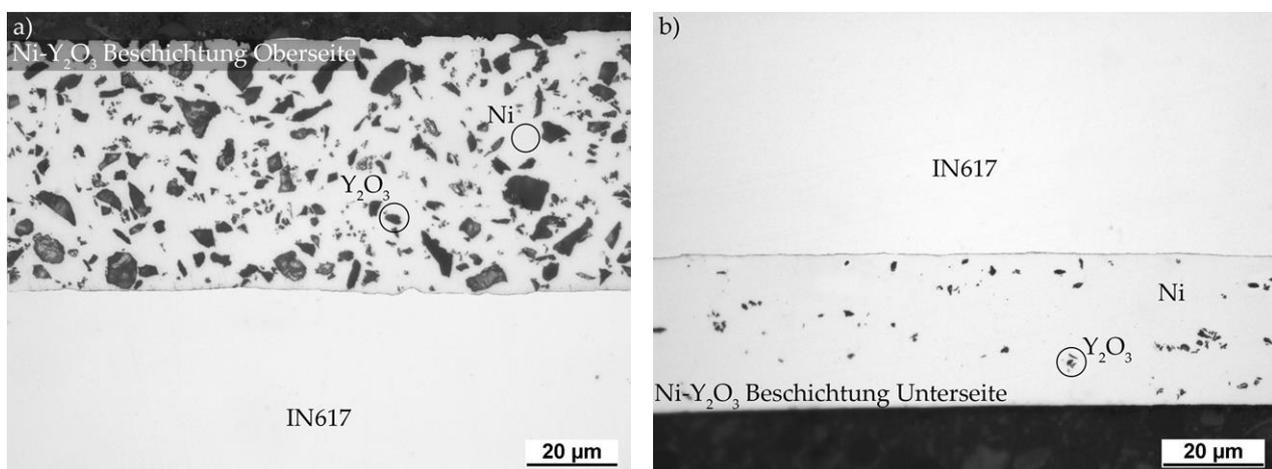


Abbildung 27: Gegenüberstellung des Partikeleinbaus von Yttriumoxid Mikropartikeln (<10 μm) auf der a) nach oben gerichteten Seite sowie b) auf der nach unten gerichteten Seite. Der Sedimentationseffekt führt zu deutlich erhöhtem Partikeleinbau und zu höherer Schichtdicke gegenüber der nach unten gerichteten Seite.

Hinsichtlich der Partikelverteilung und der mechanischen Eigenschaften zeigen feine Partikel im Nanometer-Bereich in der metallischen Matrix gegenüber den Partikeln im Mikrometerbereich eine bessere Eignung. Allerdings neigen Metalloxide der seltenen Erden im Nanometerbereich in wässriger Umgebung langfristig zur Gellierung, wie bereits von Prakash et al. [163] und Orhanović et al. [164] beschrieben wurde. Dies führt zu der Herausforderung, dass Elektrolyte mit Nano-Yttriumoxiden in kolloidaler Dispersion langfristig an Stabilität verlieren und nach zwei Beschichtungsprozessen erneuert werden müssen. Für die genutzten Versuchsbedingungen entspricht dies in etwa 6% Nickelumsetzung aus der Lösung. Dennoch sind

die galvanischen Co-Abscheidungen für beide Partikelgrößen aufgrund des hohen Zeta-Potentials des Yttriumoxids mit einem hohen volumetrischen Einbau verbunden, wie in Abbildung 27 a) und Abbildung 28 b) dargestellt. Bezüglich der späteren Verwendung der Beschichtung zur Korrosionsinhibition erweisen sich die Nanopartikel aufgrund ihrer höheren elektrophoretischen Mobilität und gleichmäßigeren Verteilung als besser geeignet im Vergleich zu Mikropartikeln. Die Umstellung von einer mechanischen Durchmischung des Elektrolyten mittels eines Rührfisches auf eine Durchmischung durch Ultraschall führt bei gleicher Elektrolytzusammensetzung und gleicher Partikelkonzentration zusätzlich zu einer gesteigerten Partikeleinlagerung und gleichzeitigen Unterdrückung der Agglomeration der Nanopartikel. Obwohl durch Ultraschall die Co-Abscheidung von Nanopartikeln gesteigert wird, ist dieser positive Einfluss für Partikel im Mikrometerbereich nicht zu beobachten. Wie aus Abbildung 28 a) ersichtlich ist, führt eine Co-Abscheidung von SiC-Partikeln ohne Ultraschall in der unteren Beschichtungshälfte zu homogenem Partikeleinbau in der abgeschiedenen Metallmatrix, während Ultraschall einen Partikeleinbau sogar verhindert.

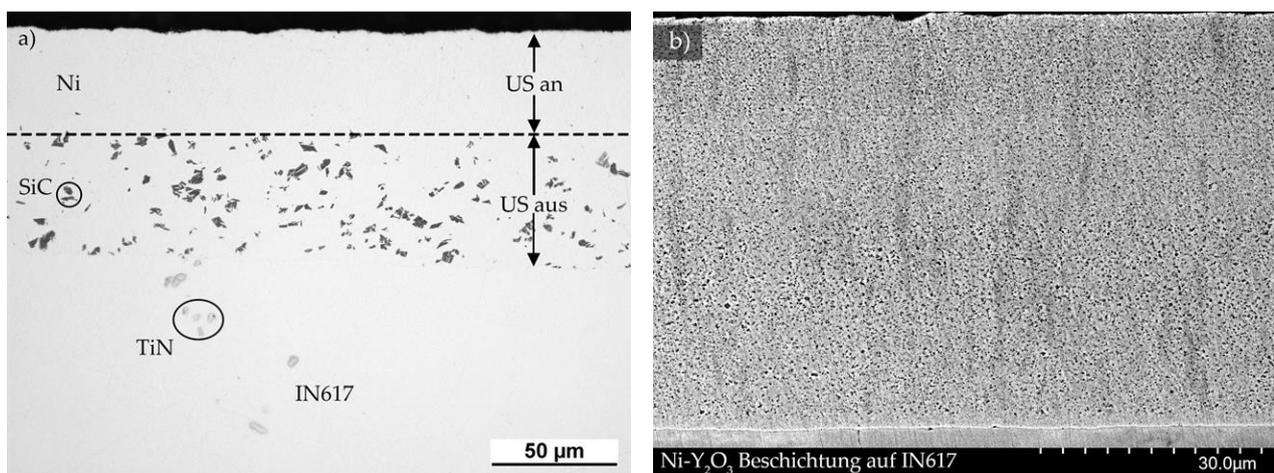


Abbildung 28: Einfluss von Ultraschall auf die Co-Abscheidung von SiC-Partikeln. a) Im Mikrometerbereich führt Ultraschall während der Co-Abscheidung zu einer Verhinderung des Partikeleinbaus. b) Im Nanometerbereich führt die galvanische Co-Abscheidung mit Y_2O_3 -Nanopartikeln unter Ultraschall zu einer höheren Einbaurrate der Partikel sowie zu einer geringeren Neigung zur Agglomeration der Partikel.

Im Vergleich dazu zeigt die in Abbildung 28 b) dargestellte Ni- Y_2O_3 -Beschichtung, die in dieser Studie als Ausgangsbeschichtung verwendet wurde, bei der Ultraschallabscheidung eine durchschnittliche Partikelkonzentration von 1,2 Gew.-% Y_2O_3 . Der volumetrische Anteil dieser Partikel wurde mittels eines hochaufgelöster Rückstreuungselektronenbilder (BSE, engl.: back scattered electron) bestimmt (siehe Abbildung 29).

Anhand einer Schwellenwertanalyse wird der Flächenanteil der Partikel in der Nickelschicht genutzt, um den Anteil der Partikel in der Beschichtung auf etwa 11 ± 2 Vol.-% zu bestimmen. Aufgrund der zweidimensionalen Schlifflage mit abnehmendem Kontrast der Partikelagglomerate sind minimale und maximale Wertebereiche aufgenommen, wodurch der Partikelanteil von 11 Vol.-% einen Fehler von etwa 18 % (2 Vol.-%) aufweist.

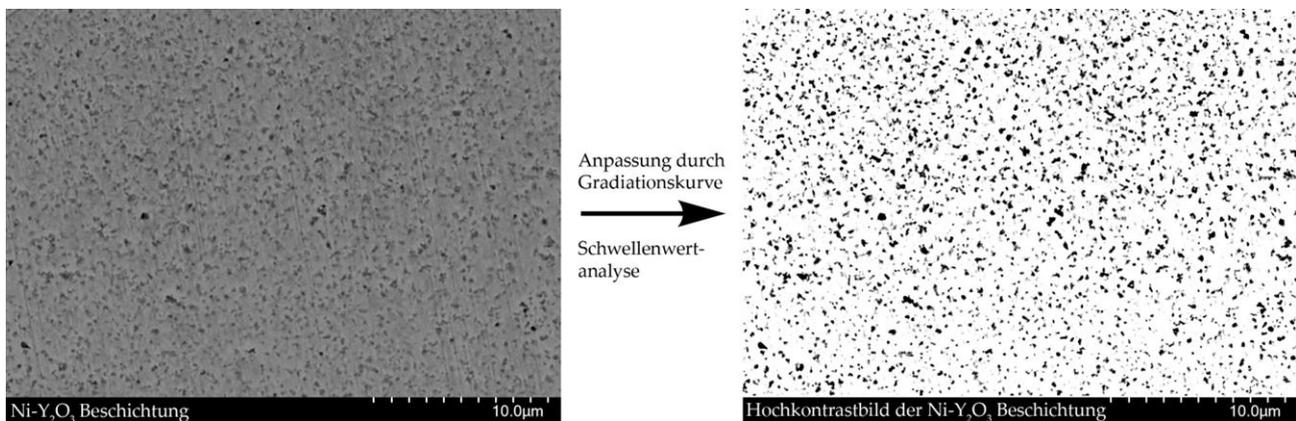


Abbildung 29: Hochaufgelöstes Rückstreuelektronenbild der Ni-Y₂O₃-Beschichtung zur Bestimmung des volumetrischen Anteils der Partikel in der metallischen Matrix. Die dunklen Bereiche im Hochkontrastbild entsprechen den Yttriumoxid-Partikeln und deren Agglomeraten.

5.2 Packzementierung

Die galvanisch aufgetragenen Beschichtungen weisen trotz des hohen Partikeleinbaus aufgrund der begrenzten Hochtemperaturbeständigkeit des reinen Nickels eine unzureichende Eignung für den Hochtemperatureinsatz auf. Um diese Hochtemperaturbeständigkeit der galvanisch abgeschiedenen Schichtsysteme zu verbessern, wurden diese durch die Anreicherung mit stabilen Oxidbildnern wie Aluminium, Chrom oder einer Kombination aus beiden mittels des Packzementierungsverfahrens an die Hochtemperaturbedingungen angepasst. Aufgrund der stark unterschiedlichen Aktivitäten von Chrom und Aluminium erweisen sich zweistufige Prozesse zur Anreicherung beider Elemente in einer Schicht als besser handhabbar und individuell optimierbar. Eine Übersicht über die Massenzunahmen des Grundwerkstoffs und der darauf aufgetragten galvanischen Beschichtungen nach Aluminium- und Chrom-Packzementierungen ist in Abbildung 30 zusammengefasst. Die aufgetragten Aluminiumdiffusionsschichten auf dem Nickelbasiswerkstoff IN617 führen zu einer Massenzunahme von etwa $15,5 \pm 1$ mg/cm². Im Vergleich dazu ergibt

eine Al-Packzementierung von zuvor galvanisch aufgetragenen reinen Nickelschichten einen um etwa 50 % ($23,2 \pm 1,2 \text{ mg/cm}^2$) höheren Massenzuwachs durch die Aluminiumanreicherung der Nickelschicht.

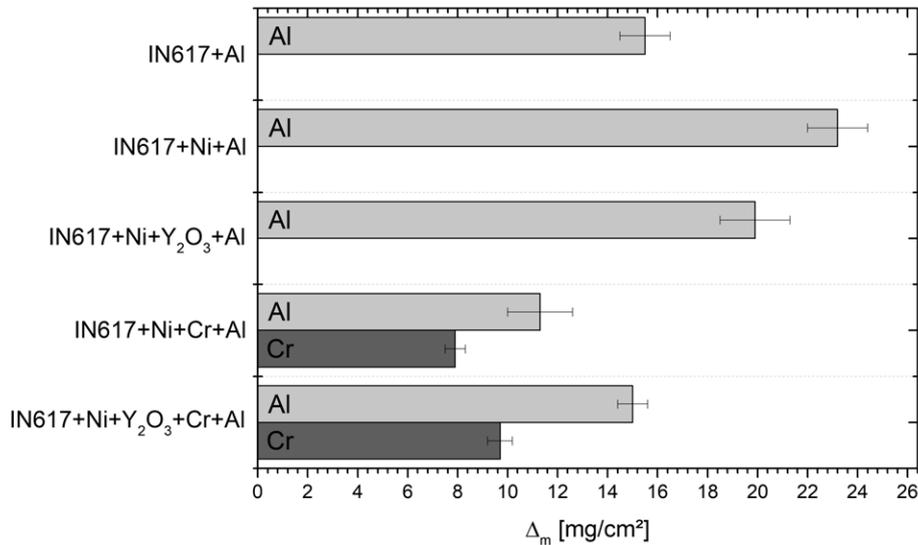


Abbildung 30: Vergleich der Massenzunahme in mg/cm^2 des Grundwerkstoffs IN617 sowie der darauf aufgetragenen Beschichtungen nach durchgeführten Packzementierungen.

Die Zugabe von Y_2O_3 -Partikeln in die Nickelschicht führt wiederum zu einer Reduzierung der Aluminiumaufnahme der Nickelschicht auf $19,9 \pm 1,4 \text{ mg/cm}^2$. Im Vergleich zu IN617-Al resultiert dies in einer Erhöhung des Massenzuwachses um lediglich 28,4 % und im Vergleich zu den partikelfreien Nickel-Schichten in einer Reduzierung der Aluminiumaufnahme um 14,2 % (siehe Abbildung 31).

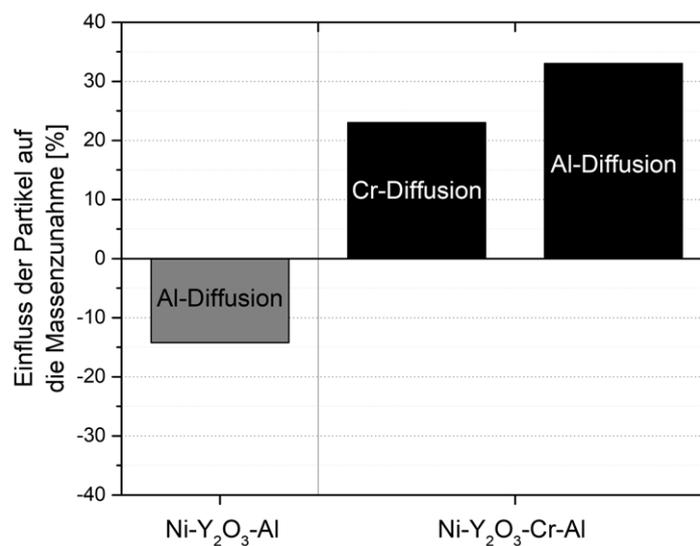


Abbildung 31: Einfluss der Y_2O_3 -Nanopartikel auf die Massenzunahme im Vergleich zu Beschichtungen ohne Partikel in %. Die absoluten Massenänderungen sind in Abbildung 30 dargestellt.

Chrom-Packzementierungen der galvanisch aufgetragenen Nickelschichten zeigen einen umgekehrten Einfluss der Partikel auf die Massenzunahme. Sowohl der Massenzuwachs der Chrom-Packzementierung ist im direkten Vergleich der Schichten zueinander (ohne und mit Partikeln) um etwa 23 % durch die Partikel gesteigert, während der Massenzuwachs der anschließenden Aluminiumanreicherung sogar um 33 % erhöht ist. Im Hinblick auf die industrielle Anwendung dieser entwickelten Schichten und deren Oxidationsverhalten, sind zudem Kennwerte wie die Oberflächenrauheit (R_a) relevant. Die gemittelten R_a -Werte der jeweiligen Beschichtungszustände mit Y_2O_3 -Partikeln sind in Tabelle 5 gegenübergestellt.

Tabelle 5: Gegenüberstellung der Oberflächenrauigkeiten R_a , R_z sowie R_{max} der Beschichtungen nach durchgeführten Packzementierungsprozessen.

	IN617 + Ni + Y_2O_3 + Al	IN617 + Ni + Y_2O_3 + Cr + Al
R_a	$1,1 \pm 0,2$	$3,7 \pm 1,3$
R_z	$6,3 \pm 1,0$	$27,7 \pm 9,2$
R_{max}	$8,0 \pm 1,3$	$45,7 \pm 14,2$

5.3 Mikrostrukturelle Charakterisierung der Beschichtungen

5.3.1 IN617-Al

Die diffusionsgesteuerte Anreicherung des Grundwerkstoffs IN617 mittels Packzementierung führt nach Abbildung 32 zu der Ausbildung unterschiedlicher Phasen. Der Aluminiumgehalt nimmt von der Metallrandzone in das Substrat ab und bildet eine scharfe Phasengrenze zum Substrat aus. Die oberen Schichten weisen Aluminiumgehalte von bis zu 73 At.-% auf und können anhand der Zusammensetzung der δ - Ni_2Al_3 Phase zugeordnet werden. Die obersten 65-70 μm bestehen aus einer im BSE-Bild dunkelgrau erscheinenden δ - Ni_2Al_3 -Matrix, welche mit Kobalt und Chrom angereichert ist und einen leicht erhöhten Aluminiumgehalt aufweist. Die Matrix weist eine hohe Dichte an im BSE-Bild mittelgrau erscheinenden nickelreichen Ni_2Al_3 -Ausscheidungen auf, deren Aluminiumkonzentration leicht unterhalb der Matrix liegt. Zwischen der δ - Ni_2Al_3 Phase und dem Grundwerkstoff kommt es zur Ausbildung einer etwa 35 μm dicken δ - Ni_2Al_3 -Schicht mit β -NiAl Ausscheidungen, gefolgt von einer etwa 5 μm dicken β -NiAl-Schicht. Der Übergang zum Grundsubstrat IN617 zeigt keine sichtbare Interdiffusionszone. Die Aluminiumdiffusionsschicht auf IN617 führt zu einer deutlichen Reduzierung der Chromkonzentration in

der Beschichtung im Vergleich zum Substrat. Obwohl die Chromierung als erster Schritt zur Herstellung der Ni-Cr-Al-Beschichtungen verwendet wurde, wurden Chromdiffusionsbeschichtungen für den Grundwerkstoff IN617 nicht durchgeführt.

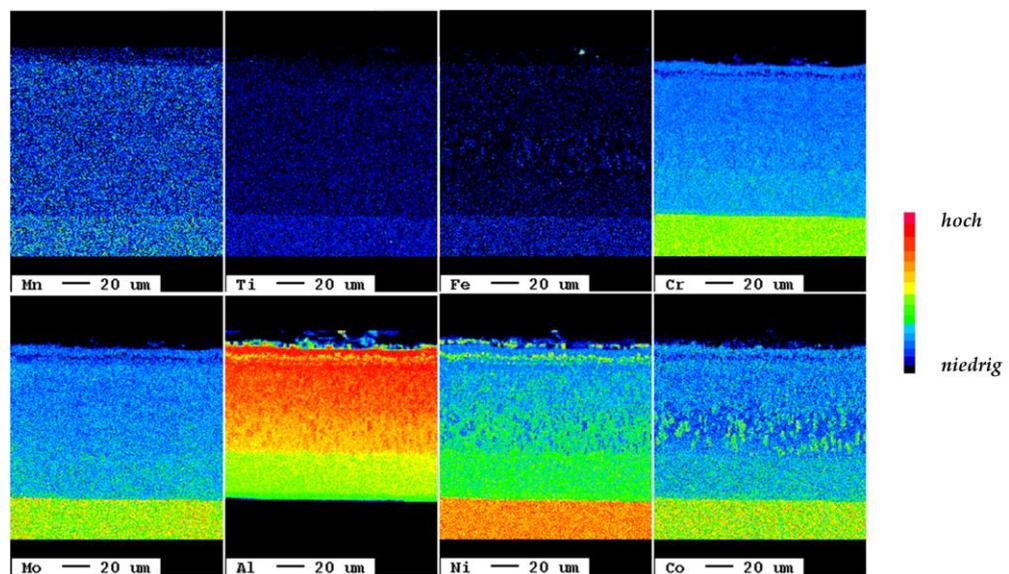
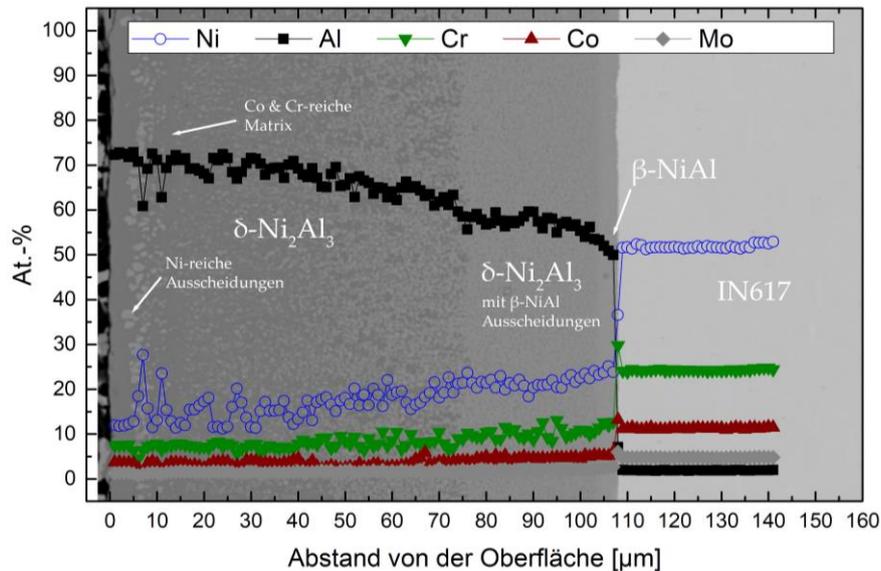


Abbildung 32: Elektronenmikroskopische Aufnahme von IN617 mit aufgebrachtener Al-Diffusionsschicht mittels Pulverpackverfahrens mit Überlagerung der Elementkonzentration in At.-%. Die wichtigsten legierungsbildenden Elemente sind über dem Rückstreuelektronenbild als Linescan dargestellt, die Elementverteilungsbilder aller in der Legierung IN617 enthaltenen Elemente sind im rechten Bild dargestellt.

Dies liegt daran, dass die anfänglich hohe Chromkonzentration im Substrat zu einem geringen Konzentrationsgradienten zwischen der Gasphase und dem chromreichen Substrat führt. Aufgrund dieses geringen Gradienten ist die Anreicherung von Chrom auf die unmittelbare Metallrandzone des Grundwerkstoffs IN617 begrenzt und führt zu keiner signifikanten Diffusionsschichtbildung.

5.3.2 IN617-Ni-Al und IN617-Ni-Y₂O₃-Al

Durch die galvanische Aufbringung von Nickel mit sowie ohne Yttriumoxid liegen nach dem Al-CVD Prozess voneinander abweichende Phasenverteilungen sowie mikrostrukturelle Eigenschaften vor. Die Aluminiumdiffusionsschicht auf reinem Nickel führt zu einer homogenen δ -Ni₂Al₃-Diffusionsschicht ohne nennenswerte Interdiffusionszone zwischen Substrat und Diffusionsschicht (siehe Abbildung 33). Die in die Metallmatrix eingebrachten Yttriumoxid-Partikel zeigen keine Beeinflussung der Phasenzusammensetzung, führen jedoch zu einer Abnahme der durchschnittlichen Schichtdicke. Dies stimmt mit der Abnahme der in Abbildung 30 dargestellten Massenänderung überein. Neben der Abnahme der Schichtdicke der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung im Vergleich zur Ni-Al-Beschichtung ist auch eine Abnahme von Porenräumen in der Beschichtung mit Yttriumoxid zu beobachten. Weiterhin kommt es durch die Packzementierung zu einer scheinbaren Abnahme der Yttriumkonzentration im Vergleich zu der initialen Ni-Y₂O₃-Beschichtung. Diese Abnahme ist jedoch auf die Veränderung der Dichte und des Volumens der intermetallischen Nickelaluminide zurückzuführen. Der scharfe Phasenübergang zwischen der Diffusionsbeschichtung und der Ni-Y₂O₃-Ausgangsbeschichtung nimmt ab, wodurch in den Rückstreuerelektronenbildern ein etwa 2 μ m dicker Schichthorizont aus β -NiAl und γ' -Ni₃Al (siehe Abbildung 33 b)) nachgewiesen werden kann. Die gewählten Packzementierungsparameter führen nicht zu einer vollständigen Aluminiumanreicherung der galvanisch aufgetragenen Nickelschicht, weshalb unter der Diffusionsschicht weiterhin eine Ni-Y₂O₃-Schicht vorhanden ist.

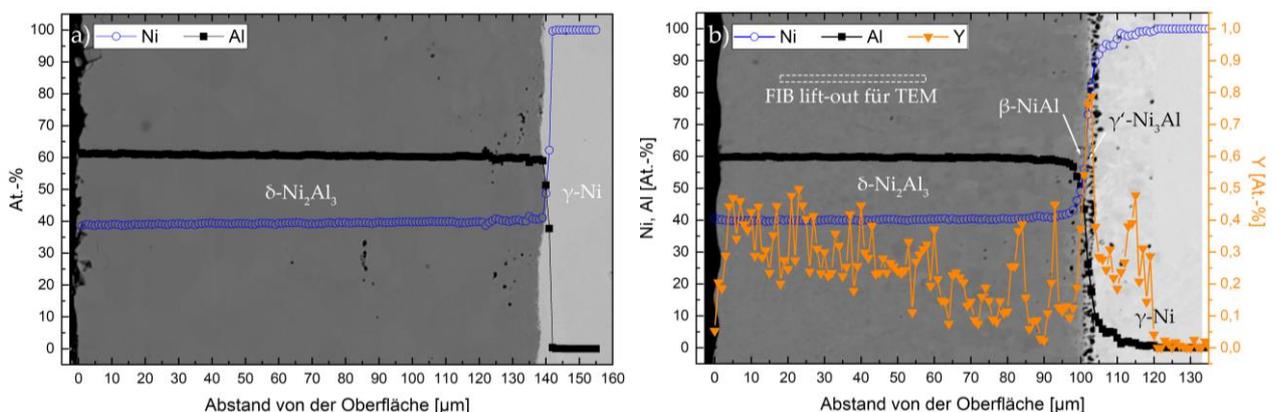


Abbildung 33: Gegenüberstellung einer a) galvanisch aufgetragenen Nickelschicht ohne Yttriumoxid sowie b) einer galvanisch aufgetragenen Nickelschicht mit Yttriumoxid in At.-% [139]. Yttrium wurde zur besseren Sichtbarkeit auf einer zweiten Y-Achse dargestellt.

Die größten Unterschiede zwischen den Beschichtungen ohne Yttriumoxid und denen mit Yttriumoxid liegen in der Mikrostruktur (siehe Abbildung 34). Die partikelfreien Beschichtungen (siehe Abbildung 34 a)) weisen nach der Aluminium-Packzementierung eine grobe, äquiaxiale Mikrostruktur auf, wobei ein Gradient von feinerer Mikrostruktur an der Schichtoberfläche hin zu gröberer Mikrostruktur an der Grenzfläche von Substrat zu Beschichtung zu beobachten ist. Dieser Gradient ist auch bei den Beschichtungen mit Yttriumoxid-Partikeln vorhanden (siehe Abbildung 34 b)). Allerdings liegt die Korngröße an der Schichtoberfläche im Submikrometerbereich und zeigt eine durchgängige Verfeinerung der Mikrostruktur von der Schichtoberfläche bis zur Substratgrenze. Da die partikelfreien Vergleichsbeschichtungen unter denselben Bedingungen abgeschieden wurden, lassen sich diese mikrostrukturellen Änderungen eindeutig auf die eingebrachten Nanopartikel in der galvanisch abgeschiedenen Nickelmatrix zurückführen.

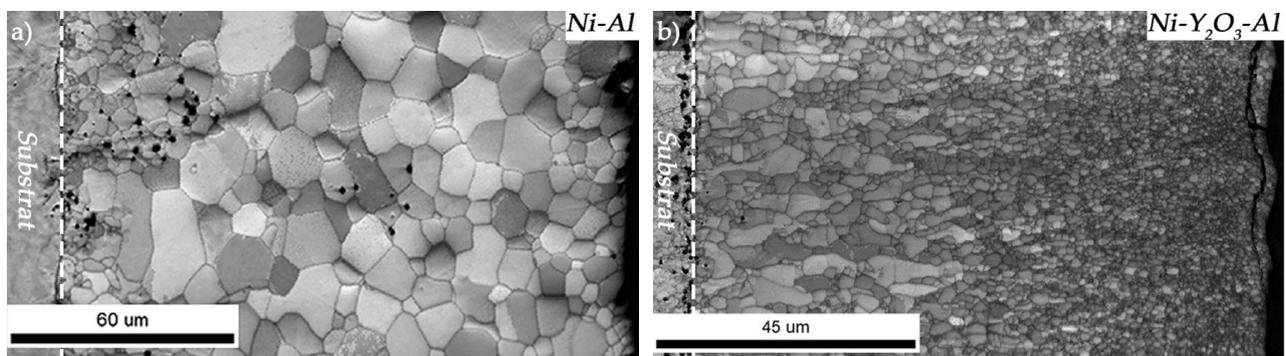


Abbildung 34: Gegenüberstellung der Mikrostruktur von a) galvanisch abgeschiedenem Nickel nach Al-Packzementierung (Ni-Al) sowie b) galvanisch Co-abgeschiedenem Nickel mit nano-Y₂O₃ nach Al-Packzementierung (Ni-Y₂O₃-Al) [139].

Innerhalb der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen ist zudem eine axiale <001> Ausrichtung des Korngefüges erkennbar, die zum Substrat hin intensiver ausgeprägt ist. In den hochaufgelösten Rückstreuungselektronenbildern von Abbildung 35 ist zu sehen, dass die Yttriumoxid-Partikel hauptsächlich an den Korngrenzen vorhanden sind. Diese Partikel treten sowohl als einzelne Partikel, als auch als Agglomerate auf. Die Agglomerate zeigen diffuse Ränder, was aufgrund der zweidimensionalen Aufnahme mit einer Überhöhung der Partikel im Querschliff, Abschattungseffekten des Elektronenstrahls oder mit der Lage von Partikelagglomeraten unter der Probenoberfläche erklärt werden kann. Detailuntersuchungen der Partikelverteilung in der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

durchgeführt, wie bereits an dem hervorgehobenen „lift-out“-Bereich der TEM-Lamelle in Abbildung 33 b) ersichtlich ist.

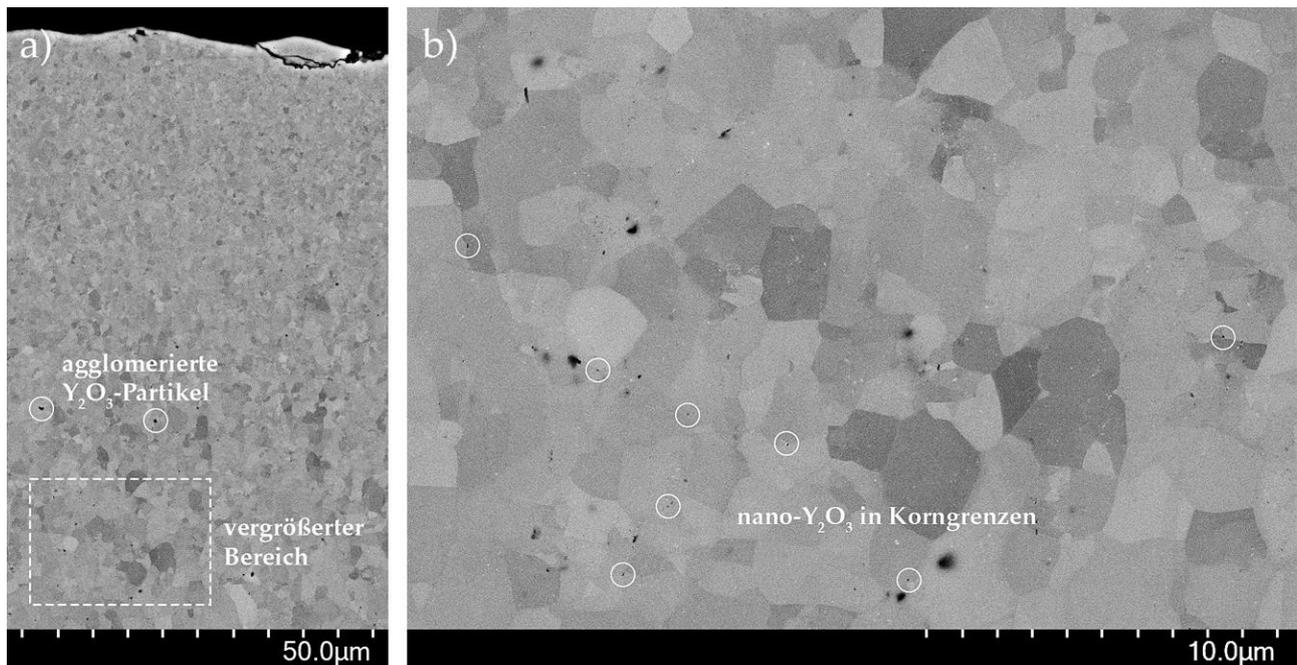


Abbildung 35: Rückstreuelektronenbild der a) Y₂O₃-Partikel in der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung auf reinem Nickel mit eingezeichnetem, vergrößertem Bereich b).

Diese Lamelle ist in Abbildung 36 a) mit dem in Abbildung 36 b) vergrößerten Bereich dargestellt. Letzterer zeigt vorhandene Yttriumoxid-Partikel in hoher Konzentration, die sowohl in den Körnern als auch an oder in der Nähe der Korngrenzen vorliegen. Besonders fallen hierbei Versetzungslinien innerhalb der Körner auf (siehe Abbildung 36 b)), die mit den Y₂O₃-Partikeln verwoben sind bzw. diese durchlaufen.

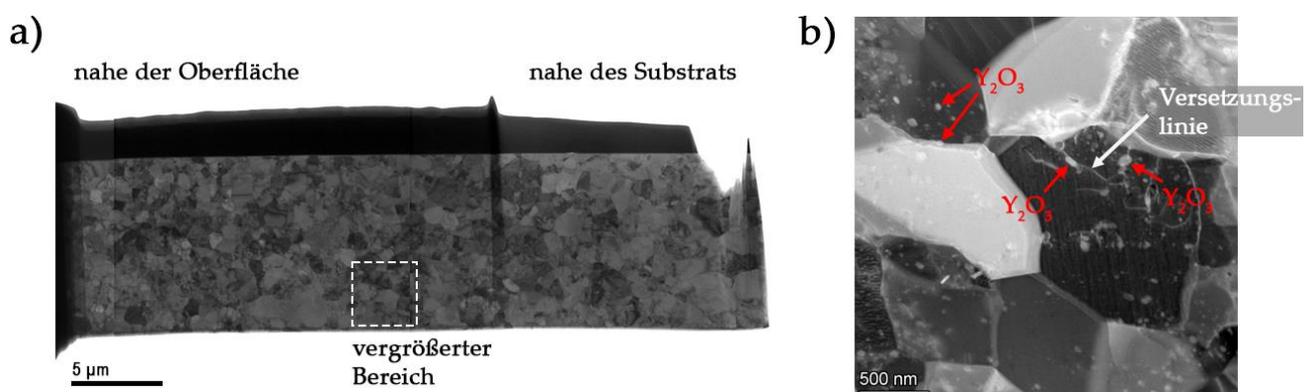


Abbildung 36: a) Hellfeld Aufnahme einer Ni-Y₂O₃-Al Lamelle mit einem vergrößerten Bereich b), aufgenommen mittels STEM-HAADF [139]. Das HAADF-Bild wurde mittels unterschiedlicher Aufnahmewinkel aufgenommen, um die Sichtbarkeit der Yttriumoxid-Nanopartikel in der Beschichtung zu erhöhen.

Die Y_2O_3 -Partikel wurden mittels Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) nachgewiesen (siehe Abbildung 37). Diese näher untersuchte Korngrenze zeigt eine hohe Partikelkonzentration an der Korngrenze. Die Positionierung der Partikel und der wellenförmige Verlauf der Korngrenze deutet auf die Hinderung der Korngrenzenbewegung und damit des Kornwachstums während der Packzementierung hin. Dies wird anhand des Verlaufs der Korngrenze ersichtlich, deren Verlauf ebenfalls von den markierten Yttriumoxid-Partikeln abgebildet wird (siehe Abbildung 37).

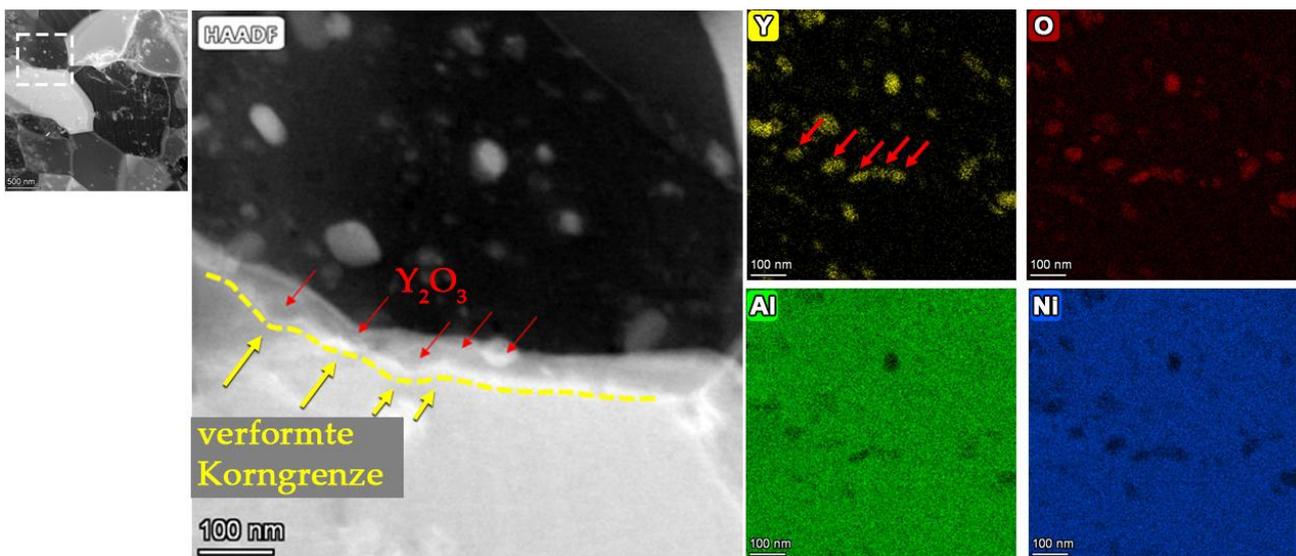


Abbildung 37: STEM-HAADF Bild einer Korngrenze der Ni- Y_2O_3 -Al-Beschichtung [139]. Die Korngrenze, dargestellt durch die gelbe Linie, wird vom Yttrium- und Sauerstoffsignal der STEM-Messungen überlappt, wodurch die Lage der Partikel an oder in der Nähe der Korngrenze gezeigt wird. Die Verzerrung der Korngrenze deutet auf eine Beeinflussung der Korngrenze durch die Partikel hin.

5.3.3 IN617-Ni-Cr-Al und IN617-Ni- Y_2O_3 -Cr-Al

Die vollständige Mischbarkeit von Nickel und Chrom führt im Gegensatz zur Aluminiumdiffusion nicht zur Bildung einer intermetallischen Phase, sondern lediglich zu einer Nickelschicht, die mit Chrom angereichert ist (siehe Abbildung 38). In der Metallrandzone führt die Chromierung zu einer Chromschicht mit einer Dicke von bis zu 10 μm , in der gelöstes Nickel vorhanden ist. Diese Chromschicht weist einen Chromgehalt von bis zu 95 At.-% auf. Mit zunehmender Beschichtungstiefe fällt die gemessene Chromkonzentration in den Querschliffen zunächst exponentiell und schließlich annähernd linear ab. Die Yttriumoxid-Partikel sind erst ab einer Tiefe von etwa 20 μm unter der Beschichtungsoberfläche in der Nickel-Chromschicht nachweisbar.

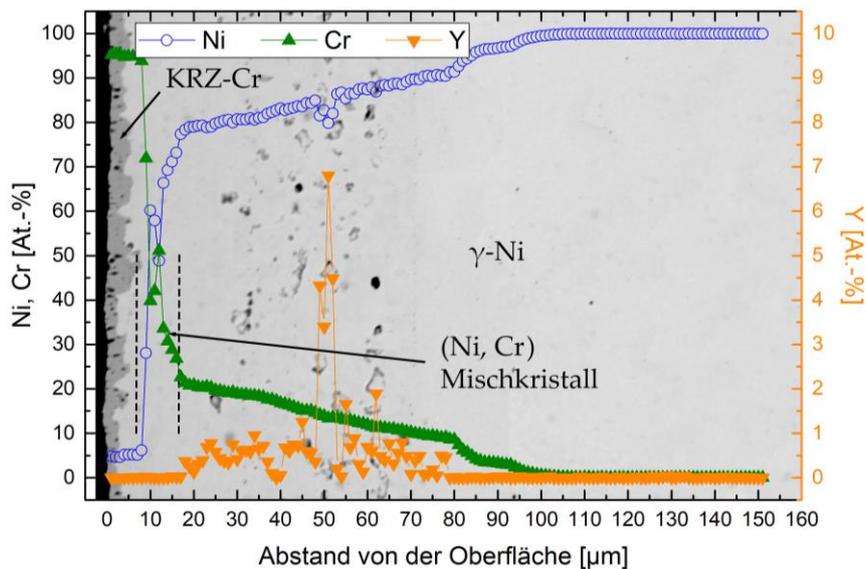


Abbildung 38: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Ni-Y₂O₃-Cr-Schicht nach der Chrom-Packzementierung einer Ni-Y₂O₃-Beschichtung mit Überlagerung der Elementkonzentration in At.-%. Yttrium wurde zur besseren Sichtbarkeit auf einer zweiten Y-Achse dargestellt.

Durch die anschließende Al-Packdiffusion der Ni-Y₂O₃-Cr-Schichten entsteht eine Nickel-Aluminium-Chrom-Diffusionsschicht mit drei Schichthorizonten, wie in Abbildung 39 dargestellt. Diese Schicht weist aufgrund der begrenzten Chromlöslichkeiten in Nickelaluminiden Ausscheidungen mit hohen Chrom- und Aluminiumgehalten auf. Im obersten Horizont (Zone 1) dieser Schicht, mit einer Dicke von etwa 10 µm und einer Aluminiumkonzentration von 71-73 At.-%, ist der Aluminiumgehalt vergleichbar mit dem von IN617-Al. Der Chromgehalt liegt bei etwa 17-30 At.-% und übersteigt den der IN617-Al-Beschichtung um das Zwei- bis Fünffache. Die darunterliegende Schicht (Zone 2), mit einer Dicke von etwa 35 µm, ist in zwei Zonen (Zone 2a und 2b) unterteilt. Zone 2a weist eine hohe Dichte an chrom- und aluminiumreichen Ausscheidungen in einer δ-Ni₂Al₃-Matrix auf. Diese Ausscheidungen nehmen etwa ab der Hälfte der zweiten Zone ab und sind als Zone 2b gekennzeichnet (siehe Abbildung 39). An den Phasengrenzen innerhalb der Beschichtung sowie zur Substratoberfläche hin ist ein erhöhter Chromgehalt von etwa 30 At.-% zu erkennen. Durch die Aluminium-Packdiffusion nach der Chrom-Packdiffusion wurde die partikelfreie Schicht (Zone 1 und 2) um weitere 30 µm auf insgesamt etwa 45 bis 50 µm vergrößert. Dies ist auf die Volumenzunahme und der damit einhergehenden Dichteabnahme der Beschichtung durch die Aluminiumanreicherung zurückzuführen. Weiterhin fallen im mit Yttriumoxid angereicherten Schichthorizont Agglomerate unterschiedlicher Größe auf, die einen hohen Yttriumoxid Anteil aufweisen.

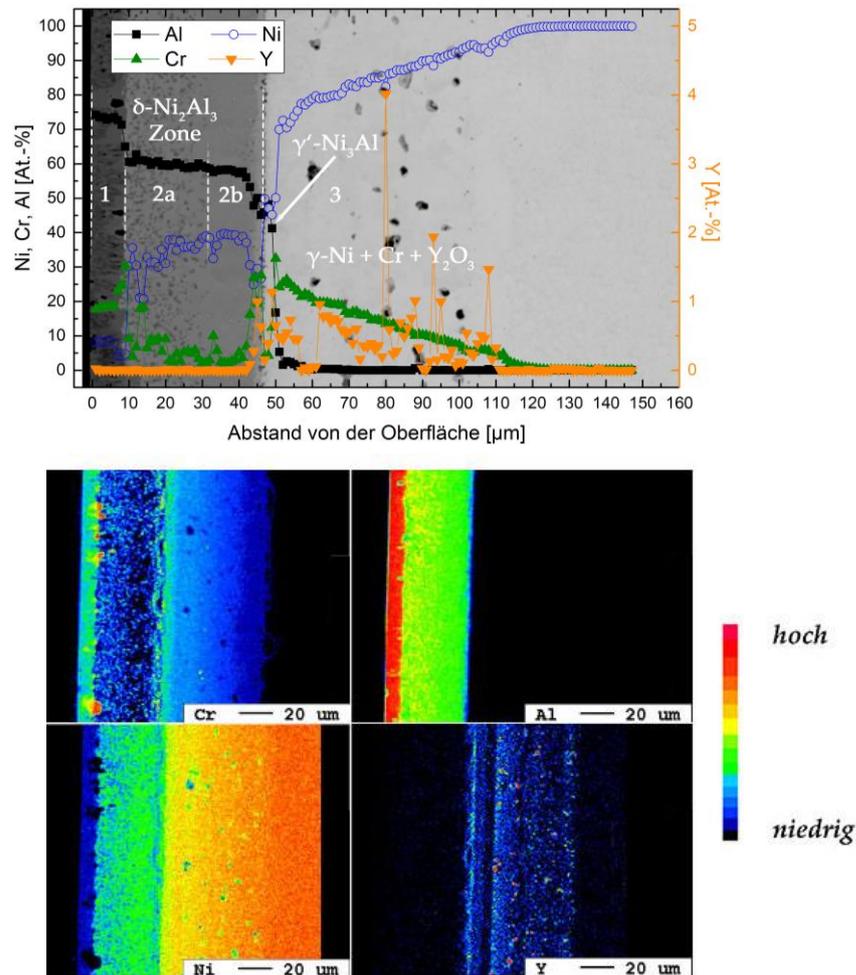


Abbildung 39: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung auf reinem Nickel sowie der Elementverteilungsbilder von Nickel, Chrom, Yttrium und Aluminium [139]. Um lediglich Diffusionseffekte der Packdiffusion darzustellen, wurde als Substrat reines Nickel genutzt.

In der Mikrostruktur (siehe Abbildung 40) werden durch den zweistufigen Packzementierungsprozess (Abbildung 40 b) im Vergleich zum einstufigen Aluminium-Packprozess (Abbildung 40 a)) signifikante Änderungen sichtbar. Diese sind durch die Kornfeinung als auch durch die Verteilung der Partikel in der Beschichtungsmatrix gekennzeichnet. Während die Kornfeinung und die Partikelverteilung in der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung homogen über die gesamte Beschichtung vorzufinden sind (siehe Abbildung 33 b)), entstehen in der Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung, wie zuvor beschrieben, drei unterscheidbare Schichthorizonte (siehe Abbildung 39). Der unterste Schichthorizont, der direkt an das Substrat angrenzt, enthält die eingebrachten Yttriumoxid-Partikel. In diesem Bereich ist eine sehr feine Mikrostruktur zu beobachten, die von unregelmäßig vorkommender Kirkendall-Porosität durchzogen ist. Im Vergleich zu der homogenen Partikelverteilung nach einstufiger Aluminiumdiffusion (siehe Abbildung 33 b) und Abbildung 40 a)) liegen die Partikel nach durchgeführter

Chromdiffusion und nachfolgender Aluminiumdiffusion (siehe Abbildung 39 & Abbildung 40 b)) unter einer partikelfreien Zone vor.

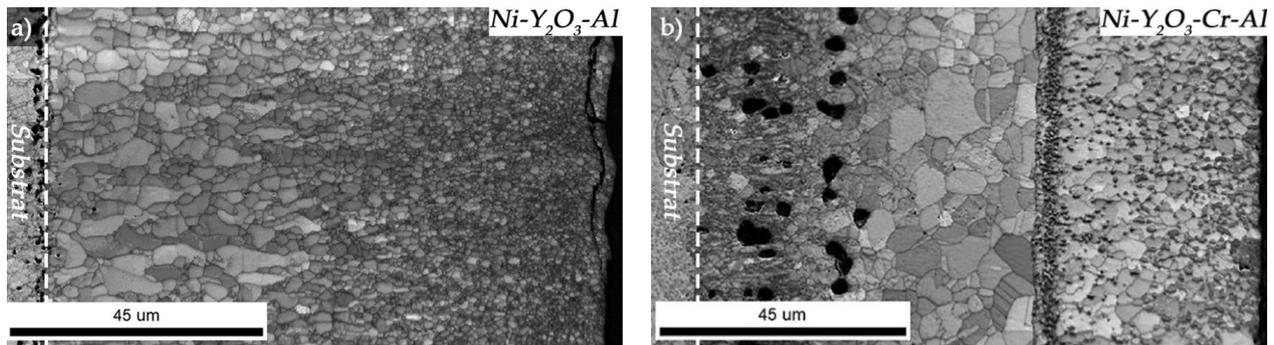


Abbildung 40: Gegenüberstellung von EBSD-Aufnahmen zur Visualisierung der Mikrostruktur von a) galvanisch Co-abgeschiedenem Nickel mit nano-Y₂O₃ auf IN617 nach Al-Packzementierung und b) galvanisch Co-abgeschiedenem Nickel mit nano-Y₂O₃ auf IN617 nach Cr- und Al-Packzementierung [139].

5.4 Oxidationsverhalten bei hohen Temperaturen

5.4.1 Quasi-isotherme Oxidationskinetik

Die Gegenüberstellung des unbeschichteten Grundwerkstoffs IN617 sowie IN617 mit aufgetragenen Beschichtungssystemen zeigt deutliche Unterschiede hinsichtlich des isothermen Oxidationsverhaltens zwischen dem Grundwerkstoff und den verschiedenen Beschichtungen. Auch die entwickelten Beschichtungssysteme zeigen deutliche Unterschiede zueinander. In den gezeigten Daten in Abbildung 41 deutet ein Massenzuwachs auf die Bildung von Oxidschichten hin, während Massenabnahmen auf ein Abplatzen oder Verdampfen der Oxide hindeuten. Diese Unterschiede werden besonders bei der Analyse der Massenänderungskurven nach quasi-isothermer Auslagerung in Laborluft bei 1100 °C über einen Zeitraum von bis zu 500 h (siehe Abbildung 41) deutlich.

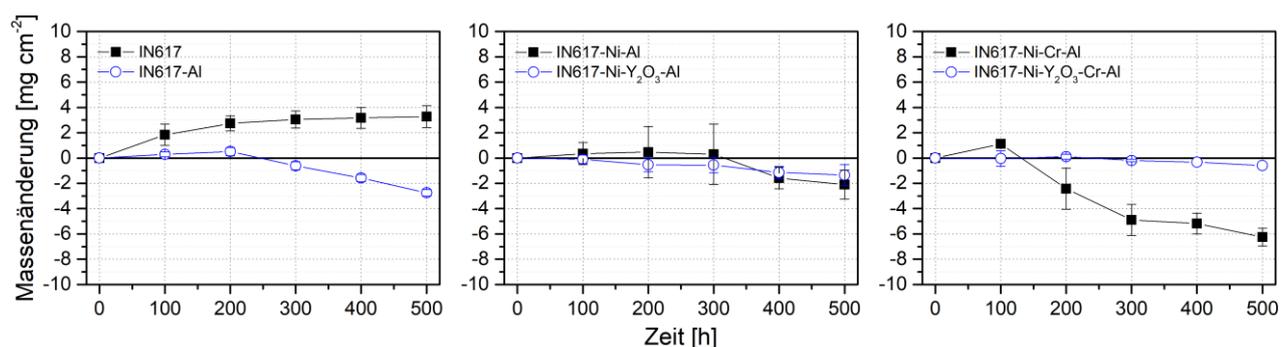


Abbildung 41: Kinetische Nettomassenänderung des Grundsubstrats IN617 sowie den darauf aufgetragenen Beschichtungssystemen nach quasi-isothermer Auslagerung bei 1100 °C für eine Gesamtdauer von 500 h. Die Datenpunkte enthalten sowohl die Massenänderung der Probe als auch die aufgefangenen Abplatzungen der Oxidschichten.

Der unbeschichtete Grundwerkstoff weist eine klar erkennbare parabolische Oxidationskinetik auf. Durch das Aufbringen einer Aluminium-Diffusionsschicht mittels Packzementierung (IN617-Al) kann die Massenzunahme durch Oxidation reduziert werden, jedoch zeigt sich ab einer Auslagerungsdauer von 200 h eine deutliche Massenabnahme verursacht durch Oxidabplatzungen.

Galvanisch aufgebraute Beschichtungssysteme führen zu einer signifikanten Veränderung des Oxidationsverhaltens hinsichtlich der Oxidwachstumsraten als auch der Massenabnahme durch Abplatzung oder Abdampfung von Oxiden im Vergleich zum Grundwerkstoff. Die partikelfreie Ni-Al-Beschichtung zeigt ein ähnlich parabolisches Wachstumsverhalten wie IN617, wobei die Menge an abgeplatzttem Oxid signifikant höher ist und die Massenabnahme durch Oxidation bereits nach 300 h die Massenzunahme übersteigt. Durch die Einbringung von Yttriumoxid in die Matrix der Ni-Al-Beschichtung kann eine erhebliche Verbesserung der Massenzunahme sowie eine Reduzierung der Massenabnahme durch Oxidabplatzungen beobachtet werden. Diese Verbesserungen sind selbst nach 500 h Auslagerungsdauer noch nachweisbar. Ein ähnlicher Einfluss der Yttriumoxid-Partikel ist auch für die Ni-Cr-Al-Beschichtungen zu beobachten.

Dahingegen zeigen Beschichtungen ohne Partikel nach 100 h einen hohen Massenverlust, der nach 200 h Auslagerungszeit stetig zunimmt und zu einem Oxidationsverhalten mit hoher Oxidabplatzung führt. Dem Massenverlust kann demnach durch das Hinzufügen von Yttriumoxid-Partikeln, ähnlich wie bei den Ni-Al-Beschichtungen, entgegengewirkt werden. Dies führt zu einer verbesserten parabolischen Oxidationskinetik sowie einer stark reduzierten Oxidabplatzungsrate.

5.4.2 Thermozyklische Oxidationskinetik

Verglichen mit isothermer Beanspruchung stellt thermische Zyklisierung eine noch stärkere Belastung für Werkstoffe und Beschichtungen dar. Diese treten zum Beispiel bei Turbinen zur Stromerzeugung auf, die bei Spitzenlast im Energienetz zugeschaltet werden. In Abbildung 42 sind die Massenzuwachskurven des Grundwerkstoffs IN617 und der darauf aufgebrauten Beschichtungssysteme nach thermischer Zyklisierung bei 1100 °C dargestellt.

Der unbeschichtete Grundwerkstoff IN617 zeigt zu Beginn der Zyklisierung ein parabolisches Oxidwachstum, das nach etwa 80×1 h Zyklen in einen annähernd linearen Massenverlust übergeht. Das Aufbringen einer Aluminiumdiffusionsschicht

reduziert zwar die initiale Massenzuwachsrate, führt jedoch aufgrund der hohen Aluminiumanreicherung des Grundwerkstoffs bereits nach 20 bis 40 x 1 h Zyklen zu einer annähernd linearen Massenabnahme.

Auffällige Unterschiede zeigen sich bei den galvanisch abgeschiedenen Beschichtungen. Trotz einer vergleichbaren Aluminiumkonzentration weisen Beschichtungen ohne co-abgeschiedenem Yttriumoxid eine steile Massenzuwachskurve auf, die nach etwa 220 x 1 h Zyklen in eine Massenabnahme übergeht. Im Gegensatz dazu zeigen die mit Yttriumoxid-verstärkten Beschichtungen auch nach 300 x 1 h Zyklen weiterhin ein parabolisches Oxidwachstum und keinen Massenverlust.

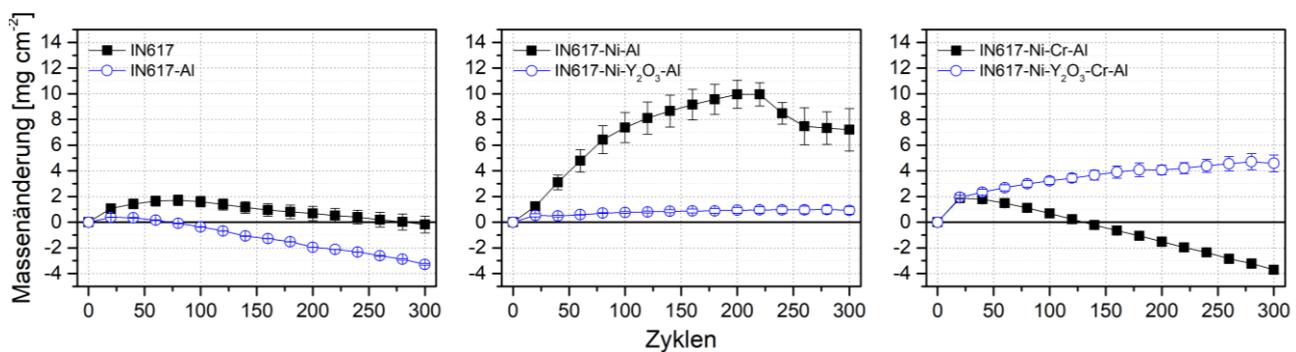


Abbildung 42: Kinetische Nettomassenänderung des Grundsubstrats IN617 sowie den darauf aufgebrachtten Beschichtungssystemen während zyklischer Auslagerung (1 h Zyklen) bei 1100 °C und anschließender Druckluftkühlung für eine Gesamtdauer von 300 h [139].

Die zusätzliche Zugabe von Chrom im Beschichtungssystem führt zwar nicht zu einer weiteren Verbesserung der zyklischen Oxidationsbeständigkeit gegenüber der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung, jedoch trägt auch hier das in der Beschichtung enthaltene Yttriumoxid markant zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit bei. Ohne Yttriumoxid wird im Ni-Cr-Al-Beschichtungssystem bereits nach etwa 20 bis 40 x 1 h Zyklen eine annähernd lineare Massenabnahme beobachtet, während das Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtungssystem weiterhin ein parabolisches Wachstum zeigt und an Masse zunimmt. In Übereinstimmung mit den quasi-isothermen Untersuchungen kann das Oxidationsverhalten der Beschichtungen auch für die zyklische Beanspruchung durch die Einbringung von Y₂O₃ in die Beschichtung verbessert werden.

5.4.3 Mikrostrukturelle Änderungen nach quasi-isothermen Auslagerungen

Um die Änderungen der Oxidationskinetiken und deren Zusammenhänge mit den mikrostrukturellen Veränderungen zwischen den quasi-isothermen und den thermozyklischen Auslagerungen besser zu vergleichen, präsentiert dieses Kapitel

Querschnitte und Linescans nach 300 h quasi-isothermer Auslagerung. Diese Ergebnisse können mit den thermozyklischen Auslagerungen nach 300 Zyklen (siehe Kapitel 5.4.2) verglichen werden.

In der Beschreibung der Ergebnisse können hierbei Querschliffe anderer Versuchszeiten genannt sein, die aufgrund besserer Lesbarkeit nicht aufgeführt sind. Die beschriebenen Mikrostrukturellen Eigenschaften sind jedoch in den dargestellten BSE-Bildern und Linescans nach 300 h ebenfalls ersichtlich.

IN617 und IN617-Al

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Oxidschichten nach 300 h quasi-isothermer Auslagerung des Grundwerkstoffs IN617 (siehe Abbildung 43) zeigen, dass die Oberfläche von einer etwa 25-30 μm dicken Chromoxidschicht bedeckt ist. Unter dieser ist eine innere Oxidation von Aluminium an den Korngrenzen zu beobachten. Nach 500 h Auslagerungszeit kann kein weiterer markanter Massenzuwachs oder Oxidschichtwachstum festgestellt werden, was mit den Massenzuwachskurven in Abbildung 41 übereinstimmt. Die Aluminiumoxide, die unterhalb der Chromoxidschicht vorliegen deuten darauf hin, dass der Sauerstoffpartialdruck unterhalb der Chromoxidschicht ausreichend war, um Aluminium unterhalb der Oxidschicht zu oxidieren. Die dort vorhandene Aluminiumkonzentration ist aber nicht ausreichend, um eine durchgängige Schicht ausbilden zu können.

Die Aluminiumdiffusionsbeschichtungen auf dem Grundwerkstoff (IN617-Al) unterdrücken die Chromoxidschichtbildung aufgrund der hohen Aluminiumkonzentration in der Beschichtung, die bis zu 73 At.-% beträgt. Als Folge der hohen Aluminiumaktivität kommt es an der Oberfläche an der Metallrandzone zu einer primären Bildung von Aluminiumoxiden. Zudem sind chromreiche Ausscheidungen nahe der Metallrandzone zu beobachten (siehe Abbildung 43). Die Oxide liegen im Vergleich zum Grundwerkstoff deutlich dünner und inhomogener vor, wobei sogar nach 500 h Auslagerungszeit keine durchgängige Oxidschicht auf der Werkstoffoberfläche nachgewiesen werden kann. Die gebildeten Oxide weisen eine wellenartige Struktur auf, die mit steigender Auslagerungszeit minimal abnimmt. An der Interdiffusionszone kommt es aufgrund von Interdiffusion zu einer Aluminiumabnahme, was zu einer lokal begrenzten β - γ' -Umwandlung führt. An der Basis der Interdiffusionszone liegt zudem eine durchgehende Schicht von Chrom-Molybdän-Karbiden vor. Im

Vergleich zum Ausgangszustand (siehe Abbildung 32) mit bereits vorhandener Chrom- und Molybdän-Anreicherung unterhalb der Interdiffusionszone, führt die Interdiffusion bei Hochtemperatur zu einer weiteren Anreicherung dieser Elemente und von Kohlenstoff unterhalb der Interdiffusionszone.

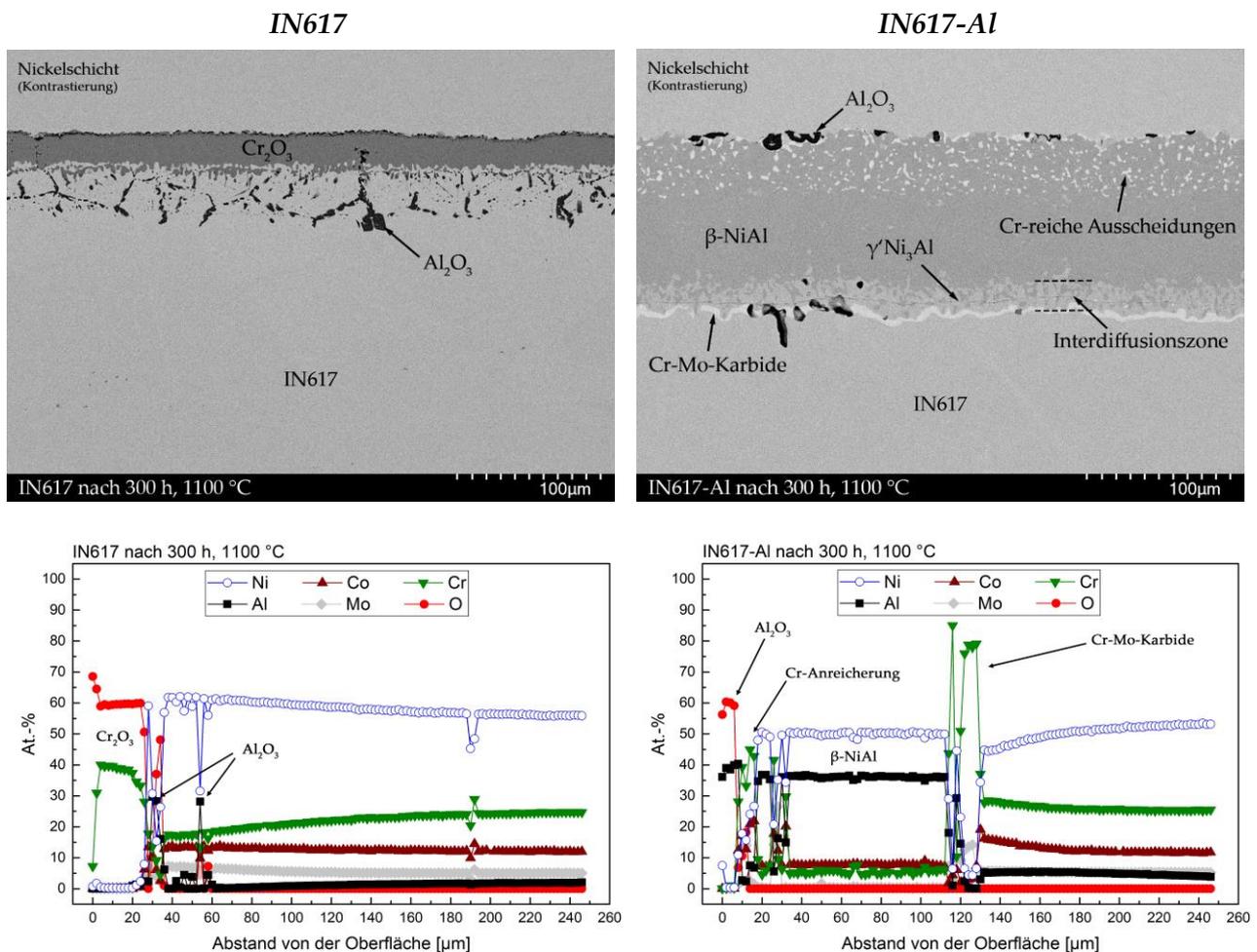


Abbildung 43: BSE-Bilder des Grundwerkstoffs IN617 sowie einer darauf aufgetragenen Al-Diffusionsschicht nach quasi-isothermer Auslagerung für 300 h bei 1100 °C sowie deren Linescans.

IN617-Ni-Al und IN617-Ni-Y₂O₃-Al

Eine flächendeckendere Oxidschichtbedeckung kann bereits nach 100 h für die Ni-Al-Beschichtung festgestellt werden, jedoch führen hohe Porendichten an der Substrat-Beschichtungsgrenze zu Porenketten (Abbildung 44), die im Verlauf der Auslagerung zu einer großflächigen Ablösung der Beschichtung führen. Die Ablösung tritt aufgrund der Oxidation der Porenketten auf und führt zu einer erhöhten Massenzunahme der Probe.

In Übereinstimmung mit den Massenänderungsdaten (siehe Abbildung 41) treten diese bereits ab einer Auslagerungsdauer von 100 h auf und nehmen mit

zunehmender Auslagerungsdauer weiter zu. Durch zusätzlich in der Beschichtung vorhandenem Yttriumoxid kann die Bildung der Porenketten und damit die Ablösung der Beschichtung verhindert werden (Abbildung 44), wodurch auch nach der maximalen Auslagerungsdauer von 500 h keine Schichtablösung beobachtet werden kann. Dies hat zur Folge, dass die Massenänderung der partikelhaltigen Beschichtung aufgrund der Verhinderung der Schichtablösung und reduzierter innerer Oxidation gesenkt wird. Unterhalb der Beschichtung können auch hier Chrom-Molybdän-Karbide beobachtet werden.

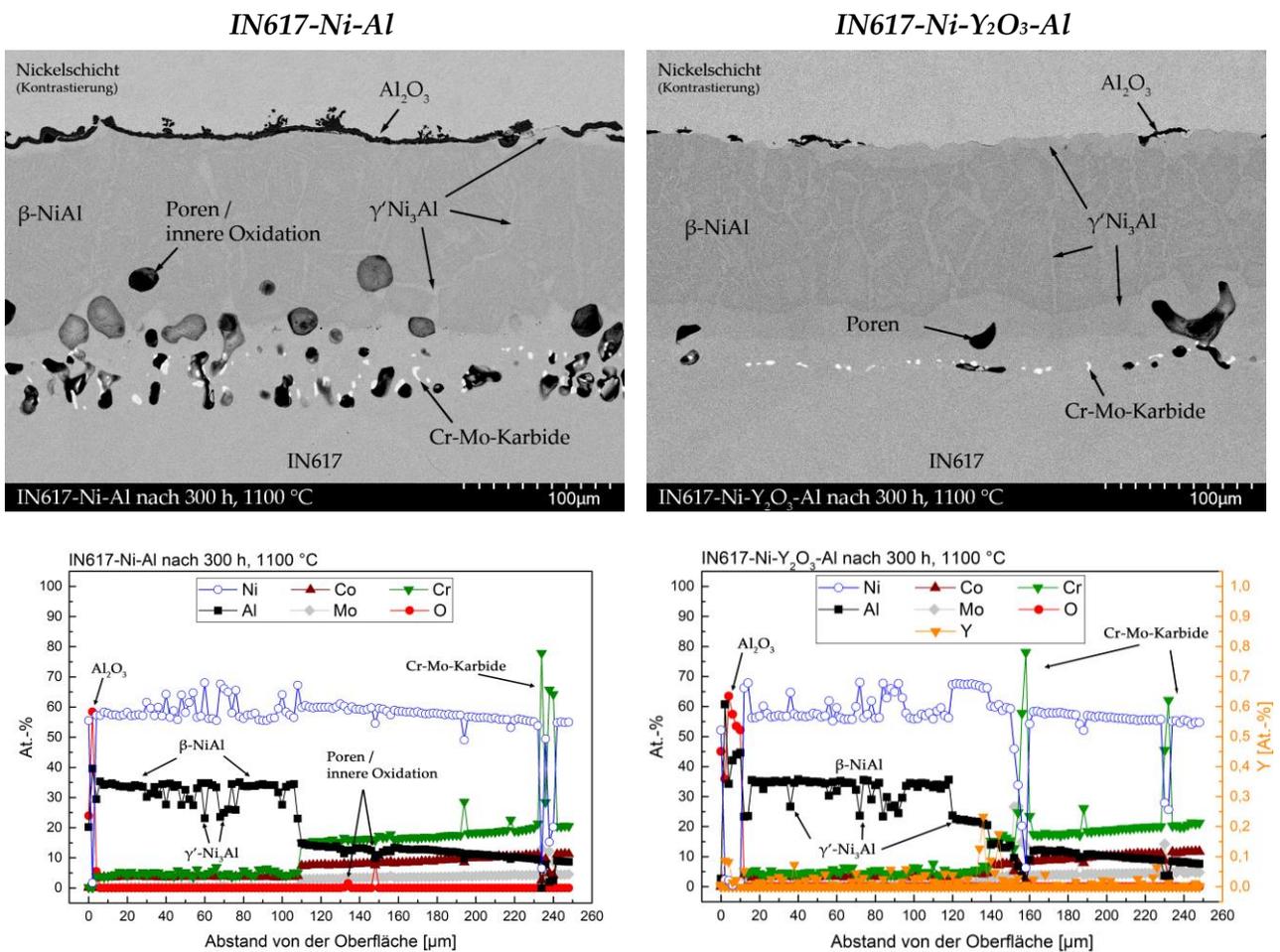


Abbildung 44: BSE-Bilder der IN617-Ni-Al-Beschichtung sowie der IN617-Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung nach quasi-isothermer Auslagerung für 300 h bei 1100 °C sowie deren Linearscans.

IN617-Ni-Cr-Al und IN617-Ni-Y₂O₃-Cr-Al

Die Beschichtungen auf Basis von Ni-Cr-Al, sowohl mit als auch ohne Yttriumoxid, zeigen einen ähnlichen Einfluss der Yttriumoxid-Partikel (siehe Abbildung 45). Die partikelfreien Beschichtungen bilden eine inhomogene Oxidschicht aus, die im Querschliff nach 300 h quasi-isothermer Auslagerung bei 1100 °C auf eine Ablösung der

Oxidschicht hindeutet. Im Gegensatz dazu führt die Anwesenheit von Yttriumoxid in den Beschichtungen zu einer durchgängig geschlossenen Oxidschicht (siehe Abbildung 45). Die Oxidschicht besteht aus Aluminiumoxid und weist aufgrund der makroskopisch beobachteten rosa Oxidschichtfarbe auf eine mit Chrom dotierte Aluminiumoxidschicht hin. In der partikelhaltigen Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung ist eine deutlich reduzierte Porenbildung im Vergleich zur partikelfreien Beschichtung sichtbar (siehe Abbildung 45), wobei eine noch immer vorhandene β -NiAl Phase erkennbar ist.

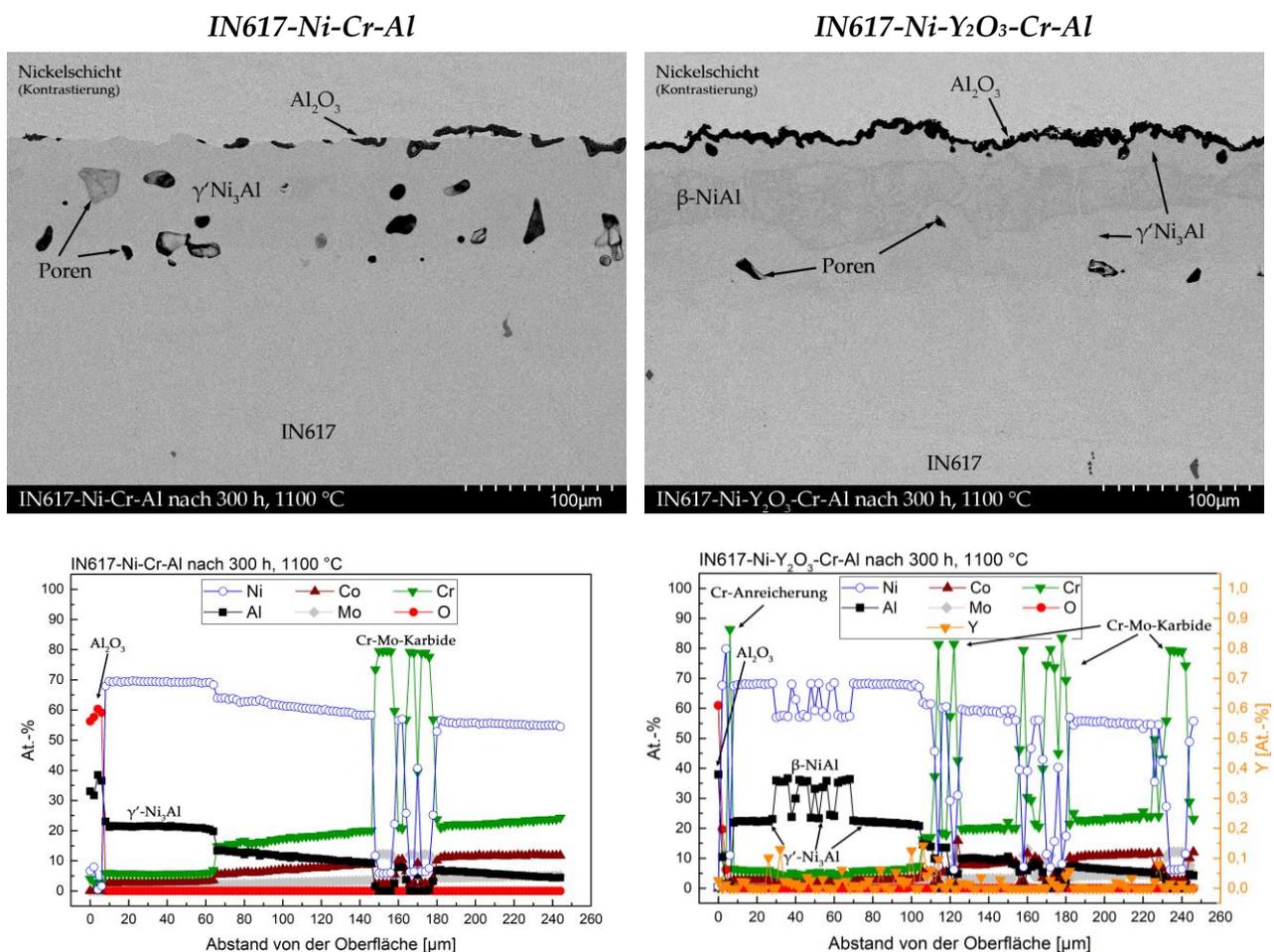


Abbildung 45: BSE-Bilder der IN617-Ni-Cr-Al-Beschichtung sowie der IN617-Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung nach quasi-isothermer Auslagerung für 300 h bei 1100 °C sowie deren Linearscans.

Die partikelfreie Beschichtung hingegen zeigt aufgrund hoher Interdiffusion und hoher Oxidabplatzungsrate einen großen Verlust an Aluminium, was mit einer vollständigen Umwandlung in die γ' -Ni₃Al Phase einhergeht. Obwohl in den BSE-Bildern keine deutliche Interdiffusionszone sichtbar ist, liegen unterhalb der Beschichtung Chrom-Molybdän-Karbide vor. Zusammengefasst zeigt der Vergleich

zwischen Beschichtungen desselben Beschichtungssystems mit und ohne Yttriumoxid einen deutlichen Einfluss der Yttriumoxid-Partikel auf die Porenbildung. Beschichtungen ohne Partikel weisen eine deutliche Häufung auftretender Poren im Substrat-/Beschichtungshorizont auf, wobei diese meist in der γ -Ni und γ' -Ni₃Al Phase vorzufinden sind. Deutlich erkennbar sind die stark variierenden Phasenanteile zwischen den Beschichtungen mit und ohne Yttriumoxid-Partikeln, welche besonders an den verbliebenen Anteilen der β -Phase als Al-Reservoir in der Beschichtung nach 500 h deutlich werden (siehe Abbildung 46).

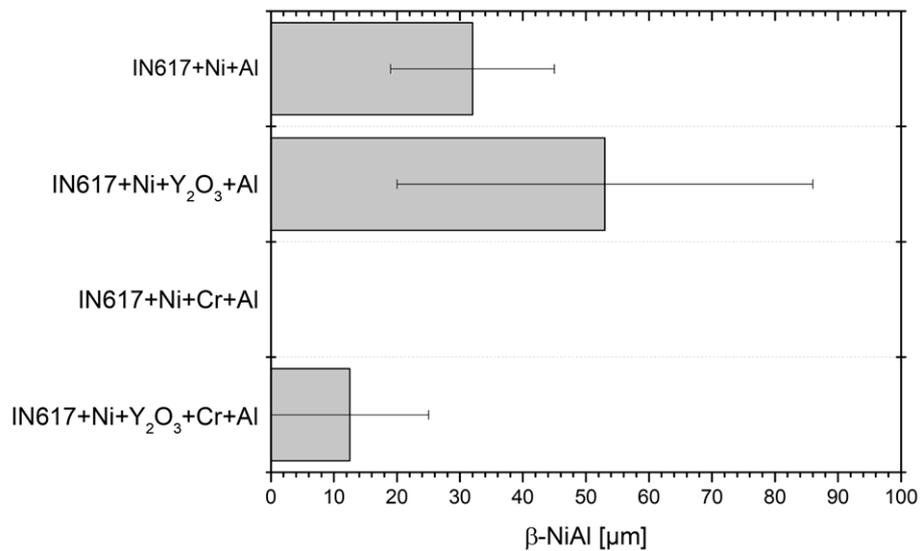


Abbildung 46: Durchschnittlicher Anteil der β -Phase in den unterschiedlichen Beschichtungen nach isothermer Auslagerung für 500 h bei 1100 °C, aufgetragen in μm .

Trotz stärkerer Varianz ist der β -NiAl Phasenanteil in den Beschichtungen auf Ni-Al-Basis mit Yttriumoxid durchschnittlich fast doppelt so hoch wie in den partikel-freien Beschichtungen auf Ni-Al-Basis. Dies zeigt einen diffusionsverlangsamenden Effekt durch Yttriumoxid, der durch eine Stabilisierung der β -Ni-Al Phase sichtbar wird. Ähnlich zeigen auch die Beschichtungen auf Ni-Cr-Al-Basis mit Yttriumoxid eine verbleibende β -NiAl Phase, obwohl es lokal zu einer kompletten Umwandlung der β -Phase in γ -Ni und γ' -Ni₃Al kommt. Im Gegensatz dazu ist in den Vergleichsbeschichtungen auf Ni-Cr-Al-Basis ohne Yttriumoxid bereits nach 300 h (siehe Abbildung 45) keine β -NiAl Phase mehr vorhanden.

5.4.4 Mikrostrukturelle Änderungen nach thermozyklischen Auslagerungen

Um die Änderungen der Oxidationskinetiken und deren Zusammenhänge mit den mikrostrukturellen Änderungen zwischen den quasi-isothermen und den thermozyklischen Auslagerungen besser gegenüberstellen zu können, sind in diesem Kapitel die Querschliffe und Linescans nach 300 h thermozyklischer Auslagerung dargestellt. Diese können mit den quasi-isothermen Auslagerungen nach 300 h (siehe Kapitel 5.4.3) verglichen werden.

IN617 und IN617-Al

Der Grundwerkstoff IN617 zeigt nach 300 Zyklen eine Chromoxidschicht (siehe Abbildung 47), die deutlich dünner vorliegt als für die quasi-isothermen Auslagerungen (siehe Abbildung 43).

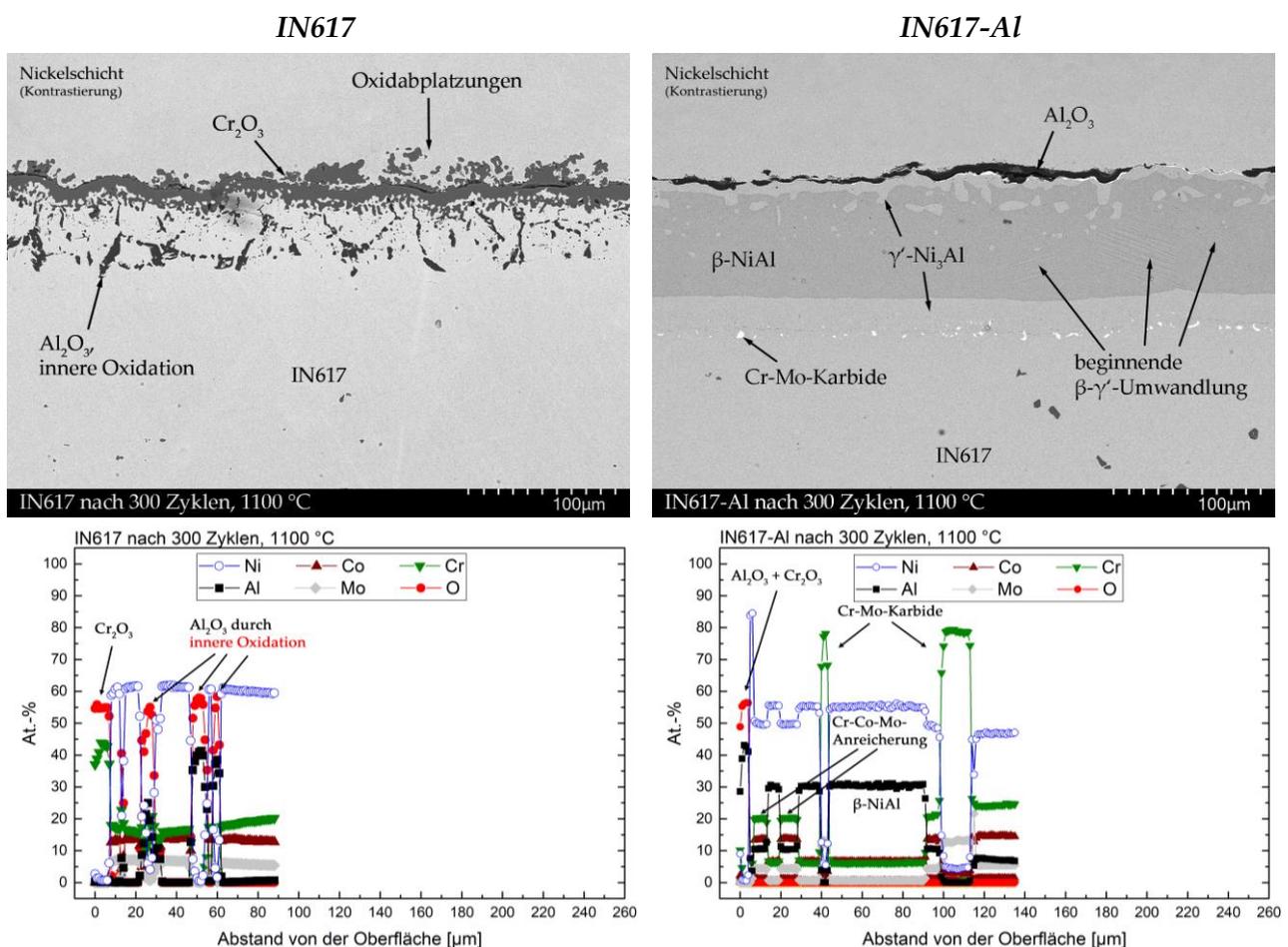


Abbildung 47: BSE-Bilder des Grundwerkstoffs IN617 sowie einer darauf aufgetragenen Al-Diffusionsschicht nach thermozyklischer Auslagerung für 300 Zyklen bei 1100 °C sowie deren Linescans.

Die isotherm gewachsene Schicht weist starke, flockenartige Auswüchse nach außen auf, was auf abplatzende Oxide hindeutet und die hohen negativen

Massenänderungen (siehe Abbildung 42) erklärt. Die auf den Grundwerkstoff aufgebrauchte Al-Diffusionsschicht führt, äquivalent zu den quasi-isothermen Auslagerungen, zu einer Verschlechterung der Oxidationsresistenz, die durch eine hohe Oxidabplatzungsrate erkennbar ist (siehe Abbildung 42). Die hohe Oxidabplatzungsrate kann im Vergleich zu den quasi-isothermen Auslagerungen anhand der verbleibenden Schichtdicken ($\sim 115 \mu\text{m}$ quasi-isotherm in Abbildung 43 und $\sim 90 \mu\text{m}$ thermozyklisch in Abbildung 47) bestätigt werden.

IN617-Ni-Al und IN617-Ni-Y₂O₃-Al

Die thermozyklische Oxidation hat signifikante Auswirkungen auf die Ni-Al-Beschichtungssysteme. Besonders deutlich zeigt sich dies bei der inneren Oxidation in der Nähe der Metallrandzone sowohl bei den partikelfreien als auch den partikelhaltigen Beschichtungen (siehe Abbildung 48). Obwohl optisch nur geringfügige Unterschiede zwischen den Oxidschichten der beiden Beschichtungen zu erkennen sind, kann bei den partikelhaltigen Beschichtungen Yttriumoxid in der Oxidschicht nachgewiesen werden (siehe Abbildung 48).

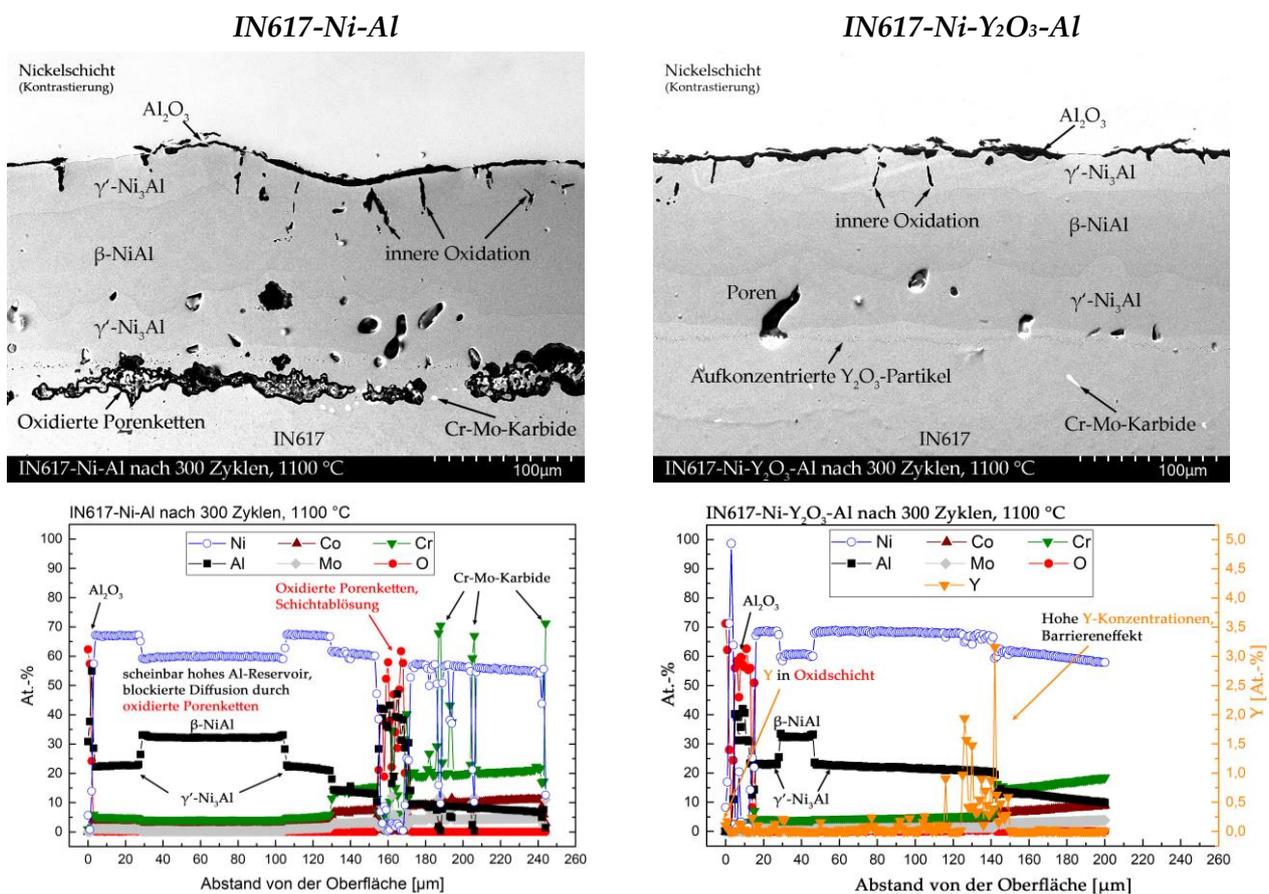


Abbildung 48: BSE-Bilder der IN617-Ni-Al-Beschichtung sowie der IN617-Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung nach thermozyklischer Auslagerung für 300 Zyklen bei 1100 °C sowie deren Linescans [139].

In Bezug auf die Ni-Al-Beschichtung ist, verglichen mit isothermen Auslagerungen, eine verstärkte innere Oxidation zu beobachten. Zudem liegt eine erhöhte Porendichte innerhalb der γ' -Phase vor. Interessanterweise weist die partikelfreie Ni-Al-Beschichtung einen höheren Anteil an β -Phase auf als die Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung. Dennoch zeigen die makroskopischen Bilder der Ni-Al-Beschichtung eine großflächige Ablösung. Dies führt einerseits zu einer Oxidation entlang der Porenketten und andererseits verhindert es die Interdiffusion von Aluminium. Dadurch bleibt zwar ein hohes Al-Reservoir in der Ni-Al-Beschichtung vorhanden, jedoch kann dieses das Substrat aufgrund der Schichtablösung nicht mehr ausreichend vor Oxidation schützen. Im Gegensatz dazu zeigt die Ni-Y₂O₃-Beschichtung, ähnlich wie bei den quasi-isothermen Auslagerungen desselben Beschichtungssystems (siehe Abbildung 44), eine reduzierte Porenbildung, was sich positiv auf die Schichtanhaftung und die Oxidationsbeständigkeit auswirkt.

IN617-Ni-Cr-Al und IN617-Ni-Y₂O₃-Cr-Al

Bei den Beschichtungen auf Ni-Cr-Al-Basis können, ähnlich wie bei den Beschichtungen auf Ni-Al-Basis, keine signifikanten Unterschiede in der Oxidstruktur zwischen den partikelfreien und partikelhaltigen Beschichtungen festgestellt werden. Jedoch zeigen die partikelhaltigen Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtungen Y₂O₃ in der Oxidschicht. Ebenfalls fallen in den BSE-Bildern Unterschiede in den Phasenkontrasten auf, was auf unterschiedliche Phasenverteilungen hindeutet (siehe Abbildung 49). Bestätigt wird dies durch die zugehörigen Linescans (siehe Abbildung 49), die bei den Ni-Al-Beschichtungen eine vollständige Umwandlung der β -NiAl Phase in γ' -Ni₃Al und γ -Ni zeigen. Das Restreservoir von γ' -Ni₃Al beträgt lediglich bis zu 20 μm .

Im Gegensatz dazu zeigt die partikelhaltige Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung ein deutlich größeres γ' -Ni₃Al-Restreservoir von etwa 90 μm . Darunter ist eine Anreicherung an Y₂O₃-Partikeln nachweisbar. Im Vergleich zu den quasi-isothermen Auslagerungen weisen beide Beschichtungen nach der thermischen Zyklisierung einen deutlich erhöhten Aluminiumverlust auf.

Zusammenfassend kann beobachtet werden, dass die Merkmale der Hochtemperaturoxidation für quasi-isotherme und thermozyklische Auslagerungen vergleichbar sind. Allerdings neigen die Beschichtungen bei thermozyklischen Auslagerungen

aufgrund thermisch induzierter Spannungen zu einer stark erhöhten Oxidabplatzung. Dies führt dazu, dass die Reservoirs der stabilen Oxidbildner in den Beschichtungen schneller abnehmen und somit verstärkte Phasenumwandlung und Porenbildung eintritt

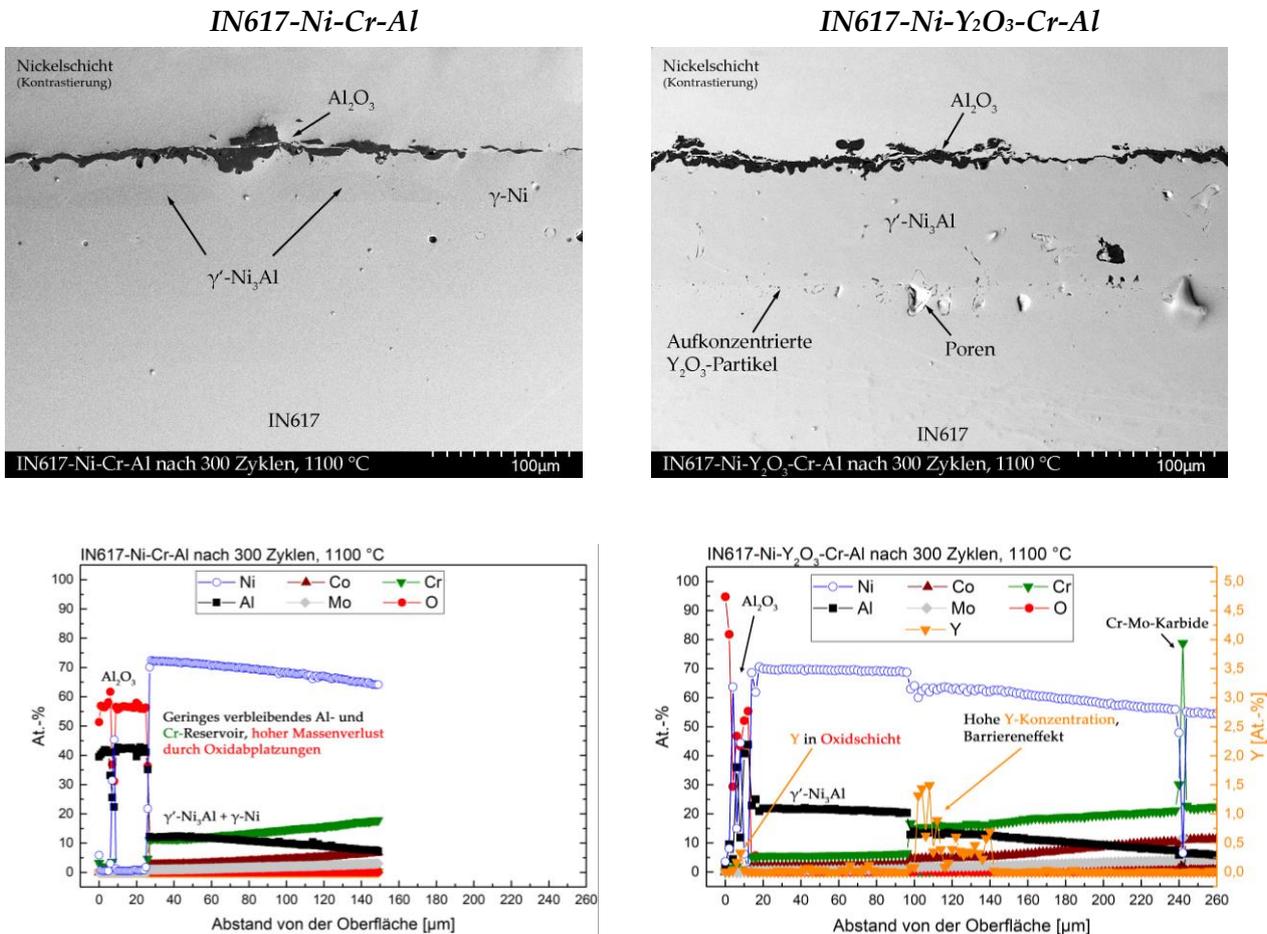


Abbildung 49: BSE-Bilder der IN617-Ni-Cr-Al-Beschichtung sowie der IN617-Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung nach thermozyklischer Auslagerung für 300 h bei 1100 °C sowie deren Linescans [139].

Liegt Yttriumoxid in den Beschichtungen vor, kann das verfügbare Aluminium-Reservoir der Beschichtung länger aufrechterhalten werden, wodurch die Einwärtsdiffusion im Vergleich zu den Beschichtungen ohne Yttriumoxid reduziert wird. Durch das folglich höhere Aluminium-Reservoir in den partikelhaltigen Beschichtungen kann auch der Oxidationsschutz länger aufrechterhalten werden.

5.5 Korrosion

5.5.1 Analyse der Asche

Die bei der Verbrennung von Schweröl entstehenden Aschen haben oft hochkomplexe Zusammensetzungen. In dieser Studie wurde speziell die stark schmelzpunkt-senkende, eutektische Verbindung $60\text{V}_2\text{O}_5\text{-}40\text{Na}_2\text{SO}_4$ untersucht, da diese aufgrund hoher Korrosionsraten die schwerölbetriebenen Anlagen vor Herausforderungen stellt. Vor den Korrosionstests wurden diese Aschen mit den Anteilen von $60\text{V}_2\text{O}_5\text{-}40\text{Na}_2\text{SO}_4$ in separaten Tiegeln über dem Schmelzpunkt beider Einzelstoffe aufgeschmolzen. Allerdings unterliefen die zunächst homogenisierten Edukte aufgrund des langsamen Abkühlungsprofils im Ofen Kristallisations- und Trennungsprozesse. Die Untersuchungen der Aschezusammensetzungen², deren Punktmessungen mittels EDX in Abbildung 50 dargestellt sind, zeigen, dass die resultierende Asche zoniert aus V_2O_5 -reichen als auch aus Na_2SO_4 -reichen Phasen besteht, die in der Gesamtzusammensetzung allerdings dem angestrebten $60\text{V}_2\text{O}_5\text{-}40\text{Na}_2\text{SO}_4$ Verhältnis entspricht. Diese Aschen wurden im Folgenden nach Abbildung 19 auf die Proben aufgebracht und ausgelagert.

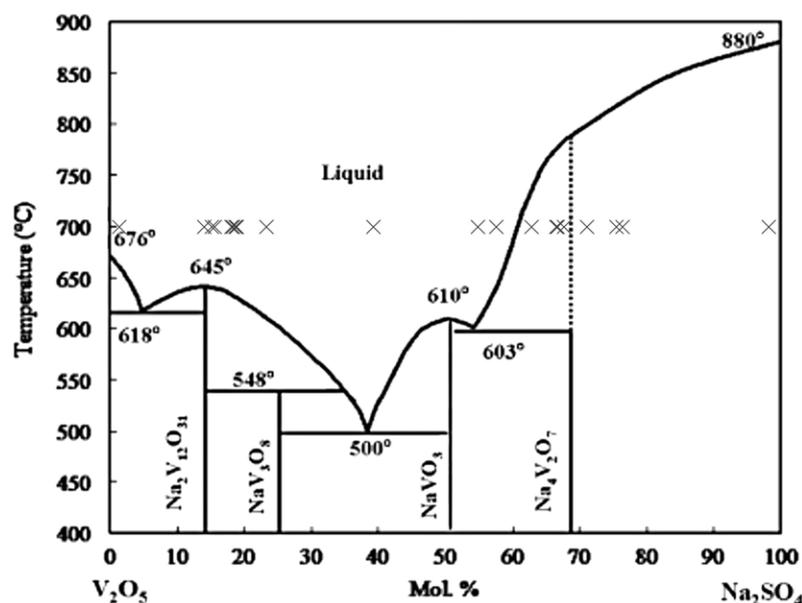


Abbildung 50: Aschezusammensetzungen der bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ homogenisierten $60\text{V}_2\text{O}_5\text{-}40\text{Na}_2\text{SO}_4$ Mischung aufgetragen im binären $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ Phasendiagramm [36]. Zur besseren Übersicht der Schmelzpunkte wurden die gemessenen Zusammensetzungen bei der Testtemperatur von $700\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetragen.

² Das durchgeführte EDX-Mapping umfasste ein Raster bestehend aus 20 Messungen, wodurch einzelne Aschezusammensetzungen aufgrund der Inhomogenität womöglich nicht abgebildet wurden. Der gebildete Durchschnitt der Messungen zeigt jedoch das eingestellte $60\text{V}_2\text{O}_5\text{-}40\text{Na}_2\text{SO}_4$ Verhältnis an.

Die makroskopischen Bilder des Grundwerkstoffs und den Beschichtungen nach Auslagerung mit Aschebedeckung (siehe Abbildung 51) zeigen signifikante Unterschiede der Ascheablagerungen sowie der Probenoberfläche nach der Auslagerung. Bei den Proben IN617 und IN617-Al kommt es zu einem umfassenden Angriff, der auf das Kriechen der Asche auf die ursprünglich nicht mit Asche bedeckte Probenoberfläche zurückzuführen ist.

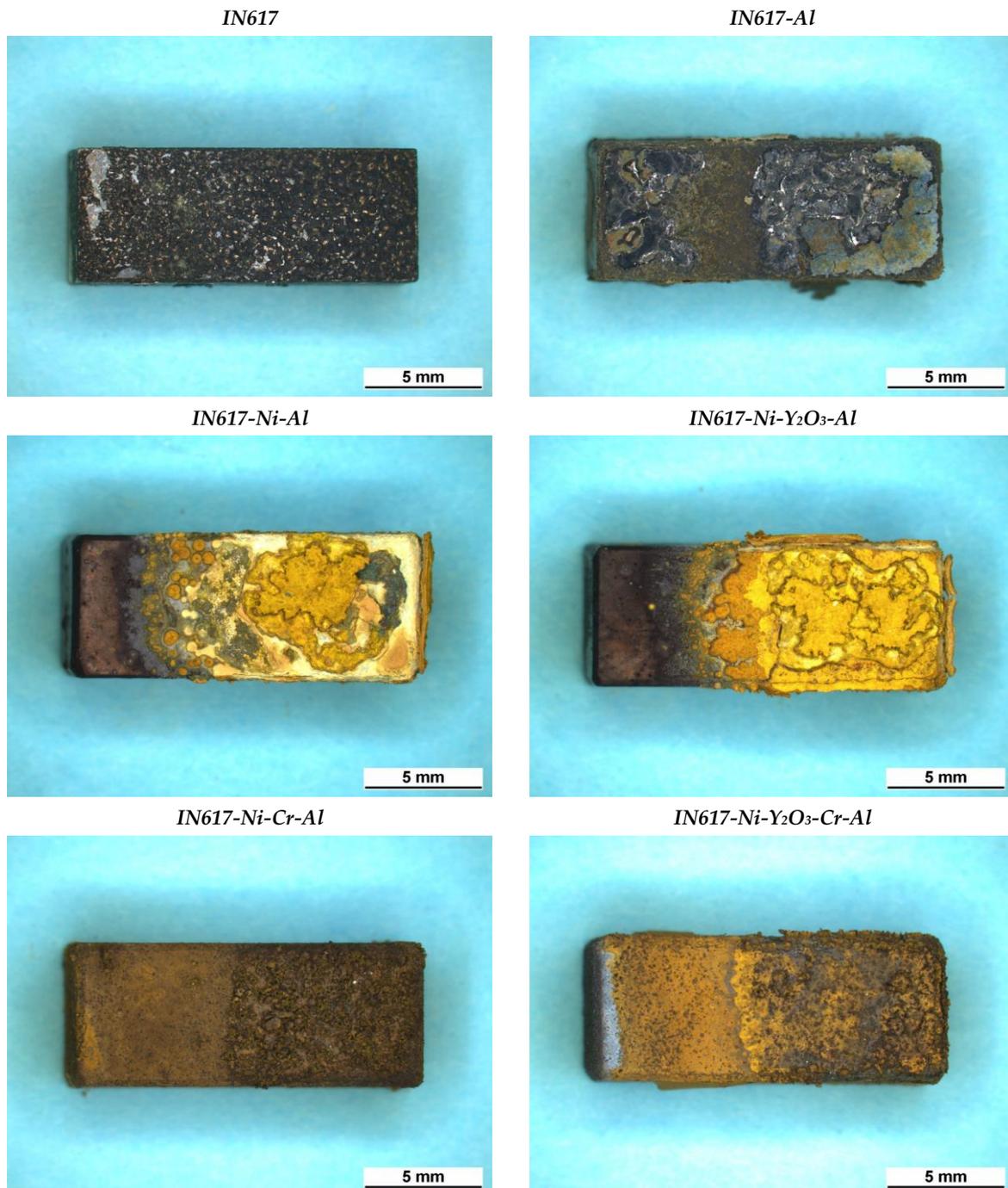


Abbildung 51: Makroskopische Aufnahmen des Grundwerkstoffs IN617 sowie darauf aufgebracht Beschichtungen nach einer Auslagerungsdauer von 50 h bei 700 °C mit einer Aschebedeckung von 30 mg/cm² in syn. Luft + 0,1 Vol.-% SO₂.

Im Gegensatz dazu kann bei den galvanischen Beschichtungen selbst nach 50 h Auslagerung immer noch eine klare Grenzfläche zwischen der Ascheablagerung und der unbedeckten Probe beobachtet werden, was auf unterschiedliche Benetzungseffekte aufgrund von variierenden Oberflächenrauigkeiten (siehe Tabelle 5) zurückzuführen ist. Die Ni-Al-Schichtsysteme mit und ohne Yttriumoxid-Partikel zeigen nach den Auslagerungen gelb-orangene Ablagerungen und unterscheiden sich deutlich von den Ni-Cr-Al-Schichtsystemen mit und ohne Yttriumoxid-Partikeln, die mit dunkel-orangen Ablagerungen bedeckt sind. Der farbliche Unterschied dieser Ablagerungen kann anhand von ESMA-Linescans der Korrosionsprodukte auf chemische Veränderungen der Ascheschichten während der Auslagerung zurückgeführt werden. Die Veränderungen werden durch unterschiedliche Elemente verursacht, die durch die auftretende Korrosion aus den Beschichtungen freigesetzt und in der Asche erneut ausgeschieden werden.

Die Messungen des Korrosionsabtrages in Abbildung 52 zeigen, dass eine aufgebrauchte Aluminiumdiffusionsschicht auf dem Grundwerkstoff IN617 zu einer Verminderung der Korrosionsbeständigkeit führt, da die Diffusionsbeschichtung vollständig bis auf das Grundsubstrat korrodiert. Wie zuvor erwähnt, liegen Unterschiede im Benetzungsverhalten von IN617 und IN617-Al durch die geschmolzene Asche vor. Die Aschebedeckung ist daher im Fall der IN617-Legierung dünner im Vergleich zu den aufgetragenen Al-Diffusionsbeschichtungen.

Die galvanisch aufgetragenen Beschichtungen weisen im Vergleich zueinander ein ähnliches Benetzungsverhalten auf, wodurch eine Änderung des Korrosionsverhaltens direkt auf die Yttriumoxid-Partikel zurückgeführt werden kann. Die Querschliffe und die gemessenen Tiefen des korrosiven Angriffs der Ni-Al und Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen zeigen, dass vor allem die bereits im Ausgangszustand der Ni-Al-Beschichtungen vorhandenen Kirkendall-Poren großen Einfluss auf die Schichtbeständigkeit haben. Die schmelzflüssige Asche kann ausgehend von lokalen korrosiven Angriffen (Pits) die Beschichtung im Kirkendall-Horizont unterwandern, die Verbindung zum Substrat angreifen und sich horizontal ausbreiten. Dies führt zu einer großflächigen Schichtablösung und einem Angriff des darunterliegenden Substrats, wodurch es zum vollständigen Durchbruch der Beschichtung kommt. Kirkendall-Poren sind auch in der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung vorhanden, jedoch liegen diese in stark vermindertem Umfang vor und zeigen keine großflächige

Unterwanderung des Beschichtungshorizonts durch die geschmolzene Asche. Abbildung 52 zeigt, dass etwa 30 % der Beschichtung nach 50 h Auslagerungszeit unter 30 mg cm^{-2} Asche noch nicht durchbrochen wurden und vereinzelte Stellen sogar einen sehr geringen Korrosionsangriff aufweisen. Der korrosive Angriff der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung tritt demnach als lokal beschränktes Pitting in Erscheinung.

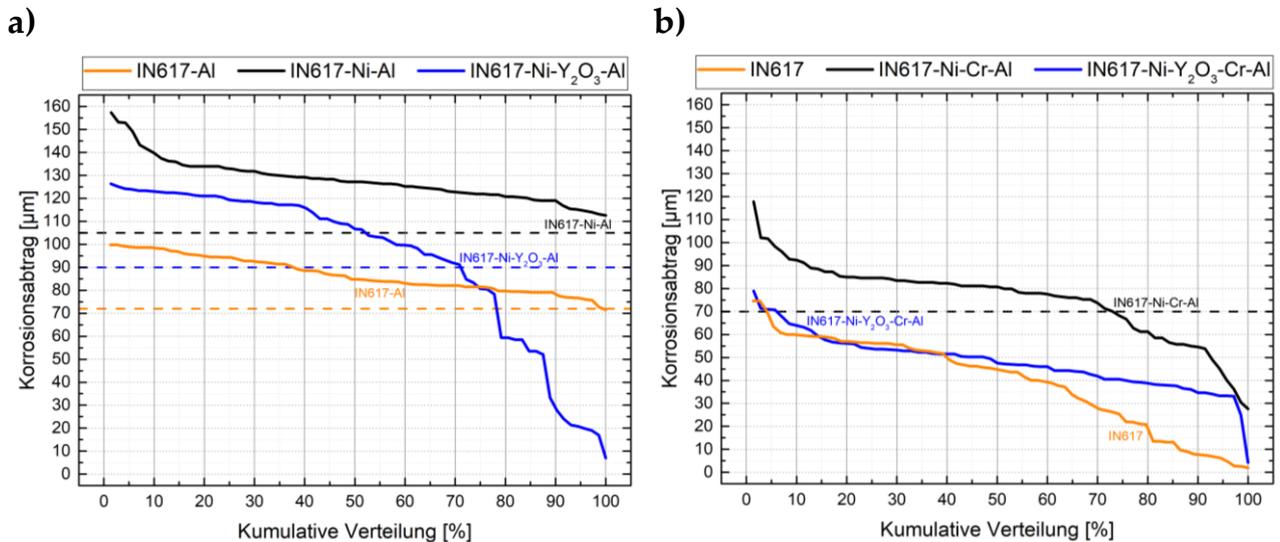


Abbildung 52: Kumulative Verteilungen des Korrosionsabtrages des Grundwerkstoffs sowie darauf aufgebrachtter Beschichtungen nach 50 h bei 700 °C in einer Atmosphäre bestehend aus synthetischer Luft und 0,1 % SO₂. Die Beschichtungssysteme wurden nach a) Al-Beschichtungen und b) Cr-Al-Beschichtungen sowie dem Grundwerkstoff unterteilt. Die gestrichelten Linien geben dabei die in-situ gemessene Schichtdicke der nicht mit Asche bedeckten Referenzzone an. Kurvenverläufe oberhalb dieser Referenzlinie zeigen einen Durchbruch der Beschichtung an [139].

Die Beschichtungen auf Basis von Ni-Cr-Al zeigen eine signifikante Verbesserung hinsichtlich des Korrosionsabtrags im Vergleich zu den Ni-Al-Beschichtungssystemen. Nach 50 h Auslagerung sind noch etwa 30 % der Ni-Cr-Al-Beschichtung ohne Yttriumoxid intakt und nicht durchbrochen, wobei der intakte Bereich lokale Pitting-Angriffe aufweist. Die höchste Schutzwirkung des Grundsubstrats zeigt die Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung, die nur an vereinzelten Bereichen einen geringfügigen Durchbruch aufweist, jedoch weder horizontal noch vertikal eine starke Ausbreitung der korrosiven Aschen festzustellen ist. Durch Untersuchungen mittels der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA) sind die zugrundeliegenden Korrosionsmechanismen des Grundwerkstoffs und den darauf aufgetragenen Beschichtungen nach 50 h Auslagerung näher bestimmt worden. Dabei wurden bevorzugt Bereiche analysiert, die sowohl einen starken Heißgaskorrosionsangriff zeigen als auch nicht vollständig durchbrochene Beschichtungsbereiche enthalten. Der Grundwerkstoff IN617 ohne Beschichtung zeigt nach 50 h Auslagerung einen homogenen Angriff sowie hohe

Mengen abgeplatzter, dunkelbläulicher Korrosionsprodukte (siehe Abbildung 51). Im Schliff zeigt sich ein sehr homogener Angriff mit lokal gebildeten Pits. Eine dieser Stellen ist in Abbildung 53 dargestellt und zeigt in den zugehörigen Elementverteilungsbildern eine relative Anreicherung von Molybdän, Chrom, Schwefel, Aluminium und Sauerstoff innerhalb der Pits. Vanadium liegt oberhalb der Pits in einer Schicht aus Nickel, Kobalt und Sauerstoff sowie vereinzelt Aluminium und Molybdän vor. Nickel und Kobalt sind aus dem gebildeten Pit herausgelöst worden und wurden als Oxid oberhalb der Vertiefung ausgeschieden.

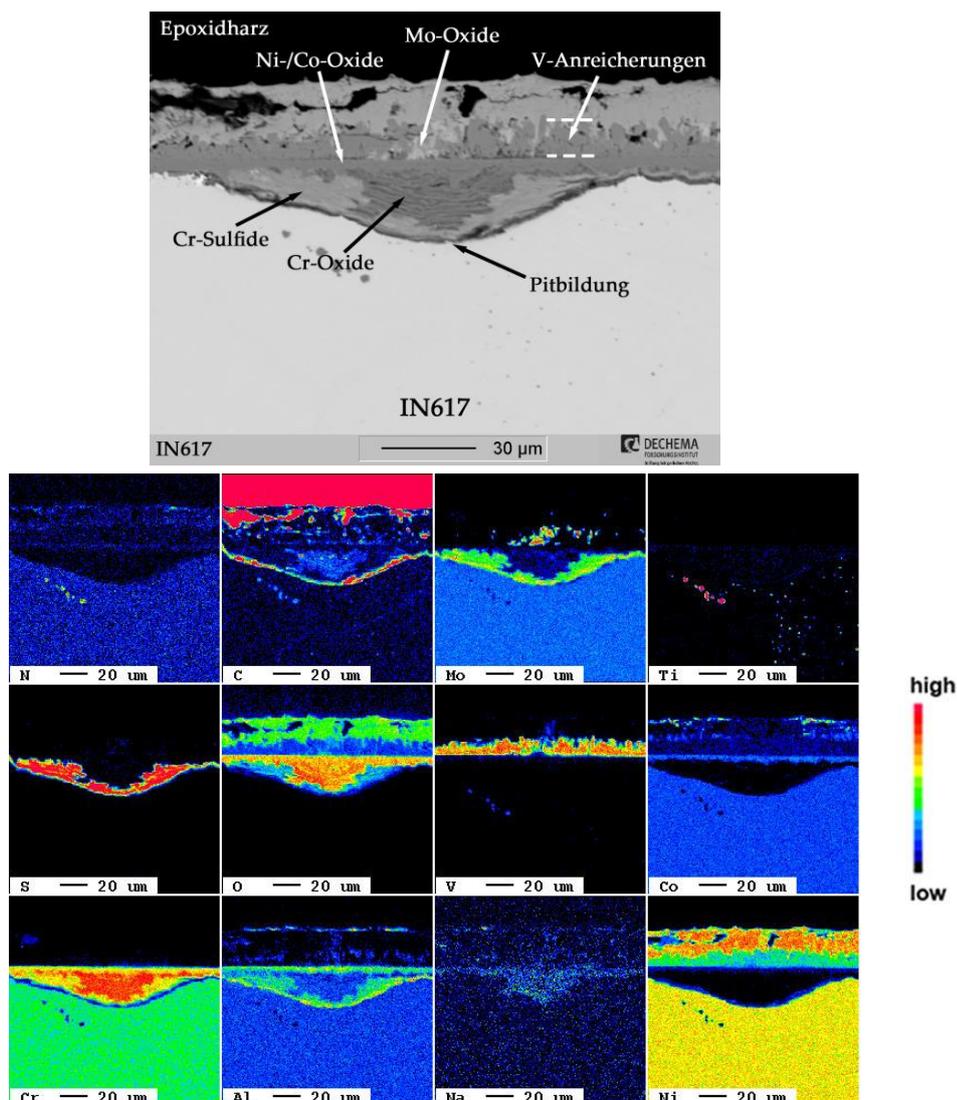


Abbildung 53: Rückstreuelektronenbild sowie Elementverteilungsbilder des Grundsubstrats IN617 nach einer Auslagerung bei 700 °C für 50 h unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm² 60V₂O₅/40Na₂SO₄.

Auffällig ist, dass Schwefel in Abbildung 53 an der Metallgrenzfläche stark angereichert vorliegt und Sauerstoff eine Anreicherung in schwefelarmen Regionen zeigt. Die gemessenen Konzentrationen der ESMA-Linescans deuten darauf hin, dass

Chrom in diesem Pit als Oxid und Sulfid vorliegt. An der Metallgrenzfläche können Anreicherungen von Aluminium und Molybdän nachgewiesen werden. Die Korrosionsprodukte weisen zudem einen schichtartigen Aufbau auf. Wie zuvor erwähnt, wird der korrosive Angriff durch eine Aluminiumdiffusionsschicht auf IN617 sogar verstärkt, wie in Abbildung 54 und Abbildung 52 ersichtlich ist.

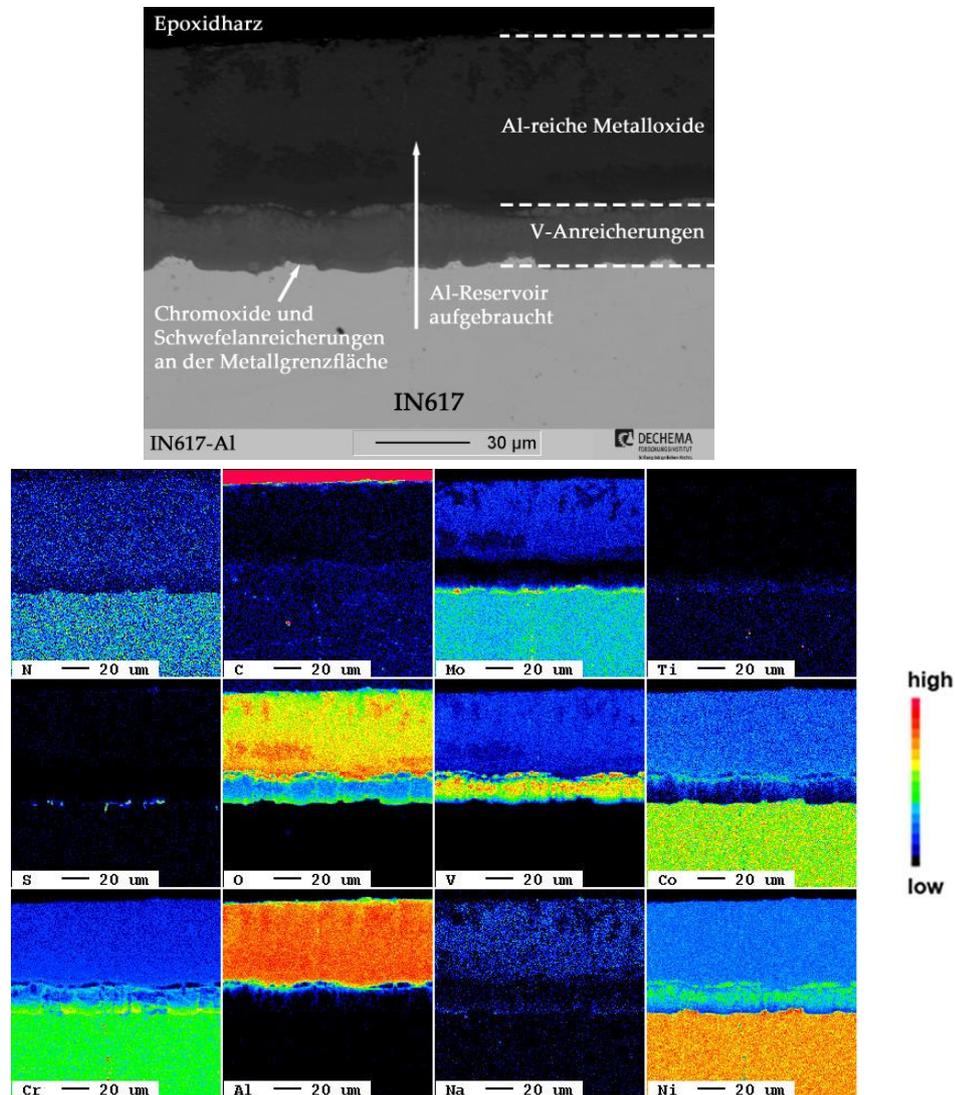


Abbildung 54: Rückstreuelektronenbild sowie Elementverteilungsbilder des Grundsubstrats IN617 mit aufgebrachtener Aluminiumdiffusionschicht nach einer Auslagerung bei 700 °C für 50 h unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm² 60V₂O₅/40Na₂SO₄.

Sowohl Chrom als auch Aluminium liegen nach der 50 h Auslagerung oberhalb der Metallgrenzfläche in einer sauerstoffreichen Schicht vor, die im BSE-Bild (Abbildung 54) dunkelgrau erscheint. Besonders das aus der Asche stammende Vanadium liegt zwischen dieser sauerstoffreichen Schicht und dem metallischen Substrat stark angereichert vor. Molybdän zeigt zudem eine sehr oberflächennahe Anreicherung an der Metallgrenzfläche, die lokale Anreicherungen von Schwefel aufweist. Wie aus

den Elementverteilungsbildern hervorgeht, wurde das komplette Aluminium-Reservoir nach der 50-stündigen Auslagerung aufgebraucht, ohne dass eine Schutzschicht zur Verminderung der Korrosion ausgebildet werden konnte. Die galvanisch aufgetragenen Beschichtungen weisen im Vergleich zu IN617 und IN617 deutlich unterschiedliche Korrosionsmuster und Aufbauweisen der Korrosionsprodukte oberhalb der Metallgrenzfläche auf. Beschichtungen auf Ni-Al-Basis zeigen nach der Auslagerungszeit im Querschliff eine fast vollständig abgelöste Beschichtung. In Abbildung 55 ist ein Ausschnitt dieser Beschichtung dargestellt, der nach der Auslagerung noch eine Verbindung zum Substrat aufweist.

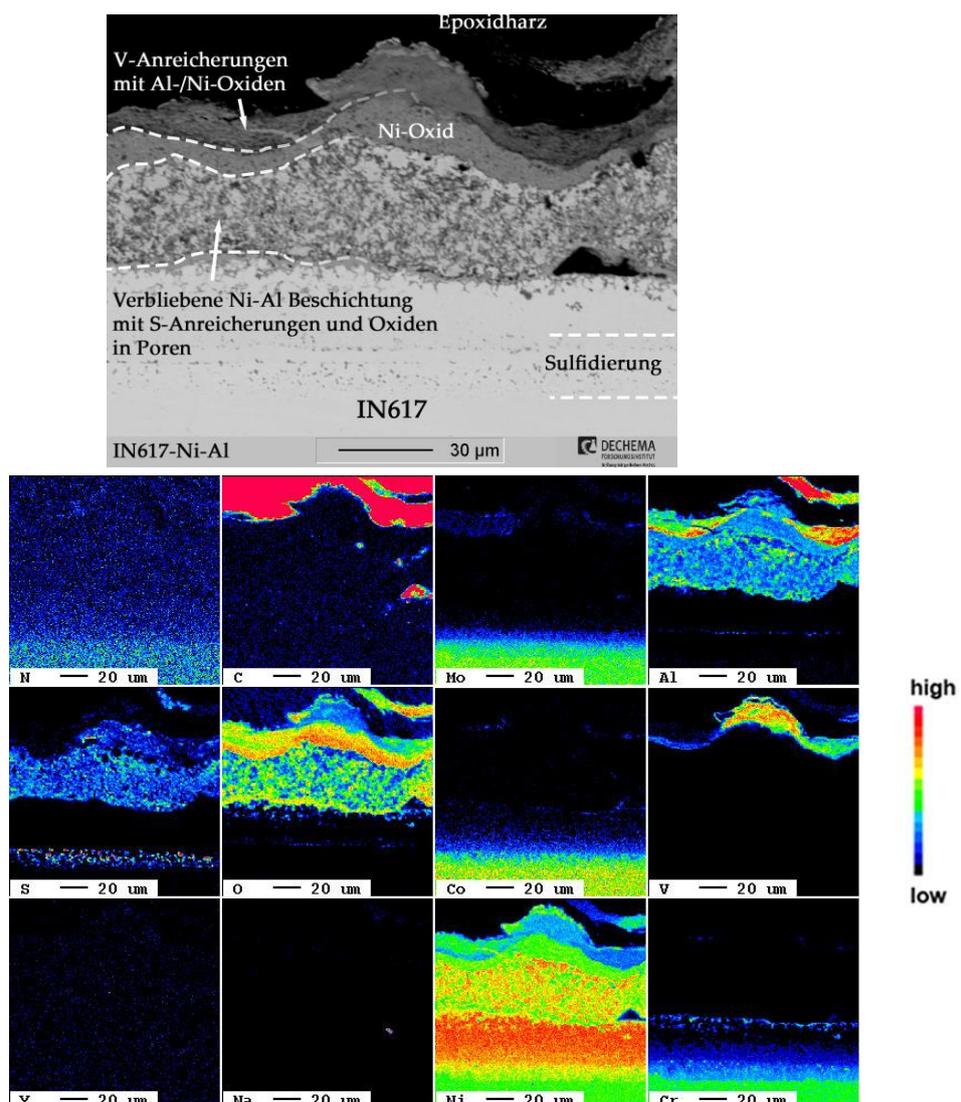


Abbildung 55: Rückstreuelektronenbild sowie Elementverteilungsbilder des Grundsubstrats IN617 mit galvanisch aufgetragener Ni-Al-Beschichtung nach einer Auslagerung bei 700 °C für 50 h unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm² 60V₂O₅/40Na₂SO₄ [139].

Bereits im BSE-Bild ist ein durchgängiger Angriff der Beschichtung zu erkennen, der durch eine poröse Struktur unterhalb der Korrosionsprodukte gekennzeichnet ist.

Die Korrosionsprodukte sind in den Elementverteilungsbildern deutlich von der porösen Struktur unterscheidbar und zeigten Anreicherungen von Aluminium, Vanadium, Sauerstoff und Nickel. Unterhalb dieser Korrosionsprodukte befindet sich ein porös erscheinender Schichthorizont mit hohen Konzentrationen von Schwefel und Sauerstoff. Dieser Schichthorizont stammt von der noch nicht vollständig korrodierten Ni-Al-Beschichtung, die anhand von ESMA-Linescans noch bis zu 10 At.-% Restreservoir Aluminium aufweist. Die stark angegriffene Struktur dieser Schicht begünstigt die Einwärtsdiffusion von Schwefel, was durch die Anreicherung von Schwefel unterhalb der Beschichtung sichtbar ist. Im Gegensatz dazu weisen die in Abbildung 56 dargestellten Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen nach der Auslagerung keine Ablösung vom Substrat auf.

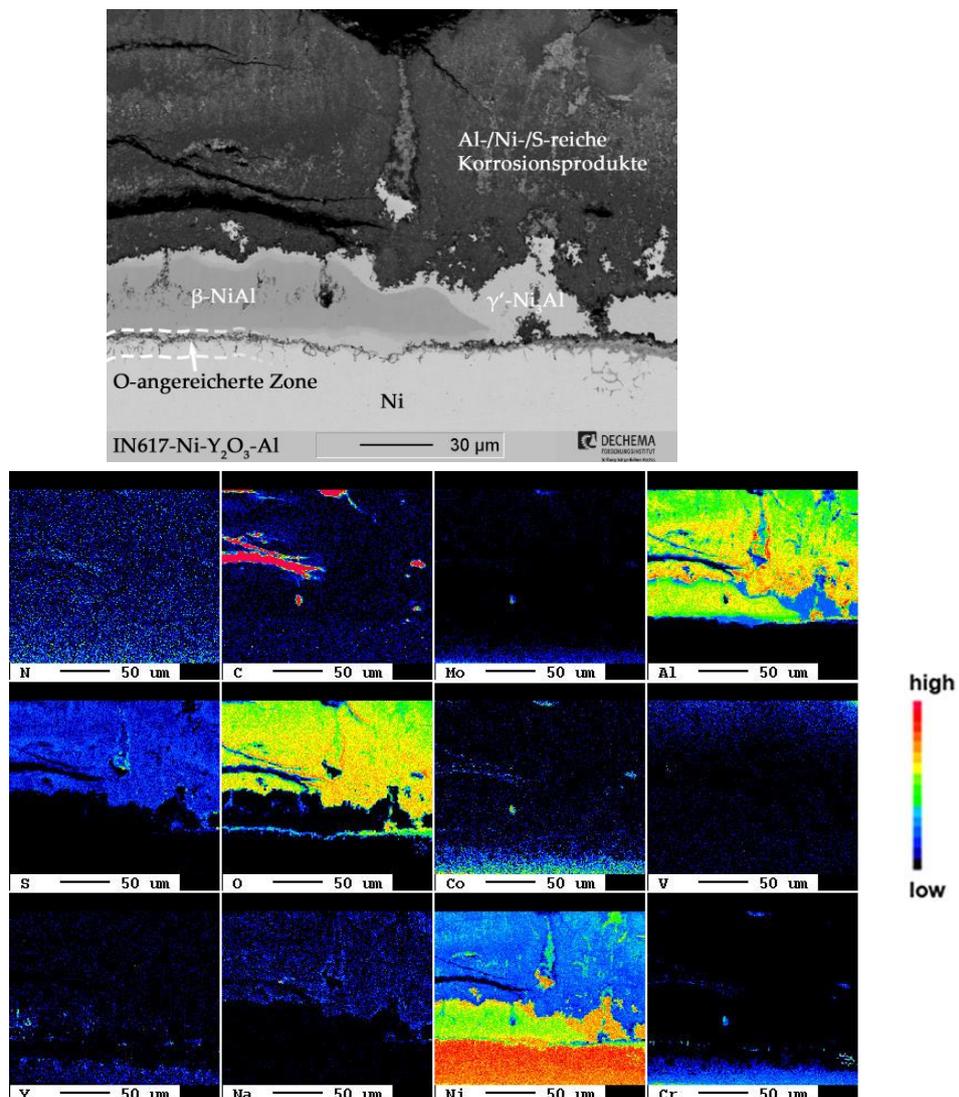


Abbildung 56: Rückstreuerelektronenbild sowie Elementverteilungsbilder des Grundsubstrats IN617 mit galvanisch aufgebrachtter Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung nach einer Auslagerung bei 700 °C für 50 h unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm² 60V₂O₅/40Na₂SO₄ [139].

Dennoch ist eine Anreicherung von Sauerstoff zwischen der Beschichtung und dem Substrat erkennbar. Die porösen Strukturen und die Anreicherung von Schwefel im Schichtsystem, wie bei den Ni-Al-Beschichtungen in Abbildung 55, sind hier nicht zu beobachten. An der Grenzfläche zu den Korrosionsprodukten zeigt das Schichtsystem eine signifikante Abnahme der Aluminiumkonzentration und damit verbundene Umwandlung von der δ -Ni₂Al₃ Phase zur β -NiAl Phase mit einem restlichen Al-Gehalt von bis zu 49 At.-%. Die äußeren Korrosionsprodukte weisen hohe Konzentrationen von Schwefel, Sauerstoff, Aluminium und Nickel auf, während Vanadium nur oberflächlich auf den Korrosionsprodukten vorliegt. In den makroskopischen Bildern ist dies durch eine gelb-orangene Ascheschicht (siehe Abbildung 51) erkennbar.

Vergleichbar zur Ni-Al-Beschichtung (Abbildung 55) wurde auch die Ni-Cr-Al-Beschichtung (Abbildung 57) weitestgehend durchbrochen. Die Schädigung Ni-Cr-Al-Beschichtung ist jedoch in ihrem Verlauf unterschiedlich. Obwohl bestimmte Bereiche der Ni-Cr-Al-Beschichtung noch intakt geblieben sind, zeigen andere Beschichtungsbereiche Hinweise auf innere Oxidationsprozesse. Diese äußern sich durch porenartige Strukturen, die sich durch lokale Anreicherungen von Sauerstoff und Schwefel auszeichnen. Solche Strukturen deuten auf eine fortgeschrittene Schädigung hin, die trotz scheinbar intakter äußerer Schichten stattfindet. In diesen nicht durchbrochenen Bereichen ist auch eine Umwandlung von β zu γ' unterhalb der intakten β -Phase sichtbar. Besonders auffällig sind dabei schwefelreiche Zonen, die in einigen Bereichen Konzentrationen von bis zu 10 At.-% Schwefel aufweisen. Diese Schwefelanreicherungen treten häufig in Regionen auf, die gleichzeitig hohe Nickel- (bis zu 65 At.-%) oder Chromkonzentrationen (bis zu 56 At.-%) zeigen. Interessanterweise lassen sich diese Erscheinungen fast ausschließlich in den Bereichen der β -NiAl-Phase feststellen.

Ein weiterer signifikanter Unterschied zwischen der Ni-Al- und der Ni-Cr-Al-Beschichtung liegt im Verhalten von Vanadium während des Korrosionsprozesses. Während Vanadium in der Ni-Al-Beschichtung kaum eine Rolle spielt, zeigt die Ni-Cr-Al-Beschichtung eine deutliche Beteiligung von Vanadium an der Korrosion, wobei Vanadium vor allem in aluminiumreichen Bereichen vorliegt. Die Art und Weise, wie der Korrosionsprozess voranschreitet, ist äußerst inhomogen. In einigen Bereichen scheint die Beschichtung von geschmolzener Asche unterwandert worden zu

sein, was die Struktur der Beschichtung erheblich schwächt. Diese Unterwanderung der Beschichtung durch die aggressive Asche führt nicht nur zu einer lokalen Zerstörung, sondern ermöglicht auch eine horizontale Ausbreitung des Korrosionsangriffs, selbst in Bereichen, die im zweidimensionalen Schliffbild noch intakt erscheinen.

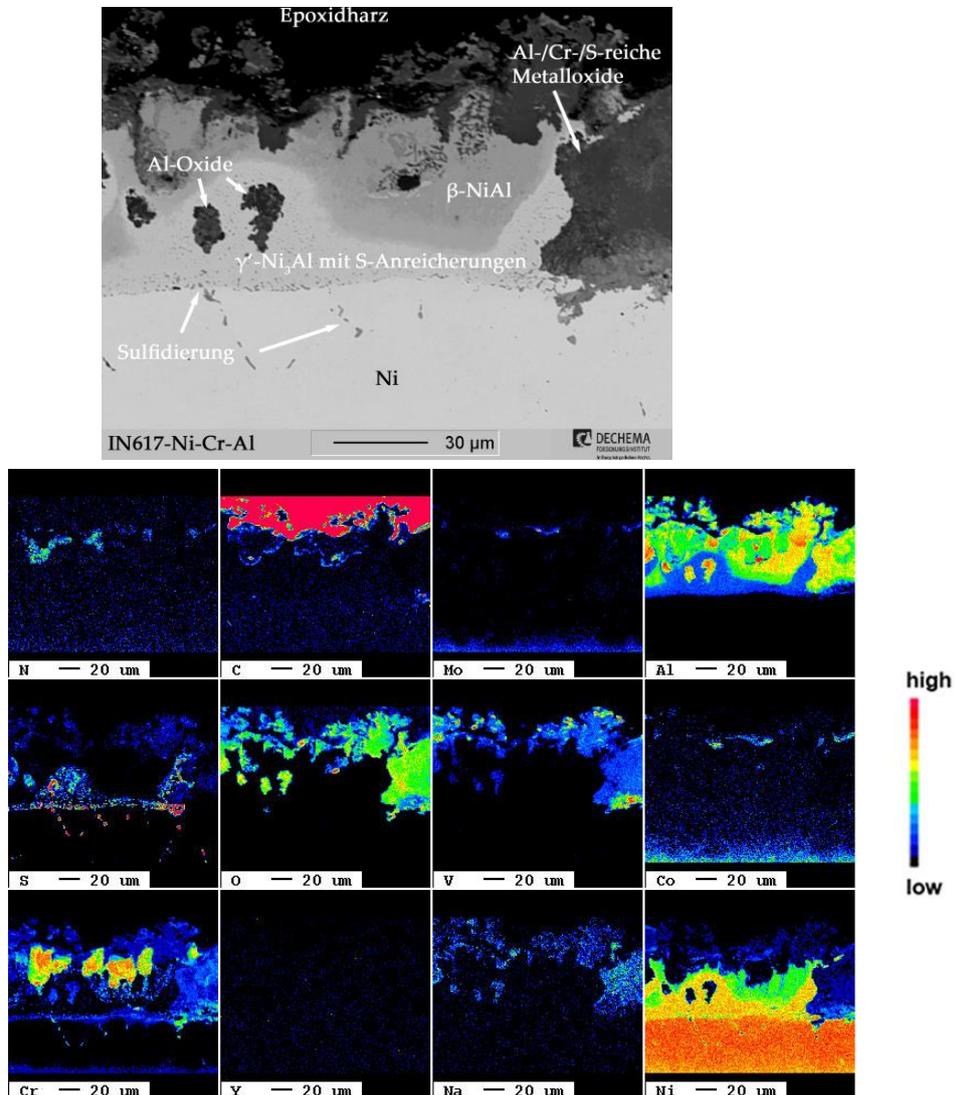


Abbildung 57: Rückstreuelektronenbild sowie Elementverteilungsbilder des Grundsubstrats IN617 mit galvanisch aufgebrachtener Ni-Cr-Al-Beschichtung nach einer Auslagerung bei 700 °C für 50 h unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm² 60V₂O₅/40Na₂SO₄ [139].

Der Querschliff der Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung nach Auslagerung (siehe Abbildung 58) ähnelt dem des Grundsubstrats IN617 hinsichtlich der Korrosionserscheinungen und des Korrosionsverhaltens in großem Maße. Die Korrosionsprodukte oberhalb der Beschichtung zeigen eine lagenartige Struktur, wobei Schwefel an der Grenzfläche zwischen den Korrosionsprodukten und der Beschichtung angereichert vorliegt.

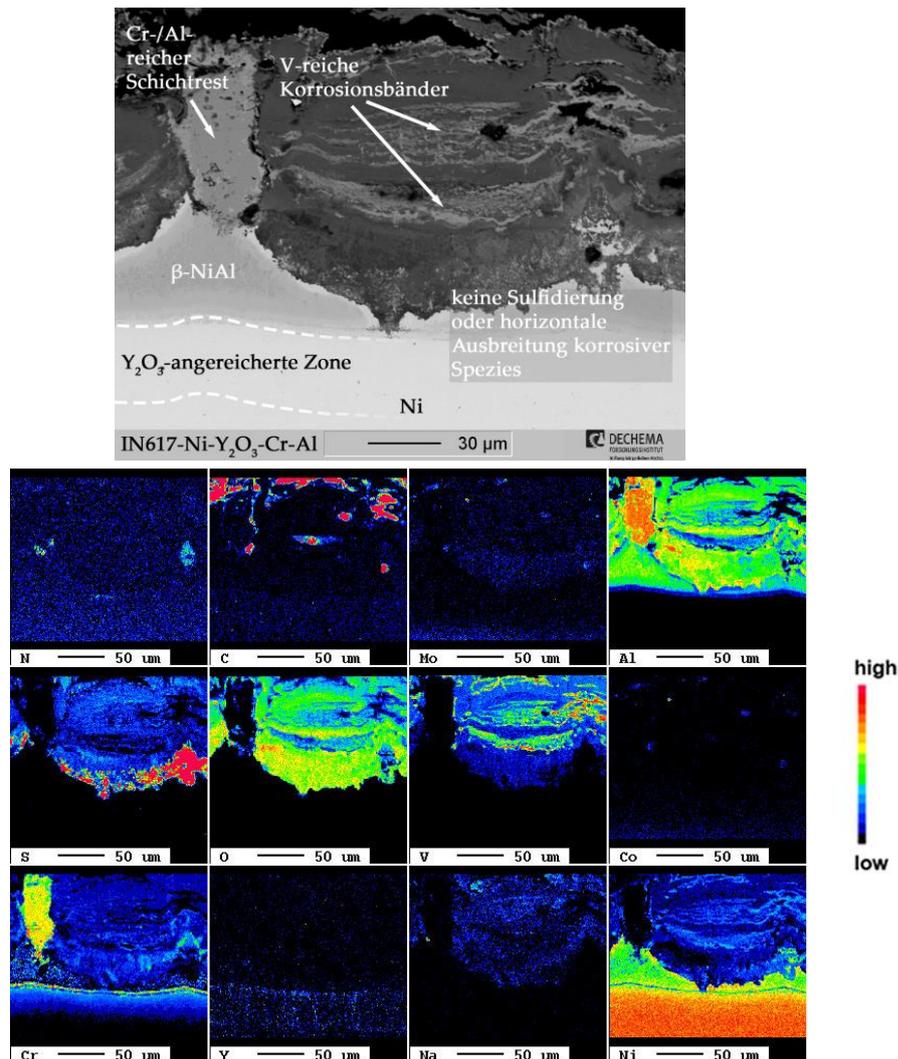


Abbildung 58: Rückstreuelektronenbild sowie Elementverteilungsbilder des Grundsubstrats IN617 mit galvanisch aufgebrachtter Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung nach einer Auslagerung bei 700 °C für 50 h unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm² 60V₂O₅/40Na₂SO₄ [139].

Die lagenartige Struktur der Korrosionsprodukte ist durch drei verschiedene Korrosionsprodukte gekennzeichnet. Eines dieser Korrosionsprodukte zeigt hohe Konzentrationen von Schwefel und Sauerstoff, das zweite, in schwefel- und sauerstoffarmen Bereichen dieser Lagen vorkommende Korrosionsprodukt, ist von Vanadium-angereicherten Zonen durchzogen. Das dritte Korrosionsprodukt ist durch Chrom- und Aluminium-angereicherte Lagen erkennbar. Die Beschichtung selbst wurde nur an wenigen Stellen vollständig angegriffen. Diese Stellen des annähernden Durchbruchs weisen eine maximale Vertiefung in den Messungen der Korrosionstiefe auf. Auffällig ist, dass der Durchbruch in einem Schichthorizont zum Erliegen kam, der eine hohe Konzentration an Yttrium aufweist.

Zusammenfassend zeigen die vorliegenden Ergebnisse für alle Beschichtungen, dass das Hinzufügen von zusätzlichem Aluminium in Form einer Diffusionsschicht auf

IN617 negative Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten hat. Im direkten Vergleich zeigen die galvanisch aufgetragenen Beschichtungssysteme eine deutliche Verringerung des korrosiven Angriffs, sobald Yttrium im Schichtsystem vorhanden ist, wobei das Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Schichtsystem den höchsten Widerstand gegenüber Heißgaskorrosion bietet. Die Messungen des Korrosionsabtrags in Abbildung 52 zeigen, dass unter den vorliegenden Testbedingungen eine Beschichtung auf Ni-Al-Basis nicht in der Lage ist, die auftretende Korrosion im Vergleich zum Grundsubstrat zu reduzieren. Im Gegensatz dazu zeigen die Beschichtungssysteme auf Ni-Cr-Al-Basis, besonders mit vorhandenem Yttriumoxid in der Beschichtung, einen nahezu mit dem Grundsubstrat IN617 vergleichbaren Korrosionsabtrag.

Die Auswirkungen der Yttriumoxid-Partikel auf die Korrosion wurden aufgrund der hochkomplexen Phasenzusammensetzungen der Korrosionsprodukte nach den durchgeführten Korrosionstests separat untersucht. Die Reaktivität der Inhibitor-Partikel wurde dabei in einer Mischung von Vanadiumpentoxid und Yttriumoxid unter gleichen Testbedingungen analysiert. Dafür wurde eine molar gleichmäßige Mischung aus Vanadiumpentoxid und Yttriumoxid in synthetischen Luft + 0,1 % SO₂ bei 700 °C ausgelagert und anschließend mittels XRD analysiert (Abbildung 59).

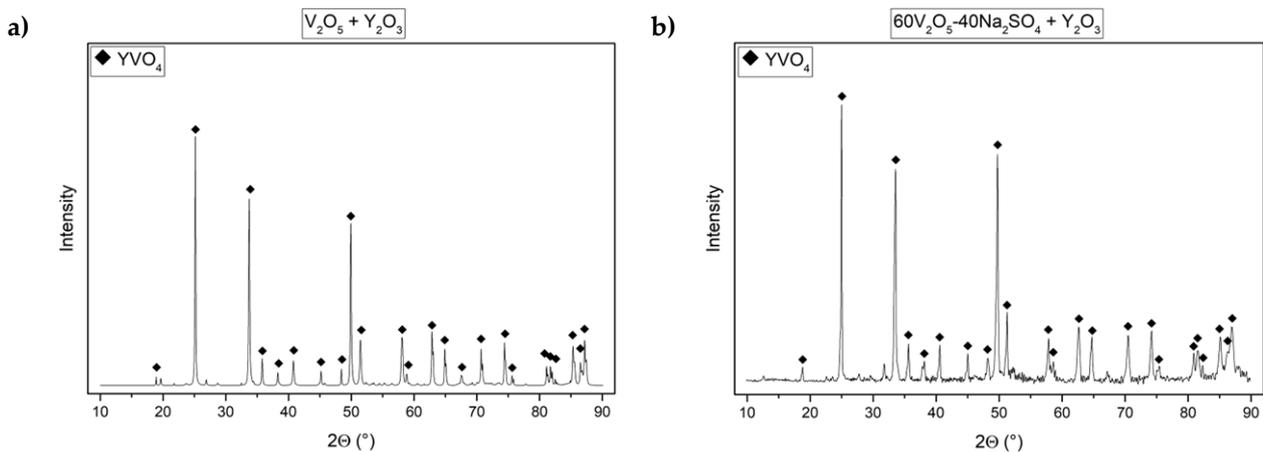


Abbildung 59: XRD-Messungen einer a) stöchiometrischen Mischung aus Vanadiumpentoxid und Yttriumoxid sowie b) einer Mischung aus der eutektischen 60V₂O₅-40Na₂SO₄ mit Y₂O₃ nach einer Auslagerung bei 700 °C für 100 h in einer synthetischen Luft + 0,1 % SO₂ Atmosphäre. In beiden Fällen wurde eine Schmelzbildung von V₂O₅ durch die Bildung von YVO₄ verhindert.

Die Analyse zeigt, dass das enthaltene V₂O₅ vollständig in das stabile YVO₄ umgewandelt wird und diese Reaktion ebenfalls für eine 60V₂O₅-40Na₂SO₄ Mischung stattfindet. Die erwünschte Bindung des Vanadiumpentoxids durch die Yttriumoxid-Partikel wird ebenfalls unter Anwesenheit von Natriumsulfat bestätigt und kann als wirksam für Beschichtungen in realen Bedingungen angenommen werden.

Proben, die tiefeingebettet mit den genannten Asche-Inhibitor-Mischungen ausgelagert wurden, zeigen nach der Auslagerung keinen signifikanten Korrosionsangriff.

5.6 Verschleißverhalten bei Hochtemperatur

Schwerölbetriebene Turbinen durchlaufen aufgrund von notwendigen Wartungszyklen oder des exklusiven Betriebs in Spitzenzeiten einen weiten Temperaturbereich, der von der Umgebungstemperatur bis zu den Betriebstemperaturen reicht. Die auftretenden Verschleißmechanismen sind stark temperaturabhängig und variabel. Generell treten in Aluminidschichten mit zunehmender Hochtemperaturrexpositionszeit durch Interdiffusion Phasenumwandlungen auf. Diese Umwandlungen reichen von der aluminiumreichen Phase δ -Ni₂Al₃ über die stöchiometrische β -NiAl Phase bis hin zu den nickelreichen γ' - und γ -Phasen [166]. Der Einfluss dieser Phasenumwandlungen auf das Verschleißverhalten wurde im Folgenden am Zweistoffsystem Ni-Al untersucht.

5.6.1 Einfluss von Aluminium auf das Verschleißverhalten im Ni-Al-System

Gemäß der zuvor genannten Phasenumwandlungen mit abnehmenden Aluminiumgehalt im Ni-Al-System wurden gezielt Ni-Al-Beschichtungen mit drei unterschiedlichem Aluminiumgehalten hergestellt (siehe Abbildung 22). Die gewählten Beschichtungszusammensetzungen entsprechen der δ -Ni₂Al₃ Phase und der β -NiAl Phase mit hohem und niedrigem Aluminiumgehalt und wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Phasenverteilung sowohl elektronenmikroskopisch als auch mittels XRD-Messungen (siehe Abbildung 60) untersucht.

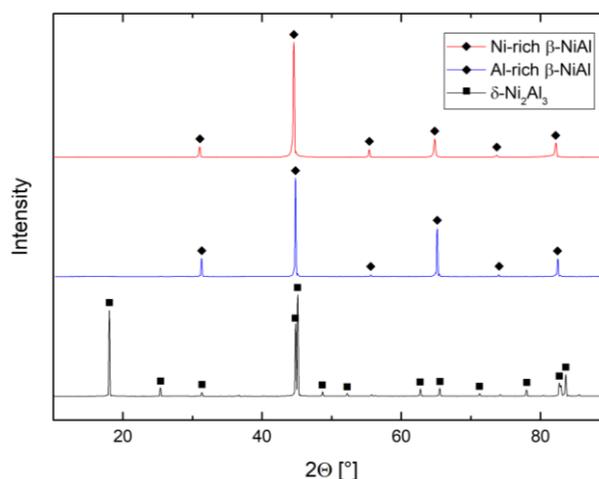


Abbildung 60: XRD-Analyse der jeweiligen Phasen nach durchgeführter Diffusionswärmebehandlung [68].

Die in Abbildung 61 a) dargestellten spezifischen Verschleißkoeffizienten für die unterschiedlichen Aluminiumgehalte zeigen ein sehr vergleichbares Verschleißverhalten mit geringem Verschleiß von Raumtemperatur bis etwa 200 °C. Ab 400 °C steigt der Verschleiß deutlich an, sowohl für die aluminiumreiche δ -Ni₂Al₃ Phase als auch für die aluminiumreiche β -NiAl Phase. Lediglich das hypostöchiometrische β -NiAl mit einem niedrigeren Al-Gehalt von etwa 40 At.-% zeigt eine deutliche Reduktion des spezifischen Verschleißkoeffizienten ab 400 °C. Dies wird bei Betrachtung der zweidimensionalen Gegenüberstellung der Verschleißspuren in Abbildung 61 b) nach einem 600 °C Verschleißtest deutlich. Die Breite und Tiefe der Verschleißspur sind bei Beschichtungen mit hyperstöchiometrischer Zusammensetzung deutlich größer und tiefer im Vergleich zu den hypostöchiometrischen Zusammensetzungen.

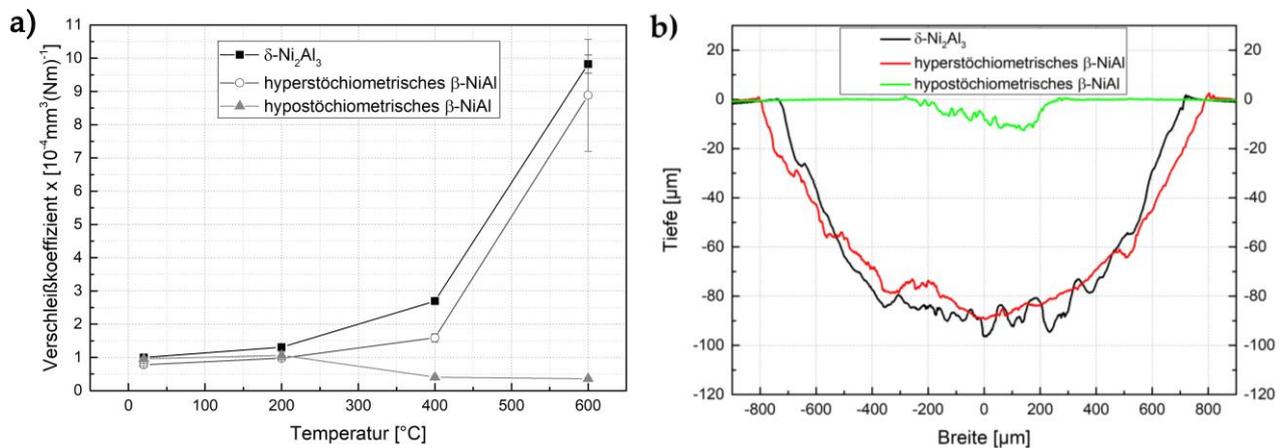


Abbildung 61: a) Verschleißkoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur der δ -Ni₂Al₃, sowie hyper- und hypostöchiometrischen β -NiAl-Beschichtungen [68], sowie b) deren zweidimensionalen Verschleißspuren nach einem Verschleißtest bei 600 °C.

Die in Abbildung 62 gezeigte Gegenüberstellung der Verschleißspurausschnitte der jeweiligen Beschichtungen über die Temperatur bestätigt die deutlichen Unterschiede im Verschleißverhalten zwischen den δ -Ni₂Al₃- und den hyperstöchiometrischen β -NiAl-Schichten im Vergleich zu den hypostöchiometrischen β -NiAl-Schichten. Bereits bei Raumtemperatur weisen die hypostöchiometrischen β -NiAl-Schichten vereinzelte Oxide auf der Verschleißspur auf. Diese treten bei den δ -Ni₂Al₃- und hyperstöchiometrischen β -NiAl-Schichten erst bei Temperaturen ab 400 °C auf und bedecken ab 600 °C schließlich die gesamte Oberfläche der Verschleißspur.

Die Breite und Tiefe der Verschleißspur nimmt mit steigender Temperatur zu, bis diese bei 600 °C bis zum Substrat reicht. Das hypostöchiometrische β -NiAl hingegen ist bereits ab 400 °C durch eine durchgängige Oxidschicht auf der Verschleißspur

bedeckt, wodurch die Breite und Tiefe der Verschleißspur deutlich abnimmt. Mechanische Untersuchungen mittels Nanoindentierung (Tabelle 6) zeigen einen deutlichen Einfluss der Aluminiumgehalte der Phasen auf die Indentationshärte und den Indentationsmodulus. Beide Werte steigen mit zunehmendem Aluminiumgehalt stark an. Lediglich die Härte zu E-Modul (H/E)-Verhältnisse, die eine grobe Abschätzung über die Verschleißbeständigkeit erlauben, weichen von diesem Zusammenhang ab, da die niedrigsten Werte für hyperstöchiometrisches Ni-Al erreicht werden.

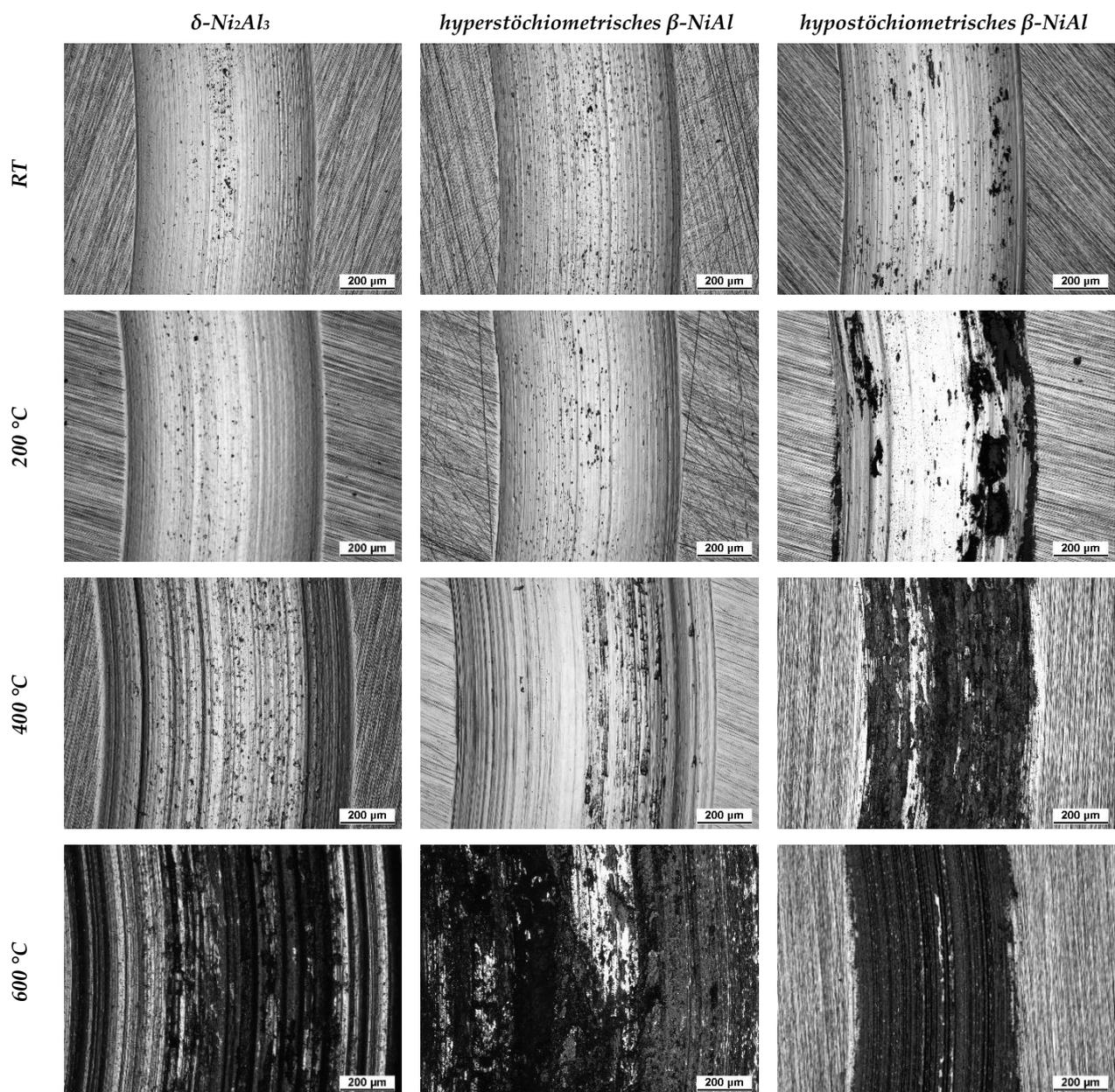


Abbildung 62: Gegenüberstellung lichtmikroskopischer Aufnahmen der Verschleißspuroberflächen mit abnehmendem Al-Gehalt von $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$ bis zum hypostöchiometrischen $\beta\text{-NiAl}$, geordnet nach Temperatur von RT bis 600 °C und der Phasenzusammensetzung [68].

Eine Einordnung der H/E-Verhältnisse im Vergleich zu den tatsächlich auftretenden Verschleißverlusten ist nur bei Raumtemperatur möglich. Dies zeigt, dass bei Hochtemperatur Oxidations- und Adhäsionseffekte sowie Veränderungen der mechanischen Eigenschaften berücksichtigt werden müssen. Ein Zusammenhang zwischen den Indentationsdaten (Tabelle 6) und dem auftretenden Verschleißverlust bei Hochtemperatur (siehe Abbildung 61) ist vor allem im Indentationsmodul zu erkennen. Hohe Härtewerte und ein hoher Indentationsmodul zeigen zwar bei Raumtemperatur eine erhöhte Verschleißbeständigkeit, führen bei Hochtemperatur jedoch eher zu einem hohen Verschleißverlust.

Tabelle 6: Gemessene Nanohärten und Indentationsmoduln der Nickelaluminid Phasen sowie deren jeweiliger Aluminiumgehalt.

Phase	Al [At.-%]	Indentationshärte [GPa]	Indentationsmodul [GPa]	H/E [$\times 10^{-3}$]
δ -Ni ₂ Al ₃	60-61	11,96 \pm 0,5	244 \pm 12	48,9 \pm 0,3
hyperst. β -NiAl	54-55	9,92 \pm 0,59	228 \pm 10	43,5 \pm 0,2
hypost. β -NiAl	37-41	6,15 \pm 0,52	124 \pm 13	49,8 \pm 0,5

Ein weiterer Zusammenhang zwischen den mechanischen Kennwerten aus Tabelle 6 und den maximalen Reibungskoeffizienten (COF) in Abbildung 63 besteht im Indentationsmodul. Die vorliegenden Daten zeigen eine klare Trennung der getesteten Phasen über den gesamten Temperaturbereich basierend auf den maximal auftretenden Reibungskoeffizienten.

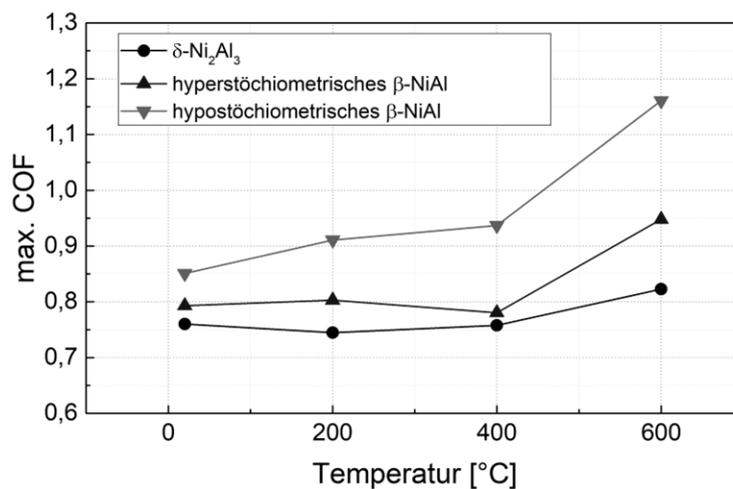


Abbildung 63: Gegenüberstellung der maximalen Reibungskoeffizienten (COF) der Phasen δ -Ni₂Al₃ und dem hyper- sowie hypostöchiometrischen β -NiAl über die Temperatur in °C [68].

Es ist deutlich erkennbar, dass der maximale Reibungskoeffizient von dem vorliegenden Aluminiumgehalt abhängig ist. Besonders die aluminiumreichste Phase

δ -Ni₂Al₃ weist die niedrigsten maximalen Reibungskoeffizienten über den gesamten jeweiligen Temperaturbereich auf. Dies deutet darauf hin, dass ein höherer Aluminiumgehalt in den Phasen zu einer Verringerung der Reibung führt. Die höchsten maximalen Reibungskoeffizienten wurden von der hypostöchiometrischen β -NiAl Phase erreicht, die den niedrigsten Aluminiumgehalt und zugleich den niedrigsten Indentationsmodul aufweist. Dies bedeutet, dass die Phase mit geringerem Aluminiumgehalt und niedrigerem Indentationsmodul tendenziell zu höherer Reibung führt.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Verschleißspuren im Querschliff (siehe Abbildung 64) weisen darauf hin, dass es bei Hochtemperatur für Phasen mit einem Aluminiumgehalt von über 50 %, wie δ -Ni₂Al₃ und hyperstöchiometrischen Zusammensetzungen, zu Materialversagen an den Korngrenzen kommt. Dies ist mit den hohen Härtewerten und Indentationsmodulen zu begründen, wodurch die bei Hochtemperatur gebildeten Oxide unter dem adhäsiv dominierten Verschleißkontakt mit der spröden, metallischen Oberfläche herausbrechen und den Materialverlust verstärken. Phasen mit höherem Aluminiumgehalt und höherem Indentationsmodul zeigen zwar eine bessere Verschleißbeständigkeit bei Raumtemperatur, erweisen sich jedoch bei Hochtemperatur als anfälliger für Materialversagen und erhöhen Verschleißverlust.

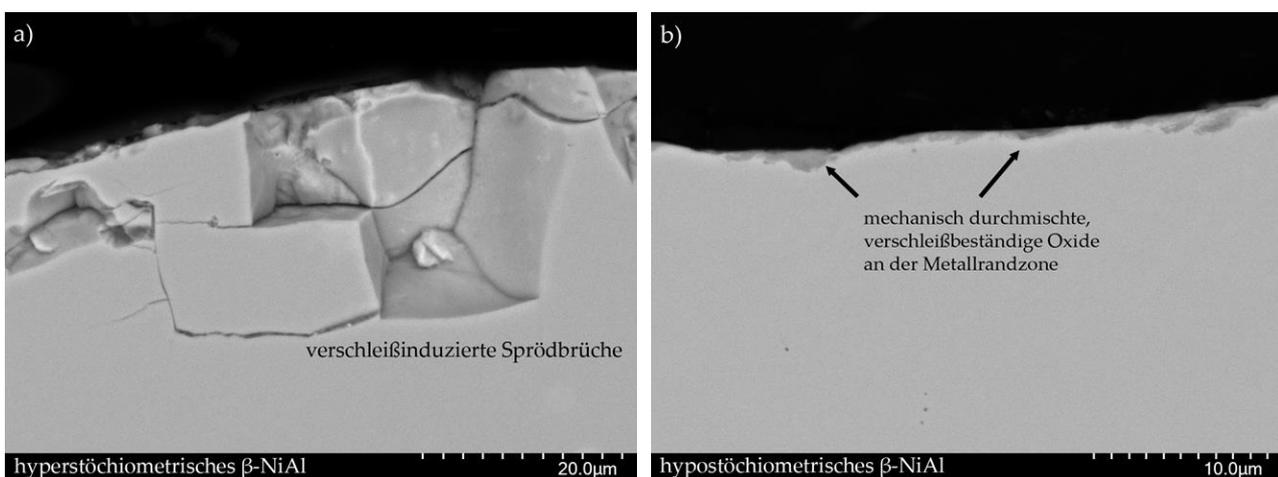


Abbildung 64: Rückstreuelektronenbilder der Verschleißspurquerschliffe des a) hyperstöchiometrischen β -NiAl mit Sprödbrüchen an der Metallrandzone sowie b) des hypostöchiometrischen β -NiAl mit mechanisch durchmischten Oxiden ohne Sprödbrüchen im Substrat [68].

Das spröde Verhalten der Beschichtungen mit Aluminiumkonzentrationen von über 50 At.-% geht einher mit sinkendem E-Modul der Nickel-Aluminium Phasen [68],

wie bereits von Oskay et al. [167], Webler et al. [168] und Rusovic et al. [169] beschrieben wurde. Bei der hypostöchiometrischen β -NiAl Phase mit niedrigem E-Modul und niedriger Härte führt der Verschleißkontakt bei Hochtemperatur zu einer mechanischen Durchmischung der auf der Oberfläche gebildeten Tribooxide mit dem darunterliegenden metallischen Substrat (siehe Abbildung 64 b)). Durch die mechanische Durchmischung der Oxide und der metallischen Matrix³ entsteht eine Aufhärtung, die vor weiterem Abtrag durch den Verschleißkontakt schützt. Die systematischen Untersuchungen der intermetallischen Nickelaluminid-Zusammensetzungen zeigen grundsätzlich eine Zunahme der Verschleißbeständigkeit mit abnehmendem Aluminiumgehalt. Dies ist auch während des Betriebs der Werkstoffe bei Hochtemperatur durch Interdiffusion von Aluminium mit dem Werkstoff zu erwarten. Obwohl die Aluminiumverarmung normalerweise für die Oxidation nachteilig ist, führt sie im Zusammenhang mit den Verschleißuntersuchungen zu einer Verbesserung der Verschleißbeständigkeit.

5.6.2 Verschleißverhalten von IN617 und IN617 mit Al-Diffusionsschicht

Der Grundwerkstoff IN617 weist bei Raumtemperaturverschleißtests einen hohen Verschleißverlust auf (siehe Abbildung 65). Mit steigender Temperatur nimmt der Verschleißverlust sukzessiv ab und erreicht den geringsten Wert bei der maximal getesteten Temperatur von 600 °C.

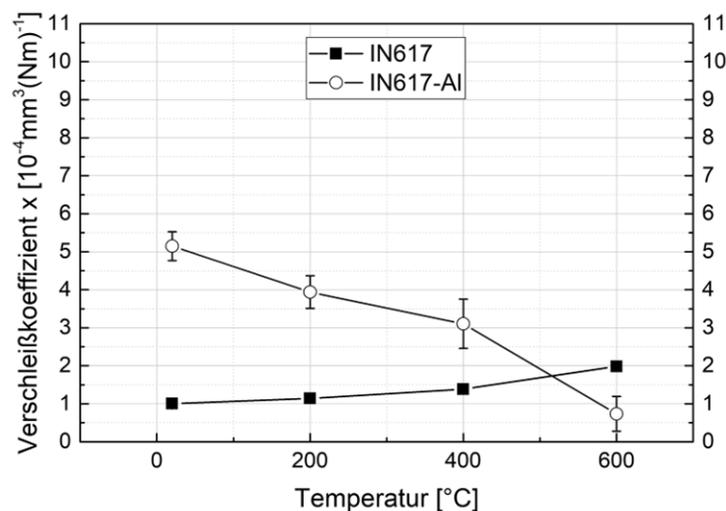


Abbildung 65: Verschleißkoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur des Grundwerkstoffs IN617, sowie des Grundwerkstoffs mit aufgebrachtener Aluminiumdiffusionsschicht.

³ Indentierungen der Tribooxide ergaben Härtewerte von bis zu 20 GPa. Aufgrund der geringen Oxidschichtdicke konnten statistische Härtewertverteilungen nicht erfasst werden.

Aus den Werten der Nanoindentierung in Tabelle 7 geht hervor, dass der Grundwerkstoff IN617 im Vergleich zum mit Diffusionsbeschichtungen versehenen IN617 (IN617-Al) eine deutlich geringere Indentationshärte und einen geringeren Indentationsmodulus aufweist. Das geringe H/E-Verhältnis des Werkstoffs IN617 deutet auf eine geringe Verschleißresistenz bei Raumtemperatur hin, was durch die Verschleißtests bestätigt wird. In Übereinstimmung mit den Verschleißtests der Ni-Al Phasen mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt zeigt der Grundwerkstoff IN617 mit dem geringsten Indentationsmodulus den höchsten Verschleißverlust bei Raumtemperatur. Mit steigenden Temperaturen nimmt der Verschleißverlust ab und erreicht bei 600 °C den geringsten Wert.

Tabelle 7: Gegenüberstellung der für den Verschleiß relevanten mechanischen Kennwerte des Grundwerkstoffs IN617 sowie IN617 mit aufgebrachter Al-Diffusionsschicht (IN617-Al).

Werkstoff/Beschichtung	Al [At.-%]	Indentationshärte [GPa]	Indentationsmodul [GPa]	H/E [$\times 10^{-3}$]
IN617	0,7 - 1,4	$3,8 \pm 0,2$	223 ± 17	$17 \pm 1,7$
IN617-Al	71 - 73	$14,8 \pm 1,7$	233 ± 11	$63 \pm 9,2$

Zur Einordnung dieser Beobachtungen dient die Analyse der Oberflächen der Verschleißspuren. Die Verschleißspuroberflächen von IN617 (siehe Abbildung 66) zeigen bereits bei Raumtemperatur eine Bedeckung von einer dunklen Schicht, was auf eine Oxidation der Oberfläche durch die Verschleißbeanspruchung hindeutet. Diese dunklen Schichten sind bei allen Testtemperaturen vorhanden, wobei sie besonders nach den 600 °C Verschleißtests hervorstechen. In diesen Fällen sind die Verschleißoberflächen von einer dichten, dunklen Schicht bedeckt, die von einer von Riefen geprägten, metallisch erscheinenden Oberfläche umgeben ist.

Im Vergleich zum unbehandelten Grundsubstrat sind die Oberflächen von IN617-Al über alle Temperaturbereiche metallisch glänzend und weisen tiefe Riefen auf, deren Tiefe mit steigender Testtemperatur zunimmt. Allerdings zeigt die Breite der Verschleißspuren, dass die Aluminiumoxidkugel auf dem Grundsubstrat IN617 eine breitere Auflagefläche erreicht. Dies korreliert erneut mit den Härtewerten bei Raumtemperatur. Die Anreicherung des Werkstoffs IN617 mit Aluminium mittels Packdiffusion führt gegenüber dem Grundsubstrat IN617 zu einer Vervierfachung der Indentationshärte, während das H/E-Verhältnis um etwa das Dreifache ansteigt. Dies stimmt mit den beobachteten geringen Verschleißverlusten bei Raumtemperatur überein. Es zeigt sich, dass trotz der höheren mechanischen Kennwerte von

IN617-Al der Verschleißverlust bei einer Temperatur von 600 °C den des Grundwerkstoffs übersteigt.

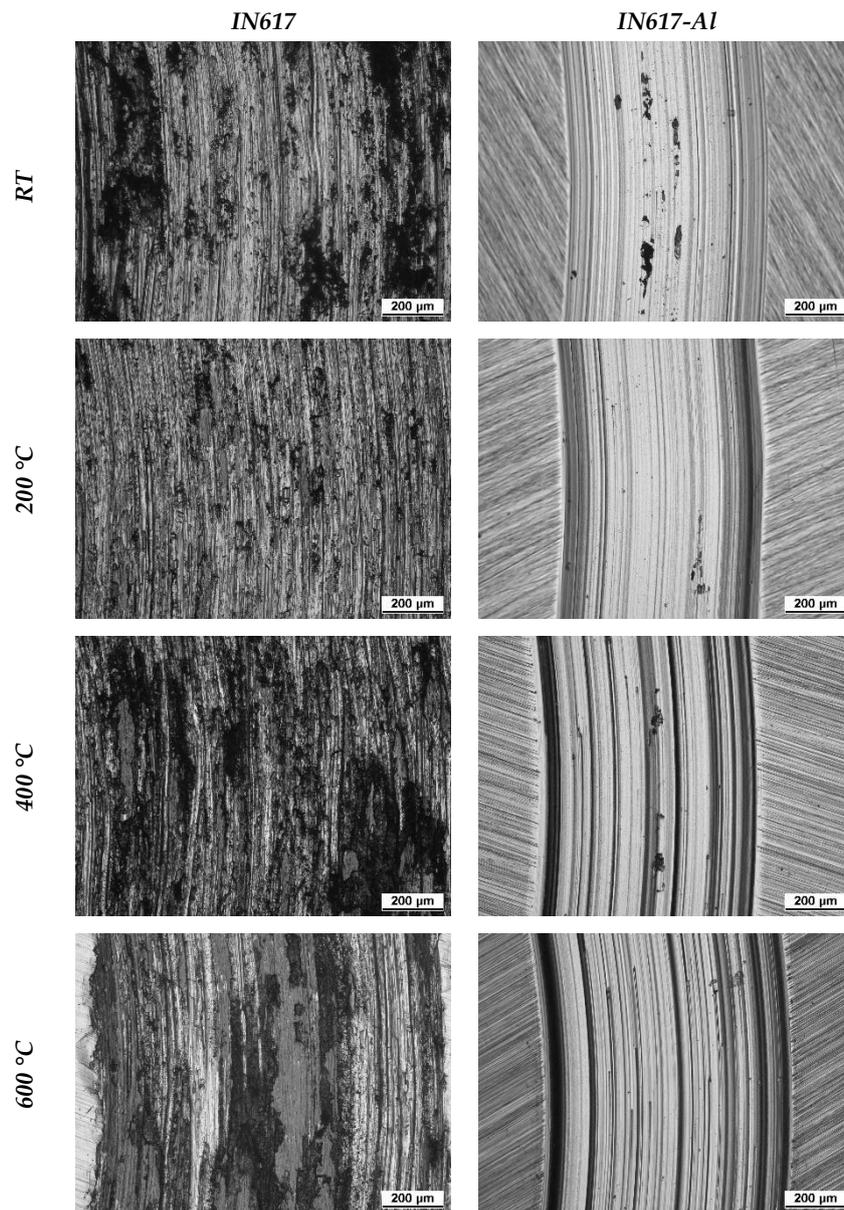


Abbildung 66: Gegenüberstellung lichtmikroskopischer Aufnahmen der Verschleißspuroberflächen von IN617 sowie IN617 mit aufgebrachtener Aluminiumdiffusionsschicht nach Verschleißtests von RT bis 600 °C.

Die in Abbildung 67 gegenübergestellten Rückstreuelektronenbilder der Verschleißspuren im Querschliff nach Verschleißtests bei 600 °C verdeutlichen den Einfluss der mechanischen Änderungen durch die Aluminiumanreicherung auf den Verschleiß bei Hochtemperatur. Im Fall der IN617 Legierung (siehe Abbildung 67 a)) sind die tribologisch gebildeten Oxide aufgrund ihrer besseren Verformbarkeit bei 600 °C mit dem metallischen Werkstoff mechanisch durchmischt und bleiben deshalb auf der Oberfläche erhalten. IN617-Al (siehe Abbildung 67 b)) hingegen weist an der

Oberfläche lediglich vereinzelt eingedrückte Verschleißpartikel und Sprödbrüche auf. Der Materialabtrag ist hierbei aufgrund der erhöhten Bruchbildung stark genug, um eine beständige Oxidschicht auf der Oberfläche zu verhindern.

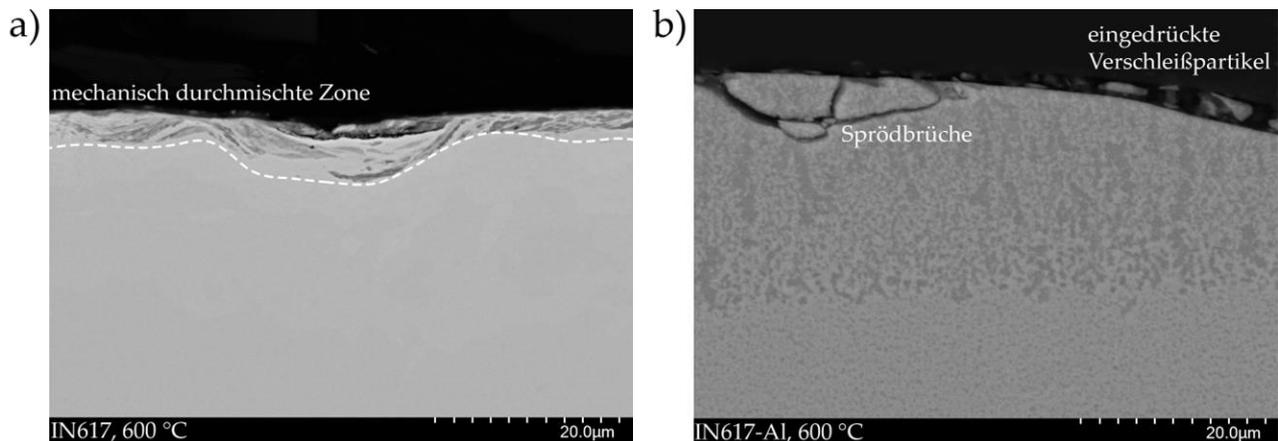


Abbildung 67: Rückstreuelektronenbilder der Verschleißspuren von a) IN617 sowie von b) IN617-Al nach einem Verschleißtest bei 600 °C.

5.6.3 Einfluss der Y_2O_3 -Partikel auf das Verschleißverhalten

In Abbildung 68 sind die Beschichtungen mit dem Grundwerkstoff IN617 und IN617-Al gegenübergestellt. Die Packzementierung wurde sowohl für den Grundwerkstoff als auch für die Beschichtungen mit hoher Al-Aktivität durchgeführt, um eine homogene Partikelverteilung in der dabei entstehenden Diffusionsbeschichtung sicherzustellen und vergleichbare Aluminiumkonzentrationen zwischen dem Grundwerkstoff und der Beschichtung zu erreichen.

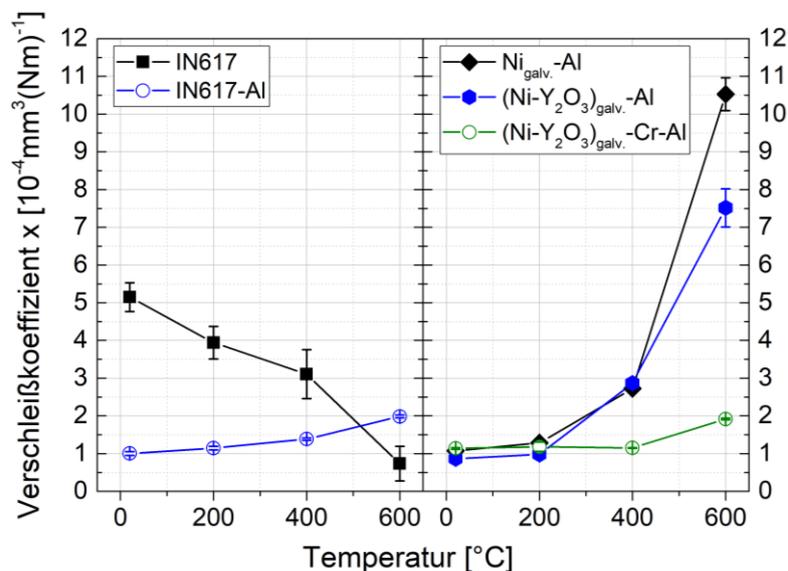


Abbildung 68: Verschleißkoeffizienten des Grundwerkstoffs ohne und mit aufgetragenen Beschichtungssystemen als Funktion der Temperatur nach Verschleißtests unter der Verwendung einer Al_2O_3 -Kugel mit 6 mm Durchmesser als Reibpartner.

Die hohe Al-Aktivität gewährleistet weiterhin eine gleichmäßige und effektive Aluminiumanreicherung in der Beschichtung, wodurch eine bessere Vergleichbarkeit hinsichtlich deren Verschleißverhalten ermöglicht wird. Die aufgetragten Metallmatrixbeschichtungen zeigen mit Ausnahme der Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung ein stark abweichendes Verschleißverhalten zu IN617-Al. Von Raumtemperatur bis hin zu 200 °C ist das Verschleißverhalten vergleichbar, allerdings kommt es ab einer Testtemperatur von 400 °C zu einem starken Anstieg des Verschleißkoeffizienten, der bei 600 °C ein Maximum erreicht. Der Einfluss der Y₂O₃-Partikel in der Nickel-Aluminium Metallmatrix ist vor allem bei 600 °C erkennbar, da die Partikel im Vergleich zu partikelfreien Beschichtungen zu einer Reduktion des Verschleißverlustes um etwa 28,7 % führen. Die bereits geringfügigen Unterschiede hinsichtlich des Verschleißkoeffizienten zwischen Raumtemperatur und 200 °C treten ebenfalls für die Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtungen auf. Ab einer Testtemperatur von 400 °C ist jedoch eine deutliche Abnahme des Verschleißkoeffizienten zu beobachten. Bei 600 °C steigt dieser nur geringfügig an, wodurch die Verschleißkurve über den gesamten Temperaturbereich Parallelen mit der Verschleißkurve der IN617-Al-Beschichtung aufweist. Aufgrund des geringen Verschleißverlustes ist über den gesamten Temperaturbereich lediglich der oberste, partikelfreie Schichthorizont vom Verschleiß betroffen (siehe Abbildung 69), weshalb keine Unterschiede zwischen Ni-Cr-Al-Beschichtungen und Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtungen festgestellt werden können. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ni-Cr-Al-Beschichtungen ohne Yttriumoxid in Abbildung 68 deshalb nicht dargestellt.

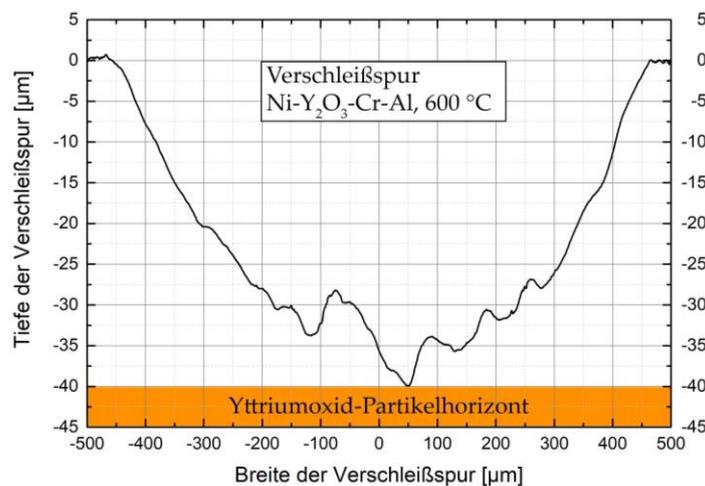


Abbildung 69: Querschnitt der Verschleißspur der Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung nach einem Verschleißtest bei 600 °C.

Die Ähnlichkeit der Verschleißkurven der Diffusionsbeschichtungen IN617-Al (siehe Abbildung 32) und der Beschichtung Ni-Y₂O₃-Cr-Al (siehe Abbildung 39) ist unter anderem durch die ähnliche Beschichtungszusammensetzung zu erklären. Insbesondere in den oberen 10 µm weist die Aluminiumkonzentration in beiden Beschichtungen einen vergleichbaren Wert von etwa 72-74 At.-% auf. Die Chromkonzentration der IN617-Al-Beschichtung ist mit 6-8 At.-% Cr etwas niedriger als die der Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung mit 17-30 At.-% Cr, jedoch liegen in der IN617-Al-Beschichtung zusätzlich Kobalt (4 At.-%) und Molybdän (1,5 At.-%) vor. Ebenfalls liegt der Nickelgehalt etwa 4 At.-% höher. Dies hat zur Folge, dass selbst nach einem Durchbruch der obersten chromreichen Schicht der Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung der mikrostrukturelle Aufbau der Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung und IN617-Al sehr ähnlich und von einer δ-Ni₂Al₃-Schicht mit Chromaluminid-Ausscheidungen geprägt ist.

In Abbildung 70 sind die Verschleißspuren der Ni-Al-, Ni-Y₂O₃-Al- und Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtungen im Temperaturbereich von Raumtemperatur (RT) bis 600 °C gegenübergestellt. Diese zeigen im Temperaturbereich von RT bis 200 °C lediglich geringfügige Unterschiede zueinander und sind in ihrer optischen Erscheinung mit den Verschleißspuren von IN617-Al (siehe Abbildung 66) vergleichbar. Die Oberflächen liegen nach den Verschleißtests metallisch vor und weisen lediglich vereinzelt dunkle Anhaftungen auf. Der Temperatureinfluss auf das Verschleißverhalten kann erst ab einer Testtemperatur von 400 °C beobachtet werden, was zu einer signifikanten Verbreiterung der Verschleißspur führt. Zudem fallen Unterschiede der Verschleißspur zwischen der chromhaltigen Beschichtung Ni-Y₂O₃-Cr-Al- und den Ni-Al- sowie Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen auf, wobei letztere eine deutlich größere Zunahme der Verschleißspurbreite aufweisen als die Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung. Die Querschliffe der Ni-Al- und Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen zeigen, dass die initialen Schichtdicken der beiden Beschichtungen bei 87 ± 1 µm und 88 ± 1 µm betragen. Die Gegenüberstellung der Beschichtungen in Abbildung 71 verdeutlicht, dass im Fall eines Durchbruchs der Ni-Al-Beschichtung ohne Yttriumoxid-Partikel reines Nickel am Verschleißverhalten beteiligt ist. Die Oberfläche der Ni-Al-Verschleißspur in Abbildung 70 zeigt an diesen Stellen des Durchbruchs eine orangene Färbung. Im Gegensatz dazu fallen sowohl die Tiefe als auch die Breite der Verschleißspur auf der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung nach einem 600 °C Verschleißtest deutlich geringer aus. Zudem wurde die Beschichtung nicht durchbrochen.

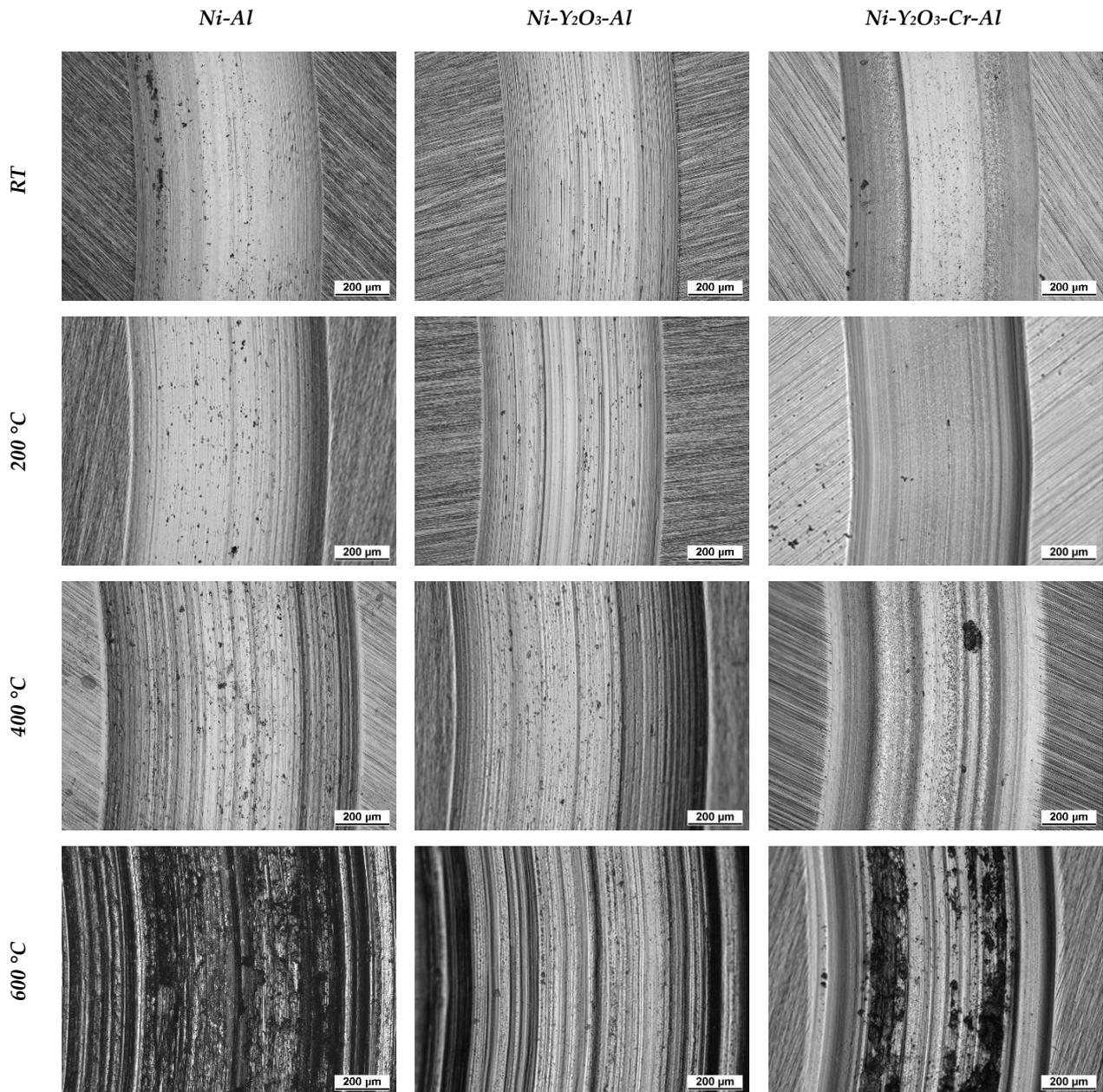


Abbildung 70: Gegenüberstellung lichtmikroskopischer Aufnahmen der Verschleißspuroberflächen, geordnet nach Temperatur von RT bis 600 °C und den Beschichtungen Ni-Al, Ni-Y₂O₃ und Ni-Y₂O₃-Cr-Al. Ni-Cr-Al wurde aufgrund kaum vorhandener Abweichungen der Verschleißspuren nicht mit in den Vergleich aufgenommen.

Dies ist anhand der zweidimensionalen Verschleißspurmessungen in Abbildung 71 ersichtlich. Die Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung behält ihre Integrität und zeigt eine insgesamt geringere Abnutzung im Vergleich zur Ni-Al-Beschichtung ohne Yttriumoxid-Partikel.

Die nähere Untersuchung der beiden Beschichtungen auf Ni-Al-Basis (siehe Abbildung 72) deutet auf unterschiedliche Schädigungsmechanismen hin. Für die partikelfreien Ni-Al-Beschichtungen (siehe Abbildung 72 a)) sind Sprödbrüche mit teilweise herausgebrochenen Körnern charakteristisch. Dagegen zeigen die Ni-Y₂O₃-Al-

Beschichtungen (siehe Abbildung 72 b)) lediglich Sprödrisse, die aufgrund der feineren Matrix eine erhöhte Tendenz zur horizontalen Rissableitung aufweisen. Dadurch wird die Schädigung der Beschichtung besser kontrolliert, was zu einer geringeren Abnutzung und höheren Verschleißbeständigkeit führen kann.

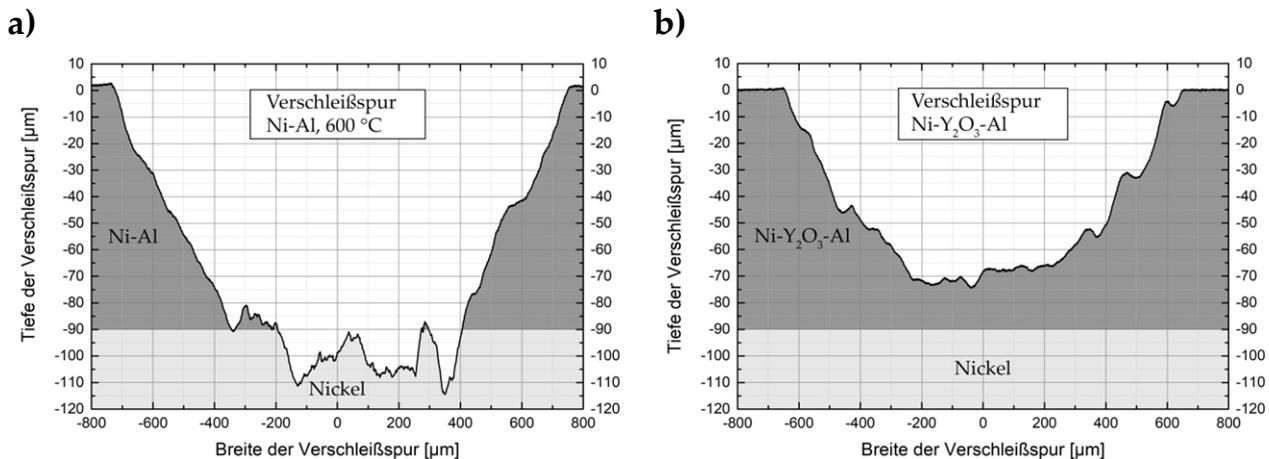


Abbildung 71: Gegenüberstellung der Verschleißspuren der a) Ni-Al-Beschichtung, sowie b) der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung nach einem Verschleißtest bei 600 °C.

Die mechanischen Kennwerte der Beschichtungen wurden mittels Nanoindentation bestimmt und sind in Tabelle 8 dargestellt. Aufgrund der Unterschiede im Schichtaufbau wurden die Messwerte ausschließlich aus dem obersten Schichthorizont entnommen. In tieferen Beschichtungshorizonten variieren die Messwerte aufgrund unterschiedlicher dominierender Phasen.

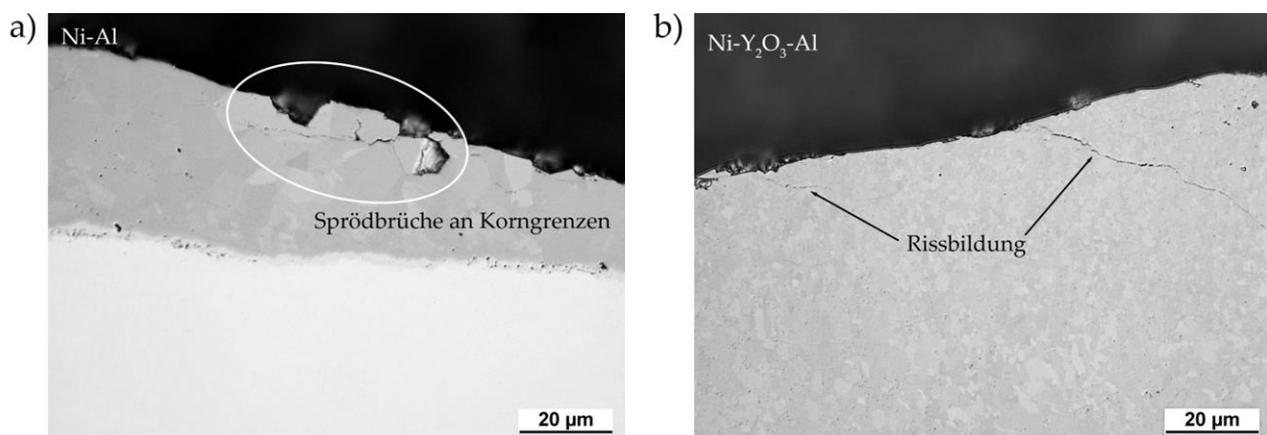


Abbildung 72: Gegenüberstellung lichtmikroskopischer Aufnahmen der Beschichtungen a) Ni-Al und b) Ni-Y₂O₃-Al sowie markante Schädigungsformen nach Verschleißtests bei 600 °C.

Diese tieferliegenden Phasen stehen im initial auftretenden Verschleiß ohnehin nicht im direkten Kontakt mit dem Gegenkörper. Wie erkennbar ist, wird die Indentationshärte durch die Yttriumoxid-Partikel in Ni-Al-Beschichtungen minimal erhöht,

die Abweichungen fallen im direkten Vergleich von partikelhaltigen und partikelfreien Beschichtungen jedoch sehr gering aus. Die höchsten Abweichungen zeigen die Beschichtungstypen auf Basis von Ni-Al und Ni-Cr-Al zueinander, was mit den zuvor erwähnten Phasenzusammensetzungen zu erklären ist.

Tabelle 8: Gegenüberstellung der für den Verschleiß relevanten mechanischen Kennwerte der im Verschleißverhalten getesteten Beschichtungen im Vergleich zu dem Grundwerkstoff IN617 sowie IN617 mit aufgebrachtener Al-Diffusionsschicht (IN617-Al).

Beschichtung	Al [At.-%]	Indentationshärte [GPa]	Indentationsmodul [GPa]	H/E [$\times 10^{-3}$]
Ni-Al	60-61	$11,9 \pm 0,6$	244 ± 12	$48,9 \pm 0,3$
Ni-Y ₂ O ₃ -Al	60-61	$12,1 \pm 0,7$	243 ± 5	$49,5 \pm 2,8$
Ni-Y ₂ O ₃ -Cr-Al	71-73	$12,8 \pm 1,2$	232 ± 16	$55,1 \pm 8,6$

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der größte Einfluss auf die Verschleißbeständigkeit der Beschichtungen und des Grundwerkstoffs auf die Aluminiumdiffusionsschichten und den daraus resultierenden gesteigerten Härtewerten zurückzuführen ist. Obwohl höhere Härte eine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß bei Raumtemperatur bewirkt, können hohe Härtewerte bei hohen Temperaturen zu Sprödbrüchen führen. Dies ist insbesondere für die reinen Aluminiumdiffusionsschichten zu beobachten, da die hohen Temperaturen zu einer Zunahme der Adhäsionskräfte führen. Beschichtungen, die neben Aluminium auch Chrom enthalten, zeigen den größten Effekt auf die mechanische Beständigkeit gegen Verschleiß. Diese weisen durch Ausscheidungen von Chromaluminiden eine Steigerung des maximalen Aluminiumgehalts um etwa 13 At.-% auf und reduzieren durch Ausscheidungshärtung den auftretenden Verschleiß im Vergleich zu den Beschichtungen auf Ni-Al-Basis.

6 Diskussion

6.1 Beschichtungsverfahren

Die Einbindung keramischer Partikel in eine metallische Beschichtung auf einem Werkstoff kann mittels unterschiedlicher Beschichtungsverfahren erfüllt werden. Eines dieser Verfahren besteht in der Aufbringung einer Mischung aus keramischen Partikeln und metallischen Partikeln in einer kolloidalen Lösung (Schlicker) mit anschließender Wärmebehandlung zur Interdiffusion und Diffusionsschichtbildung. Durch dieses Verfahren ist es möglich Oxidpartikel in eine metallische Matrix einzubringen, deren Zusammensetzung anpassbar ist und keine Aktivatoren während der Wärmebehandlung benötigt [89,170]. Obwohl die Anpassbarkeit und die einfache Handhabung der Aufbringung in nur einem Schritt große Vorteile bieten, wurden in dieser Arbeit verschiedene Einschränkungen hinsichtlich der maximal herstellbaren Schichtdicke bei gleichzeitiger Einbringung von Partikeln in die Beschichtung festgestellt, wie schematisch in Abbildung 73 dargestellt.

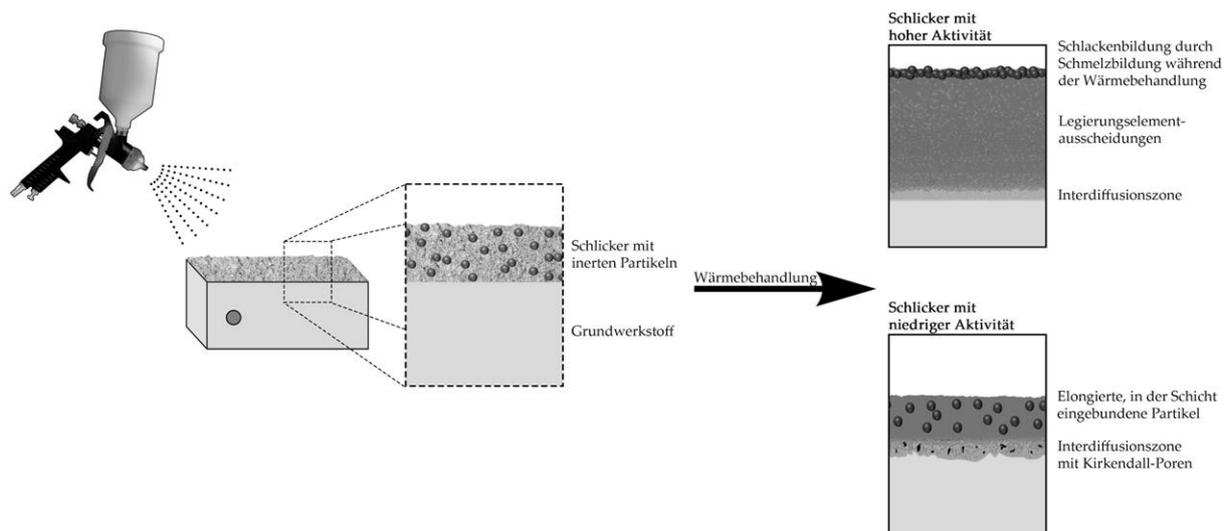


Abbildung 73: Schematische Darstellung des Schlickerverfahrens mit inertem Partikeln und deren Einschränkungen hinsichtlich der Einbindung und Diffusionsschichtbildung. Bei Schlickern mit hoher Aktivität befinden sich die inertem Partikel in der Schlacke-Schicht und werden nicht in die metallische Beschichtung mit eingebunden.

Die Einschränkungen bestehen darin, dass bei der Schlickerschicht zur Einbringung von Partikeln während der Wärmebehandlung keine Schmelzphase entstehen darf. Wenn eine solche Schmelzphase vorhanden ist, steigen die Partikel einerseits als Schlacke an die Oberfläche auf und andererseits werden sie durch die

vorherrschende Einwärtsdiffusion der Elemente aus der Schmelzphase nicht in die gebildete Diffusionsschicht eingebunden (siehe Abbildung 23). Wird die Schmelzphasenbildung verhindert, ist eine Einbindung der Partikel möglich. Allerdings führt dies, aufgrund der notwendigen Auswärtsdiffusion von Elementen aus dem Substrat, zu Kirkendall-Porosität. Die Porenbildung führt zum einen zu einer Verschlechterung der Substratanbindung und zum anderen zu einer sukzessiven Reduzierung der Interdiffusion, da mögliche Diffusionswege durch die Poren verloren gehen [171]. Insgesamt betrachtet ist das Schlickerverfahren ein sehr attraktives und kostengünstiges Verfahren zur Aufbringung von Diffusionsschichten. Es weist jedoch eine eingeschränkte Eignung zur Einbringung von Partikeln in die Diffusionsschicht auf.

Zur Herstellung von Beschichtungen mit hohem Partikeleinbau und gleichzeitig hoher Schichtdicke zeigen galvanische Verfahren eine bessere Eignung (siehe Abbildung 29). Diese ermöglichen einen zuverlässig reproduzierbaren Partikeleinbau mit einer homogenen Partikelverteilung in der gesamten Beschichtung und können auch für lokale Reparaturen von Bauteilen genutzt werden [172]. Dennoch bestehen Einschränkungen bezüglich der kommerziellen Verfügbarkeit von Partikeln hinsichtlich Reinheit und Partikelgröße [173]. Eine Eignung zur Nutzung als Inhibitor-Partikel erwies sich unter anderen für Yttriumoxid, da dieses in unterschiedlichen Partikelgrößen in hoher Reinheit verfügbar ist. Grundsätzlich können auch andere Partikel für den Co-Abscheidungsprozess genutzt werden, da einige im pH-Bereich des Elektrolyten hohe Zeta-Potentiale aufweisen [174–177]. Einige dieser Partikel sind in sauren Elektrolytbedingungen nicht stabil und können den pH-Wert des Elektrolyten signifikant verändern, wie es bei Magnesium der Fall ist.

Für den vorliegenden Anwendungsfall, bei dem die Partikel als korrosionsminderndes Medium verwendet werden sollen, ist eine gleichmäßige Partikelverteilung in der Matrix essenziell notwendig. Wie gezeigt werden konnte, ist ein höheres Reservoir von Yttriumoxid durch die Einbringung von Partikeln im Mikrometerbereich anstatt von Partikeln im Nanometerbereich möglich (siehe Abbildung 27). Allerdings muss dabei bedacht werden, dass Partikel im Mikrometerbereich von einer partikelfreien Matrix umgeben sind, wodurch die korrosiven Medien in diesen partikelfreien Bereichen unzureichend inhibiert werden. Dadurch bleibt die partikelfreie Metallmatrix trotz eines höheren volumetrischen Inhibitor-Reservoirs

weiterhin von starker Korrosion betroffen. Zhang [116] zeigte, dass die Einbringung von Yttrium auch über vorlegierte CrAlY-Partikeln im Mikrometerbereich mittels eines galvanischen Sedimentationsverfahrens möglich ist. Die maximal mögliche Einbringung von Yttrium war mit diesem Verfahren jedoch abhängig von dem maximalen Yttrium-Gehalt der vorlegierten CrAlY-Partikel. Die maximale Löslichkeit von Yttrium in Ni-Al Bulkmaterialien beträgt etwa 0,5 At.-% [178], während in einer anderen Studie eine maximale Löslichkeit von 0,05 At.-% angegeben wird [179]. Obwohl der CrAlY-Partikeleinbau in der Studie von Zhang [116] bei etwa 40 Vol.-% lag, wurde die Yttriumkonzentration in der Beschichtung durch das Löslichkeitsmaximum von Yttrium in den Partikeln beschränkt. Weiterhin ist das vorhandene Yttrium auf die CrAlY-Partikel beschränkt, wodurch die Verteilung des Yttriums in der Matrix limitiert ist.

Durch die in dieser Arbeit verwendeten Yttriumoxid-Nanopartikel konnte nicht nur ein homogenerer Partikeleinbau erreicht werden, sondern auch ein höheres Yttrium-Reservoir in der Beschichtung (siehe Abbildung 29). Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die elektrophoretische Co-Abscheidung der Partikel zu einer besseren Verteilung von Yttrium in der Beschichtung führt. Durch die Minimierung von Sedimentationseffekten der Nanopartikel konnten auch inhomogene Partikelverteilungen an Probenkanten oder -unterseiten optimiert werden. Dies trägt zu einer homogeneren Verteilung von Yttriumoxid-Nanopartikeln in der metallischen Matrix bei und verbessert damit die Eigenschaften der Beschichtung insgesamt. Darüber hinaus konnte der Partikeleinbau in Übereinstimmung mit Wielage et al. [180] durch die Nutzung von Ultraschall während des Co-Abscheidungsprozesses sogar maximiert werden. Die Nanopartikel in der metallischen Matrix führen zu einer Festigkeitssteigerung [181,182] und verbesserten mechanischen Eigenschaften durch Kornfeinung und gleichzeitige Steigerung der Duktilität [183], die durch die Reduzierung der Größe von Defekten wie Mikroporosität und Ausscheidungen verursacht werden [184,185]. Trotz der erfolgreichen Optimierung des Yttriumoxid-Partikeleinbaus stellt die Gelierung von Seltenerdeelementoxiden in wässrigen Medien ein noch zu optimierendes Problem dar. Die Nickelsulfamat- als auch die Nickelsulfat-Elektrolyte weisen unzureichende Langzeitbeständigkeit auf, wodurch das Bad nach der Abscheidung von etwa 6 % der enthaltenen Nickelionen ausgetauscht werden muss. Dies führt zu einem erhöhten Verbrauch der galvanischen Bäder und zusätzlichen Kosten. Daher ist

es wichtig, weiterhin an der Entwicklung von stabilen Elektrolyten zu arbeiten, um die Langzeitstabilität und Effizienz des Co-Abscheidungsprozesses zu verbessern und den Einsatz von Seltenerdeelementoxiden als Nanopartikel in galvanischen Beschichtungsverfahren zu optimieren. Forschung auf diesem Gebiet könnte zukünftig zu einer noch effektiveren Nutzung von Nanopartikeln in metallischen Beschichtungen führen.

6.1.1 Diffusionsbeschichtungen auf nano-Y₂O₃-MMC-Beschichtungen

Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen

Neben den zuvor genannten positiven Einflüssen auf die mechanischen Eigenschaften wurden für MMC-Beschichtungen mit nano-Partikeln eine Reihe weiterer interessanter Phänomene beobachtet. Hierunter fallen unter anderem die in Abbildung 30 aufgeführten, veränderten Massenzunahmen nach durchgeführter Packdiffusion. Die nano-Y₂O₃-MMC-Beschichtungen zeigen nach durchgeführter Aluminiumanreicherung eine geringere Massenzunahme als Beschichtungen, die ohne Yttriumoxid unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden. Entgegen dem bekannten Zusammenhang, dass feinere Kornstrukturen eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit zur Folge haben, zeigen die Yttriumoxid-Partikel eine Minderung der Diffusion.

Der von den Nanopartikeln in einer metallischen Matrix induzierte Effekt der Kornfeinung wurde bereits für diverse Materialien und Einbringungsverfahren beschrieben. Zhai et al. [186] erreichten eine Kornfeinung eines austenitischen CrNiMo-Stahls 316L durch Einbringung von TiC-Nanopartikeln mittels selektiven Laserschmelzens. Schmidt et al. [187] nutzten Nanopartikel in einer wässrigen Suspension durch Aufspritzen während des akkumulativen Walzprozesses zur Kornfeinung von Aluminium, und Jiang et al. [188] beschrieben die in-situ Bildungen von Nanokristallen durch Auskristallisation von TiB₂ aus einer metallischen Schmelze. Ebenfalls kommt es bei der Oxid-dispersionsverfestigten (ODS-)Legierungsherstellung durch die gleichmäßige Verteilung der Partikel zu einer Kornfeinung der Kristallmatrix [189]. Kinetische Modellierungen für solche feinkristallinen Werkstoffe von Jaseliunaite et al. [190] zeigen, dass die Diffusion maßgeblich von der Korngröße und den damit verbundenen Oberflächenprozessen abhängig ist und die Diffusion an Nanokorn-grenzen schneller abläuft, als an Mikrokorn-grenzen. Dennoch kommt es trotz theoretisch schneller ablaufenden Diffusionsprozessen bei der Aluminiumdiffusion in

feinkristallinen Ni-Y₂O₃-Beschichtungen zu einer geringeren Massenzunahme durch die Aluminiumanreicherung der Matrix verglichen mit den partikelfreien Ni-Al-Beschichtungen. Dies kann anhand der in Abbildung 35 und Abbildung 37 dargestellten Lage der Yttriumoxid-Partikel erklärt werden, die an den Korngrenzen vorliegen und die Diffusionswege beeinträchtigen. Dadurch nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit von Aluminium in den feinkristallinen Ni-Y₂O₃-Beschichtungen sogar ab, wodurch die Schichtdicke nach der Al-Packdiffusion geringer ausfällt als die der partikelfreien Beschichtungen (siehe Abbildung 74).

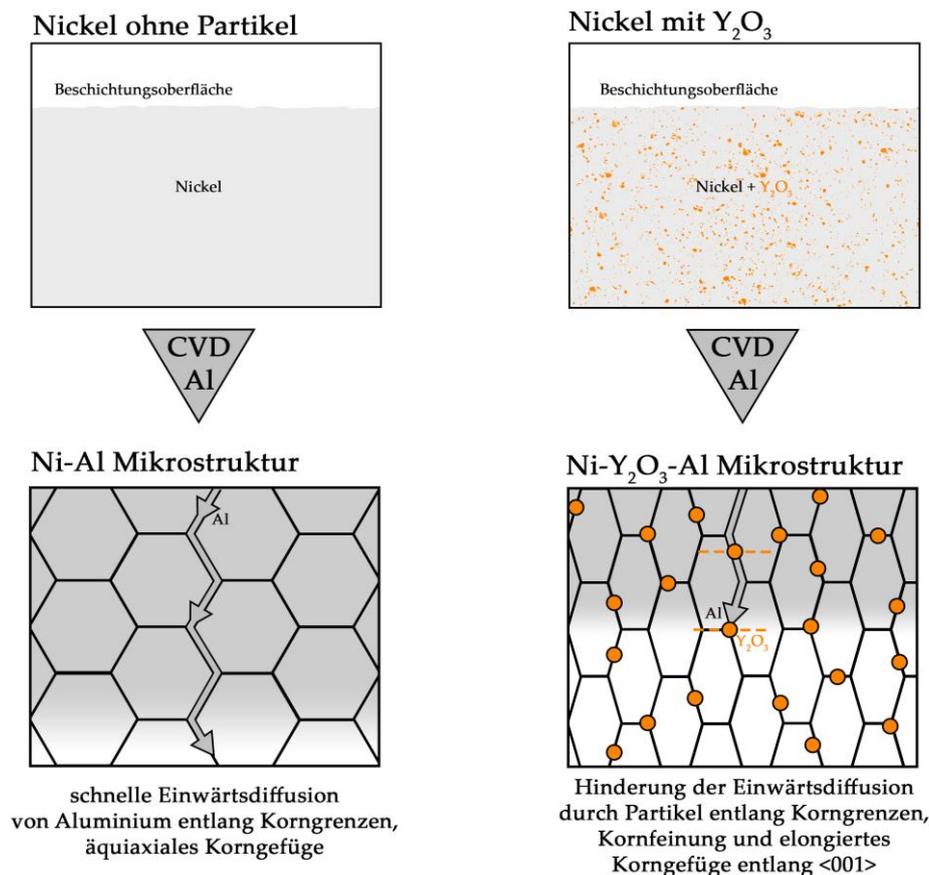


Abbildung 74: Schematische Darstellung des Einflusses von Yttriumoxid auf die Al-Packzementierung. Die Yttriumoxid-Partikel hemmen die Einwärtsdiffusion von Aluminium durch ihre Lage an Korngrenzen.

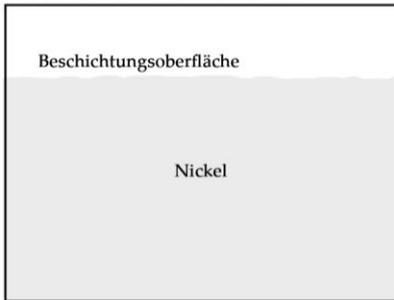
Es ist jedoch wichtig anzumerken, dass die nach der elektrochemischen Abscheidung homogen in der Nickelschicht verteilten Yttriumoxid-Partikel nach den durchgeführten Packdiffusionsprozessen eine Partikelverteilung aufweisen, die vom Packprozesses abhängt. Bei einer hohen Al-Aktivität der Packmischung liegen die Partikel aufgrund der dominierenden Einwärtsdiffusion homogen verteilt vor und führen zu einer Hinderung des Kornwachstums während des Diffusionsprozesses und damit zu einer signifikanten Kornfeinung in der gesamten Beschichtung (siehe

Abbildung 34 und Abbildung 37) [188]. Im umgekehrten Fall ist durch eine Senkung der Al-Aktivität eine Aufkonzentrierung der Partikel in tieferen Schichten möglich, da die Yttriumoxid-Partikel im Gegensatz zu den Nickelatomen keine (Auswärts-)Diffusion erfahren. Dies wird im Folgenden am Beispiel der Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung diskutiert.

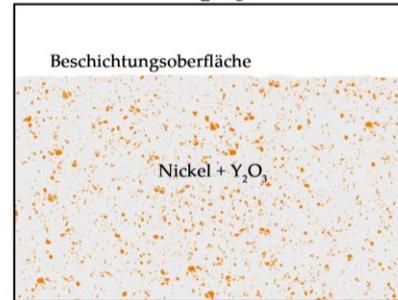
Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtungen

Ein Vergleich der Massenänderungen nach Al-Diffusion im letzten Schritt der Beschichtungsprozesse (siehe Abbildung 17) weist auf deutliche Unterschiede im gebildeten Al-Reservoir zwischen partikelhaltigen und partikelfreien Beschichtungen hin (siehe Abbildung 30). Während Y₂O₃ in Ni-Y₂O₃-Schichten zu einer Abnahme des gebildeten Al-Reservoirs im Vergleich zu Ni-Schichten führt, ist die Al-Diffusion in Ni-Y₂O₃-Cr-Schichten durch Y₂O₃ deutlich gesteigert. Dies passt zu den Ergebnissen von Zhou et al. [191], die ebenfalls Chromdiffusionsexperimente an Ni-nano-Al₂O₃-Beschichtungen durchführten. Die in dieser Arbeit beobachtete gesteigerte Massenzunahme durch die Al-Diffusion in Ni-Y₂O₃-Schichten ist sowohl für den initial durchgeführten Chromdiffusionsprozess (zur Herstellung von Ni-Y₂O₃-Cr) als auch für den darauffolgenden Aluminiumdiffusionsprozess (zur Herstellung von Ni-Y₂O₃-Cr-Al) vorhanden. Für die Einordnung dieser Ergebnisse ist der in Abbildung 40 dargestellte mikrostrukturelle Aufbau und die Partikelverteilung zu betrachten. Die Elementverteilungsbilder dieser Schicht sind in Abbildung 39 dargestellt und zeigen in der Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung nach der Chrom- und der nachfolgenden Aluminiumdiffusion eine partikelfreie Zone an der Oberfläche, gefolgt von einer Zone, die im Vergleich zur Ausgangsschicht eine aufkonzentrierte Menge an Yttriumoxid-Partikeln beinhaltet. Die Vergleichsschichten ohne Yttriumoxid (Ni-Cr-Al) weisen einen vergleichbaren Schichtaufbau auf. Trotzdem zeigen sie sowohl nach der Schichtaufbringung als auch nach Hochtemperaturauslagerung (siehe Abbildung 45) eine erhöhte Tendenz zur Ausbildung von Kirkendall-Porosität im Vergleich zu Schichten mit Yttriumoxid in der Matrix. Dieser Zusammenhang ist mit dem Chromdiffusionsprozessen zu erklären (siehe Abbildung 75), welcher aufgrund der niedrigen Aktivität der am Diffusionsprozess beteiligten Chromspezies in der Gasphase, in der Regel bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C stattfindet [192].

Nickel ohne Partikel



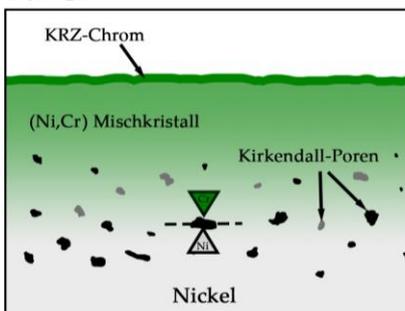
Nickel mit Y_2O_3



1. CVD-Schritt

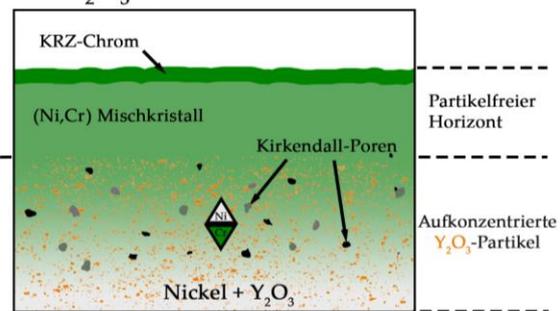


Ni-Cr



Starke Porenbildung führt zu einer Abnahme der Interdiffusion

Ni- Y_2O_3 -Cr



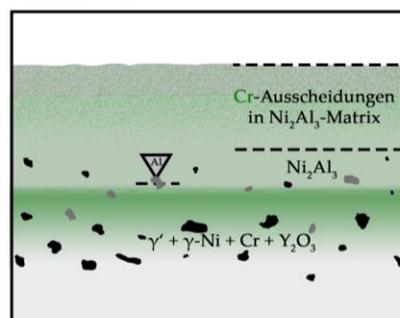
Y_2O_3 führt zu verringerter Anzahl und Größe der Poren, wodurch die Interdiffusion aufrechterhalten wird



2. CVD-Schritt

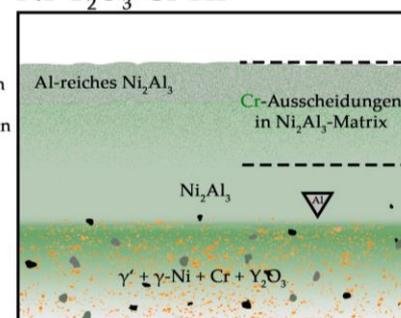


Ni-Cr-Al



Bereits vorhandene Poren führen ebenfalls zu einer Abnahme der Al-Einwärtsdiffusion

Ni- Y_2O_3 -Cr-Al



Einwärtsdiffusion von Al wird durch Y_2O_3 zwar gemindert, kann jedoch bei hohen Diffusionsgradienten aufgrund geringer Anzahl von Poren kontinuierlicher stattfinden

Abbildung 75: Schematische Darstellung des Einflusses von Yttriumoxid auf die Cr-Packzementierung (1. Schritt) mit anschließender Al-Packzementierung (2. Schritt).

Durch die hohe Temperatur diffundiert auch das Nickel aus der Beschichtung hin-
gehend zur Gasphase, wodurch die Nickel-Chrom-Diffusionsschicht nach außen
aufgebaut wird [193] (siehe Abbildung 75). Das nach außen diffundierende Nickel
hinterlässt bei der Auswärtsdiffusion Leerstellen, die sich sukzessive zu den
Kirkendall-Poren aufkonzentrieren.

Bei Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtungen sind die inerten Yttriumoxid-Partikel nicht an
dieser Bewegung beteiligt und werden aufgrund des nach außen diffundierenden
Nickels aufkonzentriert. Dabei kommen für die partikelhaltigen Ni-Y₂O₃-Cr-Al-
Schichten unterschiedliche diffusionsbeeinflussende Effekte zum Tragen. Zum einen
verringern die Yttriumoxid-Partikel in der Beschichtung die Entstehung von
Kirkendall-Poren, die nach Kumar et al. [194], Stringer et al. [195], Golightly et al.
[102], Ou et al. [196] und Christensen et al. [197] als Leerstellensenken fungieren
und somit die Bildung von Kirkendall-Poren verzögern. Demnach wird der Volu-
menstrom von Nickel, trotz der zuvor beschriebenen verlangsamten Diffusion durch
Yttriumoxid an Korngrenzen, durch die Reduzierung von Kirkendall-Poren über
längere Zeit aufrechterhalten. Dies hat zur Folge, dass nach dem ersten CVD-Schritt
auf Ni-Y₂O₃-Beschichtungen ein größeres Chrom-Reservoir aufgebaut werden kann.
Ein an die Ni-Y₂O₃-Cr-Beschichtungen anschließender Aluminiumdiffusionsprozess
(zweiter CVD-Schritt) trifft danach im Vergleich zu partikelfreien Ni-Cr-Beschich-
tungen auf eine dickere, partikel- und porenfreie Chrom-Nickel-Schicht, wodurch
mehr Aluminium ungehindert mittels Diffusion in die Schicht eingebracht werden
kann (siehe Abbildung 75). Zusätzlich wird durch die Bildung von chromreichen
Ausscheidungen ein höheres mögliches Aluminium-Reservoir ermöglicht, womit
eine höhere Aluminiumaufnahme durch den Aluminium-Packzementierungspro-
zess gewährleistet ist. Diese Zusammenhänge erklären die erhöhte Massenzunahme
sowohl für den Chrom-Packprozess auf Ni-Y₂O₃-Beschichtungen als auch die er-
höhte Massenzunahme für den daran anschließenden Al-Packprozess auf Ni-Y₂O₃-
Cr-Beschichtungen. Eine simultane Anreicherung von Chrom und Aluminium mit-
tels des Packzementierungsprozesses ist ebenfalls möglich [193,198,199]. Aufgrund
der Aktivitätsunterschiede beider Elemente muss die Aktivität des Chroms jedoch
höher sein als die des Aluminiums, um eine gleichzeitige Abscheidung zu gewähr-
leisten. Da Beschichtungen dieses Typs jedoch geringe Schichtdicken und geringe
Aluminiumgehalte hervorbringen, wurde die kombinierte Abscheidung von Chrom

und Aluminium in einem Abscheidungsprozess in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

6.2 Einfluss von Y_2O_3 auf die Oxidation von MMC-Schichten

6.2.1 Oxidation

Der Einfluss von Beschichtungen auf das Oxidationsverhalten ist neben den mechanischen Eigenschaften als maßgeblich über die Bauteillebensdauer bestimmendes Kriterium anzusehen. Im Folgenden werden daher die Einflüsse und Eigenschaften von verschiedenen aufgetragenen Beschichtungen (siehe Abbildung 17) betrachtet. Der Fokus liegt dabei auf dem Grundwerkstoff IN617 und den darauf aufgetragenen Schichten, wie der Al-Diffusionsschicht (IN617-Al), den partikelfreien Ni-Al- und Ni-Cr-Al-Beschichtungen sowie den partikelhaltigen Ni- Y_2O_3 -Al- und Ni- Y_2O_3 -Cr-Al-Beschichtungen. Diese Beschichtungsarten werden hinsichtlich ihres quasi-isothermen und thermozyklischen Oxidationsverhaltens verglichen. Zudem werden die zugrundeliegenden Mechanismen eingeordnet und diskutiert.

IN617 und IN617-Al

Der kinetische Massenzuwachs des Grundwerkstoffs IN617 unter quasi-isothermen Bedingungen ist in den ersten 100 h von allen Systemen am höchsten (siehe Abbildung 41). Im weiteren zeitlichen Verlauf nimmt die Massenzunahme eine ideale parabolische Form an, was auf das Vorhandensein einer schützenden Oxidschicht hindeutet [200]. Unter thermozyklischen Bedingungen zeigt die Legierung hingegen einen deutlichen Massenverlust aufgrund von Oxidabplatzungen (siehe Abbildung 42). Diese Abplatzungen führen zu einer unzureichenden Oxidationsbeständigkeit der Legierung IN617. Trotz aufgetragener Aluminiumdiffusionsschichten auf IN617 zeigt sich im Vergleich zum unbeschichteten Grundwerkstoff IN617 eine deutliche Verschlechterung der Oxidationsbeständigkeit für IN617-Al sowohl bei quasi-isothermen als auch bei thermozyklischen Auslagerungen. Dies ist mit der hohen Aluminiumkonzentration von bis zu 73 At.-% zu begründen, wodurch statt einer durchgängigen Chromoxidschicht eine Aluminiumoxidschicht auf der Werkstoffoberfläche gebildet wird, die in den Querschliffen eine wellenförmige Struktur aufweist (siehe Abbildung 43). Dieser Effekt ist bereits ausführlich in der Literatur beschrieben worden und kann auf verschiedene Faktoren, wie Wachstumsspannungen der

Oxide [201,202], Phasenumwandlung der metallischen Matrix unterhalb der Oxidschicht mit Volumenabnahme [203–205], Chromoxidverdampfung oder Bildung von Leerstellen unterhalb der Aluminiumoxidschicht mit Abplatzungseffekten [206,207], zurückgeführt werden. Die Volumenabnahme erfolgt dabei sowohl durch Interdiffusion von Aluminium aus der Diffusionsschicht in das Werkstoffinnere als auch durch Abnahme der Aluminiumkonzentration durch Bildung von Aluminiumoxid an der Metallgrenzrandzone. Dies führt zu sukzessiver Volumenabnahme, beginnend mit der initialen δ -Ni₂Al₃ Phase, über die β -NiAl Phase bis hin zur nickelreichen γ' -Ni₃Al Phase.

Die resultierenden Spannungen innerhalb der Oxidschicht und zwischen dem Substrat und der Oxidschicht führen auch in den durchgeführten Oxidationsversuchen bei 1100 °C zu wellenartigen Oxidschichten, die während der Hochtemperaturlagerung aufgrund thermisch induzierter Druckspannungen fortwährend abplatzen. Diese Effekte führen zu einer Verschlechterung des Oxidationsverhaltens für Aluminiumdiffusionsschichten mit hoher Aktivität und initial vorhandener δ -Ni₂Al₃ Phase im Vergleich zu einer durchgehenden Chromoxidschicht auf dem unbeschichteten Grundwerkstoff IN617. Allerdings ist der Schutz der Chromoxidschicht nicht dauerhaft gewährleistet, da es durch die hohe Schichtdicke des Chromoxids zu hohen Spannungen und Abplatzungen der Oxidschicht kommt, die zu einer Verarmung von stabilen Oxidbildnern und einer damit verbundenen Abnahme der Schutzwirkung der Beschichtung führen. Diese Abnahme der Oxidationsbeständigkeit nach dem Abplatzen der Oxidschicht ist insbesondere bei den thermozyklischen Nettomassenänderungen deutlich sichtbar (siehe Abbildung 42).

Ni-Al- und Ni-Cr-Al-Beschichtungen

Die galvanisch aufgetragenen Beschichtungen ohne Yttriumoxid zeigen nach den quasi-isothermen Auslagerungen im Querschliff eine hohe Tendenz zur Bildung von Kirkendall-Poren (siehe Abbildung 76). Eine deutliche Verarmung von Aluminium und Chrom deuten auf einen hohen Verlust dieser beiden Elemente durch Oxidabplatzung und Neubildung als auch durch Interdiffusion mit der verbleibenden Nickelschicht oder sogar dem Substrat hin. Insbesondere die Ni-Cr-Al-Beschichtung zeigt aufgrund eines erheblichen Verlusts an Aluminium eine vollständige Umwandlung in die γ' -Ni₃Al Phase. Dabei treten die Kirkendall-Poren in der gesamten

Beschichtung auf. Bei thermozyklischen Bedingungen zeigt sich eine noch stärkere Verarmung der Beschichtungen im Vergleich zu quasi-isothermen Auslagerungen. Dies ist auf die erhöhten thermischen Spannungen durch die wiederholten Aufheiz- und Abkühlvorgänge zurückzuführen (siehe Abbildung 48 und Abbildung 49). Die daraus resultierende Neubildung von Oxiden unter den Abplatzungen und Rissen beschleunigt die Verarmung der stabilen Oxidbildner. Besonders deutlich ist dies bei der Ni-Cr-Al-Beschichtung unter thermozyklischen Bedingungen zu beobachten, was zu einer nahezu vollständigen Umwandlung in γ -Ni führt (siehe Abbildung 45).

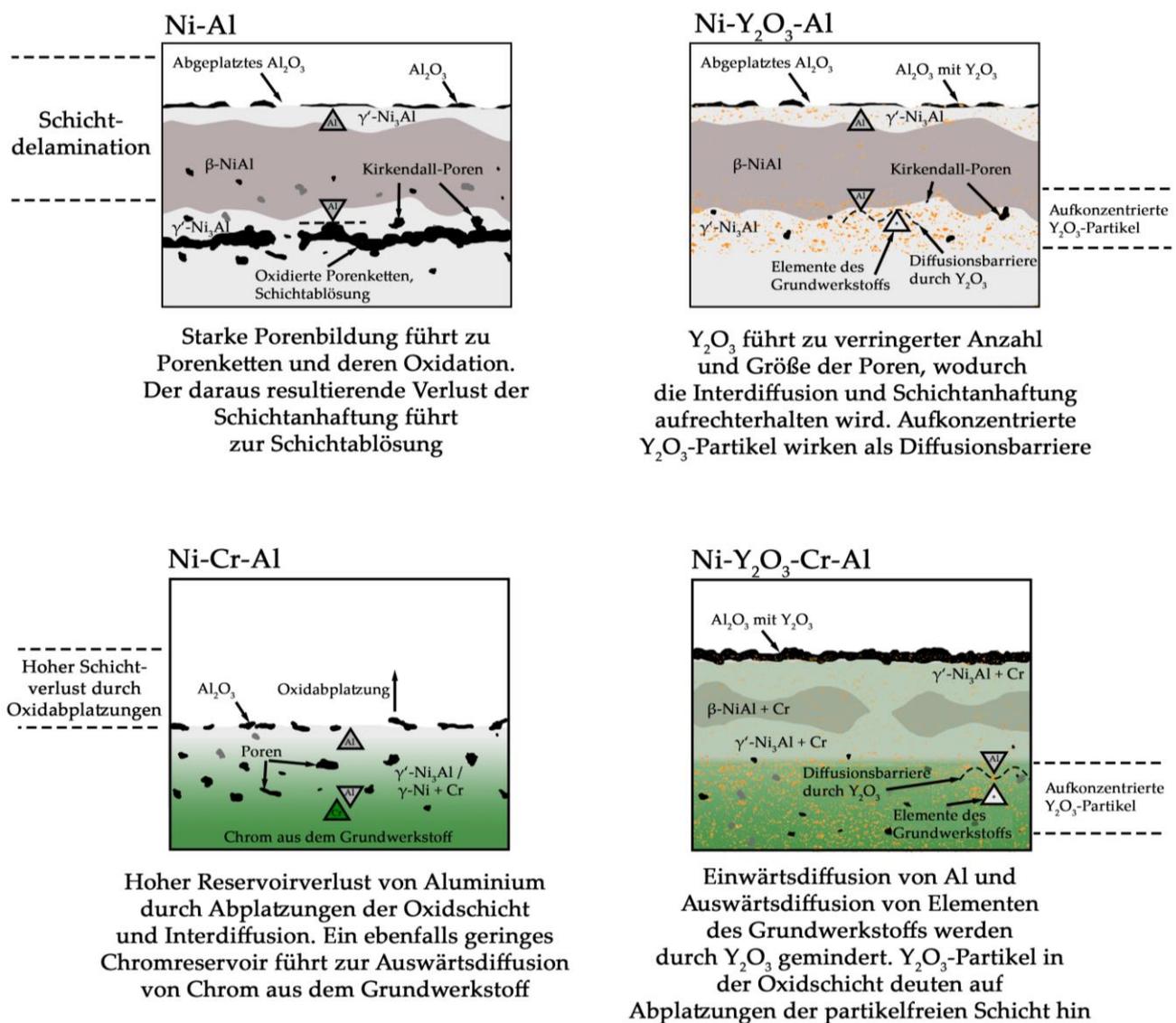


Abbildung 76: Schematische Übersicht über die mikrostrukturellen Effekte von partikelfreien und partikelhaltigen Ni-Al- und Ni-Cr-Al-Beschichtungen.

Im Gegensatz dazu zeigt die Ni-Al-Beschichtung unter thermozyklischen Bedingungen zwar noch immer einen hohen Anteil an β -NiAl Phase, jedoch ist dies auf eine

frühzeitige Schichtablösung an der Grenzfläche zum Substrat zurückzuführen. Diese Schichtablösung verhindert die Diffusionsprozesse der Beschichtung mit dem Substrat und die damit verbundene Verarmung. Stattdessen kommt es durch die Ablösung zu einer dreiseitigen Oxidation, die sowohl die Beschichtungsoberfläche als auch die beiden getrennten Oberflächen betrifft. Dies führt zu dem deutlichen Anstieg der kinetischen Massenänderung, wie in Abbildung 42 dargestellt.

Ni-Y₂O₃-Al und Ni-Y₂O₃-Cr-Al

Die galvanisch aufgetragenen Beschichtungen mit zusätzlich in die Beschichtung eingebrachtem Yttriumoxid zeigen bei quasi-isothermen Auslagerungen eine deutliche Verbesserung des Oxidationsverhaltens für beide Beschichtungssysteme im Vergleich zu den partikelfreien Vergleichsproben und zum Grundwerkstoff IN617. Eine wesentliche Ursache dafür ist die Unterdrückung der Bildung von Kirkendall-Poren (siehe Abbildung 44 und Abbildung 45), wodurch die Schichtablösung durch die Entstehung von Porenketten erfolgreich verhindert werden kann (siehe Abbildung 76). Dies legt nahe, dass die Partikel die Porenbildung unterdrücken. Darüber hinaus werden die Oxidabplatzungsraten durch Yttriumoxid in den Beschichtungen reduziert. Unter thermozyklischen Bedingungen zeigen die partikelhaltigen Beschichtungssysteme eine deutliche Verbesserung gegenüber deren partikelfreien Vergleichsbeschichtungen und dem Grundwerkstoff (siehe Abbildung 48 und Abbildung 49). Der Grundwerkstoff weist nach etwa 80 Zyklen einen Massenverlust durch Abplatzungen der Oxidschicht auf (siehe Abbildung 42). Die in Abbildung 76 schematisch dargestellten Beobachtungen zum Oxidationsverhalten der aufgetragenen Beschichtungen können auf eine Reihe verschiedener Effekte zurückgeführt werden, die entweder von den in der Matrix enthaltenen Partikeln ausgelöst oder durch diese verstärkt werden. Im Folgenden sollen diese Effekte genauer betrachtet werden.

Der Reaktivelement(oxid-)effekt

Die erheblich gesteigerte Oxidationsbeständigkeit der partikelhaltigen Beschichtungen lässt sich durch den von Pfeil et al. [208] entdeckten Reaktivelement-Effekt erklären, welcher insbesondere während thermischer Zyklen eine verbesserte Haftung der Oxidschichten bewirkt. Zudem ist bekannt, dass die bevorzugte Bildung von Yttriumoxid mit einer HDP-Kristallstruktur eine beschleunigte Umwandlung von θ -Al₂O₃ zu α -Al₂O₃ bewirkt, wobei letzteres in der HDP-Kristallstruktur vorliegt [209].

Forschungsergebnisse von Kumar et al. [194] weisen darauf hin, dass Yttrium die Enthalpie der Vakanzenstellen in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ erhöht, wodurch die Oxidationsrate minimiert wird. Studien von Choquet et al. [210] haben gezeigt, dass der Reaktivelement-Effekt sowohl für Reaktivelemente in metallischer als auch in oxidiert Form wirksam ist. Dabei ist eine gleichmäßige Verteilung dieser Elemente bei bereits oxidierten Reaktivelementen entscheidend für ihre positive Wirkung auf das Oxidationsverhalten. Während thermischer Zyklen entstehen aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten hohe thermische Spannungen zwischen der Oxidschicht und dem metallischen Substrat. Diese Spannungen führen, insbesondere an der Grenzfläche zwischen Substrat und Oxidschicht, zu Rissen und Abplatzungen der Oxidschicht. An dieser Grenzfläche wirken die größten Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Phasen sowie eine Ansammlung von Leerstellen, die zu Porenketten führen und die Oxidhaftung beeinträchtigen. Durch das Hinzufügen von Yttrium wird die Oxidschicht am Substrat verankert. Zusätzlich kommt es bei Abplatzungen oder Rissen zur bevorzugten Bildung von Aluminiumoxid im Vergleich zu Chromoxid [211]. Dies führt zu einer Senkung der Leerstellenbildung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung, wodurch Porenketten effektiv vermieden werden [212–214]. Oxidationsexperimente von Kuenzly & Douglas [215] an der γ' -Ni₃Al Phase ohne und mit Yttrium haben gezeigt, dass die Oxidhaftung durch Yttriumoxid aufgrund der Vermeidung von Kirkendall-Poren verbessert werden kann.

Der Yttriumoxid-Diffusionsbarriereeffekt

Wie bereits an der niedrigeren Aluminiumanreicherung der Nickelschichten mit Yttriumoxid-Partikeln in der Matrix ersichtlich ist (siehe Abbildung 31) und durch TEM-Analysen (siehe Abbildung 36 und Abbildung 37) bestätigt werden konnte, zeigen die Partikel aufgrund deren Lage an Korngrenzen einen diffusionshemmenden Effekt. Während der Hochtemperaturlagerungen in Luft tritt neben der Al-Verarmung durch Interdiffusion mit dem Substrat eine Al-Verarmung durch die Oxidation auf, weshalb absolute Werte zur Darstellung dieses Effekts nicht ermittelt werden können. Die auftretenden Phasenumwandlungen, die von der Schichtbasis ausgehen und sich deutlich später zeigen als bei Schichten ohne Partikel, bestätigen erneut die effektive Hemmung der Diffusion durch die Partikel.

Da die Bildung von Leerstellen und deren Ansammlung unter anderem in diffusionsgesteuerten Verarmungszonen auftritt und, wie in Abbildung 45 dargestellt, innerhalb der Beschichtung und der Interdiffusionszone entstehen, ist die Einordnung dieser diffusionsgesteuerten Vorgänge bei Hochtemperatur sehr relevant. Untersuchungen von Janssen et al. [216] an Diffusionspaaren, die aus β -NiAl mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten sowie γ' -Ni₃Al und δ -Ni₂Al₃ bestanden, deuten darauf hin, dass die Diffusion in aluminiumreicher β -Phase bevorzugt über Aluminium und in nickelreicher β -Phase eher über Nickel stattfindet. Weitere Untersuchungen von Janssen [217] haben gezeigt, dass in nickelreichen Ni-Al Phasen der intrinsische Diffusionskoeffizient von Nickel kleiner ist als der Diffusionskoeffizient von Aluminium in Nickel. In den nickelreichen β -NiAl Phasen kehrt sich dies jedoch um (siehe Abbildung 77), wodurch der Diffusionskoeffizient von Nickel den von Aluminium übersteigt. Bei Temperaturen unter 1000 °C erfolgt die Diffusion bevorzugt entlang von Korngrenzen, während bei Temperaturen über 1100 °C die Volumendiffusion vorherrscht [217].

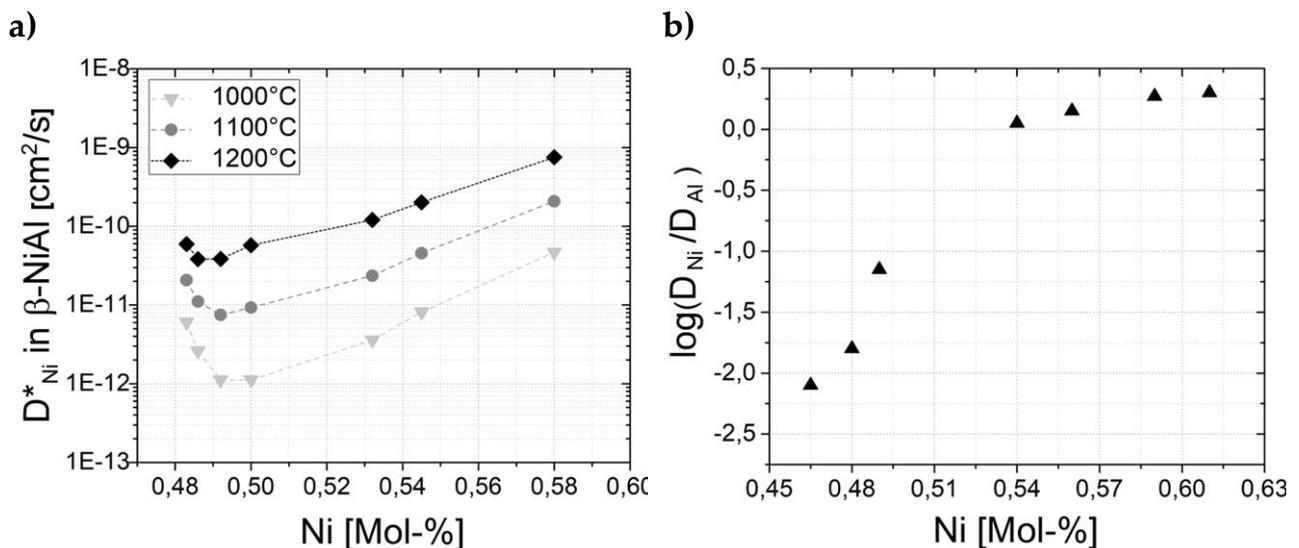


Abbildung 77: Abhängigkeiten der a) Ni-Diffusion von der Ni-Al-Zusammensetzung, sowie b) das Verhältnis der intrinsischen Diffusionskoeffizienten von Ni und Al als Funktion der Nickelkonzentration in Mol-%, nach [167].

Die Interdiffusion in den untersuchten Beschichtungen beginnt daher zunächst mit der Einwärtsdiffusion von Aluminium entlang der Korngrenzen ins Substrat. Sobald die Aluminiumkonzentration abnimmt und die aluminiumreichen Phasen in nickelreiche Phasen umgewandelt werden, dominiert die Diffusion von Nickel, die zur Bildung von Kirkendall-Poren führt.

Wie aus dem Phasenkontrast in Abbildung 48 ersichtlich ist und durch quantitative

ESMA-Analysen bestätigt wurde, entstehen die Poren in den aluminiumverarmten γ' -Ni₃Al Phasen. Diese Poren treten sowohl zwischen der Beschichtung und dem Substrat als auch an den Korngrenzen in den β -NiAl Schichthorizonten auf. Trotz vorhandenem Yttriumoxids in der Matrix kann die Porenbildung nicht vollständig vermieden werden. Dennoch zeigt ein direkter Vergleich der Beschichtungen desselben Matrixmaterials mit und ohne Yttriumoxid, dass die Anwesenheit von Yttriumoxid die Porenbildung signifikant reduzieren kann (siehe Abbildung 44).

Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Stoneham [218] beschrieben, der die energetisch bevorzugte Bildung von Versetzungsringen anstatt der Bildung von Poren diskutiert. Die Partikel verlangsamen zudem die Diffusion an den Korngrenzen, wodurch die Ostwald-Reifung unterdrückt wird. Die Auswirkungen der Partikel auf die Diffusion werden deutlich, wenn das gemessene Aluminium-Reservoir nach den angegebenen Auslagerungszeiten in der Beschichtung nach 100 h, 300 h und 500 h betrachtet wird. Die Beschichtungen ohne Yttriumoxid in der Matrix zeigen deutlich höhere Porenanteile und eine frühzeitige Phasenumwandlung von der β -NiAl Phase in die nickelreiche γ' -Ni₃Al Phase (siehe Abbildung 45 und Abbildung 49), da die Diffusion in partikelfreien Beschichtungen im Vergleich zu Beschichtungen mit Yttriumoxid-Partikeln schneller abläuft. Diese Beobachtung wird durch das initiale Aluminium-Reservoir in den Ni-Al-Beschichtungen ohne Yttriumoxid gestützt, da das initiale Aluminium-Reservoir der Ni-Al-Beschichtungen ohne Yttriumoxid aufgrund der ungehinderten Al-Diffusion nach dem Beschichtungsprozess größer ist. Trotz des anfänglich höheren Aluminium-Reservoirs weisen die Ni-Al-Beschichtungen mit Yttriumoxid nach 500 h Auslagerungszeit ein größeres Aluminium-Reservoir auf, das durch den verbleibenden Anteil der β -NiAl Phase messbar ist (siehe Abbildung 46). Die Blockierung der Aluminiumdiffusion durch Partikel an Korngrenzen (siehe Abbildung 37) steht in Übereinstimmung mit Kumar et al. [194] und Tien et al. [219], die ebenfalls eine Reduzierung der Porenbildung und Verlangsamung der Aluminiumdiffusion durch Partikel in der Matrix beschreiben.

Basierend auf den gemessenen Aluminium-Reservoirs und deren Veränderung über die Zeit wurde das in Abbildung 78 gezeigte Lebensdauermodell der Ni-Al- und Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen entwickelt. Dieses basiert auf der in 6.1 gezeigten Gleichung, die auf dem initialen Aluminium-Reservoir ($c_{initial}$), der Zeit (t) sowie den Anpassungsparametern (k und n) beruht.

$$c_{initial} - (k \cdot t)^n$$

mit den Fitparametern:

	$c_{initial}$	k	n
Ni-Al	6526	24000 ± 4000	0,5
Ni-Y ₂ O ₃ -Al	4967	144000 ± 33500	0,4

Anfangs zeigen beide Beschichtungen eine deutliche Abnahme des Aluminium-Reservoirs aufgrund der Einwärtsdiffusion von Aluminium und der Bildung einer Oxidschicht, was zu einer Umwandlung in die beständige β -NiAl Phase führt. Die Diffusion führt auch zu einer Abflachung des Konzentrationsgradienten von Aluminium zwischen der Beschichtung und dem Substrat. Dies führt zu einer Verlangsamung des Abbaus des Al-Reservoirs, wie in Abbildung 78 ersichtlich ist⁴. Die Kurvenverläufe und besonders der niedrigere Fitexponent (n) der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen verdeutlichen, dass das Al-Reservoir für Ni-Al-Beschichtungen ohne Partikel wesentlich schneller abnimmt als das der Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen. Dies bestätigt erneut die Wirkung der Yttriumoxid-Partikel als Diffusionsbarriere. Anhand der aufgestellten Fits konnte ebenfalls die voraussichtliche Lebensdauer der beiden Beschichtungen bestimmt werden. Als „end of life“-Bedingung wurde hierbei eine Unterschreitung von 15 At.-% Al der ersten 100 μm Beschichtung festgelegt.

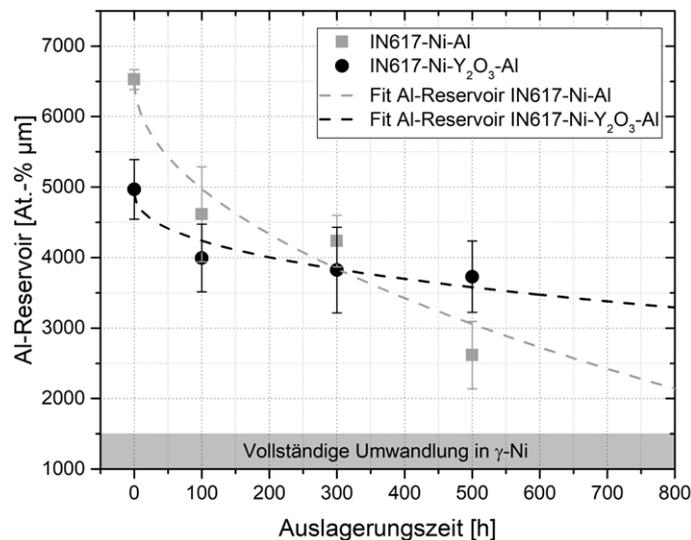


Abbildung 78: Modellierter Verlauf der Aluminium-Reservoirs der Ni-Al- und Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen auf Basis der isothermen Auslagerungen bei 1100 °C. Als „end of life“ Bedingung wurde die vollständige Umwandlung in die γ -Ni Phase durch Verarmung des Al-Reservoirs gewählt.

⁴ Die Bestimmung des Al-Reservoirs erfolgte anhand ESMA-Linescans von drei unterschiedlichen Beschichtungs-bereichen. Aufgrund der lokal stark variierenden Phasenumwandlungerscheinungen wurde daher als zu erwartender Messfehler der erhöhte 2σ Fehlerbereich angegeben.

Bei einer Temperatur von 1100 °C entspricht dies in etwa der vollständigen Umwandlung der γ' -Ni₃Al Phase in die γ -Ni Phase, was zu einem Verlust der Schutzwirkung führt. Die nach Gleichung 6.1 berechneten Lebensdauern der Beschichtungen zeigen, dass die Einbringung von Yttriumoxid-Partikeln in die Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung die Lebensdauer von etwa 1050 h auf ungefähr 4950 h erhöht. Dies entspricht einer Verlängerung der Lebensdauer um das Vier- bis Fünffache.

6.2.2 Korrosion

In Gasturbinen führt die kontinuierliche Kondensation von Verbrennungsabgasen bei hohen Rotations- und Gasgeschwindigkeiten zur Bildung eines sich ständig erneuernden Aschefilms auf der Werkstoffoberfläche. Im Labormaßstab können diese Parameter nur schwer nachgestellt werden, weshalb zu Beginn der Auslagerungen entweder Ascheablagerungen mit höherer Konzentration auf den Werkstoff aufgebracht oder, aufgrund des fehlenden kontinuierlichen Zustroms von Asche aus dem Gas, die realen Ablagerungskonzentrationen ab einem bestimmten Zeitpunkt der Auslagerung unterschritten wurden. Das führt dazu, dass der Sauerstoffpartialdruck bei dünnen Ascheschichten als höher angenommen werden muss als bei dickeren Schichten. Infolgedessen ist bei Versuchen im Labormaßstab mit höherer Schichtdicke oder in Asche eingebetteten Proben ein verstärkter Korrosionsangriff zu erwarten [220].

Um dennoch das Sprühen der giftigen V₂O₅-Spezies zu umgehen, wurden Vorversuche durchgeführt, bei denen Proben tief in Asche eingebettet waren. Um die Reaktivität der Asche zu reduzieren, wurde diese mit inertem Zirkonoxid durchmischt. Diese Vorversuche ergaben jedoch, dass dennoch zu viel Asche in Kontakt mit den Proben standen, wodurch schwerwiegende Heißgaskorrosion und ein rasches Versagen der Beschichtungen auftraten. Als Alternative wurden die darauffolgenden Experimente mit einer definierten Menge Asche pro Oberfläche pro Zeit durchgeführt, die einem von Hancock [33,38] berechneten Schadstoffstrom in einer realen Gasturbine entsprach. Die Turbine in dieser Studie von Hancock wurde mit Schweröl betrieben, das mit 0,5 ppm Vanadium verunreinigt war [33,38]. Um diese Bedingungen nachzustellen, wurde in der vorliegenden Arbeit eine berechnete Menge Asche pro Fläche aufgetragen, die alle 50 h erneuert wurde. Dies sollte einen kontinuierlichen Aschefilm simulieren, um den realen Schadstoffstrom besser nachzubilden.

Im Vergleich zu den tief eingebetteten Proben reduzierte diese Methode den Korrosionsangriff, jedoch zeigten die Versuche aufgrund der hohen Aschekonzentrationen auf der Oberfläche weiterhin starke Korrosionserscheinungen. Trotz hoher Korrosionsraten durch die Aschekonzentrationen waren diese Angriffe vergleichbar mit denen durch Asche und Heißgas. Dieser Versuchsaufbau ermöglichte verkürzte Auslagerungszeiten und schnelle vergleichende Untersuchungen der Werkstoffe in korrosiven Atmosphären. Versuche mit geringerer Aschemenge führten aufgrund unterschiedlicher Oberflächenrauigkeiten (siehe Tabelle 5) zu ungleichmäßiger Benetzung der Probenoberflächen.

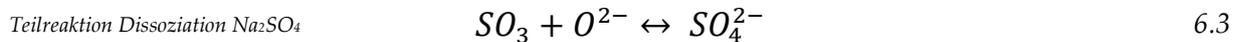
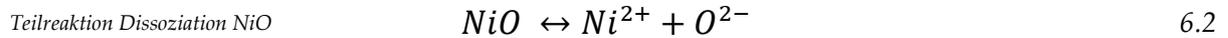
Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen des korrosiven Angriffs nach Heißgasauslagerungen zeigen, dass Veränderungen sowohl in der Zusammensetzung der metallischen Matrix als auch durch die Einbringung von Yttriumoxid-Partikeln signifikante Auswirkungen auf die Heißgaskorrosionsbeständigkeit der Beschichtungen haben. Die Aufbringung einer Aluminiumdiffusionsbeschichtung auf den Grundwerkstoff führt sogar zu einer Verschlechterung der Heißgaskorrosionsbeständigkeit. Ebenso zeigen galvanisch aufgebraute Beschichtungen auf Basis einer Ni-Al-Beschichtung unter den Testbedingungen keine verbesserte Beständigkeit im Vergleich zum Referenzwerkstoff IN617⁵. Dahingegen weisen die Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtungen eine ähnliche Heißgaskorrosionsresistenz wie der Grundwerkstoff auf. Neben den Yttriumoxid-Partikeln hat der Chromgehalt der Werkstoffe einen großen Einfluss auf deren Korrosionsbeständigkeit in HTK II-Umgebungen. Nach 50 h Auslagerung bei 700 °C unter einer Aschebedeckung von 30 mg/cm² zeigt der Grundwerkstoff IN617 mit einem Chromgehalt von 23 Gew.-% (25 At.-%) einen sehr geringen und gleichmäßigen Angriff durch die Salzschnmelze (Abbildung 53). Es ist bekannt, dass Legierungen und Beschichtungen, insbesondere in HTK II-Umgebungen, eine entscheidende Heißgaskorrosionsbeständigkeit aufweisen, die stark vom Chromgehalt der Metallmatrix abhängt [221–224]. Diese Beständigkeit wird ab einer Temperatur von 900 °C durch Aluminium erhöht, da zu diesem Zeitpunkt die Chromoxide beginnen abzudampfen, besonders in HTK I-Umgebungen [30,170].

⁵ Aufgrund der hohen Chromkonzentration der als Referenz genutzten Legierung IN617, die speziell für die Anwendung in korrosiven Medien hergestellt wurde, sind weitere Verbesserungen der Heißgaskorrosionsbeständigkeit durch Diffusionsschichten nur sehr schwer zu erreichen. Hinsichtlich der Aufbringung der entwickelten Beschichtungen auf kostengünstigeren Legierungen mit geringerer Heißgaskorrosionsbeständigkeit oder zur Reparatur von Defekten ist der Vergleich der Beschichtungen mit dieser Legierung dennoch sinnvoll.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass das Vorhandensein von Yttriumoxid in der metallischen Matrix zu einer deutlich verbesserten Korrosionsbeständigkeit gegenüber den partikelfreien Beschichtungen führt. Dies konnte auf unterschiedliche Effekte des Yttriumoxids in der metallischen Matrix zurückgeführt werden. Die homogene Verteilung der Yttriumoxid-Partikel in der Beschichtungsmatrix bietet ein gleichmäßiges Reservoir an Inhibitoren. Diese fein verteilten Partikel tragen zur Kornfeinung der Beschichtung bei. Studien von Ralston et al. [225] in wässrigen Umgebungen haben gezeigt, dass die Korngröße Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit von Werkstoffen hat. Eine aktuelle Studie von Bhuyan et al. [226] an IN617 unter HTK I-Bedingungen mit Aschezusammensetzungen bestehend aus Na_2SO_4 , NaCl und V_2O_5 deutet darauf hin, dass sowohl sehr feine als auch sehr grobe Kornstrukturen eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber HTK I aufweisen. Inhomogene Korngrößenverteilungen hingegen erfahren den höchsten Heißgasangriff. Die Autoren dieser Studien vermuten, dass feine Kornstrukturen eine beschleunigte Bildung von Chromoxid ermöglichen, wodurch eine Barriere zwischen dem korrosiven Medium und der metallischen Oberfläche entsteht. Bei groben Kornstrukturen hingegen wird der korrosive Angriff entlang der Korngrenzen durch reduzierte Wege behindert.

Korrosion findet jedoch unter äußerst dynamischen Bedingungen statt, bei denen sowohl die Asche als auch die metallische Matrix und deren Korrosionsprodukte am Korrosionsprozess beteiligt sind und sich in ständiger Veränderung über die Zeit befinden. Diese wechselseitigen Einflüsse und Interaktionen werden im Folgenden erörtert. Zu Beginn des Heißgaskorrosionsangriffes ist sowohl der O_2 - als auch der Na_2O - und der SO_3 -Partialdruck durch die Zusammensetzung der Ascheablagerungen festgelegt. Während des fortschreitenden Wechselwirkens zwischen der Ascheablagerung und dem metallischen Substrat sowie der Atmosphäre ändert sich sukzessive die Zusammensetzung der Asche, was zu einer Verschiebung des ursprünglichen Verhältnisses führt. In diesem Zusammenhang beeinflusst das Verhältnis von p_{SO_3} zu $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ den Charakter des Angriffs. Eine Erhöhung des p_{SO_3} führt zu einer Verringerung von $a_{\text{Na}_2\text{O}}$. Aufgrund der stark sauren Natur der Schmelze der $60\text{V}_2\text{O}_5$ - $40\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Mischung befinden sich gebildete Chrom- oder Aluminiumoxide gemäß Abbildung 79 nahe eines Löslichkeitsminimums. Daher verläuft die Lösung dieser Oxide durch die korrosive, schmelzflüssige Asche nur sehr langsam. Allerdings

zeigen sich grundlegende Unterschiede in Bezug auf die Löslichkeit unter den vorliegenden Bedingungen, insbesondere für NiO. NiO unterliegt einem sauren Aufschluss gemäß den Gleichungen 6.2-6.5 und führt durch die Freisetzung von Na₂O zu einer Verschiebung der Schmelzzusammensetzung in Richtung basischeren, Na₂O-reicheren Schmelzen.



Die Verschiebung der Schmelzzusammensetzung zu basischeren Bedingungen hat zur Folge, dass die Löslichkeit von Chromoxid und Aluminiumoxid ansteigt. Dies führt dazu, dass die Oxide, sobald ihre jeweiligen Löslichkeitsminima überschritten sind, einem basischen Aufschlussprozess unterliegen. In diesem Fall interagieren Nickel, Chrom und Aluminium miteinander, wobei sie sich Reaktionsprodukte und -edukte aus sowohl der basischen als auch der sauren Oxidlösung gegenseitig zur Verfügung stellen. Infolgedessen entfällt die geschwindigkeitsbegrenzende Diffusion der korrosiven Spezies durch die Asche. Es kommt zu einer beschleunigten Korrosion.

Wie Abbildung 79 entnommen werden kann, kommt es für IN617 und IN617-Al sowohl durch Kobalt als auch durch Nickel zu einer solchen korrosionsbeschleunigenden Hin- und Rückreaktion mit Aluminium oder Chrom. Dennoch sind diese Elemente aufgrund der mechanischen Eigenschaften der Legierungen und Beschichtungen notwendig. Die Wechselwirkungen zwischen den in der Legierung enthaltenen Elementen können so zu komplexen Korrosionsmechanismen führen, insbesondere wenn eine Zunahme der an der Korrosion beteiligten Elemente erfolgt. Die Heißgaskorrosionsbeständigkeit wird durch Veränderungen der Legierungszusammensetzungen stark beeinflusst. Die Elementverteilungsbilder der angegriffenen IN617 Probenoberflächen zeigen eine schichtartige Anordnung der Korrosionsprodukte, wobei Nickel und Kobalt als Oxide in Verbindung mit Vanadium an der Oberfläche vorliegen. Dies legt nahe, dass anfänglich ein saurer Aufschluss von Nickel- und Kobaltoxid stattfindet. Die Oxide werden aufgrund des vorliegenden negativen Lösungsgradienten nach Rapp & Goto [27] von der Oxidschicht gelöst und an die Salz-

Atmosphäre-Grenzfläche mit höherem Sauerstoffpartialdruck transportiert, wo sie erneut oxidiert und ausgefällt werden. Der am Oxidaufschluss beteiligte Schwefel wird dort freigesetzt und diffundiert erneut zum Korrosionshorizont. Durch die fortwährende Lösung von Kobalt und Nickel kommt es zu einer relativen Anreicherung von Chrom, Aluminium und Molybdän. Letzteres bewirkt unter den vorliegenden Bedingungen durch Bildung von MoO_3 eine legierungsinduzierte Korrosion [227], bei welcher NiO , Cr_2O_3 und Al_2O_3 im MoO_3 gelöst werden und in Bereichen mit geringerer Molybdänaktivität erneut ausgeschieden werden. Gleichzeitig kann eine Abnahme der MoO_3 -Aktivität beispielsweise durch Verdampfung in die Gasphase erfolgen [4]. Aufgrund von aktivitätsabhängigen Lösungs- und Ausscheidungsprozessen kommt es abwechselnd zu Anreicherungen und Verarmungen von Elementen bzw. Oxidphasen, was sich im schichtartigen Aufbau der Korrosionsprodukte manifestiert. Daher zeigt die Legierung IN617 trotz ihres hohen Chromgehalts eine Anfälligkeit gegenüber HTK II-Bedingungen, die stark mit dem in der Legierung enthaltenen Molybdän zusammenhängt.

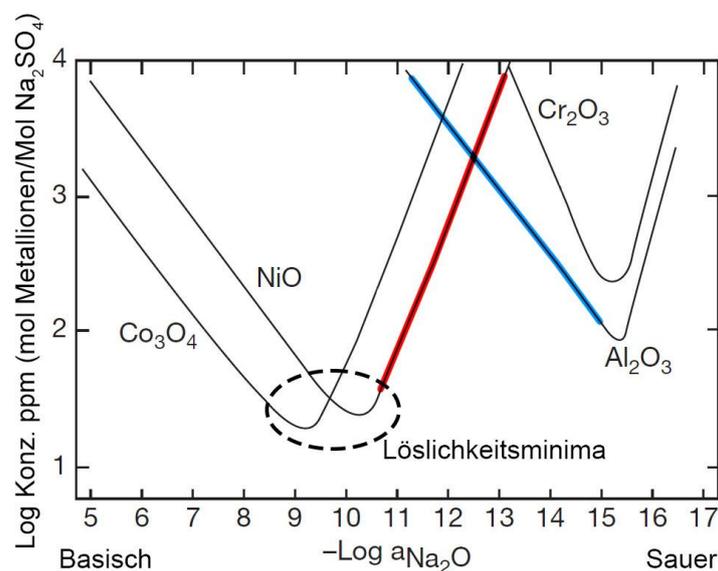


Abbildung 79: Oxidlöslichkeiten ausgewählter Oxide in Na_2SO_4 bei 927 °C in 1 atm O_2 nach [46,228] mit in rot gekennzeichnete saurer Auflösung des NiO sowie in blau gekennzeichnete basischen Auflösung des Al_2O_3 .

Die Aufbringung einer Aluminiumdiffusionsschicht auf den Grundwerkstoff führt zu einer Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit der Legierung. Dies lässt sich unter anderem durch die relative Abnahme des Chromgehalts in der IN617-Al-Beschichtung auf etwa 11 Gew.-% (7 At.-%) erklären. Eine geringere Chromkonzentration führt zu einer erhöhten Anfälligkeit gegenüber heißgasseitigem

Schwefelangriff [30,221,229]. Darüber hinaus tritt durch die Erhöhung der Aluminiumkonzentration eine beschleunigte Korrosion aufgrund des basischen oder sauren Aufschlusses von Al_2O_3 und NiO nach Abbildung 79 auf, an der ebenfalls MoO_3 beteiligt ist. Weiterhin ist eine signifikante Anreicherung von Vanadium an der Reaktionsfront zwischen dem Substrat und der aufliegenden Ascheschicht nachweisbar. Diese Anreicherung zeigt sich in der homogenen Verteilung der Substratelemente an der Reaktionsfront und weist auf einen stabilen negativen Löslichkeitsgradienten hin. Die Zusammensetzung dieser Reaktionsfront, die hauptsächlich aus Vanadiumpentoxid mit gelösten Substratelementen besteht, deutet darauf hin, dass während der Auslagerung bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ eine durchgängige Schmelzphase in direktem Kontakt mit dem Substrat vorhanden ist (siehe Abbildung 54). Dies legt nahe, dass die vorliegende Korrosion als stark beschleunigt angesehen werden kann.

Im Gegensatz dazu zeigen die Beschichtungen auf Basis von Ni-Al und Ni-Cr-Al ein völlig unterschiedliches Korrosionsverhalten. Bei näherer Betrachtung der Ni-Al-Beschichtung ohne Yttriumoxid (Abbildung 55) ist eine Schicht aus Korrosionsprodukten, bestehend aus Vanadiumoxid und Nickeloxid, erkennbar. Die darunterliegende Schicht zeigt weiterhin eine metallische Struktur, jedoch deuten die poröse Beschaffenheit und die Schwefel-Elementverteilungsbilder auf eine fortgeschrittene Schwefelkorrosion hin. Trotz dieser fortgeschrittenen Sulfidierung bleibt das darunterliegende reine Nickel größtenteils intakt. Besonders bemerkenswert ist, dass sich unter dieser reinen Nickelschicht Chromsulfide bilden, wobei das Chrom in dieser Reaktion aus dem Grundwerkstoff stammt. Die Beschichtungen auf Ni-Al-Basis werden zunächst durch die geschmolzene Asche bedeckt, wodurch es zum Aufschluss des Nickeloxids kommt (siehe Abbildung 80). Infolgedessen wird die Schmelze basischer, wodurch die Lösung von Aluminiumoxid beschleunigt wird und die Schmelze erneut saurer wird. Schwefel diffundiert entlang der Korngrenzen in die Beschichtung, was zu innerer Korrosion und Bildung poröser Schichten führt. An der Grenzfläche zum reinen Nickel verlangsamt der Mangel an Aluminium den Auflösungsprozess. Die bereits während der Oxidation beobachtete Schichtablösung der Ni-Al-Beschichtungen konnte auch nach den Heißgaskorrosionsversuchen beobachtet werden, wodurch eine Unterwanderung der Beschichtung von Schwefel auftritt. Trifft Schwefel auf das aus dem Substrat stammende Chrom, wird Schwefel unter Bildung von Chromsulfiden gebunden.

Ni-Al

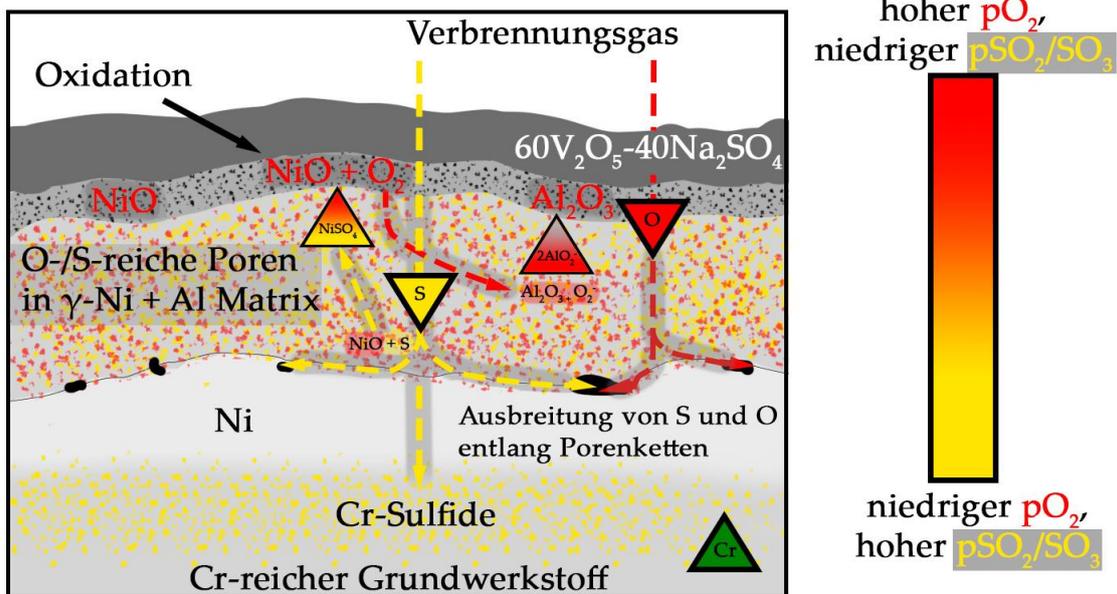


Abbildung 80: Schematische Darstellung der vorliegenden Korrosionsmechanismen einer Ni-Al-Beschichtung unter einer 60V₂O₅-40Na₂SO₄ Ascheschicht bei 700 °C in einer syn. Luft + 0,1 SO₂ Atmosphäre. Der Aufschluss der Oxide nach den jeweiligen Mechanismen ist nach jeweiligem O₂- oder SO₂/SO₃-Partialdruck dargestellt.

Liegt Yttriumoxid in der Ni-Al-Matrix vor (siehe Abbildung 81), kann keine innere Sulfidierung nachgewiesen werden. Die innere Korrosion der Ni-Al-Matrix unterhalb der Ascheschmelze wird signifikant reduziert, wodurch nach der Auslagerung noch immer intakte Beschichtungsbereiche beobachtet werden können.

Ni-Y₂O₃-Al

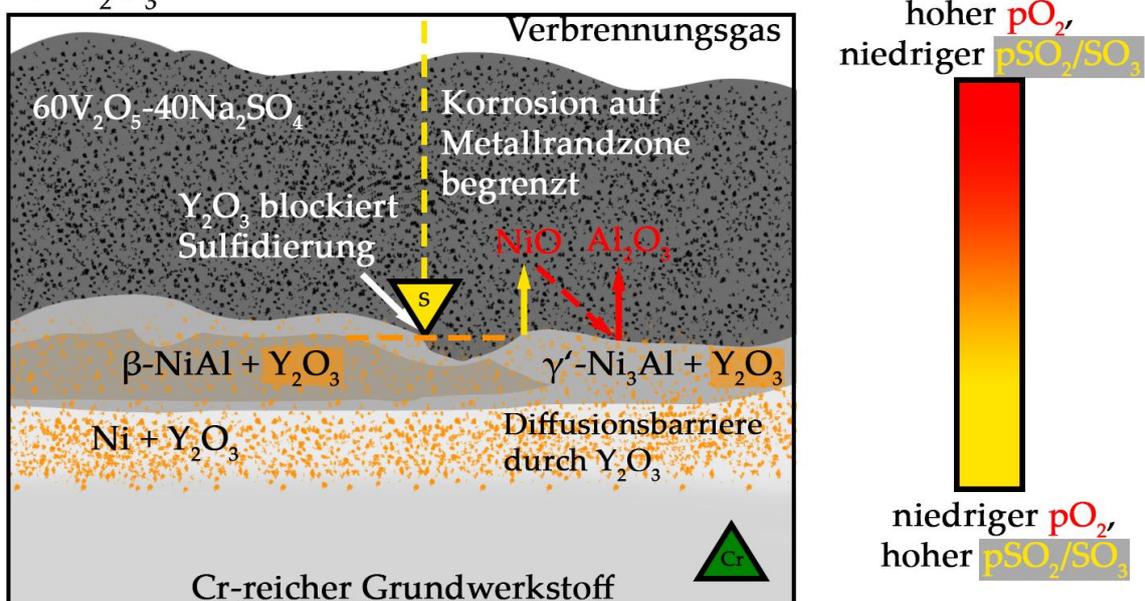


Abbildung 81: Schematische Darstellung der vorliegenden Korrosionsmechanismen einer Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtung unter einer 60V₂O₅-40Na₂SO₄ Ascheschicht bei 700 °C in einer syn. Luft + 0,1 SO₂ Atmosphäre. Der Aufschluss der Oxide nach den jeweiligen Mechanismen ist nach jeweiligem O₂- oder SO₂/SO₃-Partialdruck vereinfacht dargestellt.

Die Partikel innerhalb der Matrix lassen somit auf eine Barrierefunktion für die Einwärtsdiffusion von Schwefel schließen, die zudem die korrosionsbedingte Porenbildung der Matrix und eine Unterwanderung sowie horizontale Ausbreitung der Korrosionsprodukte unter der Beschichtung verhindern (siehe Abbildung 81).

Durch zusätzlich in der Beschichtung vorhandenes Chrom, wie es in den Ni-Cr-Al-Beschichtungen der Fall ist, konnte das Korrosionsverhalten im Vergleich zu den Ni-Al-Basis Beschichtungen bereits verbessert werden. Dennoch zeigen die Angriffe auf die Beschichtungen ohne Yttriumoxid einen ähnlichen Angriff wie die Ni-Al-Basis Beschichtungen, der durch starken inneren Angriff als auch Pitting (siehe Abbildung 82) beschrieben werden kann.

Insgesamt erweist sich die Beschichtung als sehr inhomogen und stark angegriffen. Unterhalb einer noch intakten Ni-Cr-Al-Beschichtung kommt es sogar zu Umwandlungen in die γ' -Ni₃Al Phase aufgrund von Aluminiumverlust, während Chrom in diesen Bereichen nur noch in sehr geringen Konzentrationen oder nicht mehr vorhanden ist. Die Bildung von Aluminiumoxid innerhalb dieser Umwandlungsbereiche könnte auf die Schnittlage des Querschliffs zurückzuführen sein, der möglicherweise den Rand eines in die Tiefe reichenden Pits angeschnitten hat und das Aluminiumoxid an der Grenzfläche zur Ascheschmelze zeigt. Alternativ könnten die horizontalen Ausbreitungsmuster der korrosiven Spezies entlang der Schichtgrenze eine Rolle spielen. Für Letzteres spricht die Tatsache, dass Chrom in diesem Bereich sulfidiert vorliegt, Nickel bereits vollständig gelöst wurde und eine ausgedehnte Phasenumwandlung von β zu γ' stattgefunden hat. Schwefel ist in diesen umgewandelten γ' -Ni₃Al-Bereichen nachweisbar. Der korrosive Angriff kann durch eine starke Neigung zu Pitting beschrieben werden, wobei beim Erreichen der Grenzschicht zum reinen Nickel eine horizontale Ausdehnung der Sulfidierung und eine deutliche Abnahme des Chroms in den angegriffenen Bereichen auftreten.

Anhand der Elementverteilungsbilder (siehe Abbildung 57) wird ersichtlich, dass zu Beginn des Angriffs Nickel aus der Matrix gelöst wird, gefolgt von einer basischen Aufschlussreaktion von Aluminiumoxid und Chromoxid unter veränderter Ascheschmelze. Dies führt zu starken Verarmungen an Aluminium und Chrom in den Pitting-Bereichen, was wiederum zu einer erneuten Lösung von Nickel führt und die Korrosion durch wechselseitige Interaktion stark beschleunigt abläuft.

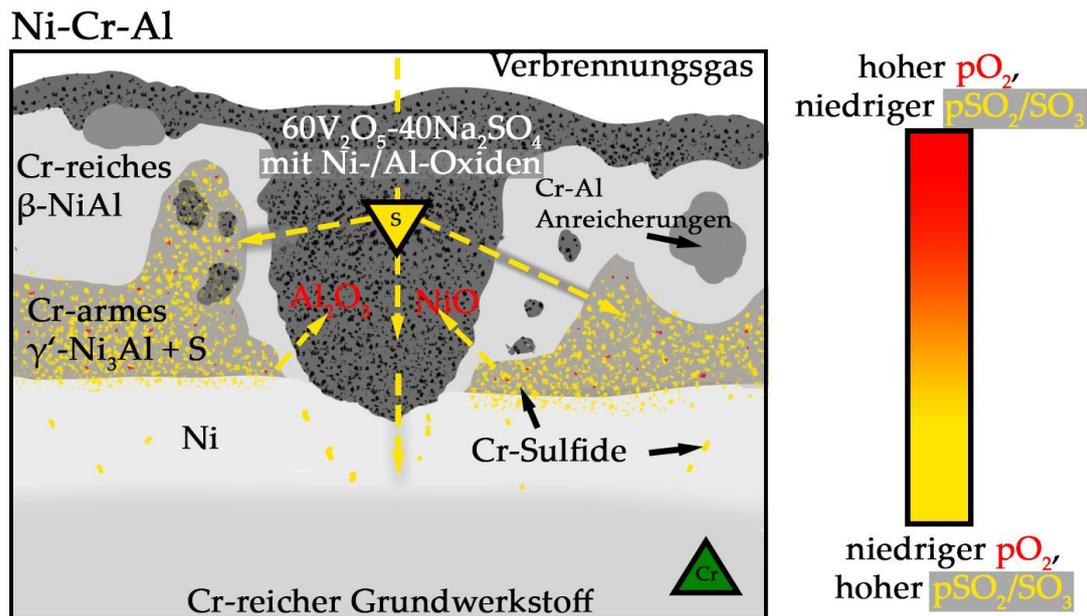


Abbildung 82: Schematische Darstellung der vorliegenden Korrosionsmechanismen einer Ni-Cr-Al-Beschichtung unter einer 60V₂O₅-40Na₂SO₄ Ascheschicht bei 700 °C in einer syn. Luft + 0,1 SO₂ Atmosphäre. Der Aufschluss der Oxide nach den jeweiligen Mechanismen ist nach jeweiligem O₂- oder SO₂/SO₃-Partialdruck vereinfacht dargestellt.

Die Einbringung von zusätzlichem Yttriumoxid in die Beschichtung führt zu einer signifikanten Veränderung der Art des korrosiven Angriffs. Das Auftreten von lokalen, stark ausgeprägten Pits konnte innerhalb der gesamten Beschichtung lediglich an einer Stelle nachgewiesen werden. Interessanterweise zeigt dieser Bereich eine Struktur ähnlich derjenigen von IN617, wobei eine Schichtung der Korrosionsprodukte beobachtet wird. Schwefel ist in hoher Konzentration an der direkten Reaktionsfront zur metallischen Matrix vorhanden (siehe Abbildung 83).

Lediglich die direkte Kontaktzone zur Ascheschmelze weist eine Aluminiumverarmung auf, während Chrom in diesen Bereichen der Beschichtung immer noch präsent ist und sogar in der Nickelschicht nachgewiesen werden kann. Der korrosive Angriff kommt an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat zum Erliegen. In diesem Bereich sind auch die höchsten Konzentrationen von Yttriumoxid-Partikeln vorhanden, was auf einen positiven Effekt der Yttriumoxid-Partikel hinweist [225]. Es bleibt jedoch unklar, ob die Kornfeinung selbst, die Blockierung von Diffusionswegen durch die Yttriumoxid-Partikel, die Bildung von Yttriumvanadat durch Reaktion mit Vanadiumpentoxid oder die Erhöhung des Chrom-Reservoirs durch die Vermeidung von Kirkendall-Porosität für die beobachteten positiven Effekte auf das Korrosionsverhalten verantwortlich sind. Es bleibt auch offen, ob diese

Effekte einzeln oder in Kombination für die Verbesserung des Korrosionsverhaltens verantwortlich sind und wie ihre jeweilige Gewichtung aussieht.

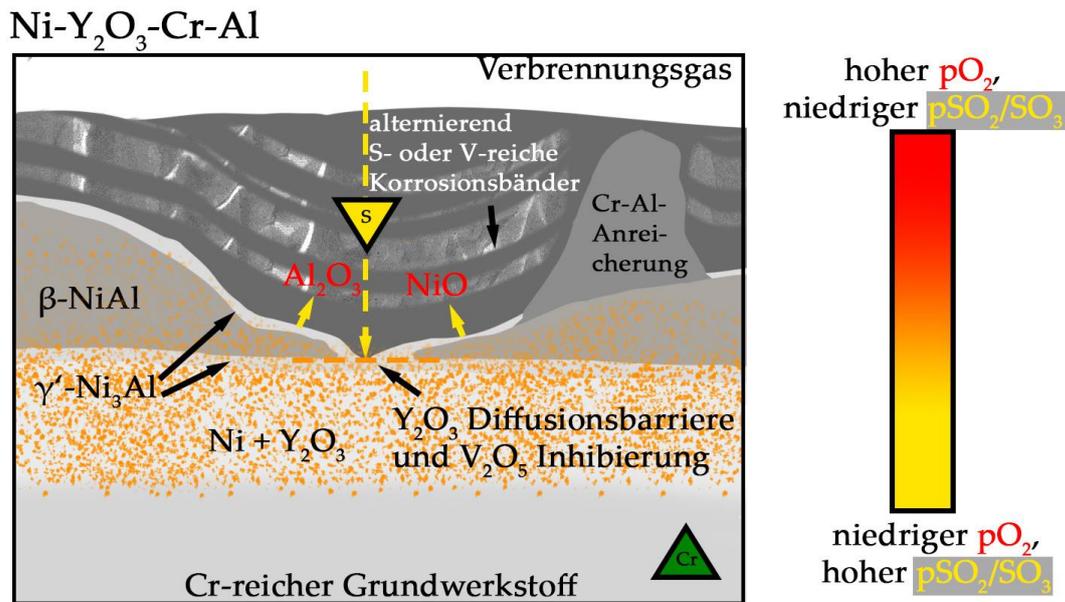


Abbildung 83: Schematische Darstellung der vorliegenden Korrosionsmechanismen einer Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung unter einer 60V₂O₅-40Na₂SO₄ Ascheschicht bei 700 °C in einer syn. Luft + 0,1 SO₂ Atmosphäre. Der Aufschluss der Oxide nach den jeweiligen Mechanismen ist nach jeweiligem O₂- oder SO₂/SO₃-Partialdruck vereinfacht dargestellt.

Der homogene Heißgasangriff der Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung gegenüber den Ni-Cr-Al-Beschichtungen ohne Yttriumoxid zeigt jedoch, dass durch die partikelhaltigen Beschichtungen die Neigung zu Pitting-Angriff erfolgreich reduziert werden kann. Eine weitere positive Wirkung der Yttriumoxid-Partikel in der Matrix zeigt sich in der während der Auslagerung auftretenden Stabilisierung der β -NiAl Phase durch die Hinderung der Al-Einwärtsdiffusion. Diese Stabilisierung fungiert als Diffusionsbarriere für Molybdän aufgrund dessen geringen Löslichkeit in β -NiAl. Insbesondere bei längeren Auslagerungsdauern und hohen Temperaturen unter weniger aggressiven Bedingungen wird die Molybdän-Diffusion im Laufe der Zeit zu einer Auswärtsdiffusion führen und, wie zuvor beschrieben, die Korrosion durch legierungsinduzierte Korrosion verstärken. Daher gewinnt die Stabilisierung der β -NiAl Phase und die Barrierewirkung für Molybdän an Bedeutung.

Neben den Yttriumoxid-Partikeln hat der Chromgehalt der Schichtsysteme einen wesentlichen Einfluss auf die Beständigkeit gezeigt [12]. Jedoch ist der durch Packzementierung einbringbare Chromgehalt in Diffusionsschichten begrenzt [230]. Trotz der geringen maximalen Chromlöslichkeiten wurden Schichthorizonte mit

erheblich höherem Chromgehalt festgestellt. Dies kann auf die Bildung von aluminium- und chromreichen Ausscheidungen zurückgeführt werden, die ebenfalls eine erhöhte Beständigkeit gegenüber der Vanadat-Korrosion zeigen. Der Mechanismus der Vanadat/ Na_2SO_4 -Korrosion für Ni-Basis Werkstoffe wurde bereits in verschiedenen Studien von Seiersten et al. [35,42,231] in Labor- sowie Brenner-Prüfständen untersucht und ausführlich beschrieben. Die Autoren beschreiben insbesondere die initiale Lösung von Nickel und die Ausfällung von Nickelvanadat während der Initiationsphase. Dieser negative Lösungsgradient hält den Korrosionsprozess aufrecht, wobei die schrittweise Bildung von Nickelvanadat an der Oberfläche als Sauerstoffbarriere fungiert und somit den darunterliegenden Angriff in einen Sulfatangriff überführt [232]. Dieser Mechanismus wurde auch in den durchgeführten Auslagerungsversuchen beobachtet und zeigt sich in den hohen Konzentrationen von Nickel und Vanadium mit darunterliegenden Sulfiden.

Die vanadiumreichen Ausscheidungen sind anhand ihrer gelborangenen Farbe in den makroskopischen Aufnahmen vor allem für die Ni-Al- und Ni- Y_2O_3 -Al-Beschichtungen sichtbar (siehe Abbildung 51). Diese sind für IN617 und IN617-Al zwar auch vorhanden, liegen jedoch durch in der Ascheschicht enthaltenes Molybdän und Kobalt blau verfärbt vor. Die Analyse der Querschnitte zeigt, dass Vanadium hauptsächlich in den äußeren Aschezonen nachweisbar ist, während Yttrium in diesen Bereichen nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden kann. Die Zugabe von treibstofflöslichen Additiven zur Bindung des Vanadiums bleibt damit weiterhin unverzichtbar. Obwohl das gebildete Yttriumoxid-Reservoir in den Ausgangsschichten aus reinem Nickel einen Volumenanteil von 11 % aufwies, steht dieses begrenzte Reservoir einem kontinuierlichen Zufluss an Vanadium aus dem Verbrennungsgas gegenüber. Eine vollständige Bindung des Vanadiums an der Metallrandzone unter Ausbildung einer Yttriumvanadat-Randzone könnte zwar eine Barriere gegenüber den heißgasseitigen korrosiven Medien bilden, jedoch wurde aufgrund der begrenzten Menge an verfügbarem Yttriumoxid eine vollständige Bindung oder Umwandlung des Vanadiums in den Versuchen nicht beobachtet. Weiterhin würden die industriell meist in diesem Bereich aufgebrachten keramischen Schichten zur Wärmedämmung, welche aus mit 7-8 % Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkonoxid bestehen, durch die selektive Umwandlung des Yttriums in Yttriumvanadat ihre wärmedämmenden Eigenschaften verlieren [233].

Der korrosionshemmende Effekt der Yttriumoxide scheint zudem nicht ausschließlich auf die Bindung des Vanadiums zurückzuführen zu sein. Vielmehr scheint die Minderung der Korrosion durch die verminderte Diffusion eine große Rolle zu spielen, die eine Einwärtsdiffusion von Schwefel und die Auswärtsdiffusion der Oxidbildner verlangsamt. Hierdurch kommt es an der Metallrandzone zur Reaktion zwischen der Schmelze und dem Werkstoff, was eine alternierende An- und Abreicherung von Chrom, Aluminium und Nickel an der Reaktionsfront zur Folge hat. In der Ascheschmelze führt dies zu alternierenden sauren und basischen Aufschlüssen der Metalloxide, wodurch der lagige Aufbau zu erklären ist [234]. In Abwesenheit von Partikeln in den Beschichtungen führte der schnelle vertikale Durchbruch der Beschichtung zu einer horizontalen Ausbreitung der Ascheschmelze zwischen dem Substrat und der Beschichtung, wodurch die Schicht nach 50 h vollständig aufgebraucht wurde⁶. Die partikelhaltigen Beschichtungen zeigten nach 150 h noch intakte Beschichtungsbereiche, wodurch der korrosionsmindernde Effekt von Yttriumoxid in der Beschichtung demonstriert werden konnte.

6.2.3 Verschleiß

Um die ideale Partikelverteilung in den entwickelten Beschichtungen zu erreichen, wurde eine Packdiffusion mit hoher Aktivität angewendet, die zunächst zur Bildung der δ -Ni₂Al₃ Phase führt. Das Verschleißverhalten der metallischen Matrix ohne Partikel wurde anhand der reinen δ -Ni₂Al₃ Phase sowie der hyper- und hypostöchiometrischen β -NiAl Phasen untersucht, um Erkenntnisse über deren Langzeitverschleißverhalten zu gewinnen. Dies ermöglicht die Simulation einer abnehmenden Aluminiumkonzentration im Verlauf des Hochtemperatureinsatzes. Die Untersuchungen zeigen, dass eine Verringerung des Aluminiumgehalts in der δ -Ni₂Al₃ Phase zu einer Umwandlung in die hyper- und hypostöchiometrischen β -NiAl Phasen führen und mit einer Reduktion der Verschleißrate einhergehen [68]. Zu vergleichbaren Ergebnissen kommen Mengis et al. [235], die eine Zunahme der Verschleißresistenz von TiAl mit einer Abnahme der Aluminiumkonzentration beobachteten. Dieser Zusammenhang zunehmender Verschleißresistenz mit abnehmender Aluminiumkonzentration ist vor allem durch die Änderung der mechanischen

⁶ Querschliffe nach 100 h Auslagerung zeigten weiterhin beständige Bereiche für Beschichtungen mit Yttriumoxid, wodurch die Beobachtungen des frühzeitigen Versagens der partikelfreien Beschichtungen bestätigt werden konnten.

Eigenschaften, wie der Duktilität oder dem Elastizitätsmodul (Abbildung 84) zu erklären. Der Elastizitätsmodul, der von der δ -Ni₂Al₃ Phase mit 60 At.-% Aluminium zur hypostöchiometrischen β -NiAl Phase mit etwa 40 At.-% Aluminium abnimmt, spielt hierbei eine wichtige Rolle. Bei Ni-reichen Ni-Al-Verbindungen erhöht sich die Duktilität [167,168]. Dies wiederum begünstigt die Bildung von verschleißresistenten, mechanisch durchmischten Oxiden sowie Glaze-Schichten, die bei hoher Temperatur eine Senkung des Verschleißes bewirken. Es ist jedoch zu beachten, dass die mechanischen Eigenschaften stark von der Temperatur abhängen, wobei die Festigkeit mit steigenden Temperaturen abnimmt, und die Duktilität zunimmt. Dieses Verhalten ist insbesondere oberhalb der DBTT (Duktil-Spröd Übergangstemperatur) ausgeprägt [236,237]. Obwohl die in den durchgeführten Versuchen verwendeten Temperaturen diese Grenze nicht überschritten haben, ist dennoch ein deutlicher Einfluss der Versuchstemperatur auf die getesteten Nickelaluminid Phasen erkennbar (siehe Abbildung 61 a)). Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 200 °C zeigt sich trotz der Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften der Phasen kein deutlicher Unterschied im Verschleißverlust. Obwohl die Testtemperatur von 200 °C nicht ausreicht, um nennenswerte Oxidschichten auf der Verschleißspur zu bilden, sind in den lichtmikroskopischen Aufnahmen der Verschleißspuroberflächen (Abbildung 62) vereinzelte Oxidinseln erkennbar, die durch die erhöhte Blitztemperatur zwischen den Reibpartnern entstehen und lokal zu einer signifikanten Erhöhung der Oberflächentemperatur führen können [237]. Der Einfluss der Temperatur wird ab 400 °C durch eine flächendeckende Oxidschicht deutlich. Dies ist zum einen mit der Zunahme der Adhäsion mit zunehmender Temperatur zu erklären [238], welche vor allem bei den Phasen δ -Ni₂Al₃ und dem hyperstöchiometrischen β -NiAl mit hohem Aluminiumanteil zu Sprödbrüchen führt (Abbildung 64), bevor diese in der Lage sind, eine durchgängige, verschleißschützende Oxidschicht auf der Verschleißoberfläche zu bilden. Dieser Effekt ist bei der maximalen Testtemperatur von 600 °C am stärksten ausgeprägt und in den lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 62) erkennbar.

Während die hypostöchiometrische β -NiAl von einer durchgängigen Oxidschicht bedeckt ist, die, wie in Abbildung 64 erkennbar, mechanisch durchmischt ist und den Verschleißverlust als „glazed oxide“ [73] minimieren kann, führen die Sprödbrüche in der hyperstöchiometrischen β -NiAl und δ -Ni₂Al₃ zu einem verstärkten

Dreikörperverschleiß [239]. Dieser wird durch die herausgebrochenen, teilweise oxidierten Hartpartikel zwischen den Reibpartnern verursacht. Dass Sprödbrüche vor allem in den beiden aluminiumreichen Phasen mit einem gemessenen Aluminiumgehalt zwischen etwa 54 und 61 At.-% auftreten, ist mit der Zunahme der Ni-Substitutionsatome (Antisites) zu erklären [240,241], was zu einer Zunahme der duktileren Ni-Ni-Verbindungen führt und die Neigung zu Sprödbrüchen reduziert [168]. Zusätzlich führt die Abnahme der Aluminiumkonzentration zu einer Verringerung des Elastizitätsmoduls (siehe Abbildung 84). Dieses Phänomen, das mit den Beobachtungen von Oskay et al. [167], Webler et al. [168] und Rusovic et al. [169] in Übereinstimmung steht, zeigt minimale Werte des Elastizitätsmoduls für die hypostöchiometrische β -NiAl Phase an. Die Abweichungen in den Messwerten der verglichenen Studien können auf die unterschiedlichen Werkstoffe zurückgeführt werden, die aufgrund der Aluminiumanreicherung mittels Packzementierung auch gelöste Elemente der in diesen Studien genutzten Grundwerkstoffe enthalten.

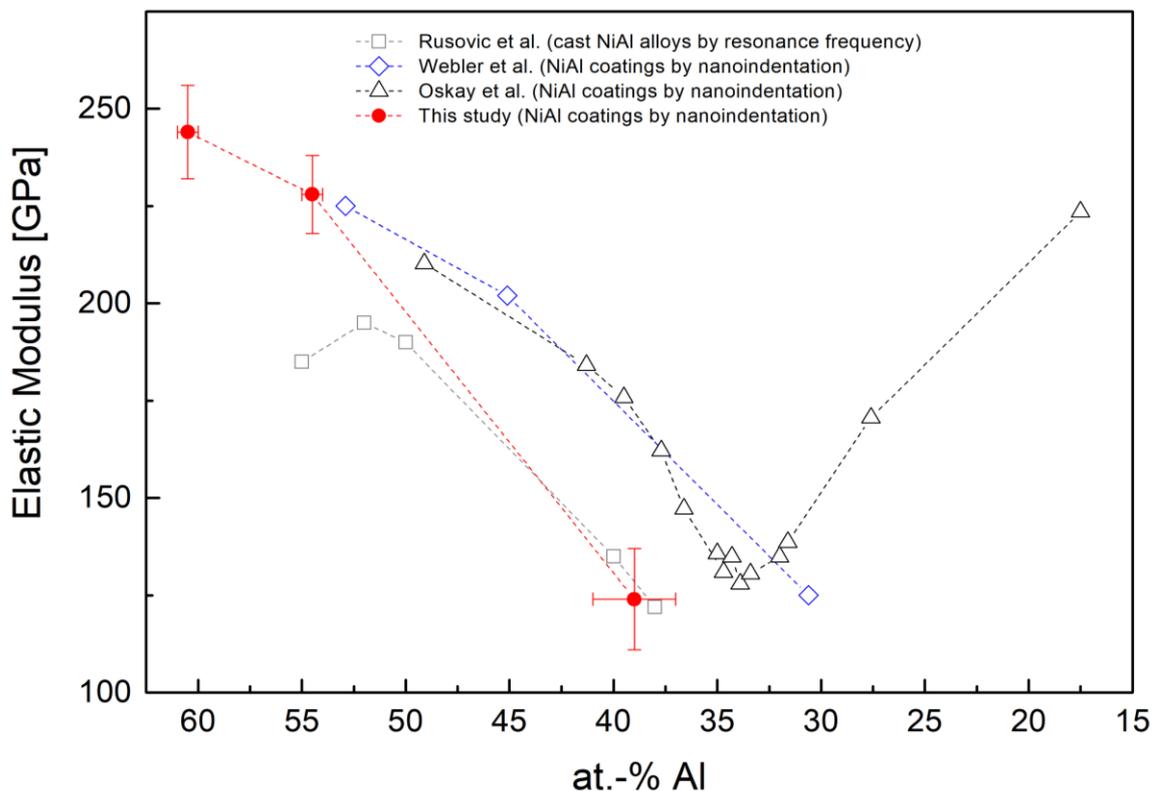


Abbildung 84: Elastizitätsmoduln in Abhängigkeit der Aluminiumkonzentration in Nickelaluminiden [68].

Diese Daten können die maximal ermittelten Reibungskoeffizienten in Abbildung 63 erklären. Phasen mit einem höheren Aluminiumgehalt, insbesondere bei 600 °C,

neigen aufgrund der starken Adhäsionskräfte und geringen Verformbarkeit dazu Sprödbrüche zu entwickeln. Diese Sprödbrüche absorbieren die Reibungsenergie und begrenzen den maximal auftretenden Reibungskoeffizienten. Die eher nickelreiche, hypostöchiometrische Ni-Al Phase bildet diese Sprödbrüche nicht aus, wodurch die Reibungsenergie aufgenommen wird und zu Verformungen der Verschleißoberfläche führt. Aufgrund der Zunahme der Duktilität mit zunehmendem Ni-Gehalt (Tabelle 6) wird eine schützende Oxidschicht gebildet, die vor weiterem Materialabtrag schützt [68]. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die Nickelbasislegierung IN617, die einen Aluminiumgehalt von weniger als 2 Gew.-% aufweist. Der Grundwerkstoff IN617 zeigt über den Temperaturverlauf von Raumtemperatur bis 600 °C einen kontinuierlich abnehmenden Verschleißverlust, wie in Abbildung 65 dargestellt, wobei ein Minimum bei 600 °C erreicht wird. Bereits bei Raumtemperatur sind erste Oxide auf der Oberfläche erkennbar (Abbildung 66), die jedoch aufgrund der geringen Härte bei Raumtemperatur zu hohen Verschleißraten durch Dreikörperverschleiß führen. Ab etwa 400 °C beginnen diese vorhandenen Tribooxide an der Oberfläche zu kompaktieren und bilden Oxidinseln, die eine mechanische Durchmischung mit der Metallmatrix aufweisen. Dies erzeugt eine schützende Wirkung, indem der direkte metallische Materialkontakt unterbunden wird. Die Schutzwirkung lässt sich einerseits durch die mechanische Umformung des metallischen Substrats und der damit einhergehenden Aufhärtung erklären. Andererseits wird sie durch die Bildung von mechanisch durchmischten Oxiden begünstigt, die aufgrund ihrer Durchmischung mit der metallischen Matrix eine hohe Anhaftungsfähigkeit und Beständigkeit aufweisen. Die schützende Wirkung der kompaktierten Tribooxide auf Nickelbasiswerkstoffen bei Hochtemperatur wurde bereits ausführlich von Stott et al. [73,242] beschrieben und beruht auf plastischen Deformationen der Oxide unter Druck. Die auf den Grundwerkstoff aufgetragenen Aluminiumdiffusionsschichten führen zu einer Vervierfachung der Härte im Vergleich zum Grundwerkstoff IN617 (Tabelle 7). Dies resultiert hauptsächlich in einer erheblichen Reduzierung des Verschleißverlusts bei Raumtemperatur im Vergleich zum Grundwerkstoff ohne Aluminiumdiffusionsbeschichtung. Trotz dieser Verbesserung übersteigt der Verschleißverlust der alitierten IN617 Legierung bei 600 °C denjenigen der IN617 Legierung ohne Diffusionsbeschichtung, was auf das Auftreten von Sprödbrüchen an der Verschleißoberfläche infolge der hohen Adhäsion bei Hochtemperatur

zurückzuführen ist. Diese Sprödbrüche verhindern die Bildung einer permanenten Oxidschicht auf der metallischen Oberfläche.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei den galvanisch aufgetragenen Beschichtungssystemen mit der Zusammensetzung Ni-Al, sowohl mit als auch ohne Yttriumoxid. Diese Beschichtungen zeigen, insbesondere im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 200 °C, ein vergleichbares Verhalten wie die alitierte IN617 Legierung. Allerdings steigt der Verschleißverlust aufgrund der hohen Sprödigkeit der δ -Ni₂Al₃ Phase ab 400 °C mit zunehmender Adhäsion stark an und übertrifft deutlich den Verschleißverlust der IN617 Legierung mit und ohne Diffusionsschicht.

Die Yttriumoxid-Partikel in der Ni-Al-Beschichtung bewirken verglichen mit partikelfreien Beschichtungen eine Verminderung des auftretenden Verschleißes um etwa 27 %. Dieser Rückgang kann unter anderem auf den Einfluss der Yttriumoxid-Partikel auf die mechanischen Eigenschaften und die Kornfeinung zurückgeführt werden. Dies steht in Übereinstimmung mit verschiedenen Studien [142,243–245], die die verbesserten mechanischen Eigenschaften auf die Nanopartikel in der metallischen Matrix zurückführen. Dabei kommen sowohl der Orowan-Effekt und der Hall-Petch-Effekt zum Tragen. Neben dem Hall-Petch-Effekt geht eine weitere Besonderheit von der Kornfeinung durch Nanopartikel in einer metallischen Matrix aus. Während Korngrenzen normalerweise eine erhöhte Festigkeit bei niedrigen Temperaturen gewährleisten, führen diese unter der Einwirkung von hohen Temperaturen zu hohen Kriechraten durch Korngrenzengleiten. Die vorliegenden feinkristallinen Beschichtungen mit Yttriumoxid-Partikeln stellen jedoch eine Ausnahme dar, da diese durch die oxidischen Partikel an den Korngrenzen gefestigt werden und gleichzeitig sowohl die Duktilität als auch die Festigkeit gesteigert werden [246,247]. Die Kornfeinung durch die Partikel hat zudem dazu beigetragen, das Ausmaß der Sprödbrüche zu verringern. Dies liegt daran, dass die erhöhte Anzahl von Korngrenzen die Bruchenergie gleichmäßiger verteilt, wodurch Brüche weniger stark in tiefere Schichthorizonte fortgesetzt werden. Die Beschichtungen auf Basis von Ni-Cr-Al zeigen nur geringfügige Unterschiede hinsichtlich des auftretenden Verschleißes gegenüber IN617-Al, da die metallische Matrix eine sehr ähnliche Zusammensetzung aufweist. Die Bestimmung des Einflusses von Yttriumoxid auf das Verschleißverhalten unter den gewählten Testbedingungen war nicht möglich, da der Verschleißhorizont den partikelfreien Schichthorizont unter der gewählten

Testbedingungen nicht durchbrochen hat. Die gewählten Testparameter führten bei Ni-Al bereits zu einem Durchbruch der Beschichtungen, wodurch zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse die Testbedingungen für Ni-Cr-Al-Beschichtungen nicht geändert wurden. Dennoch ist aufgrund der Beobachtungen für das Ni-Al-Beschichtungssystem davon auszugehen, dass der Schichthorizont mit Yttriumoxid-Partikeln durch zuvor genannte Effekte der Partikel in der Matrix einen erhöhten Verschleißwiderstand aufweist, als Schichten ohne Partikel.

Die positiven Einflüsse des Yttriumoxids auf das Verschleißverhalten bestimmen jedoch nicht primär über das Verschleißverhalten. Vielmehr wird dieses durch den Al-Gehalt der Metallmatrix maßgeblich beeinflusst. Die γ - und γ' -Phase liegen in der kubisch flächenzentrierten (KFZ) Struktur und die β -NiAl Phase liegt die kubisch-raumzentrierte (KRZ) Struktur vor. Die Verschleißbeständigkeit und die mechanischen Eigenschaften der Legierung in diesen beiden unterschiedlichen Gitterstrukturen sind grundlegend verschieden, da sie unterschiedliche Gleitebenen aufweisen. Die KFZ-Struktur ist leichter verformbar als die KRZ-Struktur. Allerdings haben Überschreitungen des stöchiometrischen Bereichs hin zu hyperstöchiometrischen β -NiAl Phasen negative Auswirkungen auf die Metallmatrix, die durch Versprödung des Werkstoffes oder der Beschichtung in Erscheinung treten. Durch Yttriumoxid in den Beschichtungen kann das für die Bauteillebensdauer notwendige Aluminium-Reservoir aufgrund der verminderten Diffusionsgeschwindigkeit des Aluminiums länger aufrechterhalten werden (siehe Abbildung 78). Dadurch wird β -NiAl als verschleißresistenteste Phase durch die Diffusionshemmung stabilisiert. Dies bewirkt neben geringeren Verschleißraten einen verlängerten Schutz gegen Oxidation, da das Aluminium-Reservoir länger aufrechterhalten werden kann.

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Möglichkeiten zur Einbringung von Inhibitor-Partikeln in eine metallische Matrix sowohl durch das Slurry-Verfahren als auch durch die galvanische Co-Abscheidung identifiziert und umgesetzt. Dabei wurde die galvanische Co-Abscheidung zur Einbringung von Yttriumoxid-Nanopartikeln als Korrosionsinhibitor in Nickel optimiert. Auf der Grundlage dieser galvanisch abgeschiedenen Ni-Y₂O₃-Ausgangsschichten wurden sowohl Ni-Y₂O₃-Al- als auch Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtungen entwickelt.

Die Untersuchungen dieser Beschichtungssysteme zeigen aufgrund der eingebrachten Yttriumoxid Nanopartikel eine erhebliche Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit. Dies konnte auf eine gesteigerte Haftung der Oxidschicht sowie durch die Verlangsamung der Diffusion und der Kirkendall-Porosität zurückgeführt werden. Obwohl die Partikel die Diffusion verlangsamen und während des Packprozesses zu geringeren Al-Reservoirs in den Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen im Vergleich zu den partikelfreien Beschichtungen führen, zeigen die partikelhaltigen Beschichtungen in Oxidationsexperimenten eine um etwa das Vier- bis Fünffache gesteigerte Lebensdauer im Vergleich zu den partikelfreien Beschichtungen. Entscheidend dabei ist die anhand der TEM-Analyse gezeigte Lage der Partikel an Korngrenzen, wodurch eine Hinderung der entlang der Korngrenzen diffundierenden Elemente stattfindet. Diese verlangsamte Diffusion hat eine längere Beständigkeit der β -NiAl Phase zur Folge, welche eine Barriere für die Auswärtsdiffusion von korrosionsbeschleunigendem Molybdän darstellt. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass die Einwärtsdiffusion von korrosiv wirkenden Elementen entlang der Korngrenzen reduziert wird. Im Fall der Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtungen wurde durch die Aufkonzentrierung der Partikel zwischen Beschichtung und Substrat sogar eine Barrierewirkung gegenüber der Vanadat-Heißgaskorrosion gezeigt. Die maximal in die Beschichtung einbringbaren Partikel sind aufgrund der mechanischen Eigenschaften der Beschichtung begrenzt, da mit zunehmendem Partikelanteil in der MMC-Beschichtung der Zusammenhalt der metallischen Matrix geschwächt würde. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es nicht möglich ist, den kontinuierlichen Schadstoffstrom von Vanadium allein durch die in einer metallischen Matrix vorhandenen Partikel zu binden. Dies liegt daran, dass das verfügbare Partikelreservoir begrenzt ist und einem unbegrenzten

Schadstoffreservoir aus dem Heißgas gegenübersteht. Die Beschichtungen weisen dennoch zum Schutz von Oxidations- und Korrosions- und Verschleißschutz und insbesondere für die lokale Reparatur beschädigter Bauteiloberflächen ein hohes Potential auf.

Insbesondere die Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen zeigen aufgrund ihrer ausgeprägten Oxidationsresistenz bei hohen Temperaturen eine bessere Eignung als Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtungen, da letztere anfällig für Chromoxid-Abdampfung sind [248]. Allerdings weisen die Ni-Y₂O₃-Al-Beschichtungen eine begrenzte Verschleißbeständigkeit aufgrund der Neigung zur Ausbildung von Sprödbrüchen auf und zeigen eine geringere Korrosionsbeständigkeit unter HTK-II-Bedingungen. Da die maximalen Temperaturen auf den Turbinenschaufeln nur auf der Vorderkante erreicht werden, sind für diesen Bereich vor allem Erosions- und Korrosionsbeständigkeit unter HTK-I-Bedingungen von Bedeutung. Aufgrund des hohen Aluminiumgehalts dürfte die Korrosionsbeständigkeit gegenüber HTK-I-Bedingungen in Folge der in dieser Zone auftretenden hohen Temperaturen recht hoch sein [249,250]. Zudem ist eine rasche Umwandlung in die verschleißbeständigere β -NiAl Phase zu erwarten, die in den durchgeführten Untersuchungen bei einer Schichtdicke von etwa 100 μm bereits nach 100 h auftrat und eine verbesserte Verschleißbeständigkeit aufweist. Diese wird durch Yttriumoxid-Partikel weiter gesteigert und durch Diffusionshemmung stabilisiert. Dennoch ist eine Diffusionswärmebehandlung für diese Beschichtungen erforderlich, da der Packprozess aufgrund der besseren Partikelverteilung mit hoher Aktivität durchgeführt wird, was zu initial spröden aluminiumreichen δ -Ni₂Al₃ Phasen führt.

Die Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtungen erwiesen sich als besser geeignet für die kälteren Bereiche der Turbinenschaufeln. Obwohl sie bei 1100 °C trotz des Chromgehalts in den Beschichtungen eine geschlossene Aluminiumoxidschicht bilden, weisen sie höhere Massenänderungen im Vergleich zum Beschichtungssystem ohne Chrom auf. Die Ni-Y₂O₃-Cr-Al-Beschichtung zeigt eine höhere Korrosionsbeständigkeit unter HTK-II-Bedingungen und eine bessere Verschleißbeständigkeit, was positive Auswirkungen auf die Anbindungsgebiete der Turbinenschaufeln hätte.

Im Vergleich zur bereits sehr oxidations- und korrosionsbeständigen Referenzlegierung IN617, haben die entwickelten Beschichtungen insbesondere die Beständigkeit gegenüber thermozyklischer Oxidation verbessert. Aufgrund ihrer ausgeprägten

Oxidationsbeständigkeit und eines ähnlichen Verhaltens in Bezug auf Korrosion und Verschleiß wie die Legierung IN617 eignen sich die Beschichtungen als Schutzschicht für kostengünstigere Werkstoffe ebenso wie für Cr-arme Superlegierungen. Tabelle 9 zeigt eine Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Eigenschaften dieser Beschichtungen.

Tabelle 9: Gegenüberstellung der Eigenschaften der durch Yttriumoxid modifizierten MMC-Beschichtungen, sowie deren Einschränkungen.

	<i>Ni-Y₂O₃-Al</i>	<i>Ni-Y₂O₃-Cr-Al</i>
<i>Positive Aspekte</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Oxidationsbeständigkeit • Gleichmäßige Partikelverteilung möglich • Kornfeinung der gesamten Matrix • Al₂O₃-Bildner 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Oxidations-, Korrosions- und Verschleißbeständigkeit • Starke Minderung der Porenbildung • Al₂O₃ und Cr₂O₃-Bildner
	<ul style="list-style-type: none"> • Beschleunigung der θ- zu α-Al₂O₃ Umwandlung • Stabilisierung der β-NiAl Phase • Erhöhte Lebensdauer durch geringeren Reservoirverlust • Günstige Methode für lokale Reparaturen 	
<i>Negative Aspekte</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Spröde Eigenschaften • geringe Korrosionsbeständigkeit 	<ul style="list-style-type: none"> • Zweistufiger Prozess • Partikelfreier Horizont
	<ul style="list-style-type: none"> • Partikelreservoir hoch, aber limitiert • Langfristige Wechselwirkung mit dem Elektrolyten (Gelation) 	

Hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit sind weitere Verbesserungen möglich, indem durch die Anpassung der Packzementierungsparameter die Chromkonzentration in den Beschichtungen erhöht wird. Dadurch könnte einerseits der Aluminiumgehalt so angepasst werden, dass weniger spröde Phasen in den Beschichtungen entstehen und andererseits die Verschleißbeständigkeit derer bei hohen Temperaturen weiter gesteigert wird.

Die vielfältige Anpassungsfähigkeit der Beschichtungen durch die Verwendung eines breiten Spektrums an einbringbaren Partikeln, einschließlich der Möglichkeit zur simultanen Abscheidung von Nickel und Kobalt durch maßgeschneiderte Elektrolytmischungen, bietet ein erhebliches Potenzial für Hochtemperaturschutzschichten. Es wurde nachgewiesen, dass die galvanische Co-Abscheidung von Nickel mit verschiedensten keramischen oder metallischen Partikel möglich ist und der Einbau der Partikel in die Schicht maßgeblich durch die Parameter Partikelgröße, Zeta-Potential, Strömungsgeschwindigkeit, Stromstärke und Elektrolytzusammensetzung

beeinflusst wird. Dies könnte die Grundlage für Beschichtungen auf Nickelbasis bilden, die die Widerstandsfähigkeit von Werkstoffen gegenüber Kohlenstoffeintrag in Atmosphären mit hoher Kohlenstoffaktivität erhöhen könnten [251–253].

Für zukünftige Weiterentwicklungen der Beschichtungssysteme wären weitere Untersuchungen zum Einfluss der Nanopartikel in der metallischen Matrix auf die Diffusion von großer Bedeutung und können anhand von Diffusionspaaren sowohl für Chrom als auch Aluminium mit Partikeln untersucht werden. Darüber hinaus ist für die Beschichtung großer Bauteile mit einem hohen Badvolumen zusätzliche Forschung erforderlich. Hierbei gilt es, die Gelierung von Nano-Reaktivelementoxiden im Elektrolyten zu verhindern, um die Kosten für notwendige Baderneuerungen zu senken. Derzeit eignet sich das galvanische Verfahren sehr gut für die lokale Reparatur von Bauteilen, da geringe Mengen Elektrolyt verwendet werden können und Gelierungsprozesse aufgrund der geringen erforderlichen Elektrolytmenge weniger relevant sind. Zusätzlich kann die Sedimentation von metallischen Partikeln bei lokalen Reparaturen gezielt genutzt werden, um durch eine Wärmebehandlung ohne weitere Nachbearbeitungsschritte die gewünschte MCrAlY-Schicht zu erzeugen [116]. Die galvanische oder auch außenstromlose Co-Abscheidung stellt somit aufgrund ihrer Vielseitigkeit eine äußerst attraktive und kostengünstige Alternative zu bestehenden Beschichtungs- und Reparaturkonzepten für Hochtemperaturwerkstoffe dar.

8 Literaturverzeichnis

- [1] IEA, Oil Market Report - July 2022. www.iea.org/reports/oil-market-report-july-2022.
- [2] International Maritime Organization, IMO 2020 – cutting sulphur oxide emissions. www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020.aspx.
- [3] A. Epishin, B. Fedelich, G. Nolze, S. Schriever, T. Feldmann, M.F. Ijaz, B. Viguiet et al., *Metall and Mat Trans A* 49 (2018) 3973–3987.
- [4] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Introduction to the high temperature oxidation of metals*, Cambridge University Press, 2006.
- [5] H.W. Grünling, K. Schneider, *Thin solid films* 84 (1981) 1–15.
- [6] S. Kou, *JOM* 55 (2003) 37–42.
- [7] T. Murakumo, T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada, *Acta Mater.* 52 (2004) 3737–3744.
- [8] H.W. Grünling, R. Bauer, *Thin solid films* 95 (1982) 3–20.
- [9] R. Bürgel, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, Vieweg Verlagsgesellschaft, Braunschweig, 2001.
- [10] R. Mévrel, *Mater. Sci. Eng. A* 120-121, Part 1 (1989) 13–24.
- [11] G.S. Fox-Rabinovich, G.C. Weatherly, D.S. Wilkinson, A.I. Kovalev, D.L. Wainstein, *Intermetallics* 12 (2004) 165–180.
- [12] B. Gleeson, W.H. Cheung, W. Da Costa, D.J. Young, *Oxid. Met.* 38 (1992) 407–424.
- [13] B. Gleeson, W.H. Cheung, W. Da Costa, D.J. Young, in: *Proceedings of the 8th Asian-Pacific Corrosion Control Conference*, Bangkok, 2000, pp. 43–48.
- [14] S. Stecura, *Thin solid films* 73 (1980) 481–489.
- [15] J. Stringer, *Mater. Sci. Eng. A* 120 (1989) 129–137.
- [16] Jet Fuel Price. www.iata.org/en/publications/economics/fuel-monitor/.
- [17] M.Z.H. Khan, M. Sultana, M.R. Al-Mamun, M.R. Hasan, *Journal of environmental and public health* (2016) 1–6.
- [18] R. Wenglarz, N. Nirmalan, T. Dachler, *Materials & Components in Fossil Energy Applications* 114 (1995) 11–13.
- [19] World Bunker Prices. shipandbunker.com/prices#IFO380.
- [20] S.K. Gupta, *Marine Technology and SNAME News* 22 (1985) 179–187.

- [21] S.C. Bhatia, in: S.C. Bhatia (Ed.), *Advanced renewable energy systems*, Woodhead, New Delhi, 2014, pp. 490–508.
- [22] A. Franco, A. Russo, *International Journal of Thermal Sciences* 41 (2002) 843–859.
- [23] C. Soares, *Gas Turbines: A Handbook of Air, Land and Sea Applications*, Butterworth-Heineman, Oxford, U.K, 2015.
- [24] L. Balling, in: *Stationäre Gasturbinen*, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2019, pp. 31–65.
- [25] J.A. Goebel, F.S. Pettit, G.W. Goward, *Metall. Trans.* 4 (1973) 261–278.
- [26] R.A. Rapp, *Corros. Sci.* 44 (2002) 209–221.
- [27] R.A. Rapp, K.S. Goto, in: R. Selman, J. Braunstein (Eds.), *Second International Symposium on Molten Salts*, Electrochemical Society, 1981, pp. 159–177.
- [28] N. Czech, in: C. Lechner, J. Seume (Eds.), *Stationäre Gasturbinen*, 3rd ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018, pp. 465–482.
- [29] F.S. Pettit, G.H. Meier, in: M. Gell, C.S. Kortovich, R.H. Bricknell, W.B. Kent, J.F. Radavich (Eds.), *Superalloys 1984: Proceedings of the fifth International Symposium on Superalloys*, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania, USA, 1984, pp. 651–687.
- [30] N. Eliaz, G. Shemesh, R.M. Latanision, *Engineering Failure Analysis* 9 (2002) 31–43.
- [31] F. Pettit, *Oxid. Met.* 76 (2011) 1–21.
- [32] Y.N. Berdovsky, *Intermetallics research progress*, Nova Science Publishers, New York, 2008.
- [33] P. Hancock, *Corros. Sci.* 22 (1982) 51–65.
- [34] R.L. Jones, S.T. Gadomski, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1613–1618.
- [35] M. Seiersten, H.-J. Rätzer-Scheibe, P. Kofstad, *Materials & Corrosion* 38 (1987) 532–540.
- [36] E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Society, Inc, Columbus, OH., 1964.
- [37] E. Deuker, J. Hellat, W. Kroll, in: C. Lechner, J. Seume (Eds.), *Stationäre Gasturbinen*, 3rd ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018, pp. 297–314.
- [38] P. Hancock, *Mater. Sci. Technol.* 3 (1987) 536–544.

- [39] V. Chandra Srivastava, *RSC Adv* 2 (2012) 759–783.
- [40] M. Galetz, X. Montero, in: *Proceedings of Corrosion 2015, NACE*, 2015.
- [41] X. Montero, M. Galetz, *Oxid. Met.* 83 (2015) 485–506.
- [42] M. Seiersten, P. Kofstad, *Mater. Sci. Technol.* 3 (1987) 576–583.
- [43] Z. Chen, S. Speakman, J. Howe, H. Wang, W. Porter, R. Trice, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1403–1411.
- [44] P. Mohan, B. Yuan, T. Patterson, V.H. Desai, Y.H. Sohn, *J Am Ceram Soc* 90 (2007) 3601–3607.
- [45] S. Erdei, G.G. Johnson, F.W. Ainger, *Cryst. Res. Technol.* 29 (1994) 815–828.
- [46] N. Otsuka, in: *Shreir's Corrosion*, Elsevier, Amsterdam, 2010, pp. 457–481.
- [47] X. Montero, M. Galetz, *Surf. Coat. Technol.* 304 (2016) 211–221.
- [48] W.R. May, M.J. Zetlmeisl, L. Bsharah, R.R. Annand, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 12 (1973) 145–149.
- [49] J.H. Swisher, S. Shankarnarayan, *Materials Performance; (United States)* 33:9 (1994).
- [50] Z. Cao, N. Wang, W. Xie, Z. Qiao, I.-H. Jung, *Calphad* 56 (2017) 72–79.
- [51] N.S. Bornstein, *Vanadium Corrosion Studies*, 1993.
- [52] T.N. Rhys-Jones, J.R. Nicholls, P. Hancock, *Corros. Sci.* 23 (1983) 139–149.
- [53] E. Rocca, P. Steinmetz, M. Moliere, *J. Eng. Gas Turbines Power* 125 (2003) 664–669.
- [54] J.R. Laguna-Camacho, L.Y. Villagrán-Villegas, H. Martínez-García, G. Juárez-Morales, M.I. Cruz-Orduña, M. Vite-Torres, L. Ríos-Velasco et al., *Engineering Failure Analysis* 61 (2016) 88–99.
- [55] J. Gallardo, J. Rodríguez, E. Herrera, *Wear* 252 (2002) 264–268.
- [56] G.P. Huffman, F.E. Huggins, N. Shah, R. Huggins, W.P. Linak, C.A. Miller, R.J. Pugmire et al., *Journal of the Air & Waste Management Association* (1995) 50 (2000) 1106–1114.
- [57] L. Steinberg, C. Mikulla, R. Naraparaju, P. Pavlov, M. Löffler, U. Schulz, C. Leyens, *Wear* 506-507 (2022) 204450.
- [58] A.A. Hamed, W. Tabakoff, R.B. Rivir, K. Das, P. Arora, *Journal of Turbomachinery* 127 (2005) 445–452.
- [59] R.G. Wellman, J.R. Nicholls, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) R293-R305.
- [60] J. Alqallaf, N. Ali, J.A. Teixeira, A. Addali, *Processes* 8 (2020) 984.

- [61] A. Rossmann, Aeroengine Safety. aeroenginesafety.tugraz.at/.
- [62] M.R. Reyhani, M. Alizadeh, A. Fathi, H. Khaledi, *Journal of Propulsion and Power* 2 (2013) 148–161.
- [63] K. Sommer, *Verschleiß Metallischer Werkstoffe: Erscheinungsformen Sicher Beurteilen*, 3rd ed., Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, 2018.
- [64] B.D. Beake, *Surf. Coat. Technol.* 442 (2022) 128272.
- [65] F.H. Stott, *Tribology International* 35 (2002) 489–495.
- [66] P.J. Blau, *Tribology International* 43 (2010) 1203–1208.
- [67] D.S. Lin, F.H. Stott, G.C. Wood, *A S L E Transactions* 17 (1974) 251–262.
- [68] C. Grimme, C. Oskay, L. Mengis, M. Galetz, *Wear* 477 (2021) 203850.
- [69] K. Hiratsuka, K. Muramoto, *Wear* 259 (2005) 467–476.
- [70] J. Jiang, F.H. Stott, M.M. Stack, *Tribology International* 31 (1998) 245–256.
- [71] L. Mengis, C. Grimme, M. Galetz, *Wear* 426-427 Part A (2019) 341–347.
- [72] J. Glascott, F.H. Stott, G.C. Wood, *Oxid Met* 24 (1985) 99–114.
- [73] F.H. Stott, G.C. Wood, *Tribology International* 11 (1978) 211–218.
- [74] M. Galetz, in: M. Aliofkhaezrai (Ed.), *Superalloys*, InTech, 2015, pp. 277–298.
- [75] R.C. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2006.
- [76] S. Bose, *High temperature coatings*, Butterworth-Heinemann an imprint of Elsevier, Kidlington, Cambridge, MA, 2018.
- [77] D.R. Clarke, C.G. Levi, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 383–417.
- [78] T. van Aller, *Treatment of Metals: U.S. Patent(US1155974A)*, 1915.
- [79] R. Mevrel, C. Duret, R. Pichoir, *Mater.Sci.Technol.* 2 (1986) 201–206.
- [80] P.J. Andersen, D.H. Boone, G.F. Paskiet, *Oxid. Met.* 4 (1972) 113–119.
- [81] S. Shankar, L.L. Seigle, *Metall. Trans. A* 9 (1978) 1467–1476.
- [82] B.K. Gupta, A.K. Sarkhel, L.L. Seigle, *Thin solid films* 39 (1976) 313–320.
- [83] R. Bianco, R.A. Rapp, in: K.H. Stern (Ed.), *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*, Chapman & Hall, London, 1996, pp. 236–260.
- [84] G.W. Goward, D.H. Boone, *Oxid. Met.* 3 (1971) 475–494.
- [85] G.H. Meier, in: H.J. Grabke, M. Schütze (Eds.), *Oxidation of Intermetallics*, Wiley-VCH, 1998, pp. 15–57.
- [86] R. Mevrel, in: *AGARD Conference Proceedings No. 461: High Temperature Surface Interactions*, AGARD, Ottawa, Canada, 1989, 12-1-12-10.

- [87] R.A. Rapp, M.A. Harper, Codeposition of chromium and silicon diffusion coatings in FE-base alloys using pack cementation 15(5,364,659), 2008.
- [88] B. Grégoire, G. Bonnet, F. Pedraza, Surf. Coat. Technol. 359 (2019) 323–333.
- [89] X. Montero, M. Galetz, M. Schütze, Surf. Coat. Technol. 222 (2013) 9–14.
- [90] R. Sivakumar, B.L. Mordike, Surf. Coat. Technol. 37 (1989) 139–160.
- [91] R. Darolia, W.S. Walston, M.V. Nathal, in: R.D. Kissinger, D.J. Deye, D.L. Anton, A.D. Cetel, M.V. Nathal, T.M. Pollock, D.A. Woodford (Eds.), Superalloys 1996, The Minerals, Metals & Materials Society, 1996, pp. 561–570.
- [92] H.J. Grabke, ISIJ International 30 (2000) 112–119.
- [93] N. Czech, F. Schmitz, W. Stamm, Surf. Coat. Technol. 68/69 (1994) 17–21.
- [94] I. Kvernes, E. Lugscheider, Mat. -wiss. u. Werkstofftech. 19 (1988) 241.
- [95] G. Müller, G. Schumacher, D. Strauß, Surf. Coat. Technol. 108-109 (1998) 43–47.
- [96] Z. Tang, F. Wang, W. Wu, Surf. Coat. Technol. 99 (1998) 248–252.
- [97] L. Ajdelsztajn, J.A. Picas, G.E. Kim, F.L. Bastian, J. Schoenung, V. Provenzano, Materials Science and Engineering: A 338 (2002) 33–43.
- [98] A. Gil, V. Shemet, R. Vassen, M. Subanovic, J. Toscano, D. Naumenko, L. Singheiser et al., Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3824–3828.
- [99] W. Nowak, D. Naumenko, G. Mor, F. Mor, D.E. Mack, R. Vassen, L. Singheiser et al., Surf. Coat. Technol. 260 (2014) 82–89.
- [100] W. Brandl, H.J. Grabke, D. Toma, J. Krüger, Surf. Coat. Technol. 86-87 (1996) 41–47.
- [101] W.J. Brindley, R.A. Miller, Surf. Coat. Technol. 43/44 (1990) 446–457.
- [102] F.A. Golightly, F.H. Stott, G.C. Wood, Oxid Met 10 (1976) 163–187.
- [103] J.G. Smeggil, Surf. Coat. Technol. 46 (1991) 143–153.
- [104] F. Ghadami, A. Sabour Rouh Aghdam, S. Ghadami, Vacuum 185 (2021) 109980.
- [105] I. Levin, D. Brandon, J. Am. Chem. Soc. 81 (1998) 1995–2012.
- [106] Z. Zhang, Z.H. Fu, R.F. Zhang, D. Legut, H.B. Guo, RSC Adv. 6 (2016) 12885–12892.
- [107] J. Jedlinski, Oxid. Met. 39 (1993) 55–60.
- [108] D. Toma, W. Brandl, U. Köster, Oxid. Met. 53 (2000) 125–137.

- [109] J. Foster, B.P. Cameron, J.A. Carew, *Transactions of the IMF* 63 (1985) 115–119.
- [110] R. Girwidz, Online-Tool zur Simulation von E-Feldern, Ludwig-Maximilians-Universität München, München.
- [111] C.A. Loto, *Silicon* 8 (2016) 177–186.
- [112] R. Parkinson, *Properties and applications of electroless nickel*, Nickel Development Institute, 2011.
- [113] R.L. Jones, *J. Therm. Spray Tech.* 6 (1997) 77–84.
- [114] P. Mohan, T. Patterson, V.H. Desai, Y.H. Sohn, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 427–431.
- [115] J.L. Stojak, J. Fransaer, J.B. Talbot, in: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Volume 7, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, pp. 193–223.
- [116] Y. Zhang, *JOM* 67 (2015) 2599–2607.
- [117] A. Hovestad, L.J.J. Janssen, *J Appl Electrochem* 25 (1995) 519–527.
- [118] J.R. Roos, J.P. Celis, J. Fransaer, C. Buelens, *JOM* 42 (1990) 60–63.
- [119] J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, J. Fransaer, *Transactions of the IMF* 69 (1991) 133–139.
- [120] C. Buelens, J. Fransaer, J.-P. Celis, J. Roos, *Bulletin of Electrochemistry* 8 (1992) 371–375.
- [121] H.-K. Lee, H.-Y. Lee, J.-M. Jeon, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 4711–4717.
- [122] M. Stroumbouli, P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, *Surf. Coat. Technol.* 195 (2005) 325–332.
- [123] I. Corni, R.J. Chater, A.R. Boccaccini, M.P. Ryan, *J Mater Sci* 47 (2012) 5361–5373.
- [124] M. Mohammadi, M. Ghorbani, *J Coat Technol Res* 8 (2011) 527–533.
- [125] R. Narayan, B.H. Narayana, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1704–1708.
- [126] J. Gao, Y. He, W. Gao, *Thin solid films* 520 (2012) 2060–2065.
- [127] A. Zakeri, F. Ghadami, A. Sabour Rouhaghdam, B. Saeedi, *Mater. Res. Express* 7 (2020) 15030.
- [128] D. Strauss, G. Müller, G. Schumacher, V. Engelko, W. Stamm, D. Clemens, W.J. Quadackers, *Surf. Coat. Technol.* 135 (2001) 196–201.

- [129] T.W. Jelinek, *Praktische Galvanotechnik: Ein Lehr- und Handbuch ; mit 96 Tabellen im Text, einem speziellen Tabellen-Anhang und einer Übersicht "Chemikalien für die Galvanotechnik"*, 7th ed., Leuze, Bad Saulgau, 2013.
- [130] T.N. Ramesh, P.V. Kamath, *J. Power Sourc.* 156 (2006) 655–661.
- [131] L. Besra, M. Liu, *Progress in Materials Science* 52 (2007) 1–61.
- [132] N. Guglielmi, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 1009.
- [133] X. Hu, C. Dai, J. Li, D. Wang, *Zeta potential & codeposition of PTFE particles suspended in electroless nickel solution*, 1997.
- [134] H. Simunkova, P. Pessenda-Garcia, J. Wosik, P. Angerer, H. Kronberger, G.E. Nauer, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1806–1814.
- [135] B. Salopek, D. Krasic, S. Filipovic, *Rudarsko-geoloiko-naftni zbornik* 4 (1992) 147–151.
- [136] M. Kaszuba, J. Corbett, F.M. Watson, A. Jones, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 368 (2010) 4439–4451.
- [137] A. Gomes, I. Pereira, B. Fernández, R. Pereiro, in: B. Reddy (Ed.), *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, 2011.
- [138] R.P. Socha, P. Nowak, K. Laajalehto, J. Väyrynen, *Colloids and Surfaces A* 235 (2004) 45–55.
- [139] C. Grimme, K. Ma, R. Kupec, C. Oskay, E.M. White, A.J. Knowles, M. Galetz, *Surf. Coat. Technol.* 485 (2024) 130891.
- [140] H. Schwegmann, F.H. Frimmel, in: F.H. Frimmel (Ed.), *Nanoparticles in the water cycle: Properties, analysis and environmental relevance*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2010, pp. 165–182.
- [141] R. Xu, *Particuology* 6 (2008) 112–115.
- [142] R. Casati, M. Vedani, *metals* 4 (2014) 65–83.
- [143] Y. Zhao, D. Zhang, J. Feng, X. Chen, T. Deng, B. Jiang, F. Pan, *Journal of Materials Research and Technology* 9 (2020) 8834–8841.
- [144] S. Xing, L. Wang, C. Jiang, H. Liu, W. Zhu, V. Ji, *Vacuum* 181 (2020) 109665.
- [145] Y. Hu, Z. Yu, G. Fan, Z. Tan, J. Zhou, H. Zhang, Z. Li et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.* 59 (2020) 352–360.
- [146] M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhaad, L. Nikzad, *Colloids and Surfaces A* 315 (2008) 176–182.
- [147] B.A. Wilcox, A.H. Clauer, *Acta Metall.* 20 (1972) 743–757.

- [148] VDM Metals GmbH, Werkstoffdatenblatt 4119: VDM Alloy 617, 2005.
- [149] J. Klöwer, R.U. Husemann, M. Bader, *Procedia Engineering* 55 (2013) 226–231.
- [150] R. Marsalek, *APCBEE Procedia* 9 (2014) 13–17.
- [151] M. Smoluchowski, *Pisma Mariana Smoluchowskiego* 2 (1927) 530–594.
- [152] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583.
- [153] ISO 13573: Corrosion of metals and alloys - Test method for thermal cycling exposure testing under high temperature corrosion conditions for metallic materials, ISO TC156 WG 13 (High Temperature Corrosion), 2012.
- [154] X. Montero, I. Demler, V. Kuznetsov, M. Galetz, *Surf. Coat. Technol.* 309 (2017) 179–186.
- [155] X. Montero, M. Galetz, M. Schütze, *Oxid. Met.* 80 (2013) 635–649.
- [156] X. Montero, M. Galetz, *Oxid. Met.* 89 (2018) 395–414.
- [157] A. Encinas-Oropesa, G.L. Drew, M.C. Hardy, A.J. Leggett, J.R. Nicholls, N.J. Simms, in: R.C. Reed (Ed.), *Superalloys 2008: Proceedings of the Eleventh International Symposium on Superalloys ... held September 14 - 18, 2008 at the Seven Springs Mountain Resort, Champion, Pennsylvania, USA, TMS, Warrendale, Pa., 2008*, pp. 609–618.
- [158] J. Sumner, A. Encinas-Oropesa, N.J. Simms, J.R. Nicholls, *High Temperature Corrosion of mater.* 80 (2013) 553–563.
- [159] T.A. Kircher, B.G. McMordie, A. McCarter, *Surf. Coat. Technol.* 68 (1994) 32–37.
- [160] S.A. Azarmehr, K. Shirvani, A. Solimani, M. Schütze, M. Galetz, *Surf. Coat. Technol.* 362 (2019) 252–261.
- [161] G02 Committee, *Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*, West Conshohocken, PA, ASTM International, 10.1520/G0099-17.
- [162] H.-L. Chen, E. Doernberg, P. Svoboda, R. Schmid-Fetzer, *Thermochimica Acta* 512 (2011) 189–195.
- [163] S. Prakash, *Advanced chemistry of rare elements: For post graduate students of Indian universities*, 5th ed., S Chand, New Delhi, 2013.
- [164] Z. Orhanović, B. Pokrić, H. Füredi, M. Branica, *Croatica Chemica Acta* 38 (1966) 269–276.

- [165] J. Moon, S. Kim, J. Jang, J. Lee, C. Lee, *Materials Science and Engineering: A* 487 (2008) 552–557.
- [166] J.L. Smialek, C.E. Lowell, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 800–804.
- [167] C. Oskay, Investigation of the microstructural and mechanical property changes of NiAl coated Ni-based superalloys during high temperature exposure. Dissertation, 2019.
- [168] R. Webler, M. Krottenthaler, S. Neumeier, K. Durst, M. Göken, in: E.S. Huron, R.C. Reed, M.C. Hardy, M.J. Mills, R.E. Montero, P.D. Portella, J. Telesman (Eds.), *Proceedings of the 12th International Symposium on Superalloys*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2012, pp. 93–102.
- [169] N. Rusovic, H. Warlimont, *phys. stat. sol. (a)* 53 (1979) 283–288.
- [170] X. Montero, M. Galetz, M. Schütze, *JOM* 67 (2015) 77–86.
- [171] G. Ross, V. Vuorinen, M. Paulasto-Kröckel, *J. Alloys and Comp.* 677 (2016) 127–138.
- [172] K. Schneider, B. Jahnke, R. Bürgel, J. Ellner, *Mater.Sci.Technol.* 1 (1985) 613–619.
- [173] A. Hovestad, L.J.J. Janssen, in: B.E. Conway, M.E. Gamboa-Adelco, C.G. Vayenas, R.E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer Science + Business Media Inc, Boston, MA, 2005, pp. 475–532.
- [174] S.C. Santos, L. Setz, C. Yamagata, S.R.H. de Mello-Castanho, *Materials Science Forum* 660-661 (2010) 712–717.
- [175] V. Proust, Q. Kirscher, T.K.N. Nguyen, L. Obringer, K. Ishii, L. Rault, V. Demange et al., *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* 12 (2022) 2334.
- [176] S. Patil, A. Sandberg, E. Heckert, W. Self, S. Seal, *Biomaterials* 28 (2007) 4600–4607.
- [177] P. Eriksson, A.A. Tal, A. Skallberg, C. Brommesson, Z. Hu, R.D. Boyd, W. Olovsson et al., *Sci Rep* 8 (2018) 6999.
- [178] J. Muñoz-Saldaña, A. Valencia-Ramirez, L.A. Castillo-Perea, S. La Díaz-De Torre, L.A. Caceres-Diaz, J.M. Alvarado Orozco, A.L. Giraldo Betancur et al., *Surf. Coat. Technol.* 421 (2021) 127448.
- [179] W. Chen, X. Shan, Y. Guo, J. Li, Z. Zou, F. Guo, X. Zhao et al., *Surf. Coat. Technol.* 357 (2019) 841–848.

- [180] B. Wielage, T. Lampke, M. Zacher, D. Dietrich, *High-Performance Ceramics IV* 384 (2008) 283–309.
- [181] Y.H. Ahmad, A.M. Mohamed, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2014).
- [182] R.K. Saha, T.I. Khan, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 890–895.
- [183] J.A. Calderón, J.E. Henao, M.A. Gómez, *Electrochimica Acta* 124 (2014) 190–198.
- [184] D.G. McCartney, *Int. Mater. Rev.* 34 (1989) 247–260.
- [185] M. Easton, D. StJohn, *Metall and Mat Trans A* 30 (1999) 1613–1623.
- [186] W. Zhai, W. Zhou, S.M.L. Nai, *Materials Science and Engineering: A* 832 (2022) 142460.
- [187] C.W. Schmidt, C. Knieke, V. Maier, H.W. Höppel, W. Peukert, M. Göken, *Scripta Materialia* 64 (2011) 245–248.
- [188] H. Jiang, Y. Song, L. Zhang, J. He, S. Li, J. Zhao, *J. Mater. Sci. Technol.* 124 (2022) 14–25.
- [189] Y.B. Zhou, H.J. Zhang, Y.D. Wang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18 (2008) 1122–1127.
- [190] J. Jaseliunaite, A. Galdikas, *Materials (Basel, Switzerland)* 13 (2020).
- [191] Y.B. Zhou, H.Y. Chen, H.J. Zhang, Y.D. Wang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18 (2008) 598–602.
- [192] D. Fähsing, M. Rudolphi, L. Konrad, M. Galetz, *Oxid. Met.* 88 (2017) 155–164.
- [193] E. Godlewska, K. Godlewski, *Oxid. Met.* 22 (1984) 117–131.
- [194] A. Kumar, M. Nasrallah, D.L. Douglass, *Oxid Met* 8 (1974) 227–263.
- [195] J. Stringer, I.M. Allam, D.P. Whittle, *Thin Solid Films* 45 (1977) 377–384.
- [196] Y.D. Ou, W.S. Lai, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 269 (2011) 1720–1723.
- [197] R.J. Christensen, V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Acta Mater.* 45 (1997) 1761–1766.
- [198] G.C. Wood, J.G. Fountain, F.H. Stott, *Oxid Met* 14 (1980) 47–63.
- [199] C. Duret, R. Mevrel, R. Pichoir, in: *Proceedings of the Conference "Surface Engineering: Surface Modication of Materials"*, Les Arcs, France, 3-15 July 1983, 1983, pp. 452–468.
- [200] B. Pieraggi, *Oxid. Met.* 27 (1987) 177–185.
- [201] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Progress in Materials Science* 46 (2001) 505–553.

- [202] H.E. Evans, D.J. Norfolk, T. Swan, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1180–1185.
- [203] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, Acta Mater. 48 (2000) 3283–3293.
- [204] P.Y. Hou, A.P. Paulikas, B.W. Veal, Mater High Temp 22 (2005) 535–543.
- [205] D.R. Mumm, A.G. Evans, I.T. Spitsberg, Acta Mater. 49 (2001) 2329–2340.
- [206] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, Acta Mater. 46 (1998) 5167–5174.
- [207] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, Acta Mater. 52 (2004) 5129–5141.
- [208] L.B. Pfeil, W.T. Griffiths, Improvement in heat-resisting alloys(459848).
- [209] A. Khan, Z. Dong, X. Peng, Surf. Coat. Technol. 394 (2020) 125861.
- [210] P. Choquet, R. Mevrel, Materials Science and Engineering: A 120-121 (1989) 153–159.
- [211] F.H. Stott, G.C. Wood, J.G. Fountain, Oxid. Met. 14 (1980) 135–146.
- [212] J.L. Smialek, Metall. Trans. A 9 (1978) 309–320.
- [213] V. Provenzano, K. Sadananda, N.P. Louay, J.R. Reed, Surf. Coat. Technol. 36 (1988) 61–74.
- [214] S.J. Balsone, in: T. Grobstein, J.K. Doychak (Eds.), Oxidation of High-Temperature Intermetallics, The Minerals, Metals & Materials Society, 1989.
- [215] J.D. Kuenzly, D.L. Douglass, Oxid. Met. 8 (1974) 139–178.
- [216] M.M. Janssen, G.D. Rieck, Transactions of the Metallurgical Society of AIME 239 (1967) 1372–1385.
- [217] M.M.P. Janssen, Metall. Trans. 4 (1973) 1623–1633.
- [218] A.M. Stoneham, Mater High Temp 12 (1994) 183–187.
- [219] J.K. Tien, F.S. Pettit, Metall. Trans. 3 (1972) 1587–1599.
- [220] B. Grégoire, X. Montero, M. Galetz, G. Bonnet, F. Pedraza, Corros. Sci. 141 (2018) 211–220.
- [221] M.W. Dust, Effect of chromium addition to the low temperature hot corrosion resistance of platinum modified aluminide coatings. 0, 1985.
- [222] K.L. Luthra, O.H. Leblanc, Mater. Sci. Eng. 87 (1987) 329–335.
- [223] H. Singh, D. Puri, S. Prakash, Surf. Coat. Technol. 192 (2005) 27–38.
- [224] K. Godlewski, E. Godlewska, Mater. Sci. Eng. 88 (1987) 103–109.
- [225] K.D. Ralston, D. Fabijanic, N. Birbilis, Electrochimica Acta 56 (2011) 1729–1736.
- [226] P. Bhuyan, S. Sanyal, R. Mitra, S. Mandal, J. Alloys and Comp. 914 (2022) 165262.

-
- [227] B.S. Lutz, J.M. Alvarado-Orozco, L. Garcia-Fresnillo, G.H. Meier, *Oxid. Met.* 88 (2017) 599–620.
- [228] R.A. Rapp, *Corr.* 42 (1986) 568–577.
- [229] S. Shih, Y. Zhang, X. Li, *Mater. Sci. Eng. A* 120 (1989) 277–282.
- [230] V. Raghavan, *J. Phase Equilib. Diffus.* 29 (2008) 175.
- [231] M. Seiersten, P. Kofstad, *High Temp. Technol.* 5 (1987) 115–122.
- [232] G.Y. Lai (Ed.), *High-Temperature Corrosion and Materials Application*, ASM International, Ohio, 2007.
- [233] N. Czech, *cfi/Ber DKG* 77 (2000) D 18-D 21.
- [234] T. König, X. Montero, M. Galetz, *Mater. Corros.* (2020).
- [235] L. Mengis, C. Grimme, M.C. Galetz, *Wear* 477 (2021) 203818.
- [236] A. Viat, G. Guillonneau, S. Fouvry, G. Kermouche, S. Sao Joao, J. Wehrs, J. Michler et al., *Wear* 392-393 (2017) 60–68.
- [237] F.E. Kennedy, Y. Lu, I. Baker, *Tribology International* 82 (2015) 534–542.
- [238] A. Gård, N. Hallbäck, P. Krakhmalev, J. Bergström, *Wear* 268 (2010) 968–975.
- [239] E. Rabinowicz, L.A. Dunn, P.G. Russell, *Wear* 4 (1961) 345–355.
- [240] R.D. Noebe, R.R. Bowman, M.V. Nathal, *Int. Mater. Rev.* 38 (1993) 193–232.
- [241] A. Ball, R.E. Smallman, *Acta Metall.* 14 (1966) 1349–1355.
- [242] F.H. Stott, D.S. Lin, G.C. Wood, *Corros. Sci.* 13 (1973) 449–469.
- [243] Z. Zhang, D.L. Chen, *Materials Science and Engineering: A* 483-484 (2008) 148–152.
- [244] A. Sanaty-Zadeh, *Materials Science and Engineering: A* 531 (2012) 112–118.
- [245] P. Luo, D.T. McDonald, W. Xu, S. Palanisamy, M.S. Dargusch, K. Xia, *Scripta Materialia* 66 (2012) 785–788.
- [246] D. Kumar, U. Prakash, V.V. Dabhade, K. Laha, T. Sakthivel, *J. Mater. Eng. Perform.* 26 (2017) 1817–1824.
- [247] P.V. Durga, M. Nagini, A.V. Reddy, S.R. Bakshi, R. Vijay, *Metall and Mat Trans A* 53 (2022) 1597–1603.
- [248] D. Caplan, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 438.
- [249] I. Gurrappa, *Materials & Manufacturing Processes* 15 (2000) 761–773.
- [250] G.H. Meier, F.S. Pettit, *Surf. Coat. Technol.* 39/40 (1989) 1–17.
- [251] J. Zhang, D. Cole, D.J. Young, *Materials & Corrosion* 56 (2005) 756–764.

[252] J. Zhang, D.J. Young, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1450–1467.

[253] M. Galetz, C. Schlereth, E.M.H. White, *Materials and Corrosion* (2021).